POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Utilisation de collecteurs alternatifs aux xanthates pour la désulfuration environnementale des résidus miniers générateurs de drainage minier contaminé (DMC)

ABDELILAH EL BOUAZZAOUI

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Décembre 2021

© Abdelilah El Bouazzaoui, 2021.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé:

Utilisation de collecteurs alternatifs aux xanthates pour la désulfuration environnementale des résidus miniers générateurs de drainage minier contaminé (DMC)

présenté par : **Abdelilah El BOUAZZAOUI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

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

Gérald ZAGURY, président

Isabelle DEMERS, membre et directrice de recherche

Mostafa BENZAAZOUA, membre et codirecteur de recherche

Luis CISTERNAS, membre

REMERCIEMENTS

Je souhaite avant tout remercier mon directeur de recherche et présentement mon co-directeur, Mostafa Benzaazoua, pour le temps qu'il m'a consacré, mettant ainsi à ma disposition les outils méthodologiques indispensables au bon avancement de cette recherche. Son exigence et son suivi m'ont grandement stimulé. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à ma co-directrice de mémoire (présentement directrice), Isabelle Demers. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Un grand merci également à Yassine Ait Khouia pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions, sa disponibilité et surtout ses conseils judicieux, qui ont contribué à alimenter ma réflexion aussi scientifique que professionnelle.

L'enseignement de qualité dispensé à l'Université de Québec en Abitibi-Témiscamingue a également su nourrir mes réflexions et a suscité une profonde satisfaction intellectuelle, merci donc aux enseignants-chercheurs et à l'ensemble du cadre administratif.

Je remercie en particulier toute l'équipe de l'URSTM pour leur aide technique au laboratoire et leurs analyses et pour m'avoir donné l'occasion extraordinaire de réaliser mon travail dans les délais les plus courts.

J'aimerais exprimer ma gratitude à tous les chercheurs et spécialistes, trop nombreux pour les citer, qui ont pris le temps de discuter mon sujet. Chacun de ces échanges m'a aidé à faire avancer mon analyse.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

RÉSUMÉ

Un des défis environnementaux les plus importants pour l'industrie minière est la gestion des risques associés aux rejets miniers. En effet, les résidus miniers produits en grands volumes peuvent présenter des impacts non négligeables sur l'environnement. Dépendamment du contexte géologique des gisements exploités, ces résidus miniers (finement broyés) peuvent contenir des minéraux sulfureux/sulfosels résiduels pouvant entrainer un drainage minier acide ou neutre contaminé sous l'action de l'oxygène en milieu aqueux. Selon la réglementation environnementale en vigueur, les minières doivent gérer ces rejets miniers d'une manière sécuritaire, responsable et surtout respectueuse de l'environnement.

Plusieurs approches de gestion de résidus miniers ont été développées afin de prévenir ou minimiser les impacts sur l'environnement. Parmi celles-ci, la gestion intégrée de ces rejets via le concept de la désulfuration environnementale par flottation a été proposée. Elle consiste à retirer la majeure partie des sulfures/sulfosels présents dans ces rejets pour produire un rejet désulfuré et décontaminé (non générateur de DMA/DNC) et un concentré de sulfures plus apte à être géré facilement de par son faible volume.

La flottation vise à séparer l'espèce minérale d'intérêt (sulfures et sulfosels) de la gangue (résidu de flottation). Afin de réaliser cette séparation minéralogique, les surfaces doivent être le plus souvent modifiées de façon sélective en utilisant différents collecteurs organiques qui, par adsorption à la surface des particules, les recouvrent d'un film hydrophobe. Les xanthates sont les collecteurs les plus utilisés pour la flottation des sulfures, en général, et pour la désulfuration, en particulier. Tenant compte des préoccupations toxicologiques et écologiques vis-à-vis des xanthates, il est recommandé de trouver des collecteurs alternatifs au moins aussi performants que les xanthates, non problématiques et plus respectueux de l'environnement.

Des alternatives aux xanthates, dont les composés à base de dithiophosphates (DTP) et de mercaptobenzothiazole (MBT), sont étudiés comme collecteurs de flottation lors de la désulfuration environnementale.

Ce travail vise à examiner les défis de flottation des résidus miniers et a été divisé en deux grandes parties : une partie fondamentale où le minéral de gersdorffite pure (NiAsS, fréquemment présent dans de nombreux résidus de mines d'or et présentant une très grande réactivité) a été caractérisé pour les aspects fondamentaux visant une meilleures connaissance de l'évolution de la physico-chimie de sa surface minérale avant et après la collection (mécanismes d'adsorption) ; la deuxième partie de ce travail est focalisée sur les résidus miniers

sulfurés issus de la mine Amaruq (Nunavut, Canada) pour les aspects plus appliqués (à l'échelle laboratoire) et d'optimisation du procédé de désulfuration. L'objectif principal étant d'évaluer l'efficacité du processus de désulfuration des résidus d'Amaruq et sa capacité à rendre les opérations minières plus respectueuses de l'environnement.

Durant la partie fondamentale de cette étude, la caractérisation de la physico-chimie de surface a été réalisée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFT) et la microscopie optique. Les principaux paramètres évalués sont l'impact de l'oxydation (vieillissement), l'effet du pH (naturel et alcalin) en utilisant carbonate de sodium (NaOH) ou le lait de chaux (CaO). Le comportement d'adsorption des collecteurs a été également étudié en utilisant quatre types de collecteurs comme alternatives aux xanthates, principalement à base de dithiophosphates (DTP) et de mercaptobenzothiazole (MBT). L'affinité de ces collecteurs pour la gersdorffite a été étudié par la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie DRIFT. Le broyage à sec de la gersdorffite génère une couche de particules minces et hétérogènes, principalement composé d'oxydes d'arsenic (arsénite et arséniate) et de sulfates de nickel ($NiSO_4$), avec une faible teneur en soufre élémentaire. Cette couche se forme plus rapidement dans les conditions de pH alcalin qu'aux pH acides ou neutre. Des espèces Ni-hydroxylées (Ni-OH) ont été également observées à des pH alcalins. La surface de la gersdorfitte ainsi conditionnée a ensuite été analysée via la spetroscopie DRIFT. Ceci a pour but de comprendre les mécanismes d'adsorption de ces collecteurs sur ce mineral, en mettant en évidence les espèces superficielles présentes sur la surface minérale. Cette caractérisation a montré que la quantité des espèces superficielles dépendent du pH de conditionnement.

Les isothermes d'adsorption construites et les spectres DRIFT montrent et prouvent que les molécules de MBT sont les composés les plus actifs et responsables de l'adsorption des collecteurs à la surface minérale de la gersdorffite. Les résultats de cette étude ont permis de mieux comprendre la chimie de surface de la gersdorffite avant et après l'adsorption des collecteurs, ce qui devrait impacter son comportement de flottation.

Le processus de flottation des résidus d'Amaruq a été réalisé en utilisant le collecteur d'Amyl-xanthate de potassium conventionnel (KAX) et trois collecteurs alternatifs à base de mercaptobenzothiazole (MBT) et de dithiophosphate (DTP). La caractérisation minéralogique des résidus d'Amaruq à l'aide de la microscopie automatisée (QEMSCAN) a révélé que les teneurs totales en sulfures et carbonates étaient de 7,93 %wt et de 3,05 %wt, respectivement; 63,39 %wt du soufre se présente sous forme de pyrrhotite, 30,17 % sous forme de pyrite, 3,63

% sous forme de gersdorffite et 2,61 % sous forme d'arsénopyrite. Pour comparer l'efficacité d'utilisation de ces collecteurs en flottation, la méthodologie de surface de réponse (Response Surface Methodology) a été utilisée pour la conception statistique, l'analyse et la modélisation des expériences de flottation à l'aide de trois paramètres clés : pH, dosage de l'activant ($CuSO_4$) et dosage du collecteur. Quatre équations quadratiques ont été développées comme modèle pour chaque collecteur afin de calculer la récupération des sulfures (concentré flotté). L'analyse de variance (ANOVA) a révélé que les facteurs qui affectent le plus la récupération des sulfures sont le type/dosage du collecteur et le pH. L'optimisation du procédé a donné une récupération maximale en sulfures de 96,73 % en utilisant 300 g/t de PAX et 300 g/t de $CuSO_4$ et à pH 11. Une récupération quasiment similaire de 95,83 % a été obtenue en utilisant le collecteur à base de MBT-MTP dans les mêmes conditions. La récupération maximale obtenue en utilisant des collecteurs à base de MTP et MTP-DTP tout en fonctionnant dans des conditions optimales (pH alcalin et dosage de collecteur à 350 g/t) étant de 88.65 %. Le processus de désulfuration a pu réduire la teneur en soufre des résidus à moins de 0.11% en poids. Les résidus finaux ne sont pas acidogènes, comme le confirment les tests statiques acido-basiques (ABA) et les tests NAG (NAG), par rapport aux échantillons d'alimentation statués comme générateurs d'acidité.

Des tests cinétiques sur les résidus désulfurés ont également été effectués pour confirmer les résultats des tests statiques et NAG tests, ainsi que se statuer sur le potentiel de génération de contaminants (en particulier As, Ni, Cu, Fe et Zn). Le résidu désulfuré d'Amaruq présente un très faible risque de génération de drainage minier contaminé ; les contaminants lixiviés n'excèdent pas les critères établis par la législation provinciale du Québec.

ABSTRACT

Environmental desulfurization by flotation is a promising technique for the control of acid mine drainage (AMD) and has already been applied in a wide variety of mining operations to prevent environmental risks. This work aims at addressing the flotation challenges of mine tailings for environmental purposes and was divided into two sections; a fundamental section where a Ni-As-sulfosalt (Gersdorffite, NiAsS, frequently encountered in many gold mine wastes) was characterized and reacted with an environmentally friendly alternative xanthate collectors to gain a better understanding of the physicochemical evolution of the mineral surface and the adsorption mechanisms and behaviour of this sulfosalt, and thus improve its flotation behaviour when present in any given tailing. The second part of this work is dedicated to the desulfurization of actual tailings from the Amaruq mine at a laboratory scale using froth flotation. The main goal was to assess the efficiency of the desulfurization process with the Amaruq tailings and its capacity to make mine operations more sustainable and respectful of the environment.

The characterization was conducted using diffuse reflectance infrared by Fourier transform (DRIFT) spectroscopy and optical microscopy. The main parameters evaluated were the impact of air-oxidation (aging) and the effect of pH (at different values using different reagents: soda ash (NaOH) and lime (CaO)) on the surface chemistry of gersdorffite. Collector adsorption behaviour was also studied using four environmentally friendly collector types as alternatives to xanthate, mainly based on dithiophosphates (DTP) and Mercaptobenzothiazole (MBT). The investigation included UV–vis spectrophotometry and DRIFT spectroscopy, and testing was conducted on pure gersdorffite mineral. Dry grinding the gersdorffite generated a thin and heterogeneous particle coating mainly composed of arsenic oxides (arsenite and arsenate) and nickel sulfate ($NiSO_4$), with minor elemental sulfur. Hydroxylated Ni species (Ni-OH) were also observed. MBT molecules were found to be the most active compound responsible for the adsorption of the collectors as demonstrated by the adsorption isotherms and the DRIFT spectra. The results of this study have led to a better understanding of gersdorffite surface chemistry before and after the collector adsorption, which should impact its flotation behaviour.

Amaruq tailings flotation process was carried out by testing the conventional potassium amyl-xanthate collector (PAX) and three alternative collectors based on mercaptobenzothiazole (MBT) and dithiophosphate (DTP) families. Mineralogical characterization of the Amaruq tailings using automated scanning microscopy (QEMSCAN) revealed that the total sulfide and

carbonate contents were 7.93 wt% and 3.05 wt%, respectively; 63.39% of the sulfur occurred as pyrrhotite, 30.17% as pyrite, 3.63% as gersdorffite, and 2.61% as arsenopyrite. To compare the collector flotation yields, response surface methodology (RSM) was used for statistical design, analysis, and modelling of froth flotation experiments using three key-parameters: pH, activator ($CuSO_4$) dosage, and collector dosage. Four quadratic mathematical models were developed for each collector to calculate sulfide recovery. Variance analysis (ANOVA) revealed that the factors that most affected sulfide recovery were collector type/dosage and pH. Process optimization yielded a maximum sulfide recovery of 96.73% using 300 g/t PAX and 300 g/t $CuSO_4$ at pH 11. A similar recovery of 95.83% was achieved using an MBT-MTP based collector under the same conditions. The maximum recovery obtained using MTP and MTP-DTP based collectors while operating at optimum conditions (alkaline pH and maximum collector dosage at 350 g/t) was 88.65%. The desulfurization process succeeded in decreasing the sulfur content in the tailings to less than 0.11 wt%. The final tailings were not acid-forming, as confirmed by the acid-base accounting (ABA) and net acid generation (NAG) static tests, compared to the highly acid-forming feed samples.

Kinetic testing on the desulfurized tailings was also performed to predict and validate their acid generating potential, as well as their contaminant release rates (particularly As, Ni, Cu, Fe, and Zn). The Amaruq desulfurized material showed a very low risk of contaminated mine drainage generation, and the leached contaminants did not exceed the criteria set by Quebec provincial legislation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ iv

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIÈRES ix

LISTE DES FIGURES xiii

LISTE DES TABLEAUX xvi

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS xvii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Problématique du drainage minier acide 3

1.2 Drainage neutre contaminé 4

1.3 Méthodes de prévention du DMA/ DNC 5

1.4 Hypothèses et Objectifs de recherche 9

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE : FLOTTATION DES SULFURES ET DES SULFOSELS 10

2.1 Aspects théoriques sur la flottation 11

2.2 Le système triphasé et son importance dans la flottation 12

2.3 Physico-chimie des interfaces 13

2.4 Électrochimie des interfaces 15

2.5 Toxicité et écotoxicité des collecteurs à base de xanthate 18

2.6 Chimie et classification des collecteurs alternatifs aux xanthates 21

2.6.1 Classification générale des collecteurs de sulfures les plus courants 21

2.6.2 Chimie et synthèse des collecteurs sulfuriques 22

2.7 Applications principales et Performances 25

2.7.1 Dithiophosphate 26

2.7.2 Mercaptobenzothiazol 27

2.7.3 Dithiocarbamate 28

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES 32
3.1 Gersdorffite : Origine, propriétés et caractéristiques 32
3.2 Méthodologie 33
3.3 Collecteurs de flottation 34
3.4 Caractérisation Physique et chimique 35
3.5 Techniques Spectroscopiques 35
3.5.1 Spectroscopie Ultraviolet-Visible 36
3.5.2 Microscope électronique à Balayage couplé avec l'EDS (MEB-EDS) 36
3.5.3 Diffraction des rayons X (DRX): 37
3.5.4 Analyse du soufre et carbone totaux S/C par fournaise à induction 38
3.5.5 Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS) 38
3.6 Minéralogie automatisé 39
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: ALTERNATIVE FLOTATION COLLECTORS FOR THE ENVIRONMENTAL DESULFURIZATION OF GERSDORFFITE (NiAsS) BEARING MINE TAILINGS: SURFACE CHEMISTRY 40
4.1 Introduction 41
4.2 Materials and Methods 44
4.2.1 Sample Preparation 44
4.2.2 Methodology 44
4.2.3 Reagents Used in the Study 45
4.2.4 Physical, Chemical, and Mineralogical Characterization Methods 46
4.2.5 Spectroscopic Methods 47
4.3 Results and Discussion 49
4.3.1 Characterization Results 49
4.3.2 Absorbance peaks and molar extinction coefficients determination 52
4.3.3 Gersdorffite Surface Characterization 54
4.3.4 Characterization of the Ground and Conditioned Gersdorffite Surface 54

4.3.5 Aging and Oxidation Products of the Gersdorffite Surface 56

4.3.6 Adsorption of Collectors on the Gersdorffite Surface (Adsorption isotherms) . 59

4.3.7 DRIFTS Spectroscopy Characterization of Adsorption of the Collector on the Gersdorffite Surface 61

4.4 Conclusions 67

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : ENVIRONMENTAL DESULFURIZATION OF MINE TAILINGS USING FROTH FLOTATION: THE CASE OF AMARUQ MINE (NUNAVUT, CANADA)..... 69

5.1 Introduction 70

5.2 Materials and Methods 72

5.2.1 Amaruq Tailings..... 72

5.2.2 Reagents 73

5.2.3 Physical, Chemical, and Mineralogical Characterization 74

5.2.4 Physical and Chemical Characteristics 74

5.2.5 Mineralogical Characterization 74

5.2.6 Acid Generation Potential Assessment 75

5.2.7 Experimental and Model Designs 77

Flotation Experiments 77

Central Composite Design 77

5.3 Results and Discussion 79

5.3.1 Physical and Chemical Analyses..... 79

5.3.2 Mineralogical Characterization 80

5.3.3 Acid Base Accounting and NAG Tests 83

5.3.4 Flotation Results: Construction of Model Graphs and Equations 84

5.3.5 Flotation Results: Optimization & Validation 88

5.3.6 Desulfurized Tailings Characterization..... 89

5.3.7 Geochemical Behavior of Desulfurized Tailings 95

5.4 Conclusion 97

CHAPITRE 6 DISCUSSION GENERALE 99

6.1 Efficacité de la désulfuration environnementale 99

6.2 Limitations et retombées anticipées 101

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET BESOINS DE RECHERCHE 102

RÉFÉRENCES 105

LISTE DES FIGURES

Fig. 1. Mécanisme de formation du drainage minier acide 4
Fig. 2 Mécanismes de formation du drainage neutre contaminé 5
Fig. 3 Schéma du principe de la désulfuration environnementale réadapté de (Mermillod-Blondin, 2005) 8
Fig. 4 Structure de la molécule d'eau (Bulatovic, 2007) 13
Fig. 5 Modèle Stern pour la double couche électrique (Ramachandra Rao, 2004) 17
Fig. 6 Classification des collecteurs de flottation (reproduit avec la permission de Bulatovic, 2007) 22
Fig. 7 Teneur et récupération de l'argent pour différentes combinaisons de collecteurs et dans différentes conditions de pH adapté de Drif, Taha et al. 2018. 26
Fig. 8 Systèmes triphasés NiAsS-CoAsS-FeAsS réadaptés de (I. Fanlo et al., 2006) 32
Fig. 9 Méthodologie suivie lors de l'étude fondamentale 33
Fig. 10 Méthodologie suivie lors de l'étude appliquée 34
Fig. 11 Schéma représentatif des méthodes spectroscopiques 35
Fig. 12 Microscopes électroniques à Balayage Hitachi S3500N 37
Fig. 13 Relative factors appreciating the reaction kinetics of some sulfides. Adapted from (Chopard et al., 2017) 42
Fig. 14 Methodology illustrating the experimental work followed to investigate the surface physicochemistry of gersdorffite 45
Fig. 15 Automated SEM-EDS mineralogy on gersdorffite: A) modal mineralogy of gersdorffite sample; B) gersdorffite mineral distribution imagery. 51
Fig. 16 Absorbance of different collectors in UV-Vis as a function of wavelength (λ) and the absorption vs collector concentration (mol. L^{-1}): a) DTP-ATC, b) DTP-MBT, c) DTP-MTP, and d) MTP 53
Fig. 17 DRIFT spectra from 1300 to 600 cm^{-1} for the ground and conditioned gersdorffite samples at different pH values and types of pH regulating agents 55
Fig. 18 Stability diagram of arsenic at 25°C 56
Fig. 19 Narrow DRIFT aging spectra from 1300 to 700 cm^{-1} of gersdorffite for the fraction from 32 to 63 µm at different time intervals. 57
Fig. 20. Optical microscopy (reflected light) micrographs illustrating the kinetics of gersdorffite surface weathering. 59

Fig. 21 Adsorption isotherms for MBT-MTP and DTP-MTP based collectors on gersdorffite surface under different pH regulator types and values. 60
Fig. 22. Adsorption isotherms for MTP and DTP-ATC based collectors on gersdorffite surface under different pH regulator types and values. 60
Fig. 23 DRIFTS spectra between 3000 and 700 cm^{-1} for the four studied collectors. 62
Fig. 24 DRIFTS spectra from 700 to 1900 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with MBT-MTP based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations. 63
Fig. 25 Illustration of the interaction of the collectors with the gersdorffite surface. 64
Fig. 26 Stability of the DTC-MBT phases on the surface of gersdorffite at different intervals of time using an initial concentration of 3.16 x 10^{-5}M and at room temperature. 65
Fig. 27 Spectra from 600 to 2300 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with DTP-ATC based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations. 66
Fig. 28. Spectra from 1500 to 700 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with: (A) DTP-MTP based collector at natural and alkaline pH values, and (B) MTP based collector at natural pH and at different concentrations. 67
Fig. 29 Experimental design represented in a 3D-plane 78
Fig. 30. Optical microscope images showing sulfides and their liberation states (A, C, D: liberated pyrite and/or arsenopyrite, B: pyrrhotite encapsulated within NSG minerals) 81
Fig. 31 Modal mineralogy of the Amaruq tailing. A: Total mineralogical composition, B: sulfide minerals 82
Fig. 32. (A) S, Co, As and Ni deportment and (B) mineralogical associations/liberation degree for As- and Fe-sulfides and carbonates within the Amaruq tailings 83
Fig. 33. Predicted vs actual values of sulfide recoveries 86
Fig. 34. Effect of independent variables on the response (Recovery) 88
Fig. 35. A) Results of acid-base accounting tests with the available NP and AP; B) acid generation potential assessment using NPR vs NAG pH for feed sample and desulfurized materials (NAF: Non-acid forming, PAF – potentially acid-forming) 91
Fig. 36 Modal mineralogy of the desulfurized Amaruq tailings. A) Total mineralogical composition, B) Residual sulfide minerals 92
Fig. 37 A) Liberation degrees of total sulfides and total carbonates within the desulfurized tailings, (B) mineralogical associations/liberation degree for As- and Fe-sulfides within the desulfurized Amaruq tailings 93

Fig. 38 Optical microscopy of the polished section of desulfurized tailings 94
Fig. 39 Optical microscopy of the fine particle size fraction after desulfurization. A) pyrite fine particle and B) pyrrhotite fine particle 95
Fig. 40 Evolution of water quality (pH, As, Zn, Ni, Fe, and Cu) vs time in the weathering cells tests for the benign Amaruq desulfurized tailings 96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Informations éco-toxicologiques des principaux collecteurs de sulfures de différents fournisseurs réadapté de (Noirant et al., 2019) 20
Tableau 2 Propriétés physiques de dialkyledixanthogenate..... 23
Tableau 3 Propriétés physiques de S-N-dialkyldithiocarbamates..... 23
Tableau 4 Récapitulatif de récupération et performance des collecteurs alternatifs aux xanthates sur la flottation des sulfures et sulfosels 30
Tableau 5 Types de collecteurs de flottation utilisés et leur chimie. 34
Tableau 6 Compositions of AERO 3477, AERO 407, AERO® 6697 and AEROFLOAT® MX-505 collectors 46
Tableau 7 Physical and chemical analyses (ICP-MS/OES) of the gersdorffite sample..... 49
Tableau 8 Microanalysis by EPMA of gersdorffite sample..... 50
Tableau 9 Main M0, M1, and M2 DRIFTS groups and peaks with their species assignment found on gersdorffite surfaces..... 54
Tableau 10 Main M0 and M1 DRIFTS groups and peaks with the species assignment found on gersdorffite surface..... 56
Tableau 11 Peak positions with their band assignment on the DRIFT spectrum of the four studied collectors..... 61
Tableau 12 DRIFTS spectra from 700 to 1900 cm-1 for the fresh and conditioned gersdorffite surface with MBT-MTP based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations..... 64
Tableau 13 Spectra from 600 to 2300 cm-1 of the fresh and conditioned Gersdorffite surface with DTP-ATC based collector at natural and alkaline pH and at different concentrations.... 65
Tableau 14 Chemical composition of AERO® 3477(MTP), AERO® 4077(DTP), AERO® 6977 and potassium amyl xanthate collectors..... 73
Tableau 15 Coded variables and their values according to the chosen experimental design.. 78
Tableau 16 Primary characteristics of the Amaruq tailings 79
Tableau 17 Flotation tests according to the chosen experimental plan and their corresponding recovery values (R %) 85
Tableau 18 ANOVA analysis results of the models 86
Tableau 19 Optimization results for a maximum recovery yield of sulfide minerals..... 89
Tableau 20 The main properties of the desulfurized Amaruq tailings using PAX collector. . 90

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

A : Absorbance

AES : Spectroscopie des électrons Auger

ATC : AllylThionocarbamate

aq : Aqueux

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

d : Distance de la surface du solide

DMA : Drainage Minier Acide

DNC : Drainage Neutre Contaminé

DRX : Diffraction des Rayons X

DTC : Dithiophosphate

$(DTC)_2$: Dimère du Dithiophosphate

DTP : Dithiocarbamate

$(DTP)_2$: Dimère du dithiocarbamate

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

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

FRX : Fluorescence des rayons X

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

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

l : Largueur de la cellule du spectrophotomètre (cm)

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

MBT: 2-mercaptobenzothiazole

MTP : Thiophosphate

M : Masse molaire (g/mol)

Me : Métal

MEB : Microscope électronique à Balayage

MIBC : Méthyl isobutyl carbinol

PA : Potentiel d'Acidité

PAX : Potassium Amyl Xanthate (ou KAX)

PCN : Point de Charge Nulle

pKa : Constante d'acidité

PN : Potentiel de Neutralisation

QemScan : évaluation quantitative de minéraux par microscope électronique à balayage

R : Groupe alkyle

s : Solide

S/C : Analyse soufre et carbone total

T : Transmittance

UV : Ultraviolet

V : Volt

X : Xanthate

X_2 : Dixanthogène

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

θ : Angle de contact

ΔG : Variation d'enthalpie libre

Ψ : Tension (volt)

Ψ0 : Tension ou potentiel de surface (volt)

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

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

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

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Ces dernières années, l'industrie minière a pris conscience de l'importance de pratiquer des méthodes d'extraction et de traitement durables et respectueuses de l'environnent. Cependant, les opérations minières produisent encore de grandes quantités de déchets solides, tels que les résidus générés après le broyage et l'enrichissement. Ces résidus miniers peuvent avoir de graves impacts sur l'environnement qui pourraient nécessiter plusieurs années de traitement, et peuvent contenir d'importantes quantités de sulfures et de sulfosels; ceux-ci peuvent être oxydés par exposition aux conditions atmosphériques (altération), donnant lieu à ce que l'on appelle communément le drainage minier acide (DMA). Ce dernier conduit à la formation des effluents acides qui ont tendance à être riches en divers métaux/métalloïdes et sulfates à des concentrations dépassant les critères environnementaux existants (Ait-Khouia et al., 2021 ; Mafra et al., 2020). Le DMA entraîne non seulement une contamination de l'environnement, mais également une dégradation de la biodiversité et induit des impacts négatifs au système écologique (Dold, 2017). Dans certains cas, les résidus miniers peuvent contenir des quantités suffisantes de minéraux neutralisants (par exemple, des carbonates) pour atténuer l'acidité. Par conséquent, l'oxydation de certains rejets miniers peut générer des effluents de drainage neutres où les teneurs en métaux et métalloïdes peuvent malgré tout dépasser les critères réglementaires environnementaux (Ait-Khouia et al., 2021; Mayes et al., 2009; Plante, 2010); ce phénomène est appelé drainage neutre contaminé (DNC).

La nature et les risques potentiels du drainage minier contaminé (DMA et DNC) varient d'une mine à l'autre ; par conséquent, chaque mine est unique dans son potentiel de génération de drainage minier contaminé (Covre et al., 2021; Stewart, 2020). Les responsables et les gestionnaires miniers doivent développer une ou des approches pour contrôler, prévenir et éventuellement éliminer ce problème aussi efficacement que possible afin de s'assurer que l'environnement ne soit pas affecté négativement. Diverses stratégies de gestion des résidus peuvent être utilisées pour empêcher l'oxydation des sulfures et des sulfosels; celles-ci sont généralement basées sur l'exclusion d'un ou plusieurs des trois principaux composants de la réaction d'oxydation des sulfures (ou sulfosels) soit: i) l'oxygène atmosphérique, ii) l'eau et iii) les minéraux sulfurés/sulfosels (Ait-Khouia et al., 2021).

La désulfuration environnementale par flottation est l'une des stratégies recommandées par les chercheurs comme technique de gestion intégrée des résidus miniers. Il a été démontré qu'elle est économiquement et techniquement efficace pour prévenir la formation de DMA (Benzaazoua, Bussière, et al., 2000 ; Demers et al., 2009). Cette méthode consiste à séparer les sulfures/sulfosels (fraction concentrée) et les minéraux de la gangue (e.g., silicates et carbonates comme rejet de flottation) et à gérer les deux fractions séparément. Le plus petit volume de résidus enrichis générateurs d'acide (concentré) pourrait être stocké dans des aires bien maitrisées ou être utilisé sous forme de remblai en pâte cimenté pour les opération souterraines (Benzaazoua et al., 2008; Smith et al., 2013). La fraction désulfurée est non génératrice d'acide et peut être stockée en surface en utilisant des approches conventionnelles d'élimination des résidus ou être valorisée comme couverture pour empêcher la génération de DMA (Bois et al., 2004; Demers et al., 2008; Lessard et al., 2018; Rey et al., 2016) ou comme matériel de génie civil.

Comme la désulfuration environnementale est généralement basée sur le procédé de flottation non sélective, le choix et la qualité des collecteurs utilisés sont d’ordre primordial et déterminent le succès ou l’échec de ce traitement. Les xanthates sont les collecteurs de minéraux sulfurés les plus couramment utilisés dans l'industrie minière. Cependant, ils sont associés à des risques toxicologiques et écologiques négatifs (Noirant et al., 2019). Cela rend les options alternatives plus attrayantes. Les composés de dithiophosphate (DTP), de dithiocarbamate (DTC) et de mercaptobenzothiazole (MBT) sont des collecteurs de sulfure alternatifs aux xanthates et sont jugés moins nocifs pour l’environnement et la santé humaine. Ces collecteurs sont rarement utilisés dans les procédés de flottation en raison de leur capacité de flottation moins sélective vis-à-vis des sulfures, ainsi que leur coût élevé. De plus, ils sont moins documentés dans la littérature que les xanthates classiques, et par conséquent, les mécanismes d'adsorption de ces collecteurs à la surface des sulfures sont moins étudiés.

La première partie de ce travail de recherche est dédiée à l’étude fondamentale d’un sulfosel souvent rencontré dans les résidus miniers issus de l’exploitation de gisements aurifères (Blowes et al., 2014; Elghali et al., 2019). Il s’agit de la gersdorffite (NiAsS) qui présente une réactivité très élevée avec un taux d'oxydation important lorsqu'il est soumis aux conditions atmosphériques, comme le montrent les travaux de Chopard et al. (2017). La compréhension de l'évolution de la chimie de surface de la gersdorffite est essentielle pour l'identification des mécanismes surfaciques contrôlant sa flottation, ainsi que pour une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption des collecteurs dans diverses conditions physico-chimiques.

L'évolution de la physico-chimie de surface de ce minéral a été étudiée en utilisant la spectroscopie DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). La gersdorffite a été étudiée après conditionnement en milieu humide à pH naturel et à pH basique en utilisant NaOH et CaO ainsi qu'après l'adsorption des quatre collecteurs alternatives. L'affinité de ces collecteurs avec la surface de la gersdorffite a également été étudiée par spectroscopie UV-Visible dans différentes conditions physico-chimiques via la construction d'isothermes d'adsorption.

Comme deuxième partie de ce projet, le résidu minier issu de la mine d'Amaruq (Nunavut, Canada) a fait l'objet d'étude appliquée. La désulfuration environnementale via flottation a été réalisée à l'échelle de laboratoire en utilisant les collecteurs employés dans la première partie de ce projet (étude fondamentale). Quatre-vingts tests de flottation ont permis de déterminer les conditions optimales pour un maximum d'élimination des minéraux sulfurés en utilisant la méthodologie de surface de réponses (response surface methodology) couplée à la conception composite centrale (central composite design) comme outil statistique. Via ces techniques, il a été possible d'optimiser les conditions de désulfuration environnementale de ce résidus en déterminant également les collecteurs de flottation les plus performants autres que les xanthates de potassium. De plus, une étude minéralogique automatisée via QEMSCAN a été déployée pour mieux caractériser le résidu et le produit désulfuré afin de déterminer surtout les phases minérales sulfurées, leurs abondances, leurs textures minéralogiques ainsi que les occurrences des différents contaminants qui peuvent être relargués de lors de l'oxydation. Des tests statiques et cinétiques ont également été effectués pour évaluer le comportement géochimique de la fraction finale désulfurée et, par conséquent, déterminer l'efficacité de l'opération de la désulfuration environnementale via la flottation non sélective.

1.1 Problématique du drainage minier acide

Le drainage minier acide (DMA) est une problématique majeure qui pourra avoir lieu pendant l'exploitation minière des minerais polymétalliques en roche dures ainsi qu'après la fermeture de la mine. Dépendamment du contexte géologique, les gisements polymétalliques sont souvent associés à des minéraux sulfurés (Plumlee 1999). La pyrite et la pyrrhotite sont les principaux minéraux présents dans les rejets de mines polymétalliques. Ces minéraux résiduels non économiques, sont la plupart du temps déprimés dans les phases de traitement de minerai et de concentration. À l'exemple de la pyrite (FeS_2) et en présence de l'eau et de l'oxygène atmosphérique, ce minéral peut provoquer une oxydation entraînant ainsi une série de réactions

à l'origine du drainage minier acide. Ceci est également vrai pour d'autres sulfures comme la pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$ (Aubertin et Bernier et. al. 2002, Nordstrom, Blowes et al. 2015).

Les phases et les réactions chimiques/ biologiques responsables du drainage minier acide sont résumées dans la **Fig. 1**.

La première phase est caractérisée par l'oxydation de la pyrite ; c'est une réaction lente où le soufre S^{2-} est oxydé en sulfate en passant par des produits intermédiaires (thiosulfates et sulfites). Le fer à son tour est solubilisé sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+} ou précipite sous forme de minéraux secondaires (oxydes, sulfates, etc.) (Nicholson, 1994).

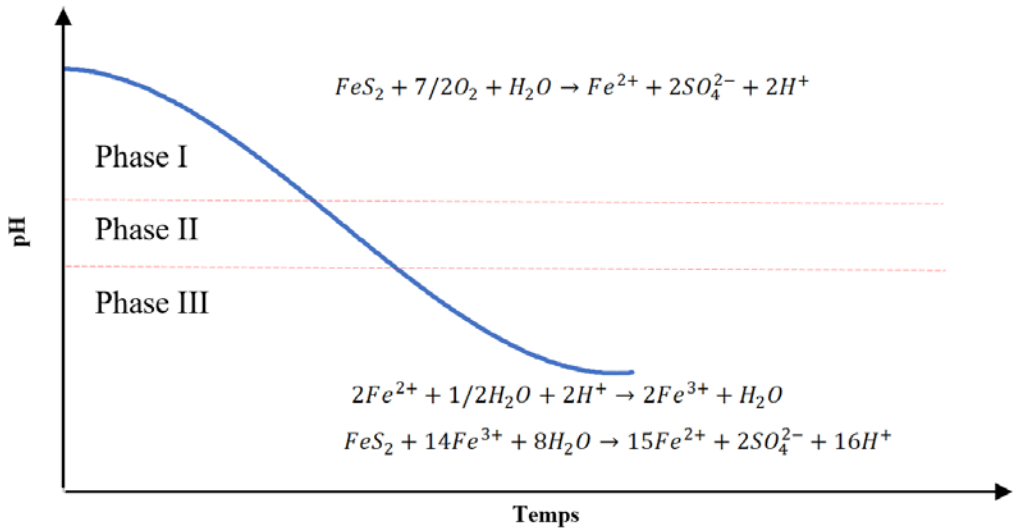


Fig. 1. Mécanisme de formation du drainage minier acide

Dès que le milieu est suffisamment acide, la deuxième et la troisième phase se déclenchent en libérant d'importantes quantités d'acidité. À ce stade, la formation du DMA est assez rapide et difficilement contrôlable. L'activité bactérienne intervient aussi à ce stade en fournissant un milieu fertile pour l'oxydation du fer II en fer III (Schrenk, 1998).

1.2 Drainage neutre contaminé

Le drainage neutre contaminé (DNC) peut être définit comme une eau de drainage dont le pH est situé proche de la neutralité, et dont les teneurs en métaux dépassent les normes environnementales exigées par la législation (Ait-khouia et al., 2021). La formation typique de DNC se fait comme suit (**Fig. 2**) :

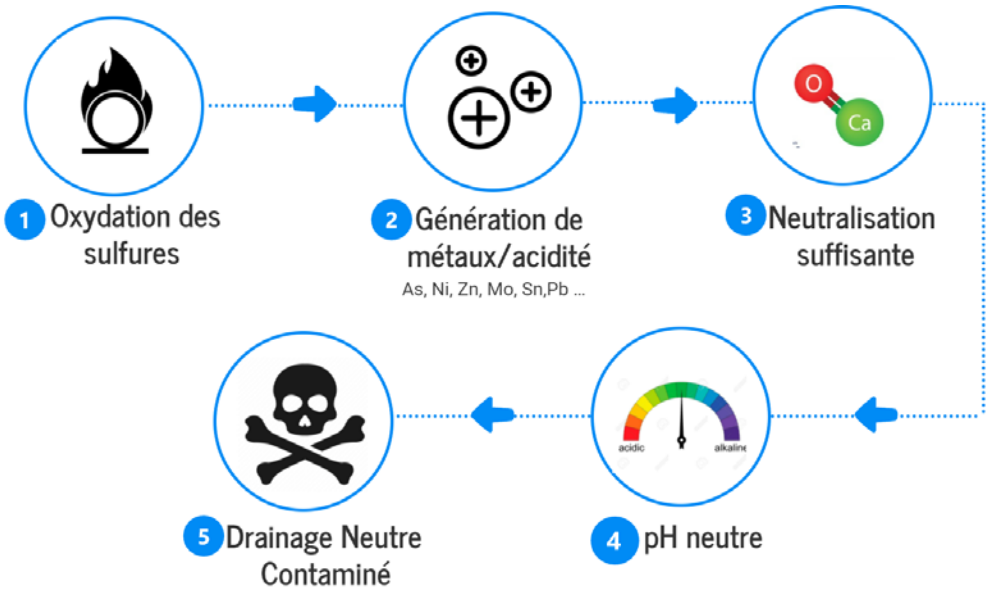


Fig. 2 Mécanismes de formation du drainage neutre contaminé

Lors de l'oxydation des sulfures en présences des conditions favorables, les métaux lixiviés peuvent rester en solution. En présence des minéraux neutralisant (calcite, dolomite), leur dissolution (Eq. 1) consomme les protons et génère ainsi de l'alcalinité, qui à son tour diminue l'acidité nette de l'eau interstitielle (Lindsay, 2009).

$$\mathbf{CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^{2-}} \qquad \text{Eq. 1}$$

Avec la présence de minéraux acidivores comme les carbonates, le pH de l'effluent peut être conservé proche de la neutralité empêchant ainsi la précipitation des métaux et métalloïdes (Plante, 2010).

Le DNC peut se former aussi à partir d'un traitement passif insuffisant des eaux de sites miniers générateurs d'acide où les systèmes de traitement du DMA fortement contaminé, sont parfois insuffisants (Aubertin, 2002).

1.3 Méthodes de prévention du DMA/ DNC

Il est crucial d'identifier une méthode de prévention adaptée si les tests de prédiction DMA ou DNC révèlent un risque d'oxydation et/ou de contamination. Ces méthodes se basent sur l'exclusion de l'un ou plusieurs facteurs déclenchant l'oxydation des sulfures et la génération de drainage minier contaminé (Eq. 2). Il s'agit de l'élimination de soit i) les sulfures, ii) l'oxygène ou iii) le milieu aqueux (Aitkhouia et al., 2021, Kefeni, Msagati et al. 2017, Demers 2008).

$$\mathbf{FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4{}^{2-} + 2H^+} \qquad \text{Eq. 2}$$

Barrière à l'eau

Lorsque nous opérons dans un milieu en climat aride/sec, la technique de barrière à l'eau est plus appropriée pour restaurer les aires d'entreposage des résidus miniers problématiques. Il s'agit de mettre des couvertures étanches (généralement fabriquées à partir de matériaux à faible conductivité hydraulique (argiles) ou de géomembranes synthétiques non perméables) au-dessus des rejets générateurs de drainage minier contaminé. Des revêtements alternatifs avec bris capillaire peuvent aussi être utilisés comme barrières à l'eau dans les environnements arides. Une couche de particules fines agit comme une couche tampon, stockant l'eau pendant les périodes pluvieuses et l'évacuant par évaporation pendant les périodes sèches (Aubertin Bernier et. al. 2002, Williams, Zhan, Schafer et al. 2006, Stolberg et al. 2006, Bosse , Bussière et al 2013).

Limitation de la diffusion de l'oxygène

Comme connu, l'efficacité d'une telle technique dépend en partie du type de climat régnant où la restauration devra être menée. Les techniques utilisées pour limiter la diffusion de l'oxygène sont les plus couramment utilisées dans les climats humides comme au Québec (Demers 2008, Tremblay et Hogan 2001). En effet, deux principales méthodes pour limiter la diffusion de l'oxygène vers les rejets solides existent : un recouvrement en eau (ennoiement) ou un en sol (mono-multicouches).

Les recouvrements en eau sont efficaces pour limiter la diffusion de l'oxygène vers les rejets solides mais plusieurs paramètres doivent être pris en compte. La topographie doit être adéquate pour maintenir un niveau d'eau suffisant dans le parc et assurant tout de même une très bonne stabilité physique de la digue (Aubertin et al. 1997, Bussière et al. 2003). Les recouvrements en sol peuvent être en mono ou multicouches. Cette couche doit être maintenue saturée en eau pour empêcher l'arrivée de l'oxygène vers les rejets sulfureux. Les résidus peu sulfureux peuvent servir aussi comme barrière à la diffusion de l'oxygène en consommant le flux d'oxygène qui tente de pénétrer à travers le recouvrement (Demers 2008, Mbonimpa 2004). Ceci dans la limite ou cette couche peu sulfureuse ne produise pas de drainage minier contaminé (DMA/DNC).

Désulfuration environnementale

La désulfuration environnementale des résidus est une technologie qui a gagné en popularité au cours des deux dernières décennies. C'est une alternative intéressante pour la gestion des résidus acidogènes et pour la réduction de la production de DMA à partir des résidus miniers (Benzaazoua et al, 1999 ; Demers et al., 2009).

Cette technique s'est révélée efficace sur le plan économique et environnemental. Elle permet de réduire le potentiel de génération d'acide des rejets miniers (résidus et roches stériles) (Amar et al., 2020; Benzaazoua et al., 2017; Bois et al., 2004; Bouzahzah et al., 2013; Broadhurst et al., 2015; Demers et al., 2008). La flottation s'est avérée être une technique efficace pour la désulfuration des résidus (Benzaazoua et al., 2000; Humber, 1995). Elle vise à produire des concentrés riches en sulfures qui peuvent être gérés localement (par exemple, un remblai en pâte) et des résidus désulfurés qui ont de très faibles niveaux potentiels de génération d'acidité (**Fig. 3)**. Le résidu final doit avoir suffisamment de pouvoir neutralisant (NP) pour compenser son potentiel d'acidité (AP). Le niveau de désulfuration est reflété par la teneur en soufre des résidus et leur potentiel de neutralisation NP. En général, les objectifs provinciaux de qualité de l'eau du Québec (Directive 019) considèrent qu'un rejet ne génère pas d'acidité si son pourcentage en soufre total est inférieur à 0,3 %.

Les résidus désulfurés peuvent être utilisés comme matériaux de couverture pour la restauration des parcs de résidus générateurs d'acide. Il est également possible de valoriser économiquement le concentré, lorsqu'il présente des teneurs élevées en métaux à valeur ajoutée (Broadhurst et Harrison, 2015) ou pour la production d'acide sulfurique (Tugrul et al., 2003). La désulfuration environnementale permet également de réduire les volumes de résidus dans les aires de stockage en surface (**Fig. 3**).

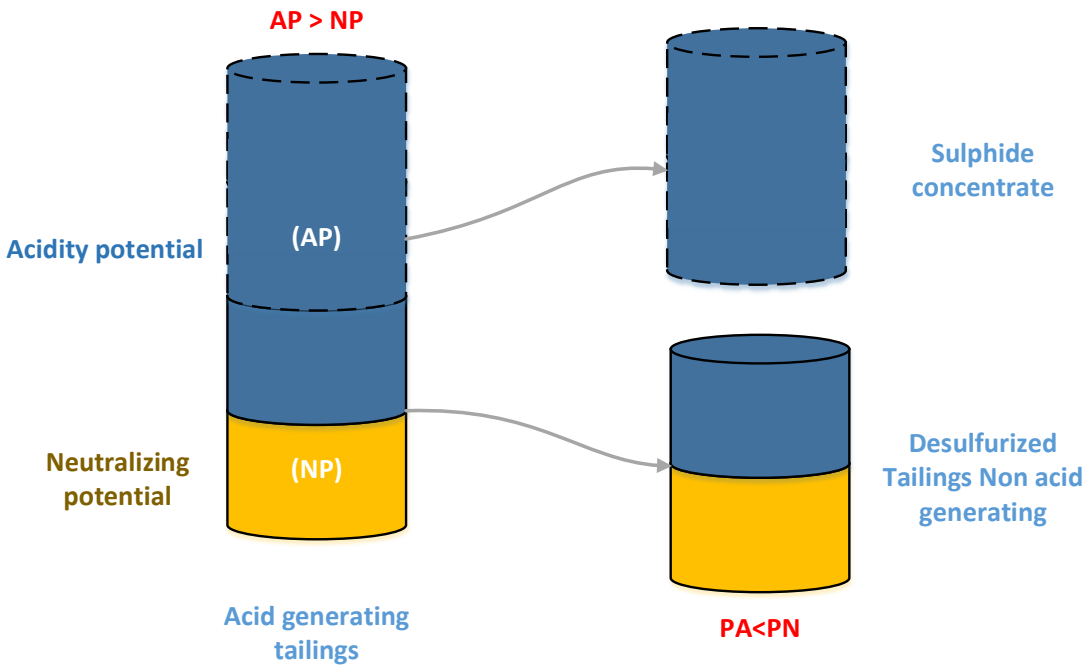


Fig. 3 Schéma du principe de la désulfuration environnementale réadapté de (Mermillod-Blondin, 2005)

Dans cette étude, quatre collecteurs alternatifs aux xanthates ont été étudiés pour la désulfuration environnementale d'un résidu provenant de la mine Amaruq (Nunavut, Canada). Les composés actifs de ces collecteurs sont le dithiocarbamate (DTC), le dithiophosphate (DTP), et le mercaptobenzothiazole (MBT). Contrairement aux xanthates, les mécanismes d'interaction des molécules MBT, DTC et DTP avec les sulfures (en particulier la gersdorffite NiAsS, qui est l'objet de l'étude fondamentale de ce projet), à différents pH, sont moins établis et feront l'objet de cette étude.

La flottation des sulfures dans la désulfuration environnementale est un processus complexe qui implique plusieurs facteurs, notamment la minéralogie des résidus, les agents de flottation et le pH de la pulpe.

Le pH de conditionnement de la pulpe influence la nature et la quantité des espèces d'oxydation sur la surface du minéral étudié. Ces espèces sont responsables du comportement de flottation et d'adsorption. Le pH est d'autant plus important que la flottation qui est réalisée à pH acide pourrait provoquer la dissolution ou l'altération d'éventuelles chaînes radicalaires organiques du collecteur utilisé ; la désulfuration environnementale est donc principalement réalisée à pH neutre ou basique (Mermillod Blondin, 2005).

1.4 Hypothèses et Objectifs de recherche

L'hypothèse principale de cette recherche est formulée autour du point suivant : les collecteurs à base de dithiocarbamates (DTC), mercaptobenzothiazole (MBT) et dithiophosphate (DTP) qui sont de caractère plus écologique, permettraient des rendements de désulfuration équivalents à ceux des xanthates.

L'objectif général de ce mémoire est la comparaison entre la performance des collecteurs alternatifs aux xanthates (carbamates, dithiophosphates, MBT, mélanges synergiques) pour la désulfuration des résidus miniers générateurs de drainage minier contaminé suite à l'oxydation de certains sulfures et sulfosels moins communs (e.g., gersdorffite). La recherche débutera avec une phase fondamentale sur la gersdorffite pure, suivie d'une phase d'application sur le résidu de la mine Amaruq (Nunavut, Canada).

Les objectifs spécifiques à atteindre sont :

- Caractérisation et étude des mécanismes surfaciques qui contrôlent la flottation de la gersdorffite dans une optique de contrôle de la génération de la contamination surtout en Ni et As;
- Étude des mécanismes d'adsorption de collecteurs alternatifs aux xanthates sur la surface minérale de la gersdorffite;
- Optimisation de la désulfuration environnementale des résidus miniers d'Amaruq (décontamination) renfermant la gersdorffite en utilisant les collecteurs alternatifs aux xanthates;
- Évaluation environnementale des rejets désulfurés finaux (contrôle de la génération de la contamination (e.g., As, Co, Ni, Cu, Fe, etc).

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE : FLOTTATION DES SULFURES ET DES SULFOSELS

L'extraction de minerais à valeur économique s'accompagne de quantités importantes de rejets miniers. La gestion des risques qui y sont associés est devenue un véritable défi environnemental à l'échelle mondiale (Aubertin et al., 2002). Il s'agit principalement des stériles miniers provenant de l'étape d'extraction de minerai et les résidus miniers finement broyés issus du concentrateur. Dépendamment du contexte géologique des gisements, ces rejets peuvent contenir des minéraux sulfureux (e.g., pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite) et/ou sulfosels (e.g., gersdorffite). L'exposition de ces rejets à l'air et à l'eau peut générer du drainage minier acide (DMA) si leur pouvoir neutralisant est insuffisant pour balancer l'acidité produite par les réactions d'oxydation des minéraux sulfureux (Benzaazoua et al., 2004; Blowes et al., 1998). Il s'agit d'un effluent acide riche en métal et métalloïdes. Dans d'autres cas, le contenu en minéraux neutralisant est suffisant pour empêcher la formation du DMA, mais les eaux de drainage qui sont caractérisées par des pH proches de la neutralité, sont chargées en métal et métalloïdes (comme As, Ni, Zn, Sb) à des concentrations supérieures aux réglementations environnementales ; c'est ce qu'on appelle le drainage neutre contaminé (DNC) (Mayes et al., 2009; Plante, 2010).

Tenant compte des normes environnementales en vigueur, les minières sont appelées à mieux gérer leurs rejets d'une façon sécuritaire et respectueuse de l'environnement en contrôlant et stabilisant leur comportement géochimique à moyen et à long terme. Dans cette optique, différentes approches ont été développées. La désulfuration environnementale fait partie de ces approches en tant que technique de gestion intégrée des rejets miniers (Benzaazoua, Kongolo, et al., 2000; Demers et al., 2009) ayant comme principe la concentration des minéraux sulfureux. Elle se fait principalement par flottation non-sélective (bulk) des minéraux sulfureux et sulfosels présents dans les rejets. Afin de réaliser cette concentration (séparation minéralogique), l'état physicochimique des surfaces des minéraux sulfureux doit être généralement modifié d'une façon sélective via l'utilisation des collecteurs de flottation (additifs organiques) pour les rendre hydrophobes. Cette technique a montré son efficacité au cours de ces dernières décennies pour la désulfuration des résidus miniers. En effet, elle permet de séparer la fraction sulfurée réactive d'un point de vue géochimique de celle généralement carbonatée/silicatée (gangue) non réactive. La fraction désulfurée possède souvent la propriété d'être chimiquement inactive et avec de bonnes caractéristiques géotechniques et peut ensuite

être valorisée dans le domaine du génie civil ou être réutilisée dans la restauration des sites miniers (Bussiere et al, 1997a, 1997b. Bussière et al., 1998; Benzaazoua et al., 1998b).

Les réactifs les plus communs dans la flottation non sélective de minéraux de sulfure sont les collecteurs à base de xanthates. Ces collecteurs sont caractérisés par leur capacité à flotter les minéraux de sulfures en général. D'autres collecteurs peuvent également être utilisés pour la flottation des sulfures. Cependant, ces collecteurs ne sont pas recommandés pour les processus de désulfuration en raison de leurs coûts élevés et cinétiques de flottation relativement lente par rapport aux xanthates. Toutefois, malgré leur grande sélectivité pour les minéraux sulfurés, les collecteurs xanthates présentent de nombreux dangers potentiels. Des études ont montré qu'une exposition à long terme aux xanthates comme le KAX peut causer des dommages chroniques au foie et aux systèmes neurologiques. Par conséquent, des collecteurs moins dangereux sont à tester comme alternatives au KAX. Ce chapitre a pour objectif de lister et classifier les différents collecteurs alternatifs aux xanthates et de donner quelques exemples d'application démontrant leur efficacité à flotter les minéraux sulfureux.

2.1 Aspects théoriques sur la flottation

Dans l'industrie minière, la flottation peut être définie comme une technique de concentration et/ou purification des minerais de valeurs, qui est gouvernée par les propriétés du système triphasé (Solide-Liquide-Gaz) et la modification de ces propriétés par l'ajout de différents réactifs au système (Bulatovic, 2007). Le progrès de la minéralogie dans ces dernières quatre-vingts années est sans doute important, ce qui permet le développement de nouvelles technologies et procédés de séparation, bien que les mécanismes de flottation ou non-flottation avec plusieurs réactifs ne soient pas parfaitement établis. Les chercheurs et les spécialistes de flottation voient que ce phénomène n'est que la tendance de certaines espèces et de certains réactifs à se concentrer sur l'interface liquide-gaz, et la tendance d'autres particules à adsorber ces espèces.

Il sera important de noter que la flottation ne sert pas à modifier la nature de la phase solide, mais à modifier sa surface. En théorie, les surfaces minérales fraîchement formées possèdent une énergie, mais en pratique, cette énergie peut ou peut ne pas exister à cause de son altération lors des étapes de préparation mécanique et de traitement préalable de la roche, ce qui fait qu'elle ne peut pas être conservée (Bulatovic, 2007).

2.2 Le système triphasé et son importance dans la flottation

Une attention particulière était prêtée au système triphasé (i.e. particules-air-eau) depuis les premières recherches sur la flottation. Le phénomène d'interface joue un rôle important dans la flottation et est considéré le principe de base dans la théorie de flottation. Dans la réalité, le système triphasé est tellement complexe au point où les règles gouvernant le système sont considérées comme seulement hypothétiques et sont basées sur plusieurs d'approximations.

Les interfaces solide-liquide, liquide-gaz et solide-gaz ont une énergie de surface qui joue un rôle important dans le phénomène de flottation, à cause de la diversité d'interactions aux surfaces minérales. Les atomes et les espèces de surface ont une énergie supérieure à celle de l'intérieur du minéral. En principe, l'énergie de surface est aussi responsable de l'adsorption des réactifs à l'interface (Bulatovic, 2007) .

Phase de la particule minérale

En pratique, la phase minérale de la particule est la phase la plus complexe, non seulement parce qu'elle contient différents types de minéraux, mais aussi parce que cette surface subit beaucoup d'intéractions susceptibles de libérer différents ions et cations. Ceci altère aussi la composition de la phase liquide, rendant la phase liquide aussi complexe. En théorie, la phase minérale pose un grand problème dans l'explication et la compréhension des phénomènes en relation avec la flottation. Cependant le caractère de surface minérale joue un rôle important lors de l'intéraction de cette surface avec les réactifs de flottation.

La composition de la surface minérale naturelle n'est jamais la même que celle déterminée par les formules chimiques de ces minéraux. La particule minérale peut ne pas être libérée ou contenir des inclusions minérales, appelées particules composites. Les défauts cristallins ou qui se forment lors du broyage sont fréquemment rencontrés ; ces défauts sont l'origine du non-équilibre des forces à la surface minéral.

Phase liquide

Le liquide est la phase où la séparation des particules minérales prend lieu. Tous les processus clés sont en relation avec l'attachement de la particule solide aux bulles d'air, et les propriétés physicochimiques des particules minérales et les réactifs de flottation employés sont en relation avec les propriétés de la phase liquide.

La structure des molécules d'eau dans la théorie moderne des liquides diffère de celle de la théorie classique qui est basée sur l'analogie entre les liquides et les gaz. La théorie moderne

construit l'analogie sur les solides cristallins dans des conditions de température proche de la température de cristallisation. Dans les conditions normales de température et de pression, les molécules d'eau ont une symétrie tétraédrique (**Fig. 4** ci-dessous).

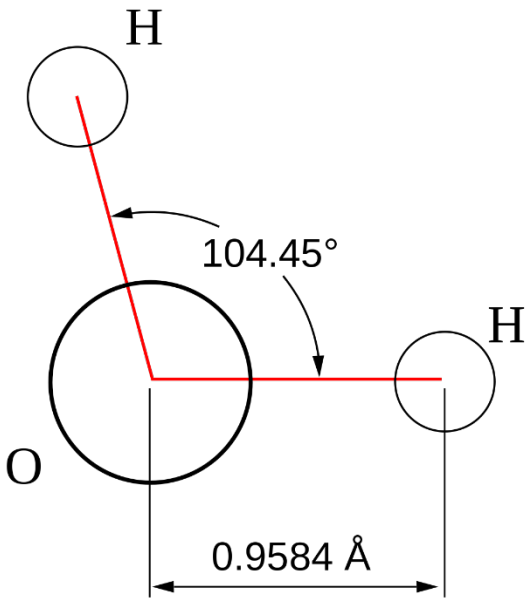


Fig. 4 Structure de la molécule d'eau (Bulatovic, 2007)

Phase gazeuse

Les bulles d'air ou l'injection gazeuse dans les systèmes de flottation assurent la phase nécessaire pour le transport des particules hydrophobes vers la phase de la mousse. Il existe une liste extensive d'études traitant du comportement des bulles d'air dans les pulpes de flottation, et des mécanismes d'interaction entre les particules hydrophobes et les bulles d'air (Anna et al, 2018 ; Castro et al, 1992 ; Mourad et al 1997 ; Badawi et al 2019.

2.3 Physico-chimie des interfaces

Quand des réactions se passent dans des systèmes hétérogènes (comme les pulpes de flottation), elles ont souvent lieu au niveau de l'une des interfaces solide-liquide, liquide-liquide ou liquide-gaz. Certaines réactions dans la phase liquide peuvent avoir lieu, mais elles ne sont pas les plus importantes dans les systèmes de flottation.

Ce chapitre discutera des principes de base qui gouvernent les réactions aux interfaces et les phénomènes d'interface dans les systèmes de flottation. L'adsorption aux interfaces est la première étape dans toutes les réactions aux interfaces. Les caractéristiques générales des processus d'adsorption seront discutées afin de donner le contexte de certains phénomènes

conduisant aux altérations des surfaces minérales qui sont intéressantes dans les systèmes de flottation.

Types des interfaces : colloïdes

L'étude des interfaces est compliquée à cause de l'épaisseur très fine de l'interface. Cette dernière est de l'ordre des micromètres aux dizaines de nanomètres, ce qui est donc inférieur à la limite de détection des microscopes optiques et même inférieur à la résolution des microscopes électroniques. En fonction de la manière de subdivision de certaines quantités de matière, la surface totale d'une interface peut être largement supérieure à la surface géométrique de toute la masse compacte (Rao, 2004). L'étude des interfaces requiert des quantités de matière de l'interface suffisantes afin de les détecter par les techniques analytiques (Rao, 2004). Quand le milieu de dispersion est aqueux, comme dans le cas des systèmes de flottation, les termes hydrophobe et hydrophile sont employés pour signifier respectivement des espèces non-hydratables et hydratables. L'une des classes des agents chimiques qui causent la dispersion est celle des amphiphiles (ou molécules amphiphatiques) qui sont des acides gras à longues chaînes carbonés. Ces molécules ont deux parties : une soluble dans une phase aqueuse et l'autre dans une phase organique, le groupement hydrophobique contient une longue chaîne carbonée et est donc hydrophile à cause de sa non-polarité, l'autre partie est une fonction carboxylique polaire, ce qui l'a qualifiée d'hydrophile. Les amines à longues chaînes carbonées et les xanthates avec plus de 8 atomes de carbone aussi forment des dispersions colloïdales.

Adsorption

L'adsorption est le processus gouvernant la concentration d'un élément chimique proche de l'interface séparant deux phases. L'élément peut être chargé ou non (ionisé ou non-ionisé), polaire ou non-polaire (avec ou sans moment dipolaire permanent), monoatomique ou polyatomique. La diffusion est le mécanisme principal de transfert de matière des espèces chimiques vers l'interface. À l'équilibre, les espèces tensioactives se concentrent à l'interface, qu'ils soient présents dans la phase dense ou dans la phase la moins dense, ou qu'ils se trouvent à larges quantités ou non, en comparaison avec les autres espèces. La phase dense qui adsorbe est appelée adsorbant, et les espèces qui s'adsorbent sont appelées adsorbat. L'adsorption engendre aussi un autre phénomène : la diffusion des espèces à l'intérieur de l'adsorbant. Quand des surfaces solides se forment et sont en contact avec une phase gazeuse, il y aura toujours une adsorption des gaz sur la surface, en fonction de la pression partielle de chaque gaz.

Quand un gaz se trouve en équilibre avec une surface solide fraîchement formée, la concentration des molécules de gaz est toujours supérieure à celle de la phase gazeuse. Quand un mélange de gaz est mis en contact avec une surface solide, la composition de la phase adsorbée sur l'interface est dans la plupart des systèmes différente de celle de la phase gazeuse.

2.4 Électrochimie des interfaces

À chaque fois qu'une surface solide se forme en milieu gazeux ou liquide par clivage, comme dans le cas de concassage humide ou sec de la masse rocheuse, la surface devient chargée au moment de la rupture des liaisons ioniques ou covalentes, ou bien acquiert une charge par adsorption des ions. Les surfaces fraîchement formées restent non-chargées seulement si le clivage rompt des liaisons Van-der-Waals, et que le solide ne contient pas de charges mobiles comme des ions, des électrons ou encore des dipôles orientables.

Quand des charges mobiles sont disponibles, l'interface devient chargée. Pourtant, certaines exceptions sont rencontrées, c'est le cas où certaines conditions conduisent à une compensation mutuelle de charges, appelée PZC (point of zero charge) ou PI (Point Isoélectrique).

Ce chapitre expose la base de distribution de charges électriques à travers l'interface, le concept d'équilibre de la double-couche électrique qui se forme sur toutes les interfaces possédant des charges mobiles ou dipôles. Ces double-couches produisent des barrières de potentiel qui assistent ou empêchent le mouvement de charges à travers l'interface.

Quand deux phases se mettent en contact, quelques réarrangements des espèces chimiques (atomes, agrégats ...) se produisent, et quand l'interface est perméable aux ions communs des deux phases, le réarrangement établit un équilibre par la compensation entre les effets diffusifs et électriques entre eux. Par conséquent, un potentiel électrochimique est établi dans le système entre les deux phases.

Les potentiels les plus fréquemment mesurés dans les systèmes des interfaces sont ceux entre métal-électrolyte et métal-minéral. On distingue deux types de systèmes électrode-solution : électrode-solution idéale polarisable, et électrode-solution idéale non-polarisable. Dans un système idéal polarisable, il existe un passage de courant quand l'électrode est perturbée de sa position d'équilibre ; ces électrodes se comportent de manière irréversible. Dans une électrode idéale non polarisable dans un état d'équilibre, la décharge des ions et leurs reformations se passent à la même vitesse et il n'y a pas de flux de courant. L'interface électrode-solution idéale non-polarisable permet des échanges d'ions entre l'électrode et l'électrolyte.

Les électrodes classiques en Calomel saturé (ECS) et l'électrode normale à Hydrogène (ENH) font partie des électrodes idéales non-polarisables.

D'autres exemples comportent des interfaces métal-solution dans des conditions de dissolution → déposition non perturbée des ions métalliques, ce sont donc des systèmes où l'équation de Nernst peut être appliquée : $E = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} log\ a_M^{n+}$

L'exemple classique d'un tel système est le mercure pur dans une solution électrolytique aqueux. Il fournit un système particulièrement utile dans les études de la structure et les propriétés de la double couche électrique.

La double couche aux interfaces eau-minéral

On considère un minéral en milieu aqueux possédant une densité de charge uniforme. Un potentiel est créé à la surface lorsque ce minéral acquiert une charge. Ce potentiel, noté ψ_0, diminue en s'éloignant de la surface. Le potentiel créé détermine l'énergie potentielle $ze\psi_0$ où z est la valence de l'ion, et e la charge d'un électron.

La plupart des systèmes de flottation contiennent des espèces chargées. Une interface solide-liquide est créée quand des minéraux sont suspendus dans un milieu aqueux, et les espèces chargées sont transférées à travers l'interface jusqu'à la saturation du milieu aqueux par les ions de la phase solide.

Une représentation schématique de la double couche électrique, qui est fréquemment employée dans l'étude des phénomènes de surface lors de la flottation est donnée ci-dessous (**Fig. 5**). Les collecteurs de flottation (contre-ions avec charge opposée à celle de la surface, et une tête hydrophobe) et la chute de potentiel y sont bien illustrés.

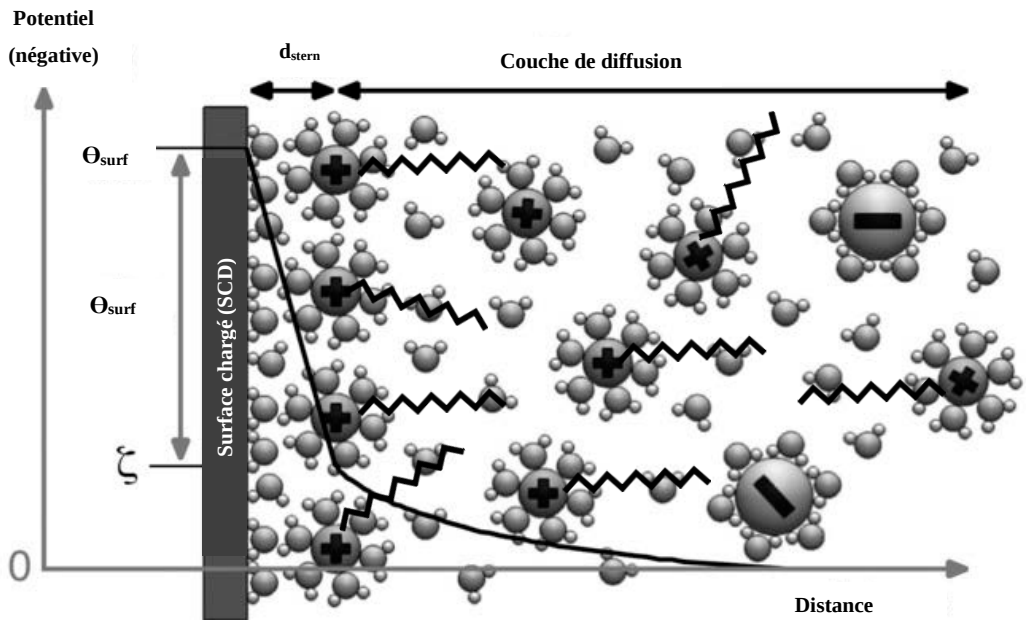


Fig. 5 Modèle Stern pour la double couche électrique (Rao, 2004)

La distance minimale d'approche des collecteurs à la surface est appelée le plan de Stern (δ). En fonction du degré d'hydratation des collecteurs, on peut distinguer un plan de Stern intérieur ou extérieur, mais dans la plupart des études des interfaces en flottation, les deux plans ne sont pas distingués. Le potentiel d'interface est noté Ψ_0 et le potentiel au plan de Stern est noté Ψ_δ. Le potentiel est nul à l'intérieur de la solution.

Transfert de charge à travers la double couche

La chemisorption des atomes ou des molécules se fait par transfert de charge à travers l'interface. Cela peut être fait par une interaction électronique entre le substrat et l'adsorbat, ou par transfert d'ion suivie par sa neutralisation complète ou partielle. Les électrons peuvent passer la barrière d'énergie au niveau de la double couche électronique par effet tunnel, à moins que les ions se fixent sur la double couche de Helmholtz (OHP). Dans ce cas, ils doivent acquérir l'énergie suffisante pour passer la barrière.

La hauteur de la barrière d'énergie dépend de la différence d'énergie potentielle pour l'état initial et final de l'adsorption, appelé surpotentielle :

$$\eta = \phi - \phi_e$$

Où ϕ est la différence de potentiel d'équilibre d'adsorption.

La vitesse de la réaction à l'électrode peut être mesurée directement comme courant électrique net i (S.Ramachandra Rao, 2004) :

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z e \eta}{kT}\right) - \frac{n}{n_0} \exp\left(-\frac{\beta z e \eta}{kT}\right) \right]$$

L'effet électrocinétique

Un champ électrique est induit quand une phase se trouve en mouvement tangentiel par rapport à une phase aqueuse. Ce champ peut être interprété comme la résultante d'un gradient de charge sur le plan de glissage. L'équilibre de charges est perturbé à cause de ce mouvement, cette perturbation est contrée par un mouvement de charges à travers le plan de glissement qui cherche la restauration de l'équilibre de charges.

Le phénomène de l'écoulement de charges et la redistribution de charges associée est appelé l'effet électrocinétique. Cet effet est très important dans les systèmes mettant en jeu l'écoulement capillaires des liquides, ou la dispersion des particules colloïdales dans un fluide, sous l'effet d'un gradient de champ électrique ou un gradient de vitesse.

2.5 Toxicité et écotoxicité des collecteurs à base de xanthate

Les xanthates se décomposent dans l'eau ou une solution aqueuse pour produire du disulfure de carbone (CS_2) (Shen et al., 2016). Ce dernier est un gaz inflammable et toxique. Son exposition est contrôlée à 20 ppm pendant une période de 8 heures (Kunene 2015). Les études de Donoghue en 1998 ont montré que les usines de concentration peuvent produire du gaz CS_2 supérieur à 60 ppm si de l'eau est ajoutée aux réservoirs de xanthate. Pour l'inhalation de CS_2, les effets sur la santé humaine sont : irritation des yeux et de la peau, tremblements, maux de tête et irritation de la peau. Les expositions au CS_2 pendant des périodes plus longues peuvent avoir des effets néfastes sur le système nerveux et augmenter le risque de développer une maladie cardiaque, une perte auditive ou une lésion oculaire. En juin 2017, le code de la santé, de la sécurité et des réclamations pour les mines en Colombie-Britannique, a réduit les concentrations admissibles de CS_2 dans les usines qui utilisent du xanthate à 1 ppm.

Le CS_2 est également utilisé dans la synthèse de molécules de Dithiocarbamate, Dithiophosphate et Mercaptobenzothiazole. Ces composés sont capables de décomposer très peu le CS_2 en raison de leur stabilité hydraulique par rapport aux xanthates. Les effluents miniers peuvent également contenir des concentrations résiduelles de réactifs de flottation, et peuvent même dépasser la moitié de la concentration initiale (Rezaei et al. 2018), soit jusqu'à 4mg/L. Si les effluents miniers ne sont pas correctement gérés, ces molécules et leurs produits de dégradation peuvent avoir des effets néfastes sur la faune, la flore et les eaux souterraines. Le xanthate, ainsi que ses produits de dégradation, peuvent être absorbé par les lamelles

branchiales de la truite arc-en-ciel (Oncorhynchus mineri). Ils réagissent avec l'hémoglobine et s'adsorbent sur leurs branchies, interférant avec l'absorption d'oxygène. Le xanthate pourrait également faciliter l'accumulation de cadmium au sein de la cellule épithéliale respiratoire de ces espèces et la formation de composés hydrophobes dans leurs membranes. Il est important de ne pas négliger les effets du CS_2 sur les sols, car il a un effet inhibiteur sur la nitrification (Pearse 2005).

La dose létale (LC_{5O}) est souvent utilisée pour designer la toxicité d'un produit. C'est la quantité de substance qui tue 50% d'un organisme en 96 heures. (Blazy et al. 2000a ; Aubertin, et al. 2002). Le **tableau 1** répertorie les informations écotoxicologiques pour les principaux collecteurs de sulfures de différents fournisseurs. L'AERO 3739 a indiqué que le benzothiazole a une valeur LC_{50} comprise entre 0.3 et 1.1 mg/L pour la truite arc-en-ciel et 3.8 mg/L pour le erapet arlequin. Les composés de benzothiazole sont particulièrement toxiques avec des valeurs de LC_{50} inférieures à 4 mg/L sur les espèces de poisson bleu et de truite arc-en-ciel. FLOTTEC (PAX) a une LC_{50} de 10 à 100 ml/L chez la truite arc-en-ciel. Toutes les espèces ne sont pas sensibles au même composé. Le collecteur Flotte 281 possède la même molécule, le dimébutyl monothiophosphate de sodium. Ses valeurs LC_{50} sont de 30 mg/L pour la truite arc-en-ciel, et de 791 mg/L pour le poisson zèbre.

Tableau 1 Informations éco-toxicologiques des principaux collecteurs de sulfures de différents fournisseurs réadapté de (Noirant et al., 2019)

Origine	Composé	Test de toxicité	Espèce	Toxicité (mg/L)
Fiche technique FLOMIN C 3330 (2005)	Isopropyl xanthate de sodium	LC_{50}	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	595
Fiche technique FLOTTEC SIPX (2015)	Isopropyl xanthate de sodium	LC_{50}	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	10
		LC50 (sodium sulfide)	Pontius gonionotus	0.0027
Fiche technique FLOTTEC PAX (2009)	Potassium Amyl Xanthate	LC_{50}	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	10-100
Fiche technique FLOTTEC 2200 (2015)	Aryl Dithiophosphate	LC_{50}	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	4.4
Fiche technique FLOTTEC 534 (2015)	Mélange mercaptobenzothiazole/ dithiophosphate	LC_{50} (sodium 2-mercaptobenzothiazole)	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	1.8
Fiche technique FLOTTEC 2801 (2016)	Mélange des Dithiophosphate	LC_{50} (sodium diisobutyl monothiophosphate)	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	30
			Poisson zebre	>791
Fiche technique AERO 5110 (2015)	Thionocarbamate	LC_{50}	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	2.8
Fiche technique FLOTTEC X60-02 (2015)	Dithiocarbamate (Sodium) diethyldithiocarbamate (trihydraté)	LC_{50}	Guppy	6.9
Fiche technique AERO 3739 (2014)	Mélange de benzothiazole et dithiocarbamate	LC_{50}(benzothiazole compound)	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	0.3-1.1
			harlequin erapet	3.8

Le type de fournisseurs peut également affecter les toxicités pour les mêmes molécules. FLOMIN sodium isopropyl xanthate montre un LC_{50} de 595 mg/L sur la truite arc-en-ciel pendant qu'une molécule identique de la société FLOTTE-C montre un LC_{50} de seulement 10 mg/L sur la même truite. L'impact de ces composés sur le biote doit être pris en considération. Bien que la directive 019 ne réglemente pas ces concentrations résiduelles dans le collecteur, le test de toxicité présent dans la directive le spécifie indirectement.

2.6 Chimie et classification des collecteurs alternatifs aux xanthates

Ce chapitre est réservé à la classification générale des collecteurs de flottation qui sont utilisées dans l'industrie minière afin d'avoir une idée générale sur ce qui est disponible. Les collecteurs qui sont plus pertinents pour cette étude sont détaillés dans la deuxième partie, en mettant un accent sur leurs voies de synthèse et sur leurs interactions.

2.6.1 Classification générale des collecteurs de sulfures les plus courants

La classification des collecteurs de sulfure utilisée dans cette revue est basée sur la classification effectuée par (Bulatovic 2007). L'effet hydrophobe du collecteur est directement lié à la longueur et à la structure du radical hydrocarboné, tandis que l'effet du groupe solidophile dépend (a) de la nature de la réaction avec la surface minérale, (b) de la force de la fixation du collecteur, et (c) de la sélectivité. (Glembocki et Plaksin, 1994) ont classé les collecteurs dans les deux groupes, selon leurs propriétés de dissociation ionique :

- Collecteurs ioniques, qui se dissocient en ions dans l'eau.
- Collecteurs non ioniques, qui sont des composés non polaires, principalement des composés hydrocarbonés, insolubles dans l'eau. Ces collecteurs rendent le minéral hydrophobe en recouvrant sa surface d'un film mince.

Le plus grand groupe de collecteurs sont de type ionique. Cette catégorie est divisée en deux groupes (**Fig. 6)** :

- Collecteur anionique, où l'anion rend le minéral hydrophobe.
- Collecteur cationique, où le cation rend la surface minérale hydrophobe.

Les collecteurs anioniques correspondent au groupe le plus largement utilisé en flottation. Ces collecteurs sont en outre subdivisés en fonction de la structure du groupe solidophile en collecteurs oxhydryle, lorsque le groupe solidophile est basé sur des ions organiques ou sulfo-acides, et collecteurs sulfhydrile, lorsque le groupe solidophile contient du soufre bivalent.

Les versions les plus récentes des collecteurs anioniques sont des sulfures organiques, RSR, contenant un atome de soufre actif, mais aucun autre donneur d'électrons. De ce point de vue, ces collecteurs sont regroupés entre les groupes oxhydryle et sulfhydrile. Le soufre dans la position RSR peut partager sa seule paire d'électrons pour la formation de liaisons avec les métaux sur les surfaces minérales sulfurées. Le soufre étant le seul atome donneur d'électrons. Les groupes qui ne sont pas couverts par cette classification sont les composés amphotères et les collecteurs chélatants.

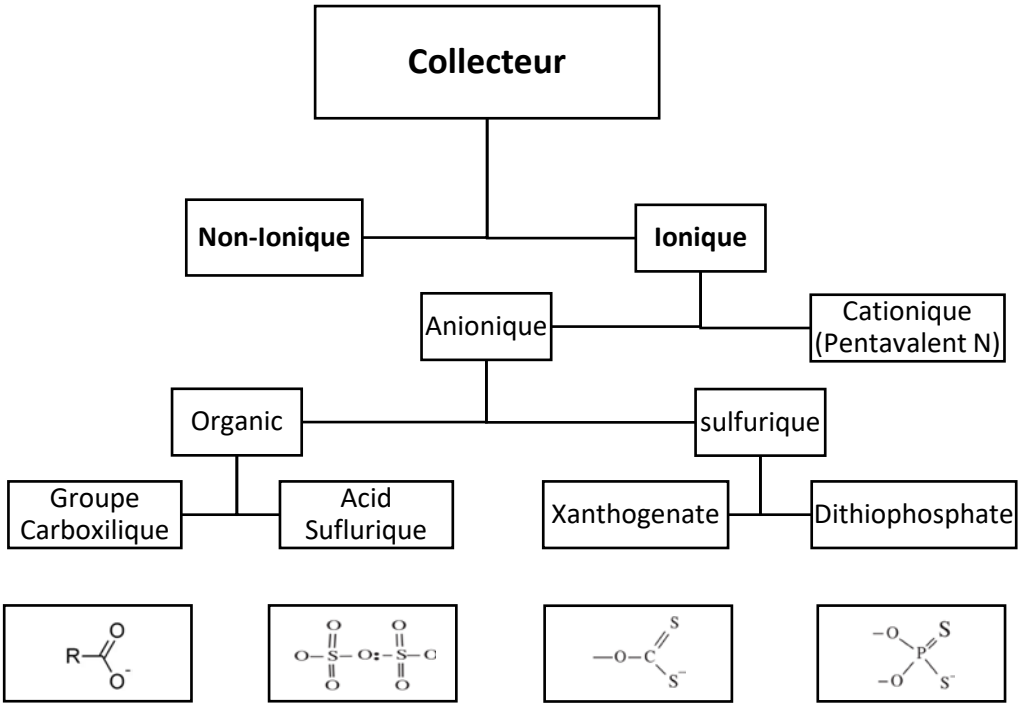


Fig. 6 Classification des collecteurs de flottation (reproduit avec la permission de Bulatovic, 2007).

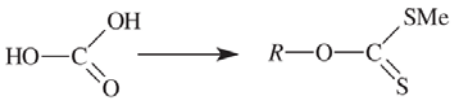
2.6.2 Chimie et synthèse des collecteurs sulfuriques

Ce chapitre résume les voies de synthèse et la chimie des collecteurs à base de soufre, ainsi que leurs interactions et leurs conditions de stabilité.

Xanthates

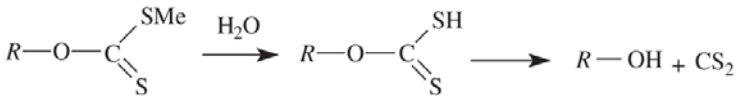
Les xanthates sont les collecteurs les plus importants pour la flottation des minéraux sulfurés, ainsi que pour les oxydes (c'est-à-dire les oxydes de cuivre, de plomb et de zinc). Zeise a synthétisé des xanthates pour la première fois en 1882, et ils ont été utilisés pour la première fois en flottation en 1924.

Les xanthates sont un produit de l'acide carbonique dans lequel deux atomes d'oxygène sont remplacés par du soufre et un groupe alkyle remplace un atome d'hydrogène.



Où Me = K^+, Na^+, or H^+

En présence d'humidité, le xanthate s'hydrolyse et forme des acides xanthiques instables, qui se décomposent ensuite en disulfure de carbone et l'alcool correspondant :

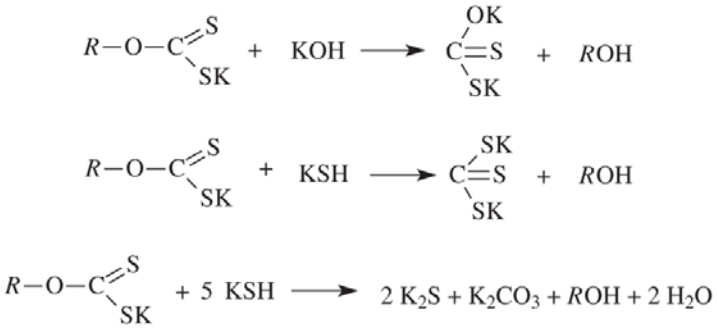


En solution, la décomposition des xanthates augmente avec une diminution du pH. La dissociation des xanthates en milieu acide dépend également de la longueur du radical carboné, où les xanthates avec des chaînes carbonées plus longues se dissocient plus lentement que les xanthates avec un radical hydrocarboné plus court.

Tableau 2 Propriétés physiques de dialkyledixanthogenate

Radicale	Température de fusion	Température d'ébullition	Densité
CH_3	22.5-23	104-106	1.0136
C_2H_5	31.5	107-108	1.0766
n-C_4H_9	-	134-135	1.1518
n-C_6H_{13}	-	149-152	1.0897

En milieu alcalin, les xanthates sont relativement stables comme indiqué dans le **Tableau 2**. En solution fortement alcaline, les xanthates se dissocient pour former différents composés selon les réactions suivantes :



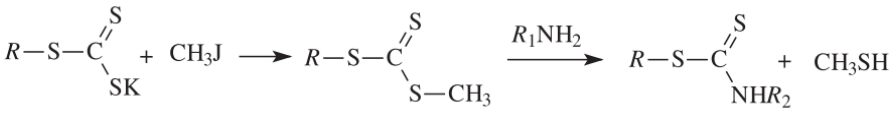
Dithiocarbamates

Ces collecteurs ont été initialement développés à Gincvetment (URSS) et décrits par Dudenko, (2008). Le matériau de départ pour la synthèse de ces réactifs était l'acide alkyltrithiocarbonique qui est mis à réagir avec des halogénures d'alkyle pour former un ester-alkyltrithiocarbamique.

Tableau 3 Propriétés physiques de S-N-dialkyldithiocarbamates

Radicale	R^1	Pureté	Température d'ébullition	Densité
n-C_4H_9	C_2H_5	pure	105-107	1.0810
n-C_6H_{13}	n-C_4H_9	Grade technique	-	0,9991
$C_{12}H_{25}$	n-C_4H_9	Grade technique	-	0.9717

Cet acide réagit avec une amine primaire pour former le S-N-dialkyldithiocarbamates suivant la formule :

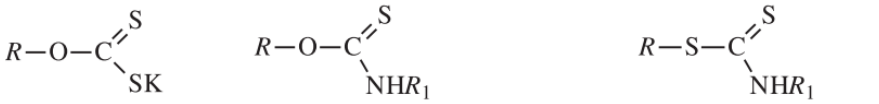


Les caractéristiques physiques des SN-dialkyldithiocarbamates sont présentées dans le **Tableau 3**. Les dialkyldithiocarbamates sont des liquides jaune foncé pratiquement insolubles dans l'eau. Ils sont stables aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide. En présence de cations cuivre, zinc, plomb ou nickel, ils forment un précipité blanc. Ces réactifs sont utilisés comme collecteurs secondaires pour la flottation des minerais de cuivre, de cuivre-molybdène et de cuivre-nickel. En Amérique du Nord, le collecteur R-10 a une composition similaire.

Dialkylthionocarbamates

L'industrie du traitement des minéraux a récemment manifesté son intérêt pour le développement de nouveaux collecteurs pouvant être utilisés pour la flottation sélective aux pH inférieurs. Le résultat final souhaité est de réduire la consommation de chaux et d'améliorer l'efficacité de la séparation dans le traitement des minerais complexes et à faible teneur (Nagaraj et al., 1986c). L'un de ces réactifs, le O-isopropyl-N-éthylthionocarbamate (IPETC), a été introduit pour la première fois sous le nom de Z-200 (Harris et Fishback, 1954) par Dow Chemical Company. Les thiononcarbamates comme celui-ci se sont révélés plus sélectifs que les xanthates et les dithiophosphates vis-à-vis de la pyrite (Glembotskii et Livshits, 1969) et sont plus stables dans les solutions acides que les xanthates. Cependant, selon Nagaraj et al. (1986c), ils ne sont pas considérés comme de très puissants collecteurs.

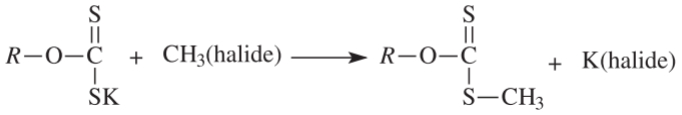
De la formule générale des thionocarbamates, on peut voir qu'en raison de la coordination du groupe solidophile (–O–[C=S]–NH–), ils appartiennent à la famille des xanthates et dialkyldithiocarbamates.



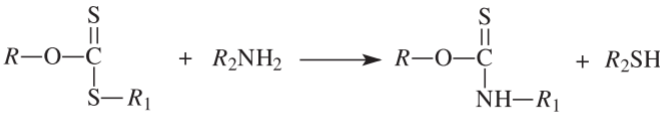
(1) Xanthate (2) Dialkylthionocarbamate (3) Dialkyldithiocarbamate

Les dialkylthionocarbamates diffèrent des deux autres groupes par la distribution de la liaison à partir du carbone clé. L'un des premiers ON-dialkylthionocarbamates commerciaux était le Dow Z-200 qui était un O-isopropyl-N-éthylthionocarbamate.

La synthèse des dialkylthionocarbamates est réalisée par un certain nombre de méthodes différentes selon le pays où ces réactifs sont produits. Cependant, les principes sont similaires et deux méthodes de base sont décrites ici. La première méthode est un processus de réaction en deux étapes, faisant d'abord réagir un xanthate d'alkyle avec un halogénure d'alkyle pour former un ester d'acide alkylxanthique selon la réaction suivante :



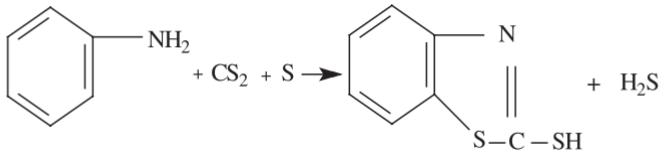
L’ester de la première réaction réagit avec une amine primaire à la deuxième étape, et le methylmercaptan - qui est un biproduit - est enlevé.



Mercaptobenzothiazoles

Le mercaptobenzolthiozole est un solide cristallin jaunâtre, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les solutions alcalines. En tant que réactif de flottation, ce collecteur a été le premier utilisé pour la flottation des carbonates de plomb et plus tard pour la flottation des minéraux de cuivre ternis et oxydés. Le mercaptobenzolthiozole a été utilisé dans l'industrie chimique bien avant d'être essayé comme collecteur.

Le chauffage d'un mélange d'aniline, de sulfure de carbone et de soufre élémentaire dans des rapports stœchiométriques égaux dans un autoclave permet d'obtenir ces collecteurs selon la formule suivante :



2.7 Applications principales et Performances

Ce chapitre est consacré aux usages et performances des collecteurs alternatifs aux xanthate. Un tableau comparatif entre tous les collecteurs sera donné à la fin de ce chapitre. Chaque collecteur est classé selon ses performances et le degré auquel il est adapté à la désulfuration de chaque type de sulfure.

2.7.1 Dithiophosphate

Drif et al., 2018 ont essayé la récupération par flottation des minéraux argentifères résiduels des résidus à faible teneur. L'argent est présent principalement sous forme d'argent natif ou en association avec des sulfures, tels que l'acanthite et la pyrite. Les meilleurs rendements de récupération d'Ag ont été obtenus lorsque le butylxanthate a été mélangé avec du dithiophosphate ou des dialkyldithiophosphinates. Il a été possible d'atteindre une récupération d'argent supérieure à 50% en poids avec ces collecteurs (**Fig. 7**).

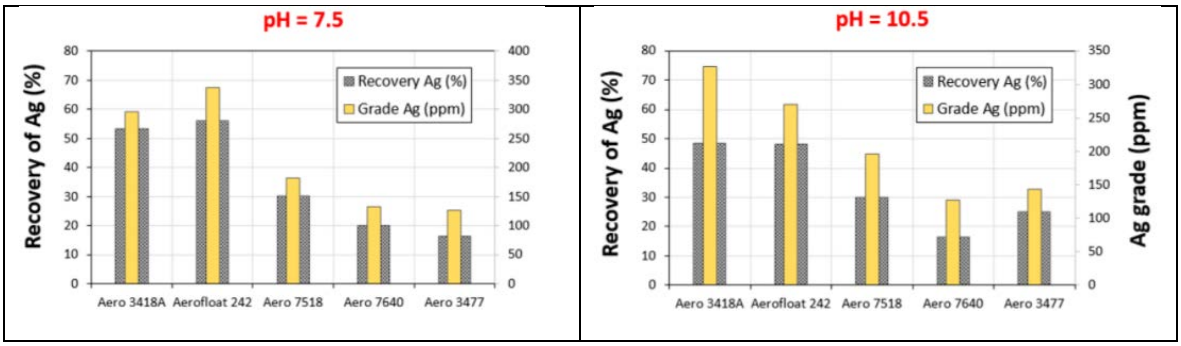


Fig. 7 Teneur et récupération de l'argent pour différentes combinaisons de collecteurs et dans différentes conditions de pH adapté de Drif, Taha et al. 2018.

Dhar et al., 2019 ont étudié le dithiophosphate et un mélange de xanthate et de dithiophosphate sur le cuivre et d'autres minéraux précieux. Tous les résultats ont confirmé la faisabilité de la flottation sélective du sulfure de cuivre par le disecondarybutyl dithiophosphate (DBD) comme collecteur. Le mélange de xanthate et de dithiophosphate a été chimiquement adsorbé en tant qu'entités individuelles à la surface des minéraux de cuivre par adsorption compétitive. Une étude systématique avec DBD et un système collecteur mixte (SIBX et DBD) a été menée sur le broyage grossier (-105µm), et les résultats ont montré une interaction synergique entre les deux réactifs (Dhar et al, 2019).

Il a également été révélé qu'environ 10 à 17 % des sulfures de cuivre sont associés les uns aux autres ou à d'autres minéraux de la gangue et que ces mélanges minéraux sont difficiles à flotter avec les collecteurs de xanthate. Par conséquent, une tentative a été faite pour utiliser un collecteur de dithiophosphate (DBD) et un mélange de collecteurs DBD-SIBX pour faire flotter ces minéraux de cuivre du minerai. La récupération de cuivre la plus élevée dans la flottation était de 95,3 % avec une teneur en concentré de 19,4 %Cu pour le collecteur DBD, tandis que des mélanges de collecteurs de dithiophosphate et de xanthate dans un rapport de 3:1 ont donné la teneur en cuivre la plus élevée (24,7 %) et la récupération la plus élevée (96,3%).

2.7.2 Mercaptobenzothiazol

Maier & Dobiáš, 1997 ont étudiés la flottation, en utilisant le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et ses dérivés, à savoir le 6-méthyl-MBT (MMBT), le 6-méthyloxy-MBT (MOMBT), le 6-propyloxy-MBT (PrOMBT), et le 6-pentyloxy-MBT (POMBT) sur des échantillons de minéraux purs de galène, de chalcocite, de sphalérite et ont montré des avantages importants à pH neutre et à faibles doses de collecteur. Il a été constaté que le MBT montre une affinité élevée envers les surfaces contenant du plomb et du cuivre, mais aucune sélectivité.

Guo, Lin et al. 2020 ont étudié l'adsorption des collecteurs typiques : butyle xanthate et 2-mercaptobenzothiazole (MBT), sur la pyrite. Il est constaté que les anions polysulfure sont le produit d'oxydation prédominante de pyrite après abrasion et au-dessus de 0 mV par rapport à Ag / AgCl. L'adsorption du xanthate et du MBT est négligeable sur la surface de la pyrite pré-oxydée. La récupération par flottation de la pyrite par le MBT est optimale à des concentrations de collecteur supérieures à 10^{-4} M et à un pH de 4,5~5.0.

Buckley, Hope et al. 2016 ont étudié l'adsorption du collecteur mercaptobenzothiazole sur les minerais de sulfure de Cu. Il a été constaté que le MBT s'adsorbait même dans les solutions alcalines sur la surface minérale sous forme de CuMBT et $(MBT)_2$. Pour toutes les surfaces contenant du Cu conditionné dans une solution de collecteur de concentration supérieure à 10^{-5} M, le CuMBT adsorbé (multicouche) reste une espèce mineure dans la plage de pH étudiée. Pour une couverture de collecteur substantielle, lorsque la concentration de HMBT et de (MBT)2 adsorbés dépasse celle de MBT chimisorbé et de CuMBT adsorbé, la surface n'est pas manifestement hydrophobe. Ni une couche d'oxyde de surface de Cu ni de Fe n'a été principalement éliminée par le collecteur, mais la chimisorption du MBT implique une interaction directe avec les atomes de Cu de surface plutôt que via des atomes d'oxygène intermédiaires. Il y a des preuves solides d'une interaction CuN dans le CuMBT massif, et donc dans le MBT chimisorbé sur les atomes de Cu de surface, en plus de l'interaction principale via l'atome S exocyclique du MBT.

Y. Numata 1990 ont étudié la flottabilité des minéraux sulfurés, tels que la galène, la chalcopyrite et la pyrite à l'aide de KEX et de MBT. Par la suite, les effets des concentrations d'ions collecteurs et d'ions hydrogène sur la flottabilité de ces minéraux ont été considérés chimiquement en surface. Les effets de la concentration en ions hydrogène sur la flottabilité de chaque minéral ont été établis dans la solution de différentes concentrations du collecteur. La corrélation entre la flottabilité des minéraux sulfurés et l'adsorbabilité du MBT aux minéraux

sulfurés a été confirmée par les résultats obtenus. Les courbes critiques de flottation de chaque minéral ont été déterminées et coïncident assez bien avec la plage de pH où l'ion MBT ou l'ion hydroxyle réagit de préférence sur les minéraux sulfurés. L'adsorption compétitive des collecteurs sur le minéral sulfuré a été reconnue dans le cas de la combinaison MBT-KEX.

Cette étude théorique sur le MBT et deux de ses dérivés a indiqué que la sélectivité des collecteurs dépend de la structure et de la nature du groupe fonctionnel présent. Selon les localisations HOMO, les auteurs ont identifié deux régions, le cycle phényle et le groupe thioamide, qui jouent un rôle clé dans l'activité des MBT. Alors que le cycle phényle joue un rôle important dans l'interaction avec la surface minérale, le groupe thioamide est particulièrement important dans l'activité des composés considérés ici. La valeur des énergies HOMO montre la meilleure efficacité pour le dérivé 6-OCH3 lorsqu'il est utilisé comme collecteur. Les charges de Mulliken calculées indiquent que le groupe thioamide présente un excès considérable de charge négative et est le site le plus favorable pour l'attaque des atomes métalliques. Le groupe -OCH3 est un donneur d'électrons plus fort que -CH3, ce qui entraîne une augmentation de la densité électronique des atomes liés et donc de la réactivité des composés en tant que nucléophile. En conséquence, l'ordre de capacité de collecte suivant a été théoriquement obtenu : 6-OCH3 > 6-CH3 > 6-H dérivés du MBT, en accord avec les résultats expérimentaux.

2.7.3 Dithiocarbamate

Matveeva, et al. (2018) ont conclu que les résidus de l'usine d'extraction et de traitement de Solnechny sont caractérisés par une capacité d'absorption élevée par rapport au dibutyl dithiocarbamate de sodium (DBDTC) et nécessitent des dosages élevés. Les outils de microscopie optique et électronique à balayage ont révélé des fractions finement dispersées cimentées au gypse (inférieures à 20 m) recouvrant des particules minérales plus grosses (60-80 m). Les minéraux sont représentés par la chalcopyrite, la pyrrhotine, la pyrite, la sphalérite, la jamésonite et la cassitérite ; les roches sont du quartz et des silicates. De nouvelles données expérimentales sur la flottation des résidus de Solnechny avec du DBDTC sont obtenues. Les expériences de flottation montrent que l'ajout de DBDTC au xanthate de butyle (à un rapport de 1:3) permet une récupération accrue du cuivre, du plomb, du zinc et de l'argent dans le concentré en vrac et réduit la perte de ces minéraux dans la boue.

Bradshaw (1994) ont présenté des résultats qui montrent que lorsque des mélanges de dithiocarbamates sont utilisés pour flotter la pyrite, chaque composant a un effet synergique sur

les performances des autres. En particulier, le cyclo-hexyl dithiocarbamate qui a produit la récupération la plus faible lorsqu'il est utilisé comme collecteur pur a un effet significativement avantageux sur la récupération et la qualité lorsqu'il est mélangé en petites quantités avec un autre dithiocarbamate. Différents rapports molaires de cyclo-hexyle (oC6) et de di-n-propyle (di-n-C3) dithiocarbamates (DTC) dans les mélanges ont été testés. Dans tous les cas, les mélanges 90:10 et 10:90 ont produit des récupérations et des qualités plus élevées que les mélanges 50:50 ou les composants purs. Les taux de récupération sont passés de 74,0 % pour le DTC oC6 pur et de 83,5 % pour le DTC di-n-C3 pur à 89,5 % pour le mélange 90:10. Les teneurs sont passées de 14,5 % pour le DTC oC6 pur et de 18,5 % pour le DTC di-n-C3 pur à 20,5 % pour le mélange 50:50.

Srinivasan, (1989) ont examiné la concentration des ions Cu, Ni, Zn et Cd par électroflottation en utilisant le sel d'ammonium de l'acide dodécyl dithiocarbamique comme collecteur anionique. Les études quantitatives révèlent une meilleure efficacité de séparation par cette méthode par rapport à la flottation sur colonne utilisant le ligand acide dodécyl dithiocarbamique comme tensioactif chélatant. L'étude indique qu'en général la flottation de Cu, Ni, Zn et Cd avec le dodécyl dithiocarbamate d'ammonium n'est pas influencée par pH (entre 3 et 7). En effet, des complexes métalliques de dithiocarbamate se forment dans des conditions neutres ou légèrement acides, et la réaction n'est pas spécifique. La récupération maximale atteint 95 % sauf pour le Cu pour lequel elle varie de 85 à 90 %.

Tableau 4 Récapitulatif de récupération et performance des collecteurs alternatifs aux xanthates sur la flottation des sulfures et sulfosels

Collecteur	**Minéraux / Sulfures**	**pH**	**R(wt %)**	**Référence**
Mélange de Xanthate et Dithiophosphate	Minéraux argentifères résiduels	7.5-10	50 %	Drif, Taha et al. 2018
Disecondarybutyl Dithiophosphate (DBD)	Cuivre et d'autres minéraux précieux	6 à 10	95,3 %	Priyanka, 2019
Mélange de Xanthate et de dithiophosphate. (SIBX : DBD = 3:1)	Sulfure de Cu et d'autres minéraux précieux	6 à 10	96,3%	Priyanka, 2019
2-mercaptobenzothiazole (MBT)	Galène	Alcalin	96.9%	(Maier & Dobiáš, 1997)
2-mercaptobenzothiazole (MBT)	Chalcocite	Alcalin	93.6%	(Maier & Dobiáš, 1997)
2-mercaptobenzothiazole (MBT)	Sphalérite	Alcalin	97.5%	(Maier & Dobiáš, 1997)
2-mercaptobenzothiazole (MBT)	Pyrite	4.5~5.0	94.2%	Guo, Lin et al. 2020
Mercaptobenzothiazole	Sulfure de Cu	4 à 9	-	Buckley, 2016
KEX et MBT	Galène	7 à 10	93.8%	Y. Numata 1990
KEX et MBT	Chalcopyrite	7 à 10	91.4%	Y. Numata 1990
KEX et MBT	Pyrite	7 à 10	93.1%	Y. Numata 1990
Dibutyl dithiocarbamate de sodium (DBDTC) et ButylXanthate (DB-DTC:ButX = 1:3)	Chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite, sphalérite, cassitérite	8	~92.4 %	T. N. Matveeva, 2018
DTC (oC6)	Pyrite	8	74,0 %	D.J.Bradshaw, 1994
DTC (di-n-C3)	Pyrite	8	83,5 %	D.J.Bradshaw, 1994
Mélange de DTC (oC6) et DTC (di-n-C3) (=90:10)	Pyrite	8	89,5 %	D.J.Bradshaw, 1994
Ammonium de l'acide dodécyl-dithiocarbamique	Cu, Ni, Zn et Cd	3 à 7	95 %	V. Srinivasan, 1989

La plupart des recherches faites sur ce sujet sont donc en accord avec la possibilité d'utilisation de ces collecteurs pour la flottation non sélective des sulfures et sulfosels qui sont responsables de la génération du drainage minier acide, et par conséquent le contrôle des problèmes environnementaux qui y provient. Cependant, les collecteurs à base de dithiophosphate et de mercaptobenzothiazoles sont considérés comme les meilleurs candidats dans le cas de la flottation des sulfures et sulfosels, ainsi que leurs mélanges qui donnent naissance aux effets synergétiques et par conséquent accroissent leur efficacité et leur applicabilité.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'organisation générale du présent chapitre est divisée en deux parties, une sous forme d'une étude fondamentale et l'autre sous forme d'une étude appliquée. L'étude fondamentale est rédigée sous forme d'un premier article intitulé : «*Alternative Flotation Collectors for the Environmental Desulfurization of Gersdorffite (NiAsS) Bearing Mine Tailings : Surface Chemistry*» qui traite d'une caractérisation multidisciplinaire de la gersdorffite, ainsi que l'évolution de sa surface au cours du temps sous différents conditions de pH, et aussi son interaction avec les collecteurs de flottation. La partie appliquée est aussi rédigé sous forme d'un deuxième article intitulé : « *Environmental Desulphurization Of Mine Tailings Using Froth Flotation: Case Of Amaruq Mine (QC, Canada)* » où des échantillons de résidus d'Amaruq sont caractérisés puis désulfurisés.

Ce chapitre décrit les protocoles, les méthodes et les expériences réalisées dans ce projet. On présentera d'abord un aperçu sur la nature, la provenance et la pureté d'échantillons étudiés et les matériaux utilisés. Toutes les méthodes appliquées dans ce projet seront ensuite détaillées dans la dernière section de ce chapitre, incluant une discussion liée aux différentes caractérisations, soit physiques, chimiques ou minéralogiques.

3.1 Gersdorffite : Origine, propriétés et caractéristiques

La gersdorffite de formule chimique NiAsS est un sulfosel nommé d'après Herr von Gersdorff, propriétaire de la mine Schladming en Autriche. Elle forme un système triphasé avec la cobaltite et l'arsénopyrite, auxquelles elle se trouve souvent associée à cause de leurs comportements géochimiques similaires (Lebedev, 2006) (Fig. 8).

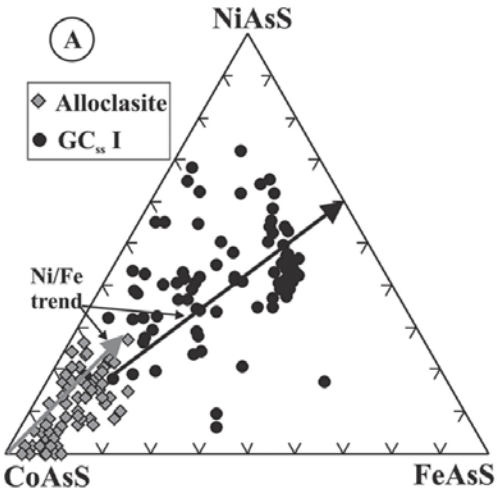


Fig. 8 Systèmes triphasés NiAsS-CoAsS-FeAsS réadaptés de (I. Fanlo et al., 2006)

La gersdorffite est reçue sous forme d'agglomérat de cristaux purs enrobés par des silicates et des carbonates, ce qui nécessite une étape de purification. La roche est broyée à l'aide d'un mortier, les cristaux purs de la gersdorffite sont ensuite séparés grain par grain du reste à l'aide d'une loupe binoculaire à éclairage. Cette fraction de gersdorffite purifiée est pulvérisée au marteau, et ensuite broyée à l'aide d'un broyeur à billes (Broyeur Fritsch Pulverisette 5) à sec. Un tamisage à sec a permis de séparer la fraction 32-63 µm, qui est ensuite conservée dans un contenant hermétique sous vide durant deux semaines maximum pour éviter son oxydation.

3.2 Méthodologie

Pour la partie fondamentale de cette étude, la gersdorffite pure est broyée et la fraction 32-63 μm est isolée ; une fraction est employée dans les études de caractérisation minéralogique et chimique avant la flottation et l'autre fraction est homogénéisée avec les collecteurs MBT, DTP, et DTC sous pH naturel (7.5-8), ensuite sous pH alcalin (10.5). Les deux phases sont séparées par filtration à l'aide d'une pompe à vide. La phase liquide est analysée par UV-Vis pour déterminer la quantité de collecteurs non adsorbés, et la phase solide est analysée par DRIFTS pour déterminer les espèces superficielles adsorbées. La **Fig. 9** ci-dessous illustre la méthodologie suivie.

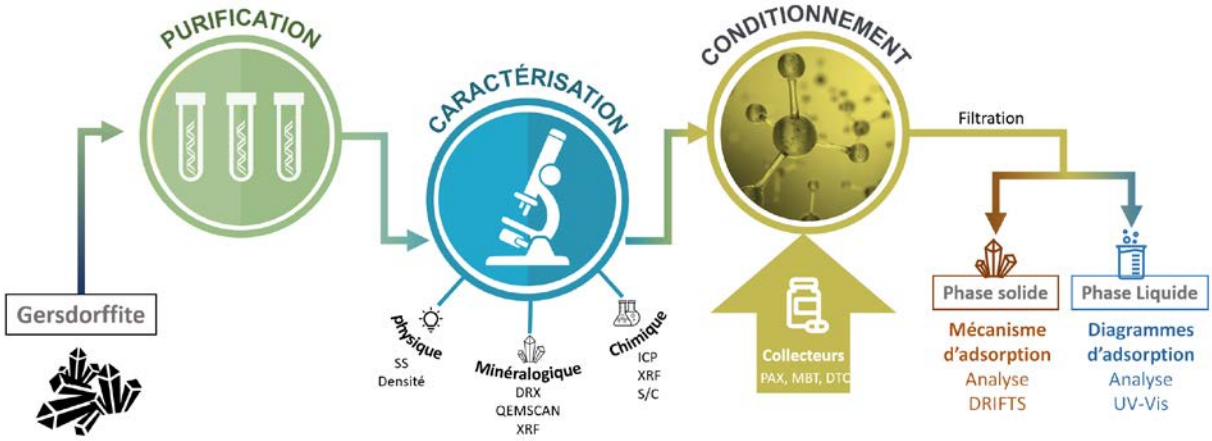


Fig. 9 Méthodologie suivie lors de l'étude fondamentale

Pour la partie appliquée de cette étude, une fraction de résidus fraîche est échantillonnée à l'issue du concentrateur de la mine Amaruq située au nord du Canada, et ensuite homogénéisée pour la caractérisation multidisciplinaire minéralogique, chimique et aussi physique. L'échantillon préparé subit ensuite la désulfuration environnementale afin d'obtenir la fraction riche en sulfure, et une autre appauvrie en sulfure.

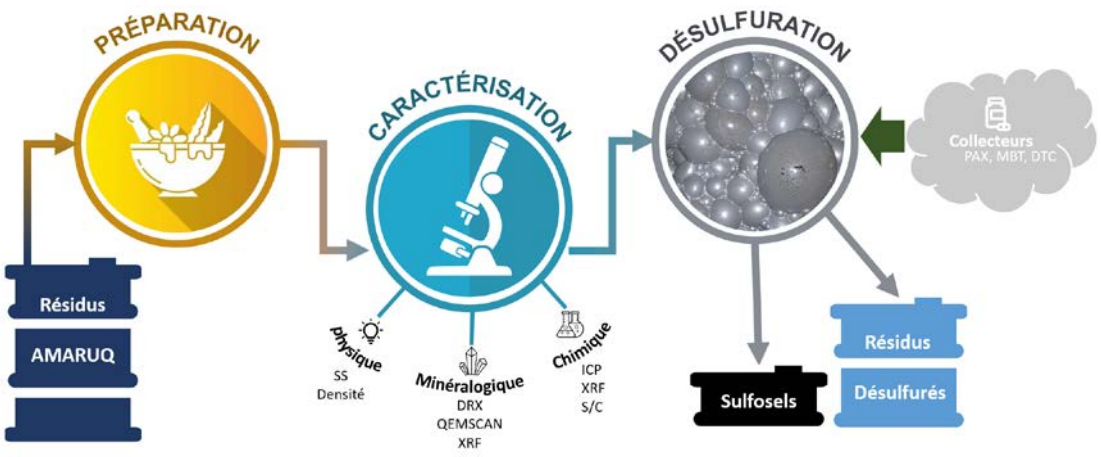


Fig. 10 Méthodologie suivie lors de l'étude appliquée

Le rejet de la désulfuration subit des tests environnementaux afin de déterminer sa capacité de génération d'acidité et de neutralisation. La **Fig. 10** ci-dessus illustre la méthodologie suivie.

3.3 Collecteurs de flottation

Les trois produits sont des collecteurs de thiol. Toutefois, il existe des études qui confirment que le rendement est meilleur lorsque les collecteurs sont mélangés plutôt qu'employés comme des substances pures (D.J. Bradshaw, 1993). La composition et les pourcentages des différents composants de chaque collecteur est donnée dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 Types de collecteurs de flottation utilisés et leur chimie.

Nom commerciale	Composées	C (%wt)	Groupe fonctionnel
AERO® 3477 (6) ***MTP***	Mono-Thiophosphate	30-60	
	2-Méthylpropan-1-ol	<=3	P
	Hydroxyde de sodium	< 1	
AERO® 407 (4) ***DTP-MBT***	Mercapto-Benzothiazole	20 - 25	N
	Thiophosphate	<=13	P
	Hydroxyde de sodium	<= 0.6	
AERO® 6697 (5) *DTP-MTP*	Monothiophosphate	35 - 45	
	Di-Thiophosphate	1 - 5	
	Méthylpropan-1-ol	1 - 3	P P
	Hydroxyde de sodium	<= 1	
AEROFLOAT® MX-505 (2) ***DTP-ATC***	Dithiophosphate	40 - 50	
	Alkyl thionocarbamate	20 - 25	
	Allylcarbamothioate d'O-isobutyle	15 - 25	P
	2-Méthylpropan-1-ol	< 5	O
	Dérivé d'acide phosphorique	<= 1	

3.4 Caractérisation Physique et chimique

Les analyses physiques impliquent la distribution granulométrique (PSD) à l'aide d'un analyseur laser (Malvern). La densité (Gs) a été déterminée par un pycnomètre à hélium (Micrometrics Accupyc 1330) au laboratoire URSTM-IRME UQAT au Québec, Canada. La surface spécifique (SS) a été réalisée par un analyseur de surface Micromeritics Gemini.

Des analyses chimiques ont été effectuées aux Laboratoires d'activation (Atlas) en Ancaster, Ontario (Canada) en utilisant la spectrométrie de masse à couplage inductif/spectrométrie d'émission optique (ICP-MS/OES - limite de détection 0,001 mg/kg). Une suite complète de plus de 11 analytes a été choisie pour l'analyse. Cela comprend Al, Si, Mg, Ca, Mn, Fe, S, Cu, Co, Ni, As. Les teneurs en soufre total (% en poids S ± 0,1 à 0,5) et en carbone inorganique (% en poids C ± 0,6 à 1,1) ont été analysées par fournaise à induction (ELTRA CS-2000; limite de détection de 0,09 %), où le soufre total était égal au soufre sulfure. Les sulfates analysés étaient sous la limite de détection. Un dupliquât a été inséré pour chaque 10 échantillons analysés.

3.5 Techniques Spectroscopiques

Dans la majorité de ces techniques, la matière est analysée par mesure d'une radiation émise après bombardement par une onde électromagnétique. Ces ondes interagissent avec le matériau à analyser et produisent des ondes correspondantes. La **Fig. 11** ci-dessous illustre ce principe.

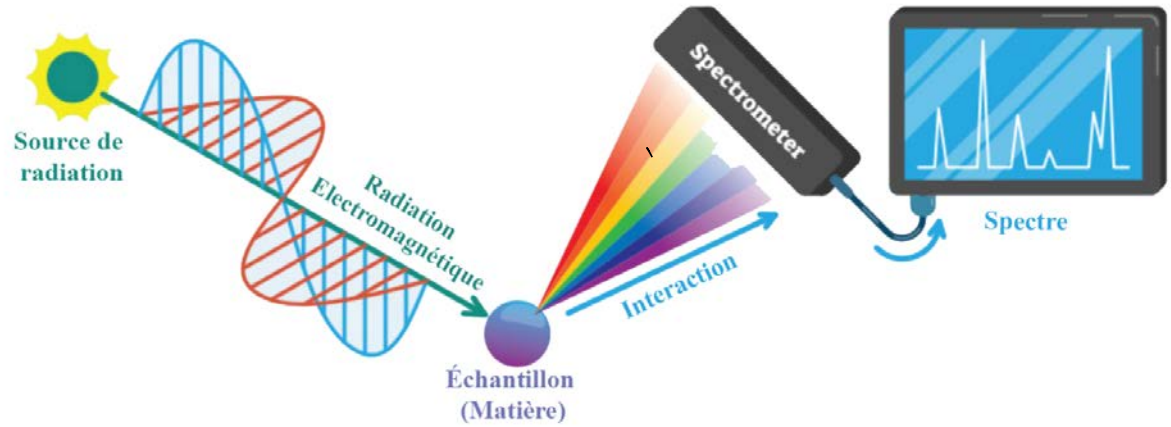


Fig. 11 Schéma représentatif des méthodes spectroscopiques

Différentes techniques sont utilisées pour mesurer ces ondes résultantes. Cependant, le type de la radiation électromagnétique à la source contrôle les spectres obtenus ; celles qui utilisent des photons comme source d'excitation donnent une meilleure résolution d'énergie, celles qui utilisent des électrons génèrent la meilleure résolution spatiale, et celles avec des ions donnent la meilleure sensibilité.

3.5.1 Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Pour quantifier le collecteur résiduel dans la solution, le filtrat (liquide) a été soumis à une analyse par spectroscopie UV-Visible. Connaissant la dose initiale du collecteur ajoutée lors du conditionnement et la dose résiduelle dans le filtrat, la quantité de collecteur adsorbée à la surface de la gersdorffite a été déduite. Les spectres UV-Vis ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Ultrospec 2100 pro) et ont été exprimés en absorbance (U.A.) par rapport à la longueur d'onde (nm) (entre 190-400 nm). Le principe repose sur la mesure de l'intensité de la lumière traversant la solution à analyser et sa comparaison avec l'intensité de la lumière traversant une solution de référence. La transmittance, notée T, est le rapport de ces deux intensités, tandis que l'absorbance, notée A, est calculée selon l'équation :

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

Cette technique a été utilisée pour quantifier la concentration résiduelle de collecteur dans le filtrat. La loi de Beer-Lambert a été utilisée pour calculer la concentration résiduelle selon l'équation suivante (Derycke, 2012 ; Kongolo et al., 2004 ; Mermillod-Blondin, 2005) :

$$A=Ce\times\varepsilon\times L$$

où Ce est la concentration à l'équilibre du collecteur résiduel ($mol.l^{-1}$), A est l'absorbance, ε est le coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.cm^{-1}$) et L est l'épaisseur de la cellule (1cm) .

3.5.2 Microscope électronique à Balayage couplé avec l'EDS (MEB-EDS)

L'analyse est effectuée à l'aide d'un équipement MEB, comme le montre la **Fig. 13,** qui est un dispositif MEB Hitachi S3500N. Le dispositif consiste en un système à pression variable pouvant contenir n'importe quel échantillon (même humide ou avec une préparation minimale). L'appareil permet d'analyser des échantillons d'un diamètre allant jusqu'à 200mm et d'une hauteur de 80mm. Le grossissement de l'appareil va de 5X à 300 000X. Les matériaux pouvant être utilisés dans le MEB sont des matériaux inorganiques, organiques et solides, notamment des métaux et des polymères.

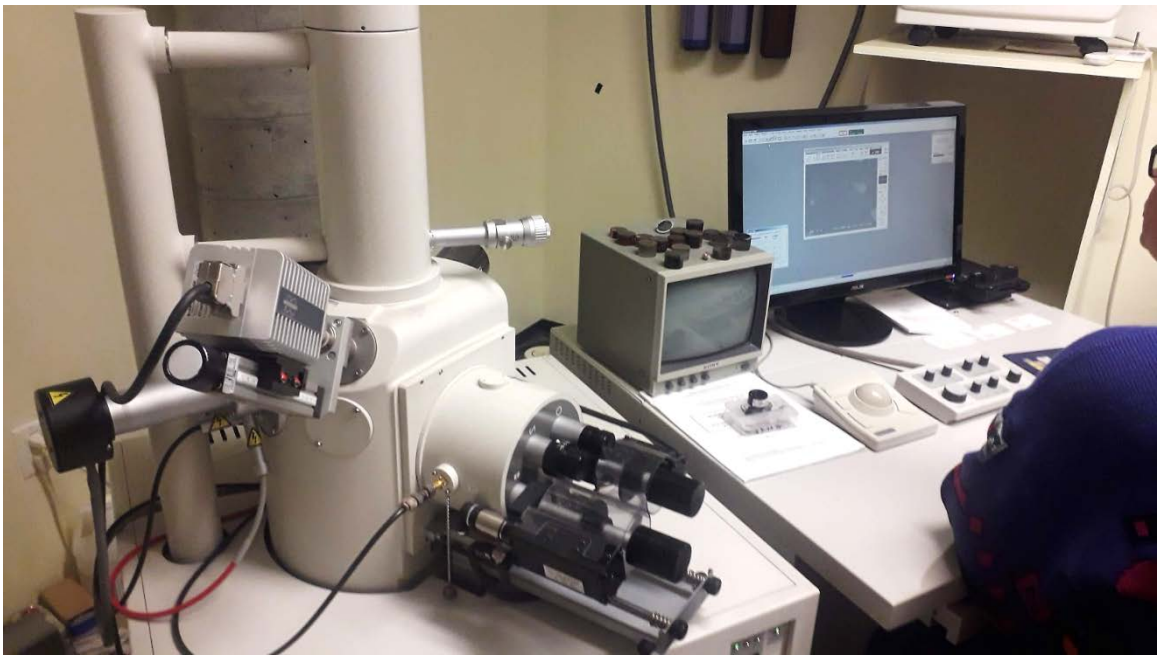


Fig. 12 Microscopes électroniques à Balayage Hitachi S3500N

3.5.3 Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X permet de connaître la composition minéralogique et la forme cristallographique des minéraux présents dans un échantillon de poudre solide de manière qualitative par l'identification de pics de diffraction.

L'appareillage de diffraction des rayons X est le D8 Advance Bruker ; il a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon (θ_{hkl}, $2\theta_{hkl}$) ou pour le tube de rayons X (θ_{hkl}, $2\theta_{hkl}$), ce dispositif s'appelle un « goniomètre », puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

L'interprétation du diffractogramme est effectuée à l'aide du logiciel EVA, pour identifier des phases minérales (selon sa base de données), puis, le logiciel de semi-quantification (Topas), basé sur une décomposition mathématique utilisant la méthode des moindres carrés pour approcher au mieux le spectre obtenu (Snellings, 2016) est utilisé pour obtenir des pourcentages massiques de minéraux à l'intérieur d'un échantillon.

La limite de détection du diffractomètre (1%) peut varier selon les phases minérales présentes dans l'échantillon. La caractérisation minéralogique par DRX est faite à l'aide de la méthode quantitative de Rietveld (précision relative de 0,5%).

3.5.4 Analyse du soufre et carbone totaux S/C par fournaise à induction

Le principe de l'appareil réside en la combustion de l'échantillon. Cette combustion est effectuée dans le four à induction de haute fréquence intégré à l'intérieur de l'appareil (ELTRA's CS-2000 elemental analyzer). L'échantillon est d'abord placé dans un creuset en céramique, ensuite un ajout de tungstène et de fer est fait selon une recette adaptée au type d'échantillon ; le fer est nécessaire pour que l'induction de chaleur puisse avoir lieu entre la fournaise et les échantillons minéraux.

L'échantillon est brûlé en présence d'oxygène et les gaz de combustion obtenus sont entraînés à l'intérieur de l'appareil (ELTRA's CS-2000 elemental analyzer), filtrés, traités et analysés par absorption infrarouge. En entrant en fusion, le fer augmente la température et provoque la combustion complète de l'échantillon. Le tungstène est utilisé pour diminuer les effets d'éclaboussement du mélange lors de l'analyse. Le creuset est ensuite inséré à l'intérieur du four par un support automatisé. La chambre de combustion est saturée en oxygène, qui sert en même temps de gaz pour apporter les gaz de combustion vers l'analyseur. Lors de la combustion, le sulfure et le carbone présents dans l'échantillon sont oxydés pour former le SO_2 et le CO_2 (dioxyde de soufre et de carbone respectivement).

3.5.5 Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance diffuse (DRIFTS) permet la caractérisation des phases superficielles d'un échantillon solide et l'identification des groupements fonctionnels (sulfates, oxydes, carbonates, etc.). Pour éviter une absorbance très élevée (intensité élevée des pics), la poudre d'échantillon est toujours mélangée avec 85 % de bromure de potassium (KBr) ; la matrice inerte du KBr n'absorbe pas en milieu IR (De Donato et al. 1999). Cette approche dépend des interactions du rayonnement IR avec les particules solides préalablement préparées qui génèrent deux types de faisceaux réfléchis secondaires : la réflectance spéculaire (contact du faisceau IR avec la surface supérieure de l'échantillon sans pénétration) et la réflectance diffuse (interaction entre le faisceau pénétrant dans l'échantillon et la surface des particules). La réflectance diffuse est détectée par des miroirs et présentée sous la forme d'un spectre résumant des informations sur l'absorption IR des molécules présentes à la surface des particules (Cases et De Donato 1991, Beasley et al. 2014). Chaque pic a été attribué à une espèce, en se référant aux spectres de composés standards trouvés dans les bases de données et la littérature.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Shimadzu IRTracer-100) équipé d'un accessoire à réflectance diffuse (PIKE EasiDiff). Tous les spectres infrarouges dans la gamme 4000-600 cm-1 (balayages de 200 points, résolution = 2cm^{-1}) ont été tracés en unités d'absorbance qui représentent le log du rapport d'intensité R(KBr)/R(échantillon), où R est l'intensité du faisceau diffus (Derycke et al., 2013, De Donato et al., 1993).

3.6 Minéralogie automatisé

QEMSCAN® (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy) est un système de minéralogie automatisé qui produit des cartes de particules (code couleur par minéral) grâce à des rayons X rapidement acquis. Les cartes et les fichiers de données correspondants permettent la quantification de la minéralogie modale, de la texture, de la taille des grains, de la composition élémentaire (par exemple, S, Co, Ni, As) et du degré de libération de sulfure et de carbonate (Benzaazoua et al., 2017 ; Benzaazoua et al., 2008). Les analyse QUEMSCAN ont été réalisées aux laboratoires XPS (Expert Process Solutions) à Sudbury, Ontario, Canada.

Une analyse compositionnelle quantitative a également été réalisée au laboratoire XPS en utilisant une micro-analyse par sonde électronique (EPMA) pour confirmer l'identification de certaines phases minérales. Cet instrument a des limites de détection inférieures à celles des autres systèmes de Microscopie électronique à balayage (par exemple, SEM-EDS), et il permet une analyse et une liaison plus efficaces des données avec les mesures QEMSCAN. L'EPMA produit des courants de faisceau élevés et une stabilité de faisceau accrue couplée à une spectrométrie dispersive en longueur d'onde (WDS) à haute résolution. Ces caractéristiques permettent des limites de détection basses et une précision améliorée de l'analyse résultante. Les limites de détection typiques pour certains métaux/métalloïdes (par exemple, Ni, As) se situent entre 200 et 300 ppm dans les silicates et les sulfures. L'instrument utilisé pour l'analyse EPMA était un Cameca SX-100, où l'analyse a été effectuée en utilisant un faisceau focalisé avec une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau de 20 nA.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: ALTERNATIVE FLOTATION COLLECTORS FOR THE ENVIRONMENTAL DESULFURIZATION OF GERSDORFFITE (NiAsS) BEARING MINE TAILINGS: SURFACE CHEMISTRY

SUBMITTED *October 10th 2021* **IN** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*

A. El bouazzaoui[1], Y. Ait-khouia[1], I. Demers[1], M. Benzaazoua[1,2,*],

[1] Université du Québec en Abitibi Témiscamingue, 445 Boul. Université, Rouyn-Noranda, Qc, J9X 5E4, Canada A.

[2] Mohammed VI Polytechnic University (UM6P) - Mining Environment & Circular Economy, Lot 660, Hay Moulay Rachid, Ben Guerir 43150, Morocco

* Corresponding author. E-mail address: mostafa.benzaazoua@uqat.ca

Abstract

Environmental desulfurization by flotation is a promising technique for the control of acid mine drainage (AMD) and has already been applied in a wide diversity of mining operations to prevent environmental risks. This paper aims to address the flotation challenges of gersdorffite for environmental purposes. Gersdorffite, a Ni-As-sulfosalt (NiAsS) frequently encountered in many gold mine wastes, is a major source of contamination. Gersdorffite surface characterization was conducted using DRIFT spectroscopy and optical microscopy, to gain a better understanding of the physicochemical evolution of the mineral surface. The main parameters evaluated were the impact of air-oxidation (aging) and the effect of pH (at different values using different reagents: soda ash (NaOH) and lime (CaO) on the surface chemistry of gersdorffite. Collector adsorption behaviour was also studied using four collector types as alternatives to xanthate, mainly based on dithiophosphates (DTP) and mercaptobenzothiazole

(MBT). The investigation included UV–vis spectrophotometry and DRIFT spectroscopy, and testing was conducted on pure gersdorffite mineral.

Dry grinding the gersdorffite generated a thin and heterogeneous particle coating mainly composed of arsenic oxides (arsenite and arsenate) and nickel sulfates ($NiSO_4$), with minor elemental sulfur. Hydroxylated Ni species (Ni-OH) were also observed. MBT molecules were found to be the most active compound responsible for the adsorption of the collectors as demonstrated by the adsorption isotherms and the DRIFT spectra.

The results of this study have led to a better understanding of gersdorffite surface chemistry before and after the collector adsorption, which should impact its flotation behaviour.

Key words: Gersdorffite, Environmental desulfurization, Flotation, Dithiophosphate, Mercaptobenzothiazole, Surface characterization, Xanthate alternative collectors.

4.1 Introduction

Mining and processing of sulfide ores gives rise to substantial volumes of solid wastes (e.g., waste rock and tailings) that can present widespread impacts on the surrounding environment (Dold, 2017). The sustainable management of the risks associated with these wastes has become an urgent worldwide environmental concern. This problem is set to intensify due to the recent exploitation of large-scale, low-grade deposits containing sulfide minerals carrying contaminants (Ait-Khouia et al., 2021; José Neto et al., 2019; Taskinen et al., 2018). Depending on the geological context of the deposits (polymetallic and precious metals), these wastes may contain various sulfide and sulfosalt minerals with different reactivities under atmospheric conditions (Chopard et al., 2017). Pyrite (FeS_2) and pyrrhotite ($Fe_{1-x}S_x$) are the most abundant sulfur-bearing minerals found in these deposits (Blowes et al., 2014; Elghali et al., 2019), but some sulfosalts such as arsenopyrite (FeAsS) and gersdorffite (NiAsS) could also be very problematic for the environment (Chopard et al., 2015). While arsenopyrite has already been investigated for desulfurization purposes (Derycke et al., 2013), its worth mentioning that there is no previous work on the desulfurization of mine wastes containing gersdorffite.

Gersdorffite is a nickel arsenic sulfide mineral with the formula NiAsS. It is an uncommon sulfosalt that can be encountered in mine ores and in mine wastes worldwide. This sulfide exhibits very high reactivity with a strong oxidation rate when subjected to atmospheric conditions, as demonstrated by the work of Chopard et al. (2017). Taking into account the kinetic factor relative to the oxidation rate of pyrite (set as 1 for pure pyrite), gersdorffite

oxidizes approximately 20 times faster than pyrite (**Fig. 13**) and more rapidly than other sulfides. The oxidation of gersdorffite is represented by the **Eq.1** below.

Gersdorffite presents a substantial risk to the environment, even if it is present at low concentrations (Chopard et al., 2015).

$$\boldsymbol{N}\mathrm{iAsS} + \mathbf{O_2} + \mathbf{H_2O} \rightarrow \boldsymbol{Ni}^{2+} + \boldsymbol{As(III)O_3}^{3-} + \mathbf{SO_4}^{2-} + \mathbf{H}^{+} \qquad \text{Eq.1}$$

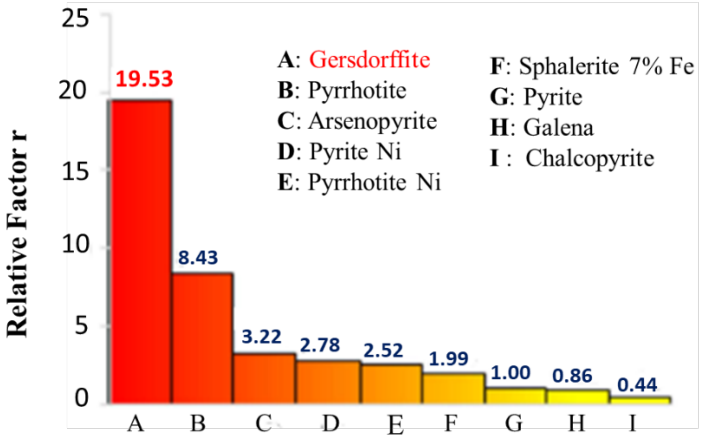


Fig. 13 Relative factors appreciating the reaction kinetics of some sulfides. Adapted from (Chopard et al., 2017)

As is the case for waste rocks, processing tailings may also contain contaminant-bearing minerals (e.g., gersdorffite). In addition, aqueous processing effluents could contain oxidized As- and Ni-bearing solutes that are of environmental concern (Jackson et al., 2003). The gersdorffite present in mine wastes may induce acid mine drainage (AMD) or contaminated neutral drainage (CND) by oxidation under atmospheric conditions (Chopard et al., 2017). CND occurs when neutralizing minerals buffer the acidity produced by the oxidation of sulfides especially pyrite. It is often characterised by the release of arsenic and nickel at concentrations exceeding the regulatory limits (Derycke, 2012b). The mining industries therefore are required to adequately manage their solid wastes, in particular when arsenic sulfosalts are present and implement solutions that avoid the production of CND as part of the final closure plan. Many mining companies are looking to integrate new practices and develop new sustainable approaches and eco-friendly solutions such as desulfurization (Ait-Khouia et al., 2021; Benzaazoua et al., 2017) to limit the levels of residual sulfides and sulfosalts in final wastes.

Environmental desulfurization by non-selective flotation has gained popularity in the last two decades for the management of mine tailings (Benzaazoua, Bussière, et al., 2000; Demers et al., 2009) and waste rock (Amar et al., 2020). It aims to prevent contaminated mine drainage

by concentrating sulfides and sulfosalts that can be easily managed due to their low volume (Ait-Khouia et al., 2021; Benzaazoua et al., 2008; Broadhurst et al., 2015; Mermillod-Blondin et al., 2005; Nadeif et al., 2019) and producing desulfurized tailings that can be managed correctly at lower costs (Benzaazoua, Bussière, et al., 2000). To achieve this mineralogical separation, the mineral surfaces must often be modified through various organic collectors that cover them with a hydrophobic film by adsorption on the surface of the particles.

Furthermore, few reports exist in the literature on the floatability of nickel arsenide minerals in general (Iwasaki et al., 1988; Qun & Heiskanen, 1990), and even fewer deal specifically with the floatability of gersdorffite. Indeed, the approach relating to the study of surface chemistry is developed in the present article in the prospect of addressing gersdorffite flotation challenges for environmental purposes, especially for controlling the generation of contaminated mine drainage.

Xanthates are the sulfide mineral collectors most commonly used in the mining industry. However, they are associated with toxicological and ecological issues (Noirant et al., 2019). This makes alternative options more attractive. Dithiophosphate (DTP), dithiocarbamate (DTC), and mercaptobenzothiazole (MBT) compounds are some alternative sulfide collectors to xanthates. These collectors are rarely used in flotation processing because of their nonselective flotation capacity towards sulfides. The DTP-, DTC-, and MBT-based collectors are less documented in the literature than the well-known xanthates, including the adsorption mechanisms of these collectors on the surface of sulphides, especially on gersdorffite.

The main objective of this study was to evaluate the potential for xanthate alternatives to be used as collectors for sulfide and sulfosalt flotation (e.g., gersdorffite), especially in the context of environmental desulfurization of solid mine wastes. This project also aimed to study, identify, and understand the fundamental surface mechanisms inherent in the flotation of gersdorffite for better control of the polluting potential of different mining products using environmental desulfurization. To meet these objectives, the study focused on the surface characterization of gersdorffite of a standard size (32-63 µm). The surface evolution (DRIFTS analyses) of this mineral was studied after conditioning with water at natural pH and at different pH values using NaOH and CaO, and after adsorption of the four xanthate alternative collectors. The affinity of these collectors with the surface of gersdorffite was also studied (UV-Visible analysis) under different physicochemical conditions via plotting adsorption isotherms.

Different spectroscopic techniques were jointly used for the qualitative and quantitative characterization of the surface chemistry of gersdorffite and its interaction with collectors.

Understanding the evolution of the surface chemistry of gersdorffite is essential for the identification of the surface mechanisms involved in environmental desulfurization, as well as for a better understanding of the adsorption mechanisms of the collectors under various physicochemical conditions.

4.2 Materials and Methods

4.2.1 Sample Preparation

For the experiment, high-grade gersdorffite samples from the Bouazzer mine in Morocco were dry ground by mortar and milled using a ball mill pulveriser (FRITSCH planetary ball mill pulverisette 5). Dry sieving was conducted to isolate the fraction from 32 to 63 µm; this fraction has been proven to result in high quality spectra with DRIFTS (Derycke, 2012b; Mermillod-Blondin, 2005a; Noirant et al., 2019). To avoid any surface oxidation, this fraction was stored in a freezer in airtight bags for a maximum of 24h. Some Gersdorffite samples were left exposed to the air at room temperature to assess the impact of air-oxidizing conditions (aging) on the mineral surface. Gersdorffite aqueous conditioning was performed by homogenizing 3 g of mineral in 40 mL of deionized water in a rotary shaker (Millipore filtration system, 18.2 MΩ.cm at 25 °C) for a period of one hour, allowing the mineral surface to reach equilibrium (Bulut et al., 2004; Caldeira et al., 2003; De Donato, Kongolo, Barres, Yvon, Enderlé, et al., 1999; De Donato et al., 1993; Fuerstenau et al., 1990). The pH was either set at 10.5, using NaOH or CaO, or left to naturally decrease to 7.5-8 over an hour of water conditioning. The flotation collectors were added at various concentrations and agitated for 10 minutes in a rotary shaker. Afterwards, the solid and the liquid were separated through vacuum filtration. The final pH was measured, and the liquid phase was analyzed with UV-vis spectroscopy to quantify the residual collector. Gersdorffite surfaces were observed by DRIFTS within 15 min following filtration to avoid any possible oxidation.

4.2.2 Methodology

The methodology used in this work consists of the following essential steps:

i) characterization of the surface state of the gersdorffite after dry grinding and immersion in ultra-pure water;

ii) characterization of the surface (in an aqueous medium) to study the effect of pH;

iii) characterization of the surface state: effect of pH regulator type;

iv) physicochemical characterization of aqueous solutions by UV-visible spectrophotometry: construction of adsorption isotherms; and

v) study of the influence of surface species on collector/mineral interaction mechanisms and therefore on adsorption efficiency.

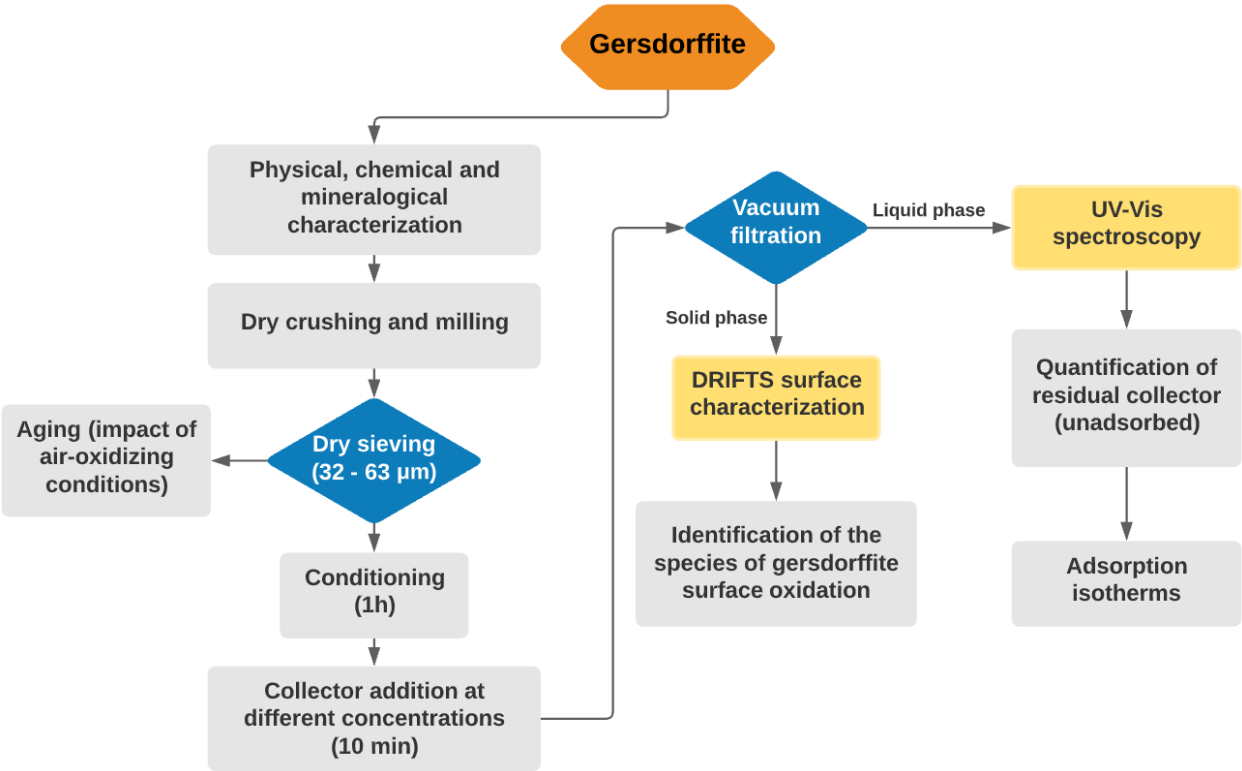


Fig. 14 Methodology illustrating the experimental work followed to investigate the surface physicochemistry of gersdorffite

4.2.3 Reagents Used in the Study

Flotation requires different types of reagents to create the proper surface tension for mineral separation. Two pH regulators were used in this work: sodium hydroxide solution (NaOH) and quicklime (CaO).

Four of the xanthate alternatives most widely used in the mining industry were tested (Cytec Canada Ltd). Their full compositions are presented in **Tableau 6**.

Each collector was assigned an identifier to better structure this study: i) **MTP** for AERO® 3477, a thiophosphate-based collector; ii) **MTP-MBT** for AERO® 407 with benzothiazole as the main functional group; iii) **MTP-DTP** for AERO® 6697, a mixture of monothiophosphate

and dithiophosphate; and iv) **DTP-ATC** for AEROFLOAT® MX-505, a mixture of dithiophosphate, thionocarbamate, and O-isobutyl allylcarbamothioate.

Tableau 6 Compositions of AERO 3477, AERO 407, AERO® 6697 and AEROFLOAT® MX-505 collectors

Collector	Chemical component	Wt. %	Functional groups
AERO® 3477 *(MTP)*	Monothiophosphate 2-Methylpropan-1-ol	30-60 < 3	P
AERO® 407 *(MBT-MTP)*	Mercaptobenzothiazole Thiophosphate	20 – 25 < 13	N P
AERO® 6697 *(MTP-DTP)*	Monothiophosphate Dithiophosphate	35 – 45 1 - 5	P P
AEROFLOAT® MX-505 *(DTP-ATC)*	Dithiophosphate Alkyl thionocarbamate O-isobutyl allylcarbamothioate	40 – 50 20 -25 15 - 25	P O

4.2.4 Physical, Chemical, and Mineralogical Characterization Methods

Physical and Chemical Characterization

The specific gravity (Gs, g/cm^3) was determined using a helium pycnometer (Micromeretics Accupyc 1330), and the specific surface area (SSA) was analysed with a micromeritics surface area analyzer using the B.E.T method. The bulk chemical analysis was performed at Activation Laboratories (Actlabs) in Ancaster, Ontario using peroxide fusion inductively coupled plasma mass spectrometry/optical emission spectrometry (ICP-MS/OES).

Mineralogical Investigation

Mineralogy was further determined by visual observations with a polarizing microscope (Zeiss AxioImager M2m) in reflected light mode at the Research Institute in Mine and Environment (RIME) at university of Quebec in Abitibi-Témiscamingue (UQAT) laboratory. The mineralogical composition of the studied gersdorffite was also examined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer equipped with a Cu anticathode (Cu Kα radiation). The diffractograms were interpreted using DiffracPlus EVA software (v.9.0 rel. 2003) to identify mineral species and TOPAS software (v 2.2) implementing Rietveld

refinement (Rietveld, 1969) to quantify the abundance of all identified mineral species. The absolute precision of this quantification method is of the order of ±0.5 to 1% percent.

Quantitative and automated mineralogy was also performed on gersdorffite sample. A combination of Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscope (QEMSCAN®) and electron probe microanalysis (EPMA) was used to characterize the mineralogy. QEMSCAN® is an automated mineralogy system allowing the investigation of the mineralogical composition of a gersdorffite sample mounted in a polished section. It provides the quantification of mineralogical parameters such as modal mineralogy, mineral liberation, and mineralogical association.

Mineralogical reconciliation was accomplished by setting the proportion of the identified minerals (XRD, QEMSCAN®) until obtaining the minimal difference between the chemical composition calculated by minerals stoichiometry and the chemical assay by ICP-MS/OES.

The stoichiometry and the more precise composition of gersdorffite was determined by analyzing 10 particles from a polished section using a Castaing Cameca SX100 EPMA coupled with a WDS (Wavelength-dispersive X-ray Spectometry) spectrometer for the microanalysis. All quantitative EPMA was conducted using a focused beam (spot size of 1.5 µm) with an accelerating voltage of 20 kV and beam current of 20 nA.

4.2.5 Spectroscopic Methods

Surface Characterization: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)

The technique called diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) was used to identify the gersdorffite surface oxidation species on which the adsorption of collectors depends. This technique allows the characterization of the superficial phases within gersdorffite and identification of the functional groups (sulfates, oxides, carbonates, etc.). To avoid a very high absorbance (high intensity of the peaks), the gersdorffite sample powder was mixed with 85% potassium bromide (KBr); the inert matrix of the KBr does not absorb in medium IR (De Donato et al., 1999). This approach depends on the interactions of IR radiation with the solid particles previously prepared which generates two types of secondary reflected beams: specular reflectance (contact of the IR beam with the upper surface of the sample without penetration) and diffuse reflectance (interaction between the beam penetrating the sample and the particle surface). Diffuse reflectance was detected by mirrors and presented in the form of a spectrum summarizing information on the IR absorption of molecules present on the surface of the

particles (Beasley et al., 2014; Cases & De Donato, 1991). Each peak was assigned to such a species, referring to the spectra of standard compounds found in known databases.

Infrared spectra were recorded with a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (Shimadzu IRTracer-100) equipped with a diffuse reflectance attachment (PIKE EasiDiff). The device allows transmission as well as diffuse reflectance infrared spectroscopy. All the infrared spectra in the range 4000–600 cm^{-1} (200-point scans, resolution = 2 cm^{-1}) were plotted in absorbance units that represent the log of the intensity ratio R_{KBr}/R_{sample}, where R is the intensity of the diffused beam (Derycke et al., 2013). To validate the DRIFTS results, repeatability and reproducibility analysis were performed for the different study conditions and parameters (conditioning at natural or alkaline pH values, with or without collector).

Quantification of Residual Collector: Ultraviolet–Visible Spectrometry

After conditioning, the solid and the liquid phases were separated. To quantify the residual collector in the solution, the filtrate (liquid) was subjected to analysis by UV-Visible spectroscopy. Knowing the initial dose of the collector added during conditioning and the residual dose in the filtrate, the quantity of collector adsorbed on the surface of the gersdorffite was deduced. UV–Vis spectra were recorded on a UV–Vis spectrophotometer (Ultrospec 2100 pro) and were expressed in absorbance (U.A.) versus the wavelength (nm) (between 190-400 nm). The principle is based on measuring the intensity of the light passing through the solution to be analyzed and comparing it with the intensity of the light passing through a reference solution. The transmittance, denoted T, is the ratio of these two intensities, while the absorbance, denoted A, is calculated according to equation (Ito, 1985):

$$A = -\log(T) \qquad \text{(Ito, 1985)}$$

This technique was used to quantify the residual collector concentration in the filtrate. Beer-Lambert's law was used to calculate the residual concentration according to equation (2) (Derycke, 2012a; Kongolo et al., 2004; Mermillod-Blondin, 2005b):

$$A = C_e \times \varepsilon \times L \qquad (2)$$

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

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Characterization Results

Results of the chemical and physical characterizations of gersdorffite sample are summarized in **Tableau 7**. The specific surface area of the studied mineral was 0.91 m^2/g (sieved fraction: 32 to 63 µm) and the specific gravity was about 5.44 g/cm^3; this demonstrates that the mineral is almost pure (as compared to the standard pure gersdorffite with a specific gravity of 5.9 g/cm^3 (Ait-Khouia, 2021).

The XRD spectrum and optical microscopy (results not presented herein) indicated that the gersdorffite sample was almost 90 wt.% pure with some contamination by annabergite (2 wt.%) and chlorite (7 wt.%).

Tableau 7 Physical and chemical analyses (ICP-MS/OES) of the gersdorffite sample

	Element (%)	**Gersdorffite sample**
Gangue	Al (%)	0.03
	K (%)	< 0.1
	Ca (%)	< 0.1
	Si (%)	0.1
	Fe (%)	0.59
Gersdorffite	**Ni (%)**	**29.5**
	As (%)	**51.5**
	S (%)	**13.9**
Impurities	Co (%)	3.3
	Cr (ppm)	100
	Cu (ppm)	20
	Zn (ppm)	30
	Pb (ppm)	20
	Sb (ppm)	50
	Se (ppm)	39
Specific gravity	Specific gravity (g/cm^3)	5.44
Specific surface area	Specific surface area (m^2/g)	0.91

EPMA was performed on this sample to confirm the chemical composition of the mineral (**Tableau 8**). Ten grains from a polished section of gersdorffite were analyzed and the stoichiometry was found to be 15.42 wt% S, 51.42 wt% As, 29.90 wt% Ni, 3.36 wt% Co. This sample contains less nickel and sulfur and more arsenic than the standard composition of gersdorffite (theoretically pure gersdorffite contains 19.35 wt% S, 45.22 wt% As, 35.42 wt% Ni).

Tableau 8 Microanalysis by EPMA of gersdorffite sample

Analysis	S(wt%)	As(wt%)	Fe(wt%)	Co(wt%)	Ni(wt%)
Gersd_01	16.16	50.45	0.44	2.69	31.02
Gersd- 02	11.85	56.35	0.56	5.42	26.64
Gersd- 03	17.29	48.76	0.22	1.20	32.96
Gersd- 04	16.40	50.31	0.68	3.01	30.47
Gersd- 05	16.62	49.76	0.44	2.47	31.40
Gersd- 06	16.47	49.92	0.47	3.22	30.46
Gersd- 07	12.06	56.29	1.08	6.99	24.83
Gersd- 08	17.16	49.11	0.51	2.27	31.64
Gersd- 09	14.18	53.38	0.76	4.44	28.09
Gersd- 10	16.00	49.83	0.52	1.86	31.51
Average	**15.42**	**51.42**	**0.57**	**3.36**	**29.90**
Min	11.85	48.76	0.22	1.20	24.83
Max	17.29	56.35	1.08	6.99	32.96

The QEMSCAN® mineralogy for the sample was consistent with XRD results. **Figure 15-A** shows a summary of the mineralogical composition of the gersdorffite sample.

Quantitatively, the sample was composed of 93.3 wt.% gersdorffite and contained low concentrations of other sulfosalts (nickeline (5.13 wt. %)) and traces of calcite (1.01 wt. %) and cobaltite (0.52 wt. %). The Ni and As content in the gersdorffite varied slightly, creating zonations as shown by the QEMSCAN® mineral imagery (**Figure 15-B**).

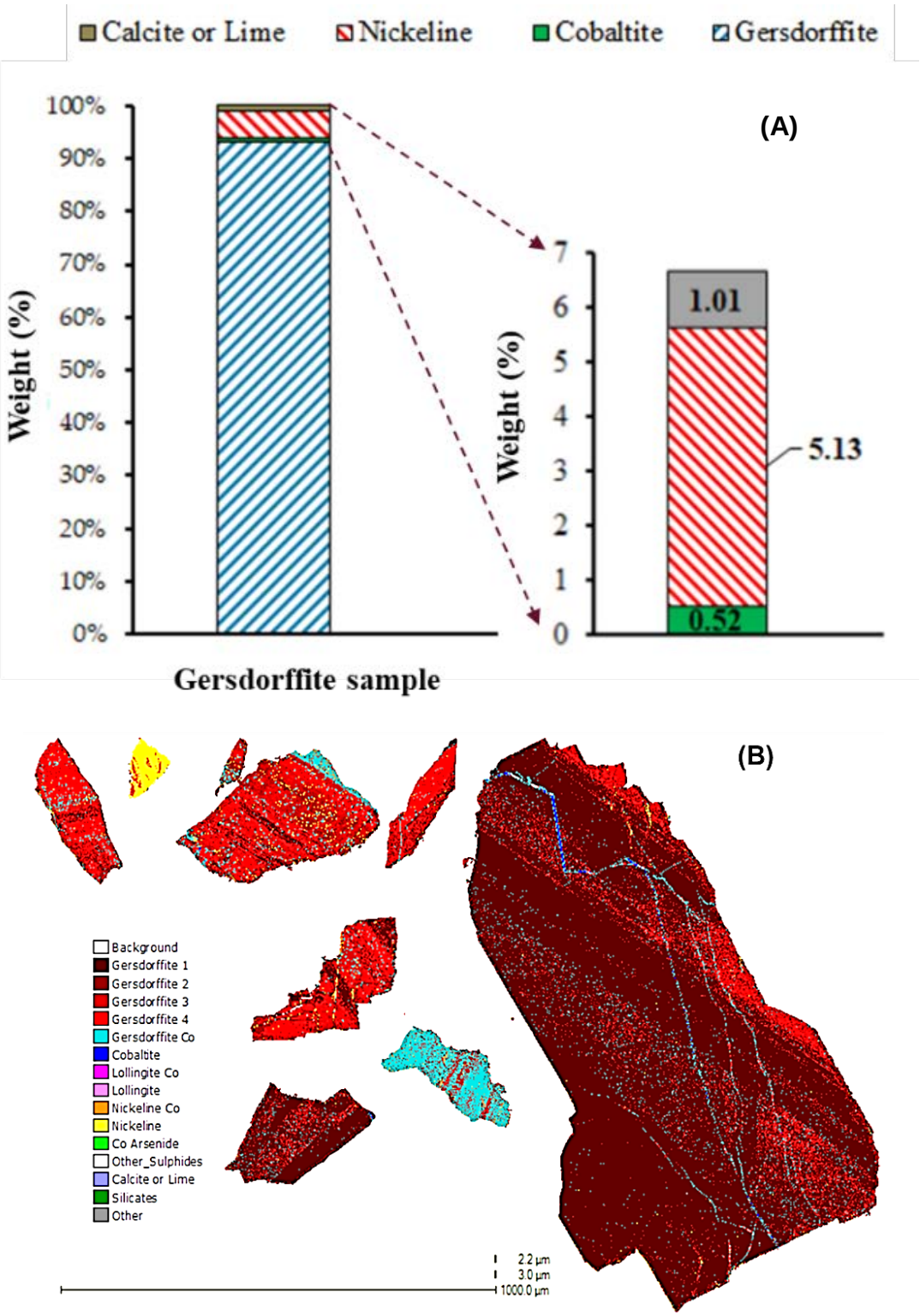


Fig. 15 Automated SEM-EDS mineralogy on gersdorffite: A) modal mineralogy of gersdorffite sample; B) gersdorffite mineral distribution imagery.

4.3.2 Absorbance peaks and molar extinction coefficients determination

The absorbance peak for the xanthate collector is located at 301 nm (Agorhom et al., 2014). This absorbance is proportional to the concentration according to Beer –Lambert's law with a molar extinction coefficient of ε = 17660 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ in ultra-pure water (Kongolo 1991).

Using the same methodology for the four studied collectors, the absorbance profile in the UV–vis spectrum presented an absorbance peak at λ_a = 232 nm, λ_b = 320 nm, λ_c = 206 nm, and λ_d= 227 nm for the AEROFLOAT® MX-505 (DTP-ATC), AERO® 407(MBT-MTP), AERO® 6697(MTP-DTP), and AERO® 3477(MTP) collectors respectively. The molar extinction coefficients were calculated from the slope of the calibration curves generated by plotting the absorbance intensity at the different absorbance peaks versus the concentration of the collector ($mol.L^{-1}$) in standard solutions **Figure 16.**

Figure 16 presents the absorption curves of the studied collectors in the region between 190-400nm, as well as the values of the molar extinction coefficients for each collector type at a given wavelength. Each collector type was diluted to determine the absorption as a function of collector concentration. These dilutions were specifically chosen to ensure that the detection limit of 3 was not exceeded. Knowing the molar extinction coefficient and the absorbance peak of the different collectors, it was possible to construct the adsorption isotherms, which are expressed in the C_e - Q_{ads} plane. The adsorption isotherms show the affinity of the collector on the gersdorffite surface under different physicochemical conditions. To do this, we have used the rest method (difference in number of initial and residual moles) following equation (3) (Derycke, 2012a; Kongolo et al., 2004):

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \qquad (3)$$

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

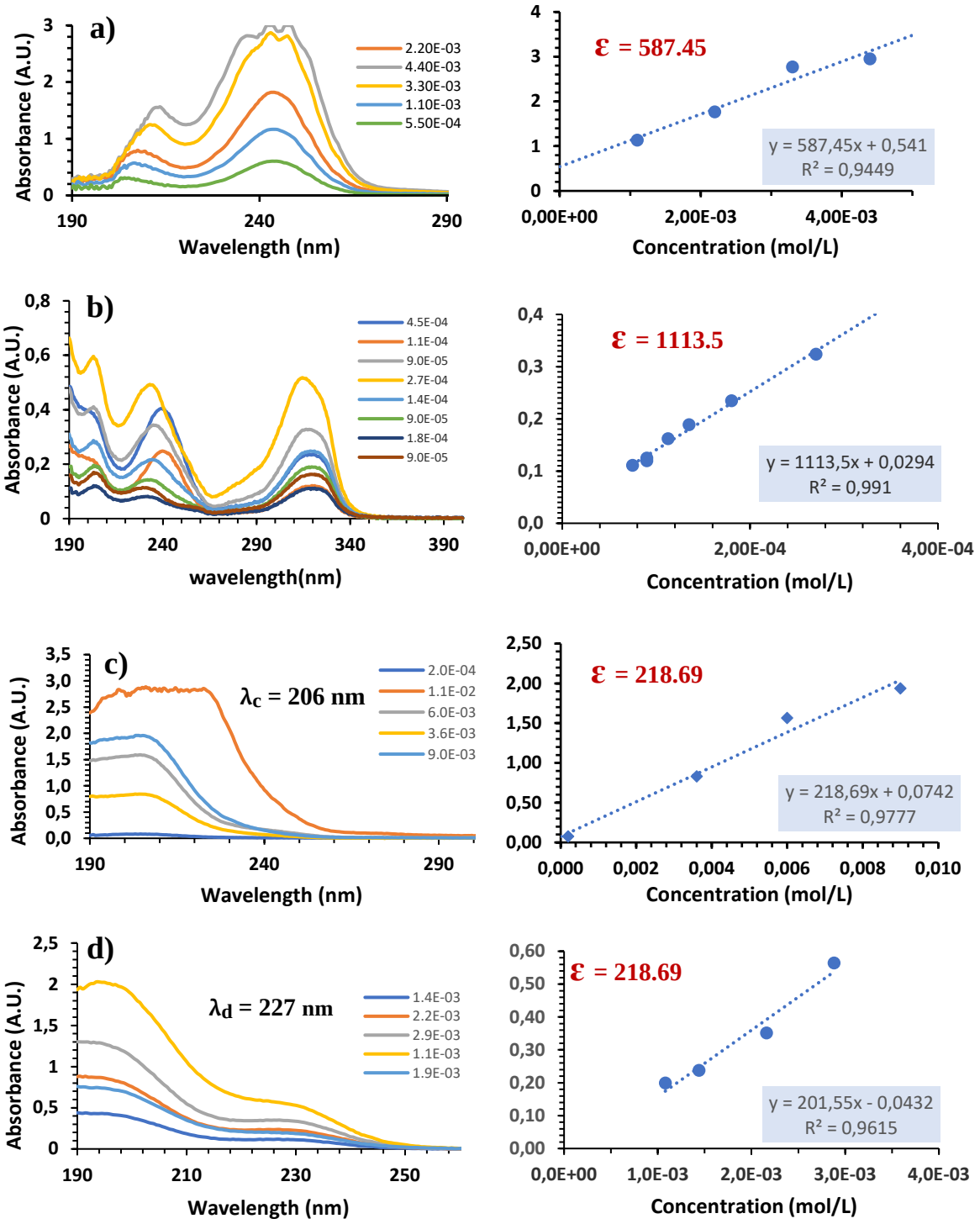


Fig. 16 Absorbance of different collectors in UV-Vis as a function of wavelength (λ) and the absorption vs collector concentration (mol. L^{-1}): a) DTP-ATC, b) DTP-MBT, c) DTP-MTP, and d) MTP

4.3.3 Gersdorffite Surface Characterization

DRIFTS analyses allowed the surface oxidation products on the gersdorffite to be characterized in the spectral range of 2000-600 cm^{-1}. These surface oxidation products were classified into several peak groups that are characteristic of one or more phases (De Donato, Kongolo, Barres, Yvon, Enderlé, et al., 1999; De Donato et al., 1993**)**. The M_0 group, 1500-1300 cm^{-1}, is characteristic of superficial carbonate species (Evangelou & Huang, 1994). The M_1 group, 1300 - 900 cm^{-1}, is used to characterize surface sulfate species. The M_1 group contains the main interpretations of this study; the nature and the quantity of the sulfates that are present on the surface of the gersdorffite governs the adsorption of the flotation collectors (Derycke et al., 2013; Mermillod-Blondin, 2005b)**.** The M_2 group, 900-600 cm^{-1}, is difficult to assign to a specific oxidation product because of the numerous peaks that are found in this range (Derycke et al., 2013). **Tableau 9** presents the main DRIFTS groups and the peaks that are relevant for this study. The bands between 1900 cm^{-1} and 3100 cm^{-1} were practically the same through all the tests, indicating the absence of any unwanted organic phases.

4.3.4 Characterization of the Ground and Conditioned Gersdorffite Surface

DRIFTS analyses were performed on the gersdorffite surface for the fraction from 32 to 63 µm after dry grinding, aging, and conditioning at natural and alkaline pH values (10.5 using NaOH or CaO). DRIFTS peaks were assigned according to literature data summarised in **Tableau 9**.

Tableau 9 Main M0, M1, and M2 DRIFTS groups and peaks with their species assignment found on gersdorffite surfaces

DRIFTS group	Peak position (cm^{-1})	Band assignment	References
	1620	Adsorbed water	(Mermillod-Blondin, 2005a)
M_0	1490 1432	Carbonate Symmetric stretching of the C-O Band.	(Rahdar et al., 2015) (Contini et al., 1997; Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
M_1	1110 963, 881, 829	Nickel sulfide $NiSO_4$ Antisymmetric stretching of arsenate AsO_4^{3-} groups	(Rahdar, 2015) (Jackson et al., 2003)
M_2	642	Arsenite AsO_3^{3-}	(Jackson et al., 2003)

The conditioned gersdorffite spectrum (**Fig. 17**) is somewhat similar to the spectrum of freshly ground gersdorffite, but with even more formed peaks. The DRIFT spectra of gersdorffite after dry grinding showed a symmetric group between 1300 and 900 cm^{-1}.

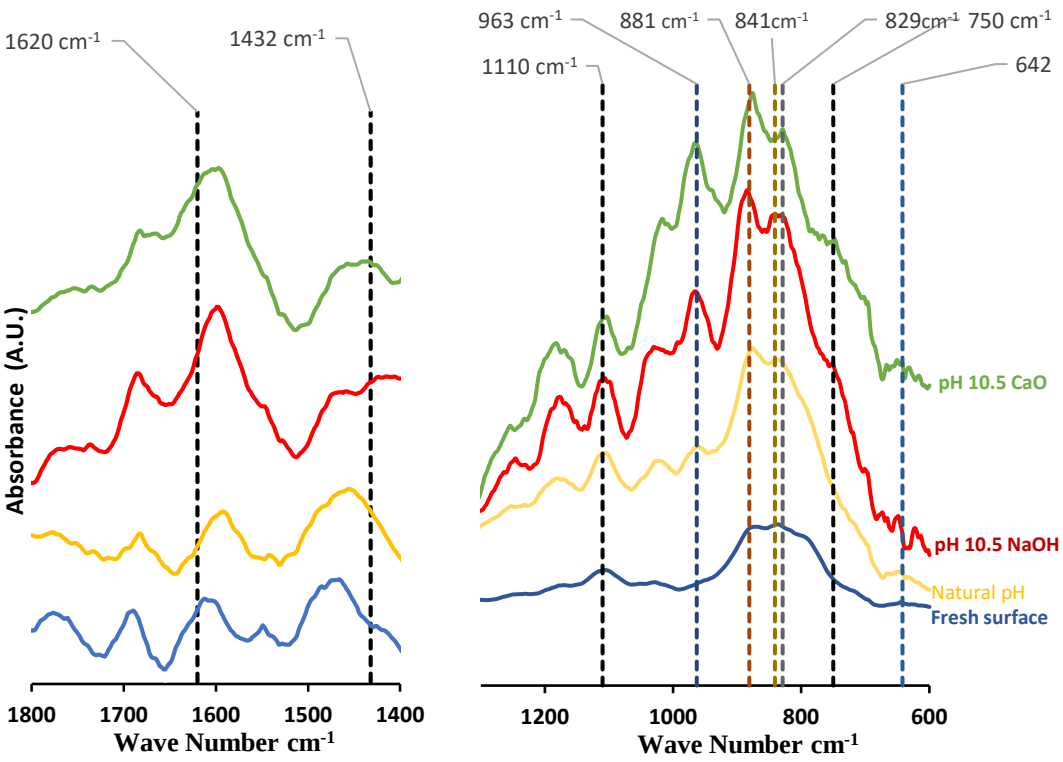


Fig. 17 DRIFT spectra from 1300 to 600 cm^{-1} for the ground and conditioned gersdorffite samples at different pH values and types of pH regulating agents

Conditioning the gersdorffite caused an increase in the integrated sulfate area (1300-900 cm^{-1}), indicating the formation of some superficial oxidized species **(**Mermillod-Blondin, 2005**)**. The peak at 642 cm^{-1} is attributed to the AsO_3^{3-} species**.** This peak was absent in the spectra of the gersdorffite surface in ambient air, but as soon as the surface of the gersdorffite was conditioned in aquous media and at higher pH (10.5), the peak began to grow; this suggests the formation of AsO_3^{3-} oxidation products. The peaks observed at 963, 881, and 829 cm^{-1} correspond to the antisymmetric elongation vibrations of the AsO_4^{3-} groups, which are absent at natural pH and in ambient air; this further confirms the formation of these species at the surface of the gersdorffite after reaching a higher pH (pH 10.5). The arsenic oxide peak at 841cm^{-1} assigned to the stretching vibration of the As-O bond (Monte et al., 2002) confirms the formation of an oxide layer. This argument is further reinforced by the stability diagram of arsenic, where AsO_4^{3-} species are more stable at alkaline conditions (**Fig. 18**).

After conditioning, the absorption bond at 619 cm^{-1} appeared, as shown in **Fig. 17**; it is assigned to the Ni-O-H stretching bond (Rahdar et al., 2015). A hydroxylated Ni species (Ni-OH) was also observed (Jackson et al., 2003).

The peak at 1620 cm^{-1} indicates the presence of adsorbed water molecules suggesting increased hydration of the conditioned gersdorffite samples as compared to the freshly ground surface. However, the peak at 3150 cm^{-1}, assigned to adsorbed water or to hydroxyl groups, increased with conditioning, indicating higher hydration of the residual oxidation products.

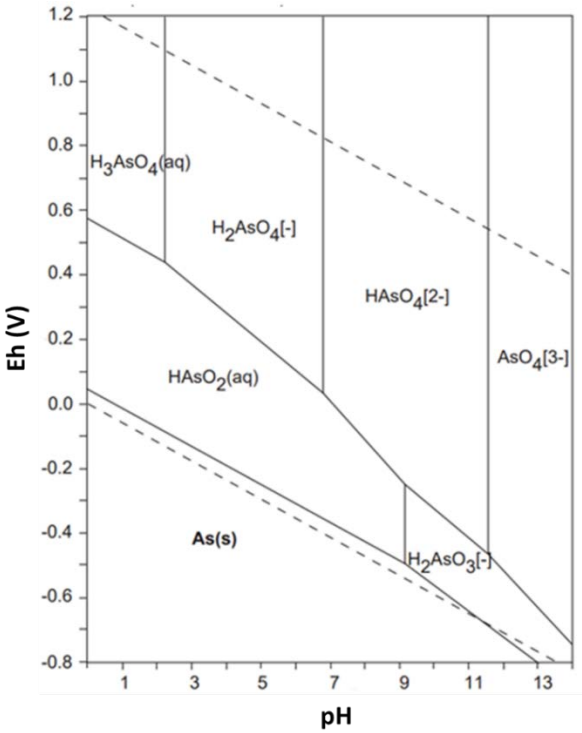


Fig. 18 Stability diagram of arsenic at 25°C

4.3.5 Aging and Oxidation Products of the Gersdorffite Surface

Gersdorffite samples were analysed by DRIFTS following fresh grinding after elapsed times of 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 12 h, 1 d, 5 d, 14 d, 60 d, 1 month, and 4 months to highlight the state of the surface oxidation at different intervals of time and therefore characterize surface oxidation products at room temperature. **Fig.19** shows DRIFT spectra from 1300 to 700 cm^{-1} highlighting the main altered surface species formed. The peaks were assigned according to the literature (**Tableau 10).**

Tableau 10 Main M0 and M1 DRIFTS groups and peaks with the species assignment found on gersdorffite surface

DRIFTS group	Peak position (cm^{-1})	Band assignment	References
M_0	1620	Adsorbed water	Rai et al., 2006
	1490	Carbonates	Rai et al., 2006
	1432	Symmetric stretching of the C-O Band.	Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006

M_1	3636	Strengthening of the O-H bonds in $Ni(OH)_2$ group	Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006
	880, 835, 800	Antisymmetric stretching of Arsenate AsO_4^{3-} groups.	Nesbitt, 2003
	1100	Sulfate de Nickel $NiSO_4$	Jackson, 2003
	720	Arsenite AsO_3^{3-}	Nesbitt, 2003

During open air oxidation several spectral changes were observed in the main peaks. The peaks between 800 cm^{-1} and 880 cm^{-1} are attributed to the antisymmetric stretching of arsenate (AsO_4^{3-}) groups **(**Nesbitt, 2003**)**; these peaks increased in intensity as the exposure time to open air increased. On the other hand, the peak at 1100cm^{-1}, which is the typical signature of $NiSO_4$ group vibration, also increased with time. One can conclude that the surface arsenic and nickel species were oxidized in the presence of open-air oxygen. The oxidation took place at a relatively fast rate, i.e., the peaks started forming after only 30 min of exposure to open air and reached their maximum absorbance after only 6h of open-air exposure.

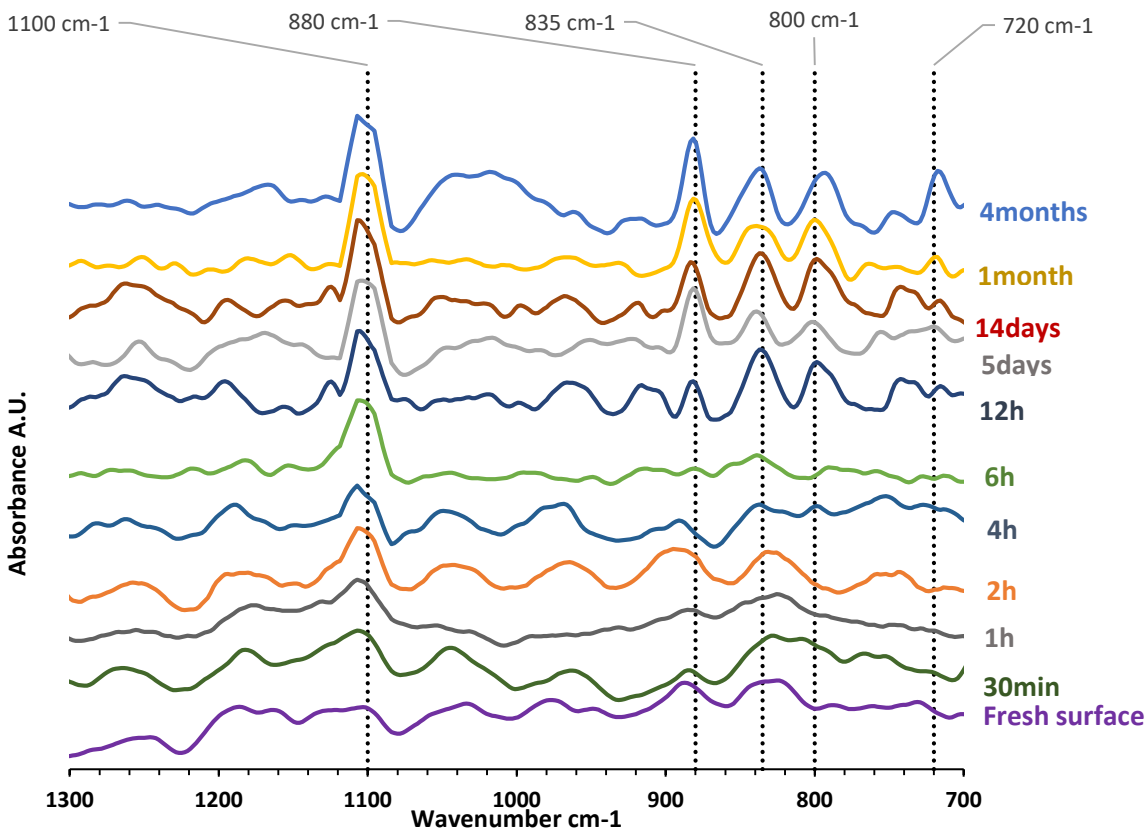
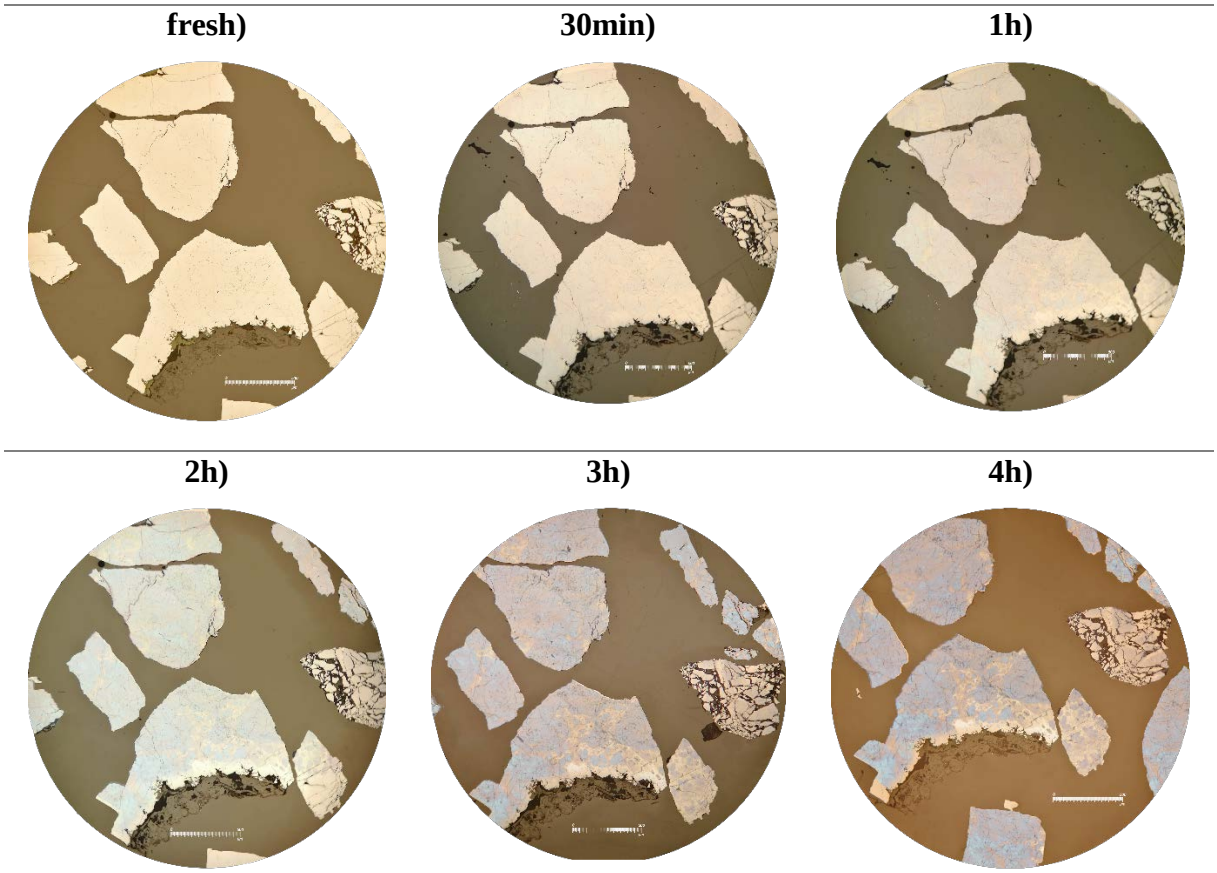


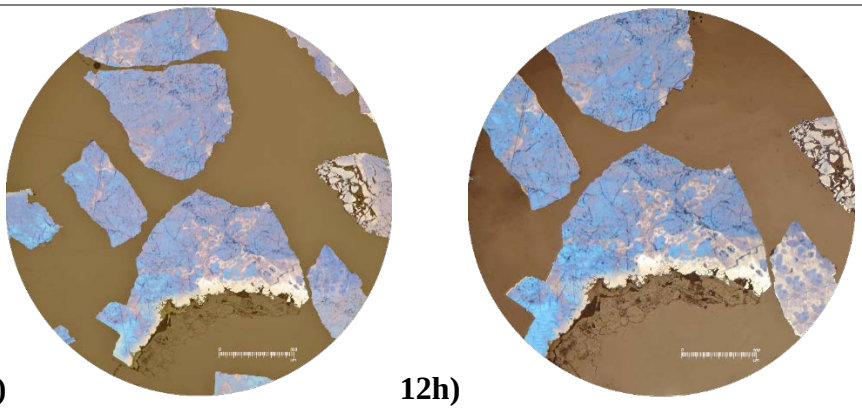
Fig. 19 Narrow DRIFT aging spectra from 1300 to 700 cm^{-1} of gersdorffite for the fraction from 32 to 63 µm at different time intervals.

The peaks between 3600 cm^{-1} and 3650 cm^{-1} can be attributed to the strengthening of the O-H bonds, which is due to adsorbed water molecules; however, the peak at 3636 cm^{-1} is typical of the nickel hydroxides ($Ni(OH)_2$) that form on the surface in addition to the other oxidation

products. Aging of gersdorffite for 5 days and 14 days showed an increase in the peak at 3150 cm^{-1} assigned to adsorbed water or hydroxyl groups. An increase in the peaks related to arsenic oxide (829 cm^{-1} and 965 cm^{-1}) and Ni sulfate (1100cm^{-1}) with aging was observed (**Fig. 19**). The arsenic oxide peak at 847 cm^{-1} assigned to the stretching vibration of the As-O bond (Monte et al., 2002) became more apparent with aging after four months period as well as the nickel sulfate peak at 1110 cm^{-1} (**Fig. 19**).

Optical microscopy images of newly polished surfaces of gersdorffite grains as well as those after different intervals of time in contact with open air were collected to highlight the evolution of the surface optical properties (**Fig. 20**).





6h) **12h)**

Fig. 20. Optical microscopy (reflected light) micrographs illustrating the kinetics of gersdorffite surface weathering.

The freshly polished surface exhibited the yellowish-white color and isotropic properties typical of the gersdorffite mineral; however, a small blueish discoloration started to appear after only 30 min to 1 hour of contact with open air. These patches become more intense with time, peaking after 6 hours where they cover almost the totality of the surface. The observed discoloration is related to the oxidation of the surface, which alter the optical properties. These results support the results of the DRIFT spectroscopy measurements of the evolution of surface species.

4.3.6 Adsorption of Collectors on the Gersdorffite Surface (Adsorption isotherms)

Adsorption of the four alternative collectors on the gersdorffite surface was performed at various concentrations allowing a wide range of collector surface coverage to be tested. This adsorption was also performed under different physicochemical conditions (natural and alkaline pH) using two types of pH regulators (CaO and NaOH). Interpretation of the adsorption phenomena was accomplished by plotting the adsorption isotherms, also referred to as sorption isotherms. **Fig. 21** and **Fig. 22** show the adsorption isotherms comparing the adsorption of the different collectors on the gersdorffite surface under specific conditions.

By increasing the initial concentration of the collectors, a saturation plateau was formed where the collectors no longer adsorbed on to the gersdorffite surface and the value of Q_{ads} stayed at a constant value.

At alkaline pH, **MBT-MTP** based collectors adsorbed on the gersdorffite surface until a saturation plateau was reached at a Q_{ads} between 1.5 x 10^{-5} mol/g and 2.5 x 10^{-5} mol/g using NaOH as a pH regulator, which corresponds to an initial concentration of 2 x 10^{-5}M to 3.5 x 10^{-5}M, and stabilized at 3.5 10^{-5} mol/g (C_i=4 10^{-5}M) using CaO as pH regulator. At natural pH, the

affinity of MBT-MTP for gersdorffite surfaces was higher and saturation plateaus formed at 4 x 10^{-5} mol/g (C_i=5 10^{-5}M) of adsorbed quantity (Q_{ads}).

DTP-ATC based collectors showed similar behaviour for both pH values, where the plateau was reached at a Q_{ads} value between 2.5 x 10^{-5} mol/g and 3 x 10^{-5} mol/g, which translates to an initial concentration of 3 x 10^{-5}M to 4.5 x 10^{-5}M.

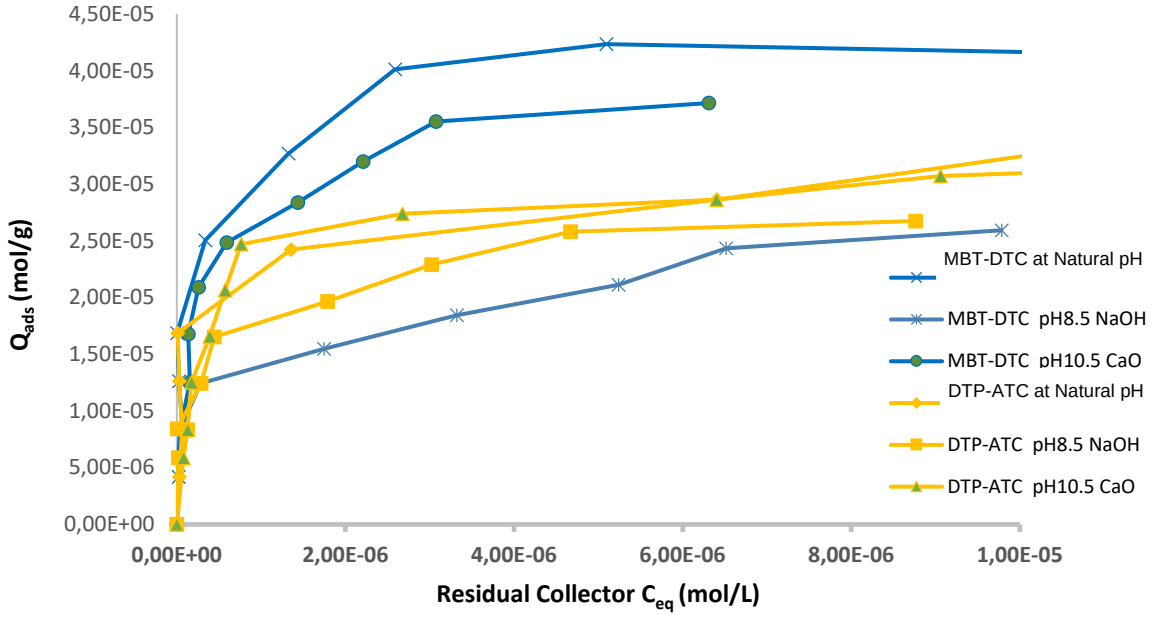


Fig. 21 Adsorption isotherms for MBT-MTP and DTP-MTP based collectors on gersdorffite surface under different pH regulator types and values.

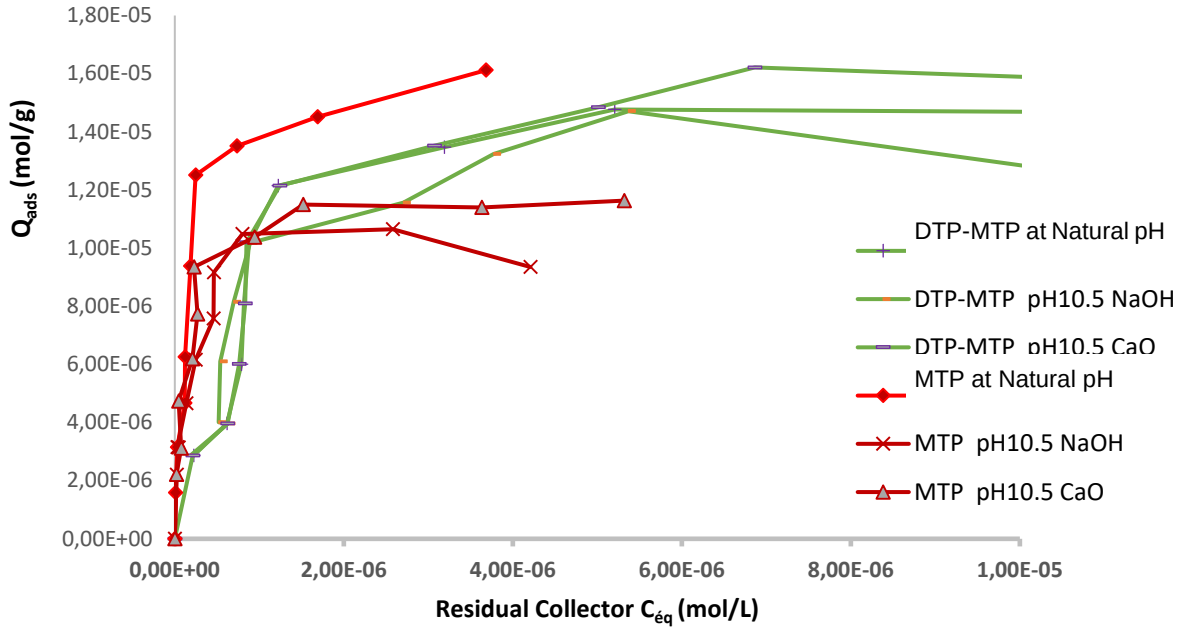


Fig. 22. Adsorption isotherms for MTP and DTP-ATC based collectors on gersdorffite surface under different pH regulator types and values.

At natural pH, the saturation plateau of the **DTP-MTP** and **MTP** based collectors had approximately the same value (between 1 X 10^{-5} mol/g and 1.5 x 10^{-5} mol/g), which is equivalent to 1.5 x 10^{-5} M to 2 x 10^{-5} M for MTP and 3 x 10^{-5} M to 4 x 10^{-5} M for DTP-MTP. The affinity of these two types of collectors for gersdorffite surfaces was less than that of MBT-MTP, showing a maximum quantity of adsorbed collector that was approximately three times lower.

The maximum amount of collector that was adsorbed on the gersdorffite surface under alkaline conditions was less than half of that at natural pH. This phenomenon can be attributed to the alteration of species located on the surface of the gersdorffite during conditioning and, especially, the presence of arsenite and arsenate species and hydroxylated nickel sulfates at alkaline pH values, which hinders the affinity of the collector for the gersdorffite surface.

4.3.7 DRIFTS Spectroscopy Characterization of Adsorption of the Collector on the Gersdorffite Surface

DRIFTS analysis was used to characterize the four collectors tested in this study after adsorption on the surface of the 32-63 µm gersdorffite fraction. Adsorption tests were performed using variable initial concentrations to reach saturation plateaus where no additional collector would adsorb. DRIFT spectra were interpreted in the range of 1800 cm^{-1} to 600 cm^{-1}. Alkyl signatures were observed between 3100 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} (Mermillod-Blondin, 2005b).

Characterization of Collectors Using DRIFT Spectra

DRIFT spectroscopy was used to characterize each collector after adsorption on KBr salts in the range of 700 to 3000 cm^{-1}; the results are represented in **Fig. 23.** The two spectra of the **DTC-MTP** and **DTP** based collectors were similar overall, which is probably due to their similar composition; however, differences existed in the alkyl groups and the peak intensities. These spectra are difficult to interpret because the collectors are composed of a mixture of several compounds. **Tableau 11** lists the main characteristic peaks found on each collector spectra and their assignments.

Tableau 11 Peak positions with their band assignment on the DRIFT spectrum of the four studied collectors.

Peaks position (cm^{-1})	**Band assignment**	**References**
2843, 2899, 2967, 3045, 3080, 3115	N—H stretching vibration	(Rai et al., 2006)
1965, 1870	Overtone bands of fundamental frequencies at 982, 939 and 752 cm^{-1}	(Rai et al., 2006)

(606, 1035), (752, 939), (850, 939), (939, 982)	Combination bands	(Rai et al., 2006)
1587, 1597	C—C stretching mode	(Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
1248, 1285, 1319, 1427, 1458, 1497	C—N—H group vibrations	(Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
862, 1015, 1033, 1076	N—C=S group vibration and C—C—C and C—H bending vibrations	(Contini et al., 1997; Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
752, 850, 939, 982	C—H group vibration	(Rai et al., 2006)

The bands between 3110 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} can be attributed to N—H stretching vibrations of the aromatic ring (Contini et al., 1997; Rai et al., 2006). The strong bands at 1244, 1280, 1318, 1424, 1457, and 1495 cm^{-1} are associated with C—N—H group vibration (C—C and C—N stretching vibrations as well as C—H bending vibrations) (Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006). The strong peaks at 862, 1011, 1033, and 1078 cm^{-1} can be assigned to the N—C=S group vibration and to C—C—C and C—H bending vibrations (Contini et al., 1997; Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006). The remaining bands in the region between 2000 and 900 cm^{-1} can be attributed to C—C stretching (1595 cm^{-1} for example), C—H group vibration (750 cm^{-1}), or to various overtone and combination bands (Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006).

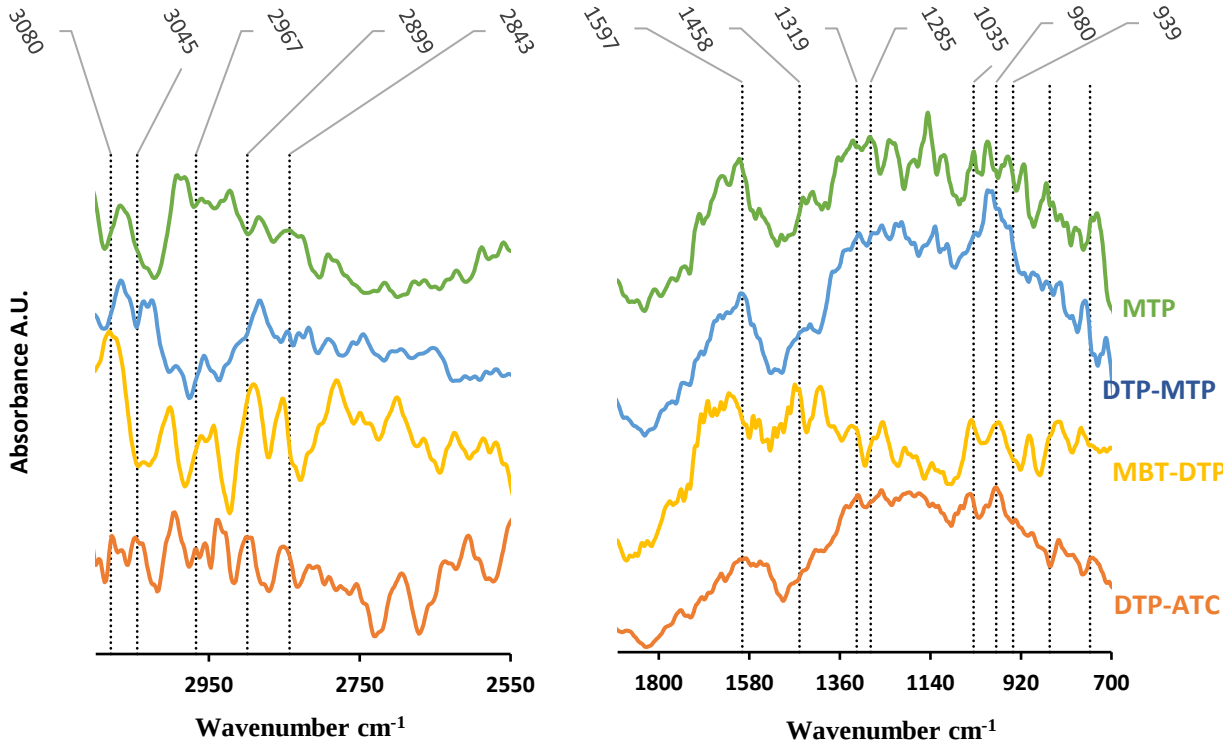


Fig. 23 DRIFTS spectra between 3000 and 700 cm^{-1} for the four studied collectors.

Adorption of MBT-MTP Based Collectors Adsorption after Conditioning at Natural and Alkaline pH Values

Gersdorffite samples were conditioned with MBT-MTP based collectors by stirring at a moderate rate for 30 min, then analyzed using DRIFT spectroscopy. **Fig. 24** shows DRIFTS spectra from 700 to 1900 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with MBT-MTP based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations.

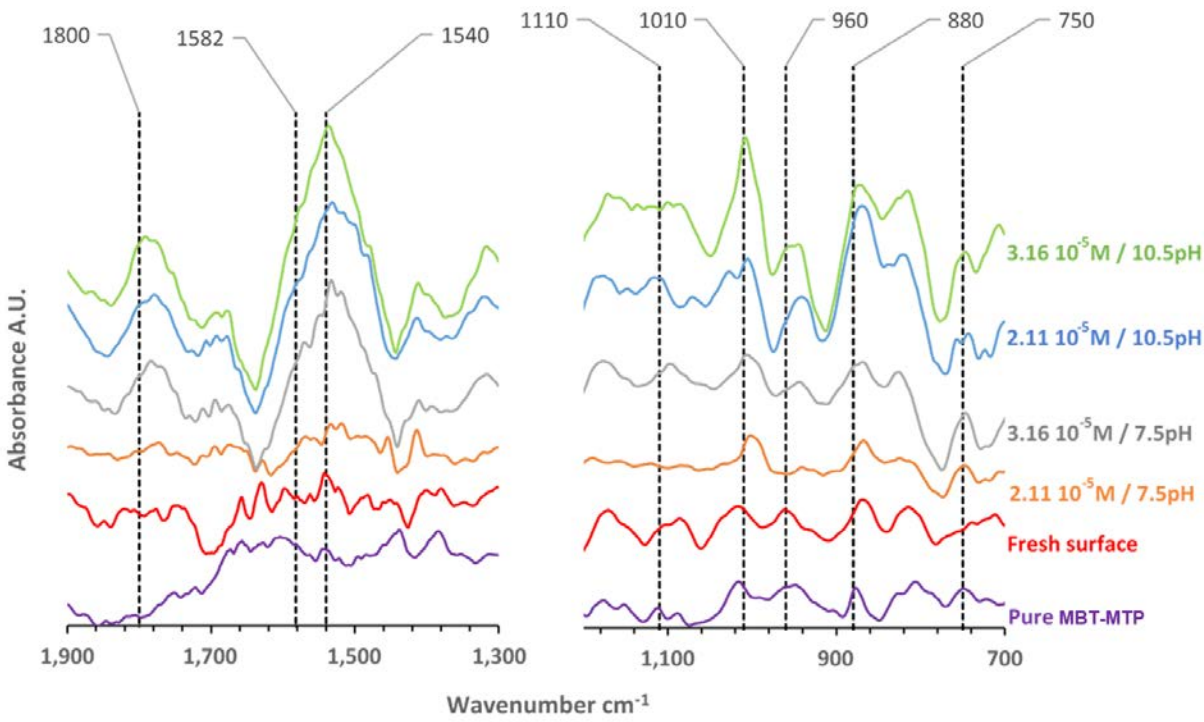


Fig. 24 DRIFTS spectra from 700 to 1900 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with MBT-MTP based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations.

The surface signature at an initial collector concentration of 2.11 x 10^{-5} M can be interpreted as a combination of the pure collector spectra and the freshly ground gersdorffite surface; there are few to no newly formed species or bonds, indicating that the adsorption in this case is purely physical. At a higher collector dosage (3.16 x 10^{-5} M) the peak at 1800cm^{-1} started to grow. This peak can be attributed to the vibration of chemisorbed nitrogen on the nickel surface (N—Ni bonds) according to (Ito Masatoki 1, 1976). The peak at 1010 cm^{-1} also increased in size and intensity. This peak corresponds to the stretching vibration of As—S bonds. These two results can confirm the formation of complexes on the mineral surface as illustrated in **Fig. 25**. On the other hand, conditioning the pH had a positive effect on the adsorption mechanism, i.e., the

peaks corresponding to complexation of the surface elements (Ni and As) are larger in magnitude at high pH values. This behavior can be interpreted as the solubilization effect that pH has on oxidation products due to open air contact.

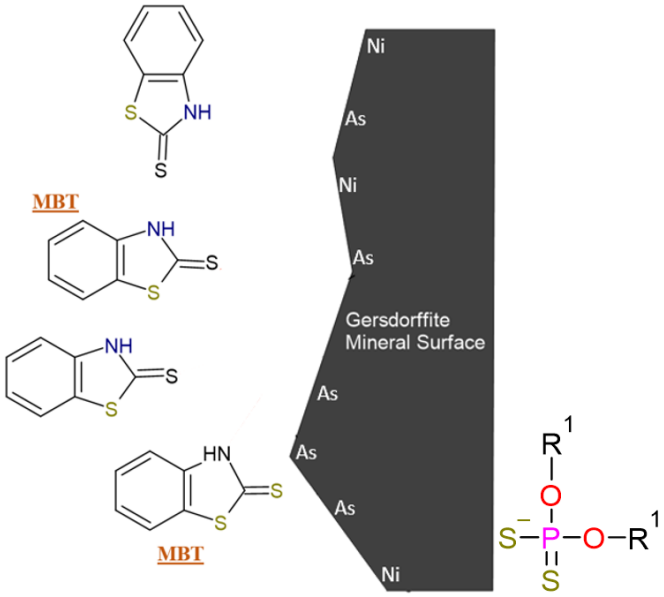


Fig. 25 Illustration of the interaction of the collectors with the gersdorffite surface.

Tableau 12 DRIFTS spectra from 700 to 1900 cm-1 for the fresh and conditioned gersdorffite surface with MBT-MTP based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations.

DRIFTS group	Peak position (cm^{-1})	Band assignment	References
M_0	1620	Adsorbed water	Contini et al. 1997
	1490	Carbonates	Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006
	1432	Symmetric stretching of the C-O Band.	Evangelou and Huang 1994
M_1	880	Antisymmetric stretching of Arsenate AsO_4^{3-} groups	(Nesbitt et al., 2003)
	1010	Stretching vibration of As-S bonds	Evangelou and Huang 1994
	1800	Strongly chemisorbed Nitrogen species on nickel surface N-Ni	Contini et al., 1997
	1582	C=N stretching vibration	Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006
	1540	N-H bending vibration	(J. R. Durig, 2004)
	960, 750	C—H group vibration	(Rai et al., 2006)

To analyse the stability and the biodegradability of the adsorbed MBT-MTP collector phases, gersdorffite samples were aged for a total of 15 days in open air and then re-analysed with DRIFTS. As shown in **Fig. 26**, the peaks at 1100 cm^{-1} and 1800 cm^{-1}, which are characteristic of the metal ligand complexes of nickel and arsenic, decreased in intensity over time. This indicates that these complexes degrade, and the surface DRIFTS signature after only 5 days of aging resembles that of the freshly ground gersdorffite surface. The peaks that are characteristic

of the collector also decreased in intensity, especially the peaks at 1310 cm^{-1} and 1540 cm^{-1}, typically attributed to the N—C=S group vibration. This result also shows that the collector acts as a protecting agent against the oxidation of the gersdorffite surface.

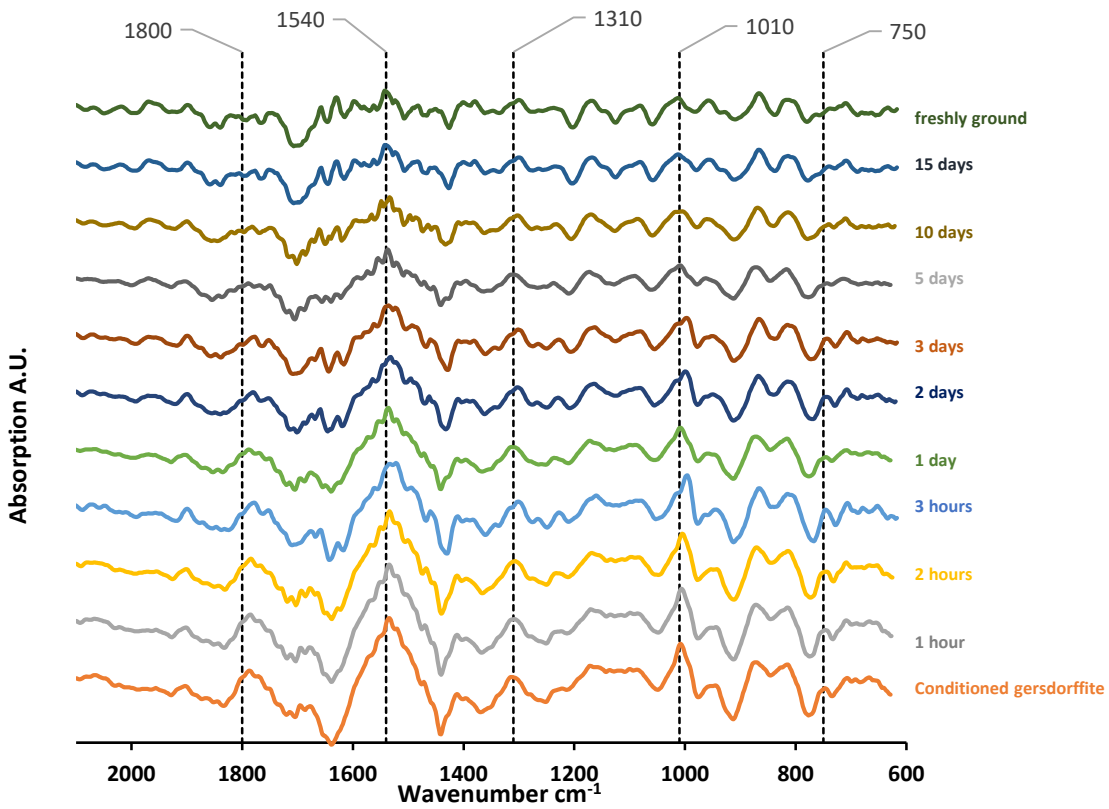


Fig. 26 Stability of the MBT-MTP phases on the surface of gersdorffite at different intervals of time using an initial concentration of 3.16 x 10^{-5}M and at room temperature.

Adsorption of DTP-ATC based Collector on Gersdorffite Surface

Tableau 13 Spectra from 600 to 2300 cm-1 of the fresh and conditioned Gersdorffite surface with DTP-ATC based collector at natural and alkaline pH and at different concentrations.

Peaks position (cm^{-1})	Band assignment	References
950, 960, 970	P=S stretching vibration	(Wiley, 2018)
1000, 1030	P—O Stretching vibration	(Wiley, 2018)
1587, 1597	C—C stretching mode	(Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
1248, 1285, 1319, 1427, 1458, 1497	C—N—H group vibrations	(Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
720, 1133, 2200	N—C=S group vibration	(Contini et al., 1997; Jiao et al., 2015; Rai et al., 2006)
752, 850, 939, 982	C—H group vibration	(Rai et al., 2006)

At a DTP-ATC concentration of 2.11 x 10^{-5} M there is a shoulder at 960 cm^{-1} and a small peak at 1025 cm^{-1}, which are related to stretching of the P=S and P—O bonds, respectively, of the DTP compound (Rai et al., 2006). The bands at 720, 1133, and 2200 can be assigned to the N—

C=S group vibration of the thionocarbamate compound. Higher concentrations of the same collector (C_i ~ 3.16 x 10^{-5}M) mainly increased the peaks at 960 and 1025 cm^{-1} attributed to dithiophosphate.

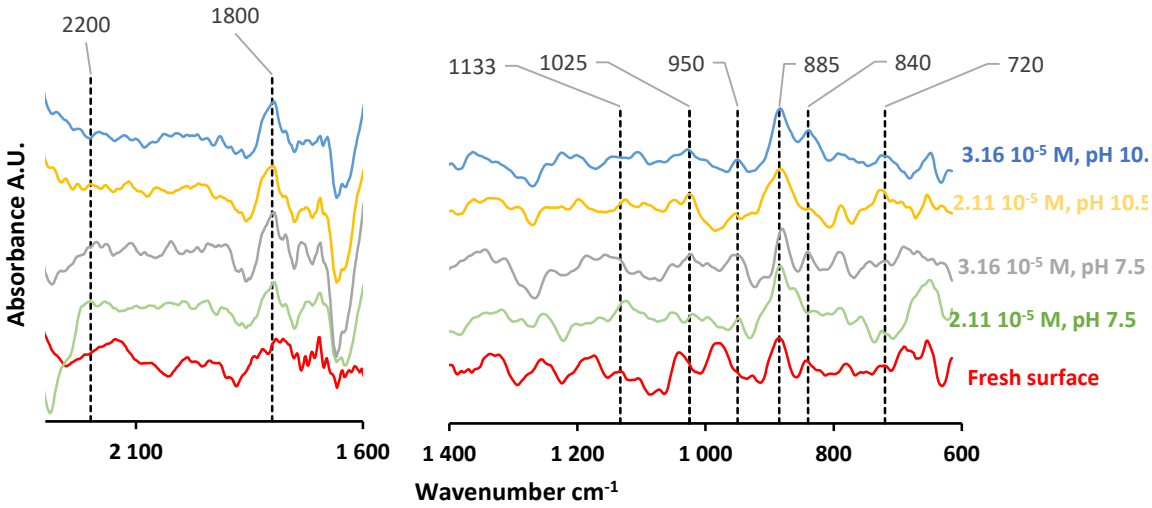


Fig. 27 Spectra from 600 to 2300 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with DTP-ATC based collector at natural and alkaline pH values and at different concentrations.

It is worth noting that all the peaks that are present in the spectrum for the fresh surface also exist in the spectra after conditioning with the collector, however there are small increases in the bands assigned to the oxidation products, especially at higher pH values. There are no newly formed peaks at the gersdorffite surface, which indicates that the adsorption is purely physical (**Fig. 27**).

Adsorption of DTP-MTP and MTP based Collectors on Gersdorffite Surface

Fig. 28A shows spectra from 700 to 1400 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with DTP-ATC based collector at natural and alkaline pH values and **Fig. 28-B** shows spectra from 700 to 1500 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with DTP based collector at natural pH. Both graphs show almost the same peaks because they both contain larger amounts of the DTP compound, especially the bands at 970 cm^{-1} and 1025 cm^{-1}, which are strongly related to stretching vibrations of the P=S and P—O bonds, respectively, of the DTP compound; however the peaks in the case of the DTP-only collector are more intense, which suggests that only DTP species are adsorbed onto the gersdorffite surface, and that MTP species are not adsorbed.

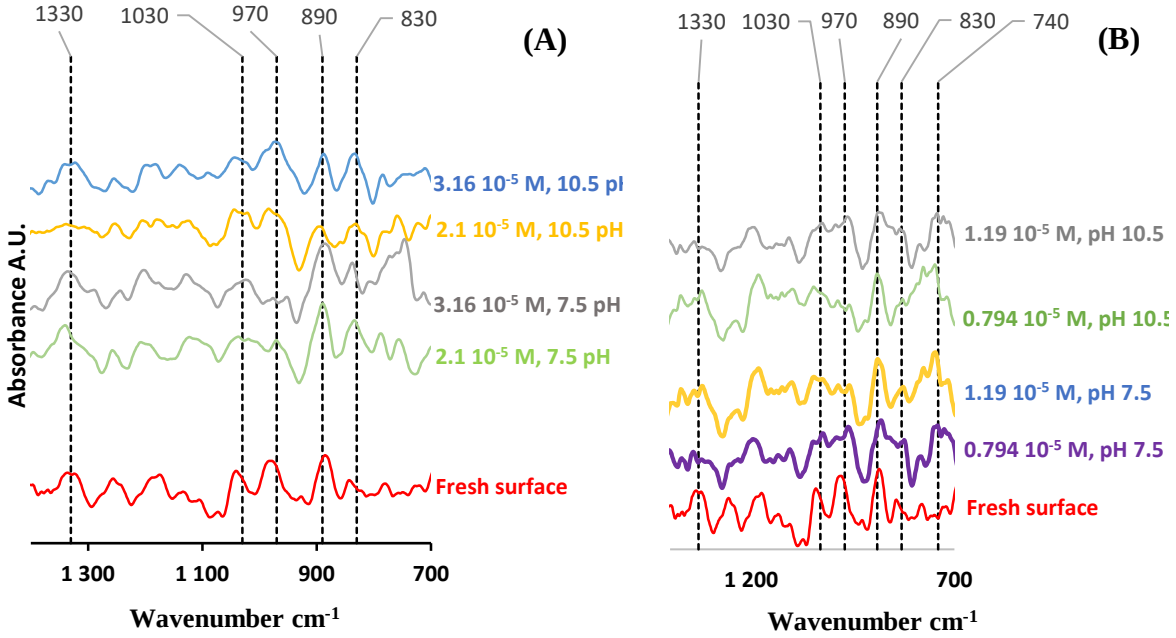


Fig. 28. Spectra from 1500 to 700 cm^{-1} for the fresh and conditioned gersdorffite surface with: (A) DTP-MTP based collector at natural and alkaline pH values, and (B) MTP based collector at natural pH and at different concentrations.

An increase in the initial collector concentration in both cases did not have a significant impact on the spectra, which means that the surface was already covered by collector species. However, pH had a slight effect, which translates to a slight increase in the peaks attributed to the oxidation products of gersdorffite, mainly arsenate and arsenite species.

4.4 Conclusions

This work provides insights on the evolution of gersdorffite oxidation products through grinding, air oxidation, conditioning, and collector adsorption. The results of this study on gersdorffite surface characterization provided the following conclusions:

- The gersdorffite oxide layer was mainly composed of arsenate and arsenite oxides; nickel is present mainly as nickel sulfates and nickel hydroxides. Increased pH further improved oxidation kinetics.

- The MBT-MTP based collector adsorbed more strongly on the gersdorffite surface, as shown by the adsorption isotherms and DRIFT spectroscopy curves for this type of collector, compared to MTP and DTP-MTP based collectors, which showed similar adsorption behavior. This suggests that mercaptobenzothiazole (MBT) is the main active compound in the flotation of gersdorffite.

- The DTP-ATC based collector showed better adsorption behavior (more adsorption) compared to MTP and DTP-MTP based collectors, but weaker adsorption compared to the MBT-MTP collector. This suggests that the presence of thionocarbamate (ATC) groups enhances the adsorption of the collector onto the mineral surface, and therefore the flotation of gersdorffite minerals.
- After aging the gersdorffite conditioned with MBT-MTP for a few days, the surface profile resembled that of the fresh gersdorffite after crushing, showing the degradation of the adsorbed phases.
- Oxidation rates of gersdorffite are relatively fast and reach high degrees after only six hours upon contact with open air, as demonstrated by DRIFT spectroscopy spectra and optical microscopy.
- Conditioning resulted in the solubilization and speciation of the oxidation products on the gersdorffite surfaces, depending on the conditioning pH and the nature of the pH modifier.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : ENVIRONMENTAL DESULFURIZATION OF MINE TAILINGS USING FROTH FLOTATION: THE CASE OF AMARUQ MINE (NUNAVUT, CANADA)

SUBMITTED *November 24th 2021* **IN** *Minerals Engineering*

El-bouazzaoui[1], Y. Ait-khouia[1], A. Chopard[1,2], I. Demers[1], M. Benzaazoua[1,3 *]

[1] Research Institute on Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 Boul. Université, Rouyn-Noranda, QC J9X 5E4, Canada

[2] Agnico Eagle Mines Ltd, 10 200 route de Preissac, Rouyn-Noranda, QC J0Y 1C0, Canada

[3] Mohammed VI Polytechnic University (UM6P) - Mining Environment & Circular Economy, Lot 660, Hay Moulay Rachid, Ben Guerir 43150, Morocco

* Corresponding author. E-mail address: mostafa.benzaazoua@uqat.ca

Abstract

This research examined the desulfurization of tailings from the Amaruq mine at a laboratory scale using froth flotation. Optimization of the flotation process was carried out by testing the conventional potassium amyl-xanthate collector (PAX) and three alternative collectors from the mercaptobenzothiazole (MBT) and dithiophosphate (DTP) families. The main goal was to assess the efficiency of the desulfurization process with the Amaruq tailings and its capacity to make mine operations more sustainable and respectful of the environment. Mineralogical characterization of the Amaruq tailings using automated scanning microscopy (QEMSCAN) revealed that the total sulfide and carbonate contents were 7.93 wt% and 3.05 wt%, respectively; 63.39% of the sulfur occurred as pyrrhotite, 30.17% as pyrite, 3.63% as gersdorffite, and 2.61% as arsenopyrite. To compare the collector flotation yields, response surface methodology (RSM) was used for statistical design, analysis, and modelling of froth

flotation experiments using three key-parameters: pH, activator ($CuSO_4$) dosage, and collector dosage. Four quadratic mathematical models were developed for each collector to calculate sulfide recovery. Variance analysis (ANOVA) revealed that the factors that most affected sulfide recovery were collector type/dosage and pH. Process optimization yielded a maximum sulfide recovery of 96.73% using 300 g/t PAX and 300 g/t $CuSO_4$ at pH 11. A similar recovery of 95.83% was achieved using an MBT-MTP based collector under the same conditions. The maximum recovery obtained using MTP and MTP-DTP based collectors while operating at optimal conditions (alkaline pH and maximum collector dosage at 350 g/t) was 88.65%. The desulfurization process succeeded in decreasing the sulfur content in the tailings to less than 0.11 wt%. The final tailings were not acid-forming, as confirmed by the acid-base accounting (ABA) and net acid generation (NAG) static tests, compared to the highly acid-forming feed samples. Kinetic testing on the benign desulfurized tailings was also performed to predict and validate their acid generating potential, as well as their contaminant release rates (particularly As, Ni, Cu, Fe, and Zn). The Amaruq desulfurized material did not present any significant risk of contaminated mine drainage generation, and the leached contaminants did not exceed the criteria set by Quebec provincial legislation.

Key words: Sulfides/Sulfosalts, Contaminated mine drainage, Environmental desulfurization, Flotation, Dithiophosphate, Mercaptobenzothiazole, Xanthate based collectors, Central composite design, Surface response methodology.

5.1 Introduction

In recent years, the mining industry has emphasized the importance of practicing sustainable extraction and processing methods. However, mining operations produce large quantities of solid wastes, such as tailings generated after milling and beneficiation of the ore. This typology of mine waste can have severe impacts on the environment that take years to rectify. Mine tailings may contain significant residual sulfides and sulfosalts; these can be oxidized by exposure to atmospheric conditions (weathering), giving rise to what is commonly called acid mine drainage (AMD). AMD leads to the formation of acidic effluents that tend to be loaded with various metals/metalloids and sulfates at concentrations that exceed the existing environmental criteria (Ait-Khouia et al., 2021; Mafra et al., 2020). AMD does not only lead to the contamination of around environment, but also to the degradation of biodiversity and damage to the ecological system (Dold, 2017). In some cases, mine tailings contain enough quantities of neutralizing minerals (e.g., carbonates) to buffer the acidity. Consequently,

oxidation of some mine wastes can generate circumneutral drainage effluent. However, the quality of the effluent (e.g., metals and metalloids content) may still exceed the environmental regulatory criteria (Ait-Khouia et al., 2021; William M Mayes et al., 2009; Benoit Plante, 2010); this phenomenon is called contaminated neutral drainage (CND).

The nature and potential risks of contaminated mine drainages (CMD; i.e., AMD & CND) vary from mine to mine; hence, each mine is unique in its potential to generate CMD (Covre et al., 2021; Stewart, 2020). As a result, mine planners and managers must develop a customized approach to control, prevent, and possibly eliminate this problem as efficiently as possible to ensure that the environment is not adversely affected. A variety of strategies for tailings management can be used to prevent the oxidation of sulfides and sulfosalts and consequently the formation of CMD; these are generally based on exclusion of one or more of the three main components of the sulfide (or sulfosalt) oxidation reaction: atmospheric oxygen, water, and sulfide/sulfosalt minerals (through environmental desulfurization) (Ait-Khouia et al., 2021).

Environmental desulfurization by froth flotation is one of the strategies recommended by researchers as an integrated tailings management technique. It has been demonstrated to be economically and technically effective to prevent CMD formation (Benzaazoua, Bussière, et al., 2000; Demers et al., 2009). This method consists of separating the sulfides/sulfosalts (concentrate fraction) and gangue minerals (e.g., silicates and carbonates as a flotation rejection) and managing both fractions accordingly. The smaller volume of enriched tailings that is acid generating (concentrate) could be stored underground as a cemented paste backfill (Benzaazoua et al., 2008; Smith et al., 2013) or placed in a dedicated sealed tailings impoundment equipped with a geomembrane. The desulfurized fraction is non-acid generating. It can be stored at the surface using conventional tailings disposal approaches or be valorized as cover to prevent CMD generation (Bois et al., 2004; Demers et al., 2008; Lessard et al., 2018; Rey et al., 2016). Indeed, this approach decreases the volume of problematic tailings to send to along surface disposal areas.

The Amaruq site is a gold deposit in Nunavut, northern Canada (Clague et al., 1980; Côté-Mantha et al., 2017). All tailings from the Amaruq deposit are stored at the Meadowbank mine tailings storage facility (TFS); the tailings used in this study were sampled from this facility. One of the main challenges with the desulfurization process is to achieve selective flotation of bulk sulfides and sulfosalt minerals from a pulp despite the numerous parameters and factors that could influence its effectiveness: the mineralogical composition/associations, sulfides liberation degree, particle size distribution of the tailings, or physicochemical parameters

imposed by the previous treatment (Ait-Khouia et al., 2021; Benzaazoua et al., 2017). Another issue with the flotation process is the use of potassium amyl xanthate (PAX) as a collector. Despite its high selectivity for sulfide minerals, PAX has been associated with numerous potential hazards to human health (Elizondo-Alvarez et al., 2021). Studies have shown that long-term exposure of xanthate-based collectors (e.g., PAX) can cause chronic liver damage and neurological problems. Hence, less hazardous collectors have been proposed as alternatives to PAX. Three commercially available alternative xanthate collectors mainly containing mercaptobenzothiazole (MBT) and di-thiophosphates (DTP) molecules were evaluated in this study.

The main objective of this study was to investigate the feasibility and optimization of environmental desulfurization by froth flotation on tailings from the Amaruq deposit. It also aimed to compare the performance of four collectors (one conventional xanthate-based collector and three MBT- and DTP-based collectors) in recovering sulfide minerals by flotation. The Amaruq tailings sample was examined for the main chemical, physical, and mineralogical characteristics, as well as the acid-generating potential.

A total of 80 laboratory-scale flotation tests allowed the determination of the optimal conditions for the removal of sulfide minerals using response surface methodology along with central composite design as a statistical tool. Additionally, an automated QEMSCAN mineralogy investigation was used to characterize the available reactivity of the final successfully desulfurized tailings. Static and kinetic tests were also performed to evaluate the geochemical behavior of the desulfurized fraction, and, consequently, determine the effectiveness of the environmental desulfurization.

5.2 Materials and Methods

5.2.1 Amaruq Tailings

The Amaruq open-pit gold mine, located in the Kivalliq District of Nunavut (approximately 300 km west of Hudson Bay and 110 km north of Baker Lake by road), was Agnico Eagle’s first Low Arctic mine (Collins & Kumral, 2020). The bedrock is made up of metamorphic green schist sedimentary rocks, including banded iron formations (BIF), and is interbedded with mafic volcanic rocks. The Pyke fault is home to auriferous mineralization. The iron formations are home to gold mineralization made up of sulfide-rich mesothermal quartz veins. BIF and quartz carbonate veins are the main sources of gold (Kojovic et al., 2019). The Amaruq mining

operation uses the existing infrastructure at the Meadowbank mine (50 km from Amaruq) for processing, including mining equipment, mill, tailings facilities, camp, and airstrip. All tailings from the Amaruq mine are stored at the Meadowbank TFS; the tailings sample used in this project was collected from this facility. The tailings were approximately 53 wt% solids; they were further diluted to 30 wt% solids for flotation purposes.

5.2.2 Reagents

The flotation process requires different types of reagents to produce the proper surface tension for the targeted minerals, to achieve adsorption, and to obtain the desirable characteristics (e.g., chemical and solid concentrations) for the slurry.

The reagents used in this study are:

- copper sulfate ($CuSO_4$; 96%) as an activator,
- methyl isobutyl carbinol (MIBC) as a frother,
- sodium hydroxide (NaOH) and sulfuric acid (H_2SO_4) as pH regulators,
- potassium amyl xanthate (PAX) diluted at 10% (technical purity of 86 wt%) as a collector,
- three commercial flotation collectors as alternatives to xanthate collector.

The alternative flotation collectors were donated by Solvay® and have the following brand names: i) AERO® 3477(MTP), ii) AERO® 4077(DTP), and iii) AERO® 6977. These collectors are an aqueous mixture of several chemical compounds with the main functional groups detailed in **Tableau 14**.

Tableau 14 Chemical composition of AERO® 3477(MTP), AERO® 4077(DTP), AERO® 6977 and potassium amyl xanthate collectors.

Collector	Chemical component	Wt. %	Functional groups
AERO® 3477	Monothiophosphate	30-60	
(MTP)	2-Méthylpropan-1-ol	< 3	P
			N
AERO® 4077	Mercaptobenzothiazole	20 – 25	P
(MBT-MTP)	Thiophosphate	< 13	

AERO® 6697 *(MTP-DTP)*	Monothiophosphate Dithiophosphate	35 – 45 1 - 5	P	P
Potassium Amyl-Xanthate *(PAX)*	Potassium Amyl Xanthates	86%	O	

5.2.3 Physical, Chemical, and Mineralogical Characterization

Physical, chemical, and mineralogical studies were conducted to gain a comprehensive overview of the main properties and characteristics of the tailings. This step was crucial for interpreting the flotation and desulfurization data, and to explain the obtained results.

5.2.4 Physical and Chemical Characteristics

The particle size distribution (PSD) of the Amaruq tailings was determined using a laser analyser (Malvern). The specific gravity (Gs) was determined by a helium gas pycnometer (Micrometrics Accupyc 1330) at the URSTM-IRME UQAT laboratory in Quebec, Canada. The specific surface area (SSA) was determined using a Micromeritics Gemini Surface area analyser.

Chemical assays were performed for both liquid and solid samples at Activation Laboratories (Atlas) in Ancaster, Ontario (Canada) using peroxide fusion inductively coupled plasma mass spectrometry/optical emission spectrometry (ICP-MS/OES - detection limit 0.001 mg/kg). A full suite of more than 11 analytes were chosen for analysis, including Al, Si, Mg, Ca, Mn, Fe, S, Cu, Co, Ni, and As. Total sulfur (wt% S ± 0.1 to 0.5) and inorganic carbon (wt% C ± 0.6 to 1.1) contents were analyzed by induction furnace (ELTRA CS-2000; detection limit of 0.09%), where the total sulfur was equal to sulfur sulfide. The analyzed sulfates were below the limit of detection. One duplicate was inserted for each 10 analyzed samples.

5.2.5 Mineralogical Characterization

In addition to chemical and physical characterization, polished sections were carefully prepared for mineralogical characterization, avoiding density segregation and ensuring a homogenous dispersion of particles. The mineralogical investigation was carried out through optical reflected light microscopy (Carl Zeiss® Axio Imager A2) at IRME-UQAT and Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy (QEMSCAN®) at XPS Expert Process Solutions in Sudbury, Ontario, Canada. QEMSCAN® is an automated mineralogy system that produces

particle maps (color coded by mineral) through the collection of rapidly acquired X-rays. The maps and corresponding data files allow the quantification of modal mineralogy, texture, grain size, elemental deportment (e.g., S, Co, Ni, As), and sulfide and carbonate liberation degree (Benzaazoua et al., 2017; Benzaazoua et al., 2008). The tailings sample was measured in particle mineral analysis (PMA) mode, generating full X-ray maps at the set measurement resolution. Measurement resolution varied from 0.5 µm to 2.5 µm depending on the particle size and mineral texture.

Quantitative compositional analysis was also performed at the XPS laboratory using electron probe micro analysis (EPMA) to confirm the identification of some mineral phases. This instrument has lower detection limits than other SEM system (e.g., EDS-SEM), and it allows for more effective analysis and linking of data to QEMSCAN measurements. EPMA produces high beam currents and increased beam stability coupled with high-resolution wavelength dispersive spectrometry (WDS). These features allow for low detection limits and improved accuracy of the resulting analysis. Typical detection limits for some metals/metalloids (e.g., Ni, As) are in the range of 200-300 ppm in silicates and sulfides. The instrument used for EPMA analysis was a Cameca SX-100, where the analysis was conducted using a focused beam with an accelerating voltage of 20 kV and beam current of 20 nA.

5.2.6 Acid Generation Potential Assessment

Static Tests

Static tests were used to predict the geochemical behavior of the tailings and desulfurized material using the acid base accounting (ABA) test according to the Sobek method modified by (Bouzahzah et al., 2013). Static tests are used as short term and preliminary tests to plot the balance between acid-generating (sulfides) and acid-consuming minerals (carbonates).

The acid generation potential (AGP) was calculated using sulfur sulfide ($AP = 31.25 \times S_{sulfides}$ wt% (kg $CaCO_3$/t)) and the carbonate neutralization potential was calculated using total inorganic carbon (T_C); ($NP = 83.3 \times T_C$ wt% (kg $CaCO_3$/t)). The net neutralization potential was calculated by subtracting the AP from the NP (NNP = NP-AP). If the NNP value is higher than 20 kg $CaCO_3$/t the sample is classified as non-acid generating, whereas a sample with a NNP lower than −20 kg $CaCO_3$/t is classified as acid generating. An uncertainty zone is characterized by NNP values between −20 and 20 kg $CaCO_3$/t (Bouzahzah et al., 2013; Plante et al., 2012; Sobek, 1978). The AGP was also assessed using the neutralization potential ratio

(NPR = NP/AP) : a sample is classified non-acid generating if NPR > 2.5, uncertain if 1 < NPR < 2.5, and acid generating if NPR < 1 (Benzaazoua et al., 2008). The NP and AP tests were corrected based on the carbonate liberation degree (Lc) and sulfide liberation degree (Ls) as proposed by (A. Elghali et al., 2019), using Eqs. (1) and (2):

$$\text{Available AP} = 31.25\times S_{sulfides}\ \text{wt\% (kg } CaCO_3\text{/t)*Ls} \qquad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Available NP} = 83.3\times T_C\ \text{wt\% (kg } CaCO_3\text{/t)*Lc} \qquad \text{Eq. 2}$$

These parameters (Lc and Ls) were determined by using automated mineralogy (QEMSCAN®).

The net acid generation (NAG) test was carried out on the Amaruq tailings and desulfurized material to support the ABA calculation. This test consisted of mixing a 15% H_2O_2 solution with 2 g of comminuted sample (< 75 µm) for 24 h (Devin et al., 2008; Stewart, 2020). The final pH (NAG-pH) of the leachate was then measured. If the NAG pH is < 4.5, the sample is considered acid forming (AF); if the NAG pH is > 4.5, the sample is considered non-acid forming (NAF) (Stewart, 2020). The results of the AGP assessment and the NAG tests were compared. According to both criteria, an improved classification of the materials (feed sample and desulfurized material) was determined.

Weathering Cells

Kinetic testing in a modified weathering cell (WC) was performed to evaluate the geochemistry of the Amaruq desulfurized material. This test was selected due to its ability to function on small sample masses (67 g) and grain sizes and to yield results in a short time (~ 15 weeks) (Villeneuve et al., 2003). This kinetic method is known to be more aggressive than traditional humidity cells (Villeneuve, 2004). The procedure consists of a 100 mm Büchner funnel with a 0.45 µm filter paper holding a 67 g sample. The sample was leached twice a week (three days between flushes) with 50 mL deionized water. The sample in the WC was dried between flushes using ambient air to maintain optimal saturation conditions. A 250 mL vacuum flask was installed under the WC to collect the leachate after three hours of contact with the solids. Leachates were analyzed for pH, conductivity, Eh, and sulfur and other elemental concentrations.

The elemental concentrations in the leachates were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES; PerkinElmer OPTIMA 3100 RL at URSTM

laboratory-UQAT) on an aliquot filtered at 0.45 μm and acidified using 2% v/v HNO_3 for preservation. The weathering cell test was carried out for approximately 90 days.

5.2.7 Experimental and Model Designs

This section aims in part to compare the efficiency of alternative collectors to xanthate; in order to do so, an experimental design was required. Conclusions were drawn based on data analysis and were used to construct a model for the behavior of the flotation process and to optimize the results.

Flotation Experiments

The flotation experiments were performed in a 1.2 L Denver laboratory flotation cell (30% solid pulp) according to the following procedure: after a three-minute homogenization, sodium hydroxide was added to adjust the pH. Once the pH stabilized, the activator (copper sulfate) was added to the slurry. After one minute, the collector was added to the slurry and allowed to react for one minute. MIBC was added as the final reagent and allowed to mix for one minute. Once the froth had formed, the concentrate (rougher) was collected at the top for a period of one minute. The above steps were repeated for the three other scavengers using smaller volumes of reagents. The final residue was filtered by a vacuum filter and placed in the oven for slow drying (24 hours) at 60°C prior to analysis.

Central Composite Design

Due to the high number of factors in the experiments (5 factors) a central composite design (CCD) was adopted to develop model equations for each collector type while also analyzing the interactions between variables, and finally for optimization purposes. CCD incorporates three specific points called factorial points, centre points, and axial points. Factorial points are vertices within a three-dimensional cube that has factorial levels coded +1 and -1. The five central points are located within the centre point of the experimental space with 0 being their coded level. The axial points are located on the axes of the coordinate system within a distance α (α =1.682) from the center. **Fig. 29** shows all three types of points in the experimental design. Axial points are represented by the red circles, blue dots represent the central points, and the green points correspond to the fractional points. In the three factorial experimental planes, 20 experimental points were produced: eight factorial points, six central points, and six axial points. In addition to one categorical factor with four levels, this yields a total of 80 experimental points.

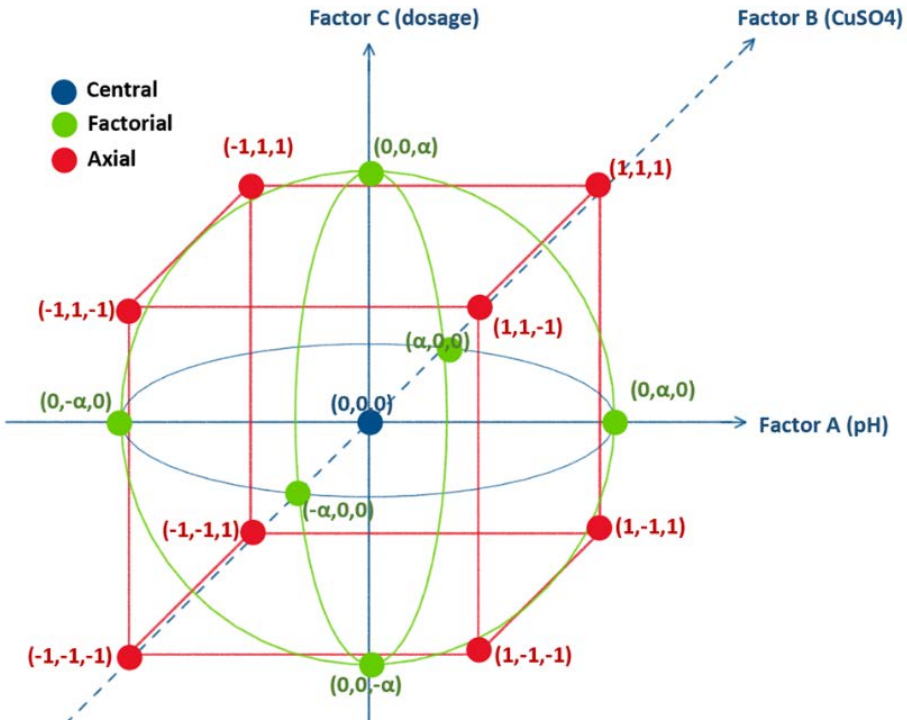


Fig. 29 Experimental design represented in a 3D-plane

As an example, for pH, the maximum and minimum values were chosen to be 8 and 11, respectively (-1 and +1 as coded variables, respectively); the central value therefore would be equal to 9.5 (coded as 0). The factorial value at +α from the central point would be equal to 12.02 (approximately 12) and the factorial value at – α from the central point would be equal to 6.97 (approximately 7). **Eq. 1** below simplifies these calculations further and was used to calculate the actual values for each independent variable:

$$\boldsymbol{x_c = x_0 + x\Delta x} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

where x_c is the real value of the variable, x_0 is the real value at the central point, and x represents the coded levels. The parameter Δx is the step change between the real central value (x_0) and the real value of the maximum level (+1) of the chosen variable. **Tableau 15** summarizes all the actual values for each parameter and their corresponding coded levels.

Tableau 15 Coded variables and their values according to the chosen experimental design

Variable	Symbol	Type	Coded Levels

			-α	-1	0	α	+1
pH	A	Numeric	7	8	9.5	11	12
Copper sulfate	B	Numeric	0	15	150	250	320
Collector dosage	C	Numeric	30	100	200	300	350
Collector type	D	Categorical	MTP	MBT-MTP	MTP-DTP	PAX	

The pH was constrained to alkaline conditions because of the non-stability of the majority of the flotation collectors under acidic conditions (Elizondo-Alvarez et al., 2021; Hansson & Agrup, 1993; Kanchi et al., 2014).

The letters A, B, C, and D represent the independent variables pH, copper sulfate dosage, collector dosage, and collector type respectively. The predicted response (Recovery) to the independent variables was determined using a second order polynomial equation (Eq. 2):

$$R = R_0 + c_1A + c_2B + c_3C + c_{11}A^2 + c_{22}B^2 + c_{33}C^2 + c_{12}AB + c_{13}AC + c_{23}B \qquad \text{Eq. 2}$$

The recovery is represented by R and R_o is the constant of the model. The coefficients c_1, c_2, and c_3 are the linear constants, the coefficients c_{11}, c_{22}, and c_{33} are the quadratic constants, and c_{12}, c_{23}, and c_{13} are the interactive coefficients. Design Expert® (DX13) was used to calculate these model constants.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Physical and Chemical Analyses

The primary properties of the tailings sampled from the Amaruq mine are presented in **Tableau 16**. The particle size distribution results showed fine-grained material with D_{10} = 3.45 µm, D_{50} = 24.32 µm, and D_{80} = 80.57 µm. The specific gravity of the tailings was 2.68 g/cm^3 and the specific surface area was 3.02 m^2/g. The chemical composition was constituted of 2.58% sulfur and 0.64% carbon, silicium was the major element found in the sample and represented 24.4% followed by iron with 13.3%.

Tableau 16 Primary characteristics of the Amaruq tailings

	Amaruq Tailings
Physical properties	

D_{10} (µm)	3.45
D_{50} (µm)	24.32
D_{80} (µm)	80.57
Gs (g/cm^3)	2.68
SSA (m^2/g)	3.02
Chemical composition (%)	
S (%w/w) – Induction furnace	2.58
C (%w/w) – Induction furnace	0.64
Al (%w/w)	4.22
Ca (%w/w)	3.94
Mg (%w/w)	3.65
Si (%w/w)	24.4
Fe (%w/w)	13.3
Mn (%w/w)	0.48
Ni (%w/w)	0.08
As (%w/w)	0.17
Cu (%w/w)	0.012
Cr (%w/w)	0.13
Zn (%w/w)	0.013
Static tests	
AP (Kg $CaCO_3$/t)	80.00
NP (Kg $CaCO_3$/t)	53.31
Net NNP (Kg $CaCO_3$/t)	-26.69
NPR	<1
Acid generation potential (AGP)	AG*
NAG pH	2.89

* Acid generating according to Quebec Directive-019

5.3.2 Mineralogical Characterization

Optical microscopy observations of the Amaruq mine tailings showed that the main sulfides in the studied material were pyrite and pyrrhotite, with trace amounts of arsenopyrite (**Fig. 30)**. Sulfide minerals displayed different textures that could be classified as: i) free or liberated sulfides (**Fig. 30-A and Fig. 30-C and Fig. 30-D)**, ii) moderately liberated sulfides with boundaries partially shared with non-sulfide gangue (NSG) (**Fig. 30-B**), and iii) locked sulfides entirely encapsulated within NSG minerals (**Fig. 30-B**).

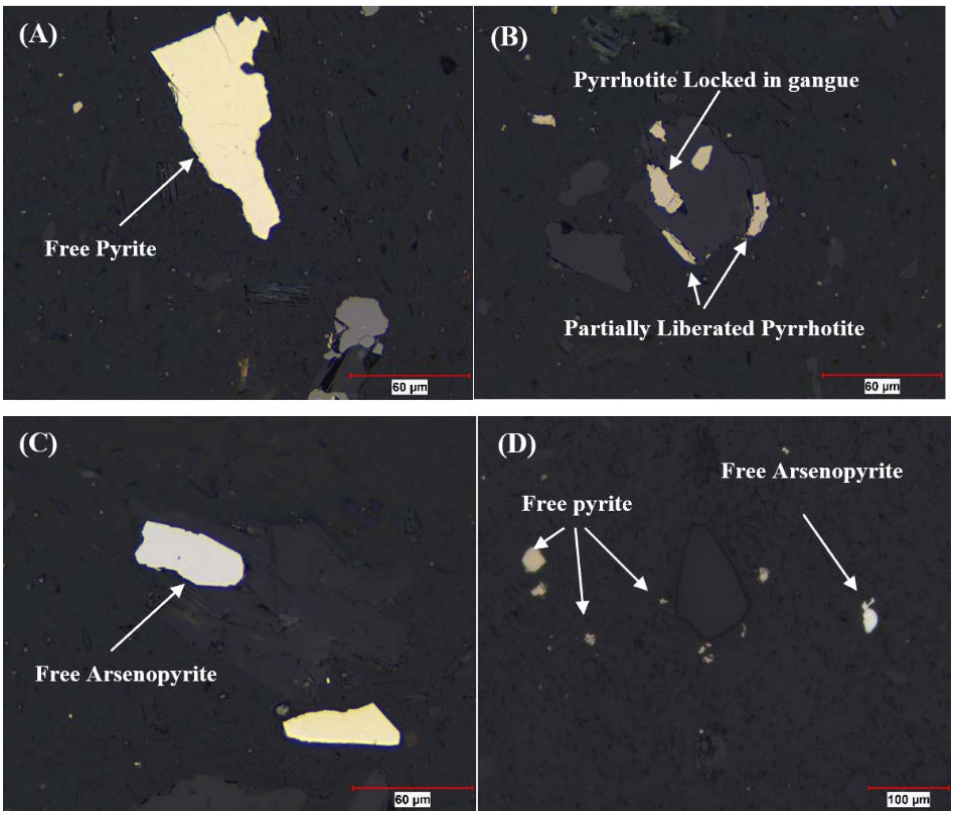


Fig. 30. Optical microscope images showing sulfides and their liberation states (A, C, D: liberated pyrite and/or arsenopyrite, B: pyrrhotite encapsulated within NSG minerals)

To investigate other mineralogical characteristics of the tailings, the sample was submitted for mineralogical assessment using QEMSCAN®. The main objective of the QEMSCAN analysis was to automatically quantify the mineralogical composition of the Amaruq tailings (modal abundances), define contaminant deportments (e.g., S, As, Co, Ni), and assess mineral liberation. **Fig. 31** shows a summary of the mineralogical composition of the studied tailings.

Electron probe microanalysis (EPMA) was also performed to confirm the chemical composition of the minerals of interest (sulfides and carbonates). In the liberation data, liberated is defined as > 95% of the particle composed of the minerals of interest. A binary is defined as > 95% of the particle area composed of the mineral of interest and the associative mineral. Pyrrhotite and pyrite were combined as Fe-sulfides in the liberation data.

The Amaruq tailings were mainly composed of non-sulfidic gangue minerals (e.g., mica, quartz, amphibole, chlorite, plagioclase, carbonates, and Fe-oxides) **(Fig. 31-A)**. This is in accordance with higher Al, Si, Ca, and Mg concentrations.

Sulfide minerals were present in the form of iron sulfides (pyrrhotite and pyrite) with gersdorffite and arsenopyrite subordinated. Some traces of pentlandite were also detected (**Fig. 31-B)**.

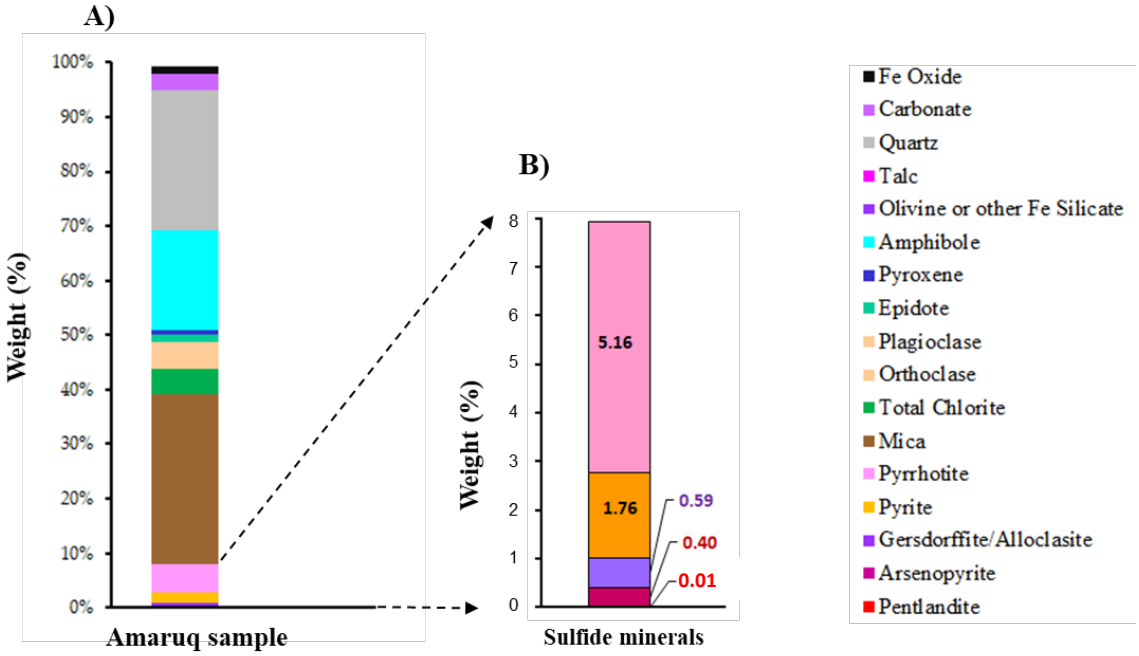


Fig. 31 Modal mineralogy of the Amaruq tailing. A: Total mineralogical composition, B: sulfide minerals

Quantitatively, total sulfide and carbonate contents were 7.93 wt% and 3.05 wt%, respectively. Moreover, quartz, mica, and amphibole contents were about 25 wt%, 31 wt% and 18 wt%, respectively. Other minerals were identified with contents less than 5%, including Fe-oxides, plagioclase, epidote, and orthoclase (**Fig. 31**).

The sulfur mainly occurred in pyrrhotite (63.39%), with 30.17% occurring in pyrite, 3.63% in gersdorffite, and 2.61% in arsenopyrite. Cobalt occurred only within gersdorffite (99.48%) and pentlandite (0.52%), as confirmed by the electron microprobe analysis. Arsenic occurred within gersdorffite (60.24%) and arsenopyrite (39.76%) as shown in **Fig. 32-A**. The majority of the Ni occurred within gersdorffite (75.49%) and pentlandite (1.76%); the remaining Ni was as inclusion in pyrrhotite (13.17%) and in the mica minerals (9.58%), as demonstrated by EPMA analyses (**Fig. 32-A**).

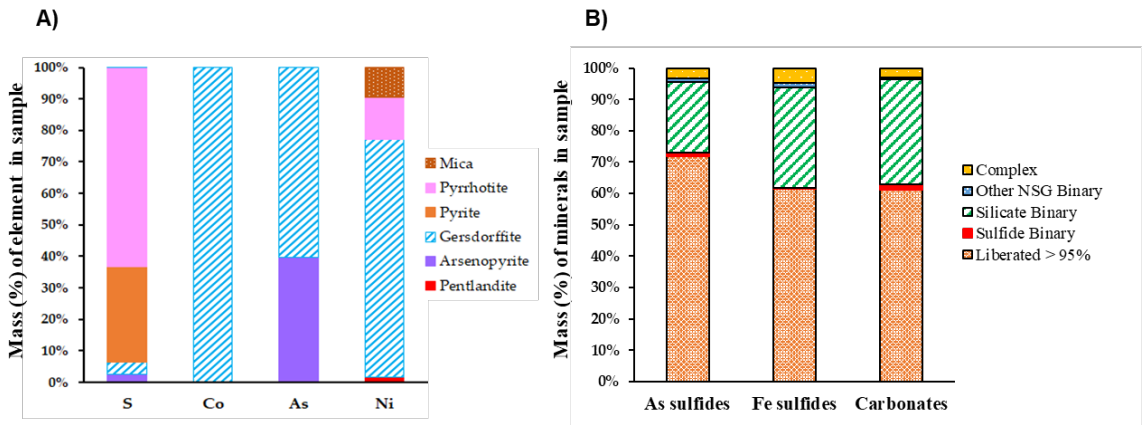


Fig. 32. (A) S, Co, As and Ni deportment and (B) mineralogical associations/liberation degree for As- and Fe-sulfides and carbonates within the Amaruq tailings

In terms of mineral liberation and mineralogical associations, sulfides (main acid-generating minerals) and carbonates (neutralizing minerals) within the studied tailings displayed approximately the same degrees of liberation (**Fig. 32-B**). This parameter describes the level to which these minerals are exposed in a sample. The As and Fe sulfides liberated fractions were about 71 wt% and 61 wt%, respectively. The carbonate liberation degree was approximately the same as that of Fe sulfides (61.30 wt%). Sulfide and carbonate minerals were associated with NSG minerals (especially silicate minerals) as binary associations. Binary associations of As and Fe sulfides with silicate minerals were about 22 wt% and 32 wt%, respectively. Carbonate associations with silicates were about 33 wt%.

5.3.3 Acid Base Accounting and NAG Tests

Prediction of the acid generation potential for the Amaruq tailings sample was performed using the Sobek method (Bouzahzah et al., 2013; Sobek, 1978), and the NAG tests. The available NP and AP (corrected with sulfide and carbonate liberation degrees) were calculated based on the total carbon and total sulfur sulfides of the sample.

Results of the ABA tests showed that the studied sample was potentially acid generating according to the NNP value between −20 and 20 kg $CaCO_3$/t and the NPR<1.

The NAG pH of the Amaruq sample was less than 4.5 (**Tableau 16**). Consequently, it was classified as acid generating (Miller, 1997). The NAG and modified Sobek tests are presented in **Tableau 16** and graphically in **Fig. 35**. Considering NAG pH vs NPR criteria as recommended by (Parbhakar-Fox et al., 2018), the Amaruq sample was classified as potentially acid forming (PAF) (**Fig. 35-B**).

5.3.4 Flotation Results: Construction of Model Graphs and Equations

A total of eighty flotation experiments were conducted to compare the three selected collectors against xanthate as well as to determine the optimal parameters. These experiments were based on central composite design (CCD). **Tableau 17** shows the experimental design, as well as the combination of reagents and flotation recovery results.

The obtained results were input into Design Expert (DX13) software; a quadratic model was found to be the most suitable to adjust the results based on the value of R^2 = **87.2%.**

Four models were fitted to describe the recovery of each collector using analysis of variance (ANOVA), which can be found in the following equations:

$$\mathrm{R(MTP)} = 37.21 + 4.86\mathrm{A} + 0.011\mathrm{C} + 0.002\mathrm{AB} + 0.006\mathrm{AC} - 0.23\mathrm{A}^2 \quad \text{Eq. 5}$$

$$\mathrm{R(MTP - DTP)} = 37.12 + 4.99\mathrm{A} + 0.015\mathrm{C} + 0.002\mathrm{AB} + 0.006\mathrm{AC} - 0.23\mathrm{A}^2 \quad \text{Eq. 6}$$

$$\mathrm{R(MBT - MTP)} = 33.46 + 5.91\mathrm{A} + 0.013\mathrm{C} + 0.002\mathrm{AB} + 0.006\mathrm{AC} - 0.23\mathrm{A}^2 \quad \text{Eq. 7}$$

$$\mathrm{R(PAX)} = 45.18 + 4.71\mathrm{A} + 0.013\mathrm{C} + 0.002\mathrm{AB} + 0.006\mathrm{AC} - 0.23\mathrm{A}^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Each variable was coded in the model equations above: A represents pH, B is the copper sulfate dosage, and C is the collector dosage.

The results of variance analyses (ANOVA) for the recovery of sulfide minerals are listed in **Tableau 18**. The p-value of the quadratic model was less than 0.05, which shows that the model is significant. The lack of fit for p-values, which is the test that shows whether anything left out of the model is significant, was 0.7, which is not significant relative to the pure error.

Tableau 17 Flotation tests according to the chosen experimental plan and their corresponding recovery values (R %)

Test	pH	$CuSO_4$	Collector		R (%)
			Dosage	*Type*	
1	9.5	150	30	MTP	66.84
2	11	50	300	MTP	89.72
3	9.5	150	200	MTP	80.13
4	9.5	150	350	MTP	90.16
5	9.5	150	200	MTP	80.21
6	8	50	100	MTP	72.17
7	8	250	100	MTP	69.76
8	7	150	200	MTP	74.63
9	9.5	0	200	MTP	82.05
10	9.5	150	200	MTP	81.70
11	9.5	150	200	MTP	82.05
12	9.5	320	200	MTP	80.92
13	8	50	300	MTP	86.04
14	9.5	150	200	MTP	81.05
15	9.5	150	200	MTP	81.53
16	11	250	300	MTP	88.69
17	8	250	300	MTP	85.03
18	11	250	100	MTP	75.26
19	11	50	100	MTP	73.52
20	12	150	200	MTP	86.14
21	9.5	150	350	MBT-MTP	97.54
22	8	250	300	MBT-MTP	90.06
23	9.5	150	200	MBT-MTP	85.76
24	11	250	100	MBT-MTP	78.33
25	12	150	200	MBT-MTP	90.64
26	9.5	150	30	MBT-MTP	70.41
27	9.5	150	200	MBT-MTP	84.26
28	8	250	100	MBT-MTP	75.27
29	7	150	200	MBT-MTP	80.32
30	9.5	320	200	MBT-MTP	85.07
31	11	50	100	MBT-MTP	80.01
32	9.5	150	200	MBT-MTP	84.29
33	9.5	150	200	MBT-MTP	84.96
34	11	50	300	MBT-MTP	98.14
35	8	50	100	MBT-MTP	76.11
36	9.5	150	200	MBT-MTP	86.99
37	8	50	300	MBT-MTP	89.49
38	9.5	150	200	MBT-MTP	86.37
39	9.5	0	200	MBT-MTP	86.44
40	11	250	300	MBT-MTP	97.22

Test	pH	$CuSO_4$	Collector		R (%)
			Dosage	*Type*	
41	9.5	150	200	MTP-DTP	78.83
42	11	50	300	MTP-DTP	89.51
43	9.5	150	200	MTP-DTP	79.39
44	8	250	100	MTP-DTP	71.07
45	9.5	150	200	MTP-DTP	79.76
46	9.5	150	200	MTP-DTP	79.71
47	11	50	100	MTP-DTP	74.79
48	9.5	320	200	MTP-DTP	79.35
49	11	250	100	MTP-DTP	74.15
50	9.5	150	200	MTP-DTP	81.15
51	8	50	300	MTP-DTP	83.33
52	12	150	200	MTP-DTP	84.03
53	8	250	300	MTP-DTP	83.30
54	7	150	200	MTP-DTP	75.11
55	11	250	300	MTP-DTP	90.31
56	8	50	100	MTP-DTP	71.21
57	9.5	150	350	MTP-DTP	88.36
58	9.5	150	30	MTP-DTP	66.91
59	9.5	150	200	MTP-DTP	79.48
60	9.5	0	200	MTP-DTP	80.77
61	8	50	300	PAX	91.94
62	11	50	300	PAX	97.08
63	11	250	300	PAX	97.27
64	9.5	150	30	PAX	71.83
65	9.5	150	200	PAX	86.31
66	9.5	150	200	PAX	85.80
67	8	250	300	PAX	90.13
68	7	150	200	PAX	82.93
69	9.5	150	200	PAX	85.59
70	9.5	150	350	PAX	99.09
71	9.5	150	200	PAX	85.49
72	12	150	200	PAX	92.74
73	11	50	100	PAX	80.47
74	9.5	150	200	PAX	87.30
75	11	250	100	PAX	80.42
76	8	50	100	PAX	76.64
77	8	250	100	PAX	76.88
78	9.5	150	200	PAX	85.43
79	9.5	320	200	PAX	85.54
80	9.5	0	200	PAX	87.28

Tableau 18 ANOVA analysis results of the models

Source	p-value	Source	p-value	Source	p-value
Model	**< 0.0001**	AB	0.5591	CD	0.9699
A	**< 0.0001**	AC	0.1310	A^2	0.2315
B	0.6149	AD	0.5586	B^2	0.9752
C	**< 0.0001**	BC	0.6002	C^2	0.7954
D	**< 0.0001**	BD	0.4827	Lack of Fit	**0.7113**

Fig. 33 represents predicted vs actual recovery values along with the R-square values for the models; the obtained results satisfy the normality condition and prove that the quadratic equation can represent the system in the experimental domain with a 87.21% value for R^2. A p-value less than 0.05 means that the variable is significant. As can be seen from **Tableau 18**, p-values are less than 0.05 for the pH (A), collector dosage (C), and collector type (D), which translates to them being the most significant factors.

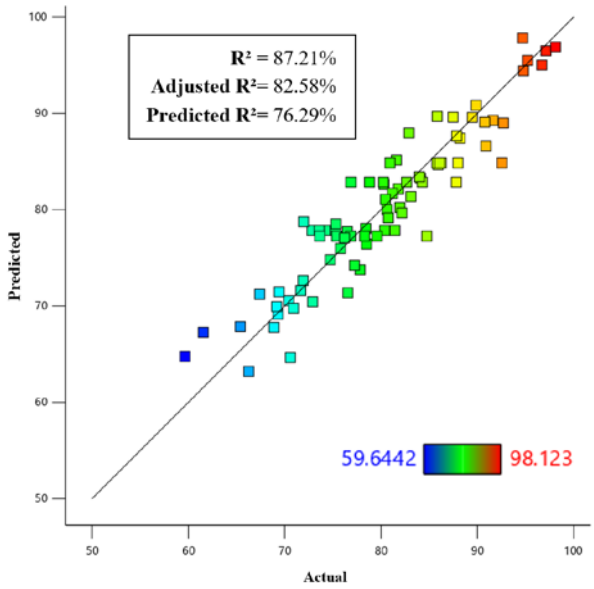


Fig. 33. Predicted vs actual values of sulfide recoveries

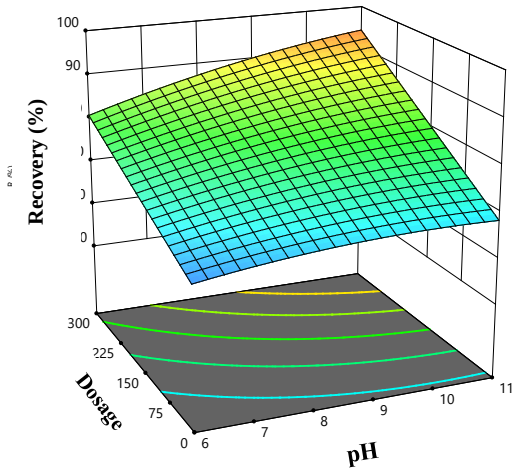
To understand the interaction among variables and their effects on the response values, three-dimensional (3D) response surfaces based on the quadratic model for sulfide recovery were drawn using the Design-Expert version 13 software (**Fig. 34**).

The interactions between the different variables were not significant. P-values exceeded 0.05 for the terms AB, AC, AD, BC, BD, CD, A^2, B^2 and C^2 which represent the interaction terms in the model equations. However, the interaction between collector dosage (C) and pH (A) (i.e. AC term) was somewhat non-negligible, judging by the small p-value of 0.13 compared to others. This result can be shown graphically by plotting the recovery as a function of A (pH)

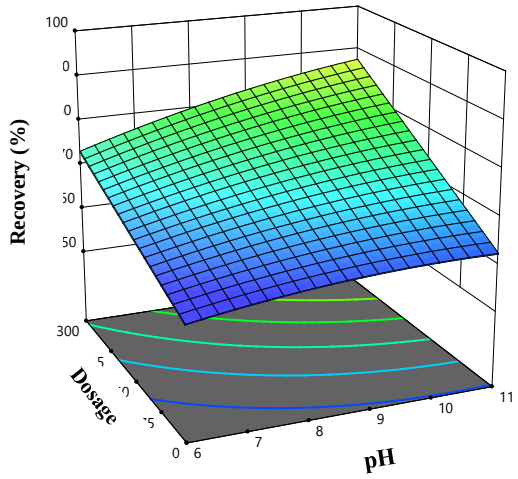
and C (collector dosage) **(Fig. 34)**, A perfectly strait surface is attributed to a system with no interaction between its variables, but in our case, the results show that the surface is slightly bent over the edges.

pH (A), collector dosage (C) and type (D) are significant while the other terms are not. Therefore, the comparison between the performances of each collector type must be based on the most significant factors (i.e. A and C).

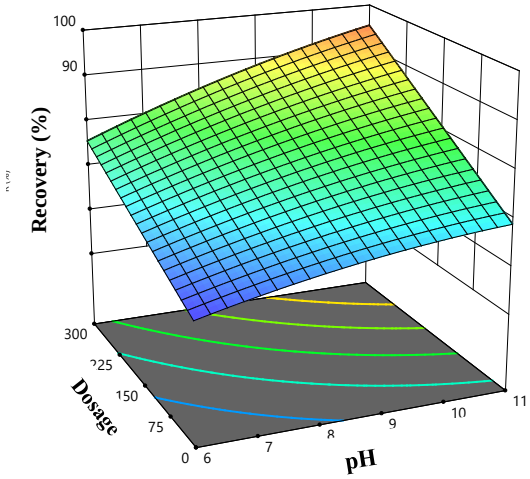
Xanthate based collector (PAX)



Monothiophosphate based collector (MTP)



Mercaptobenzothiazole and Thiophosphate based collector (MBT-MTP)



Monothiophosphate and Dithiophosphate based collectors (MTP-DTP)

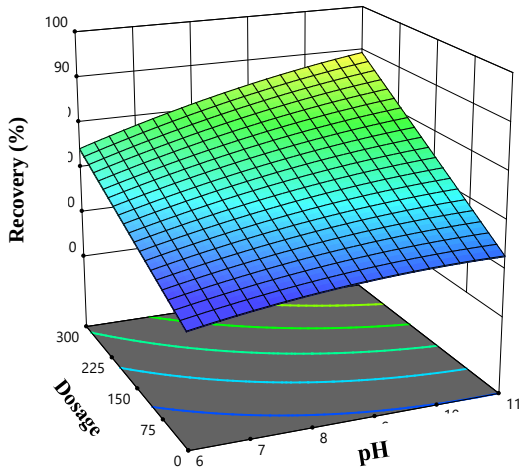


Fig. 34. Effect of independent variables on the response (Recovery)

5.3.5 Flotation Results: Optimization & Validation

The pH and collector dosage were shown to have a positive impact on flotation recovery; considering their positive coefficients values, it is natural to conclude that higher dosages will yield higher recoveries. The purpose of optimization was to maximize the recovery of sulfide minerals; the solutions proposed for optimization are presented in **Tableau 19**.

Tableau 19 Optimization results for a maximum recovery yield of sulfide minerals.

Collector type	Optimal values		Recoveries	
	pH	Collector Dosage (g/t)	Predicted (%)	Actual (%)
PAX	11	300	97.812	**96.73**
MBT-MTP	11	300	96.499	**95.83**
MTP-DTP	11	350	89.281	**87.46**
MTP	11	350	90.84	**88.65**

To confirm the reliability/repeatability of these optimization schemes, corresponding flotation tests were carried out at the suggested optimized parameters. These flotation runs were repeated three times, and the average value was computed and regarded as the final recovery.

The best flotation behavior (maximum recovery) was obtained using PAX (300 g/t) at alkaline conditions with recoveries reaching **96.73%**. The MBT-MTP collector, however, showed similar behavior with recoveries reaching **95.83%** while using the same collector dosage and operating at the same alkaline conditions (pH 11). The maximal recovery that could be obtained using MTP and MTP-DTP collectors was **88.65%** while operating at optimal conditions (alkaline pH and maximum collector dosage at 350 g/t). The comparison between these collectors gives the following series: PAX / MBT-MTP > MTP > MTP-DTP.

5.3.6 Desulfurized Tailings Characterization

The main properties of the desulfurized tailings using PAX as flotation collector are summarized in **Tableau 20**.

The desulfurization process by froth flotation allowed an increase of the NNP of the desulfurized tailings as compared to the Amaruq tailings feed. Removal of sulfides from the feed sample essentially increased the proportion of neutralising minerals in the desulfurized tailings (e.g., carbonates). Thus, the AMD-generating potential of the Amaruq desulfurized tailings is in the zone of non-acid generating (according to the NNP and the NP/AP ratio criteria) (**Fig. 35**). Furthermore, the NAG and ABA tests demonstrated that the desulfurized material was non-acid generating for the samples desulfurized using PAX and MBT-MTP base collectors.

Tableau 20 The main properties of the desulfurized Amaruq tailings using PAX collector.

Properties	**Feed sample**	**Desulfurized material (PAX)**
S_{total} (%w/w)	2.58	0.11
C_{total} (%w/w)	0.64	0.58
Fe (%w/w)	13.3	9.33
As (%w/w)	0.17	0.026
Co (%w/w)	-	<0.001
Cr (%w/w)	0.13	0.05
Cu (%w/w)	0.012	0.005
Pb (%w/w)	-	0.003
Ni (%w/w)	0.08	0.014
Zn (%w/w)	0.013	0.009
AP (Kg $CaCO_3$/t)	80.00	3.5
NP (Kg $CaCO_3$/t)	53.31	48.3
Net NNP (Kg $CaCO_3$/t)	-26.69	44.8
Acid generation potential (AGP)	AG*	Non-Acid generating
NAG pH	2.89	9.5

These results were confirmed by the comparison of NAG pH against NRP. For both the PAX and MBT-MTP based collectors, the corresponding desulfurized materials are situated in the non-acid forming region (NAF) (**Fig. 35-B**). This ensures the effectiveness of environmental desulfurization to control the acid generating capacity of the studied Amaruq material using PAX and MBT-MTP based collectors.

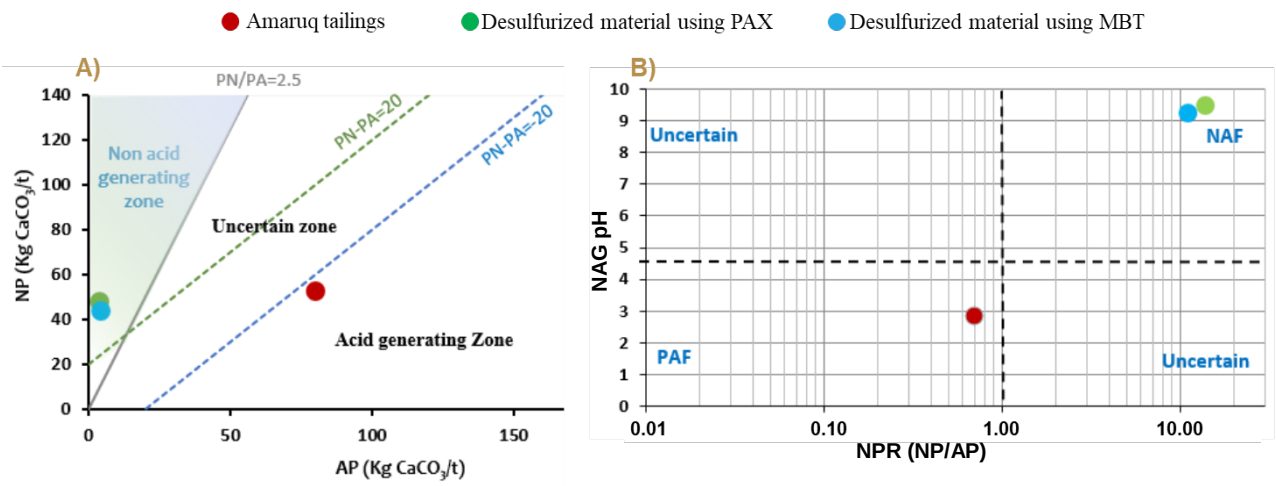


Fig. 35. A) Results of acid-base accounting tests with the available NP and AP; B) acid generation potential assessment using NPR vs NAG pH for feed sample and desulfurized materials (NAF: Non-acid forming, PAF – potentially acid-forming)

QEMSCAN analysis was performed to quantify the mineralogical composition (modal abundances) of the desulfurized Amaruq tailings using PAX and to define mineral liberation and mineralogical associations. **Fig. 36** shows a summary of the mineralogical composition of the studied benign desulfurized material using PAX, which provided the best desulfurization result. The bulk mineralogical composition was dominated by non-sulfidic gangue minerals (quartz, amphibole, mica, olivine, carbonates, and chlorite) representing more than 87% of the tailings content **(Fig. 36-A)**.

The small amounts of remaining sulfides (0.39% of the tailings content) were generally in the form of Fe sulfides and gersdorffite. The pyrrhotite, pyrite, and gersdorffite contents decreased from 5.16%, 1.76%, and 0.59%, respectively, in the original tailings to less than 0.26%, 0.12%, and 0.01%, in the desulfurized material (**Fig. 36-B**).

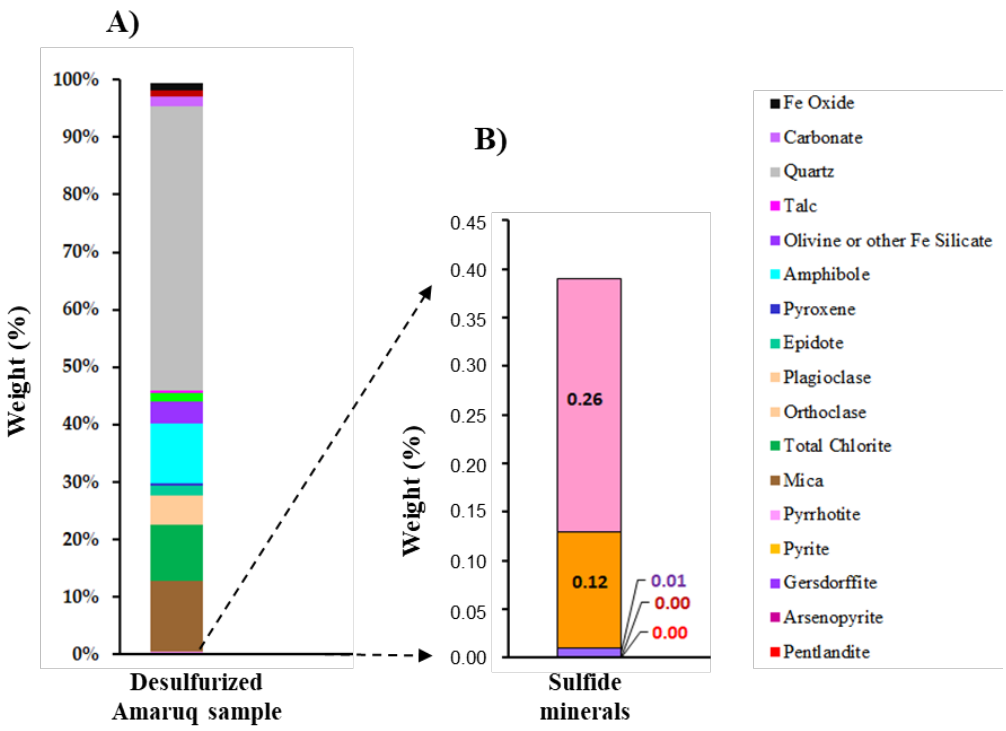


Fig. 36 Modal mineralogy of the desulfurized Amaruq tailings. A) Total mineralogical composition, B) Residual sulfide minerals

In terms of mineral liberation and mineralogical associations, the sulfides (main acid-generating minerals) and carbonates (neutralizing minerals) in the benign desulfurized tailings displayed different degrees of liberation (**Fig. 37-A**). The carbonates were more liberated than the sulfide minerals. As shown in the **Fig. 37-A**, more than 60% of the carbonates had a liberation degree of more than 90%, and about 97% of the sulfides had a liberation degree of less than 30%.

Mineralogical associations of the sulfides are shown in **Fig. 37-B**. The As/Ni and Fe sulfides liberated fractions were about 0.00 wt% and 1.86 wt%, respectively. Sulfide minerals were associated with NSG minerals (especially silicates minerals) as binary associations. All As/Ni sulfides detected in the sample were totally associated with silicate minerals. Similarly, the Fe sulfide minerals represent binary associations of 88.85 wt% with silicates but also9.30 wt% with other NSG minerals.

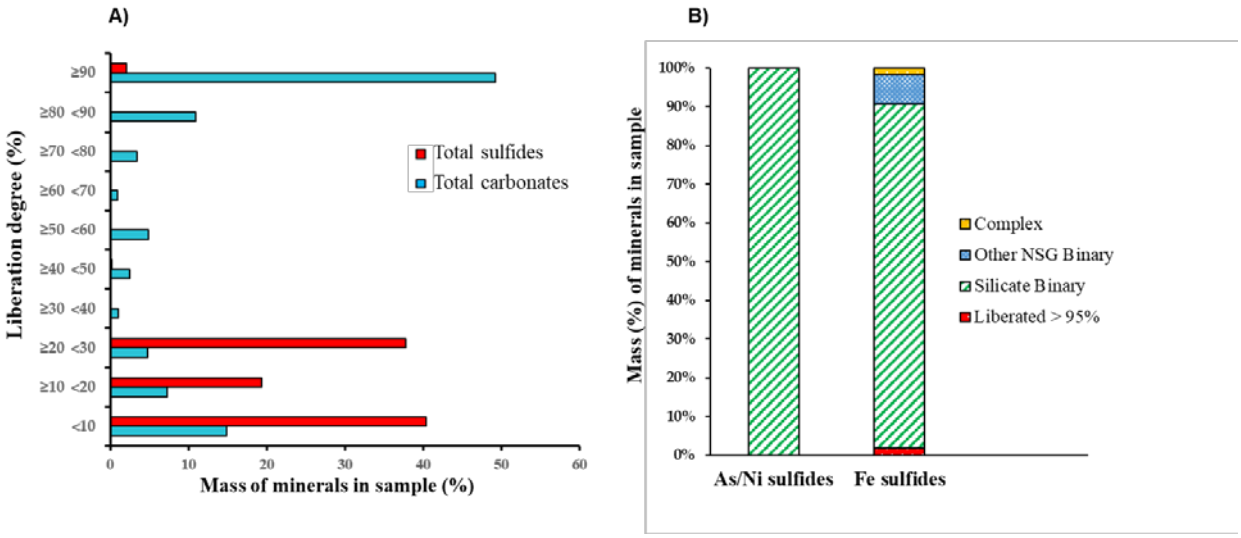


Fig. 37 A) Liberation degrees of total sulfides and total carbonates within the desulfurized tailings, (B) mineralogical associations/liberation degree for As- and Fe-sulfides within the desulfurized Amaruq tailings

Moreover, it was observed using optical microscopy that the remaining sulfides in the desulfurized tailings were mainly locked within NSG minerals (particularly silicates) and were free in the fine-grained particles (generally < 10 µm in size) **(Fig. 38).** The flotation process was unable to remove these residual minerals, as they are unavailable for floatation.

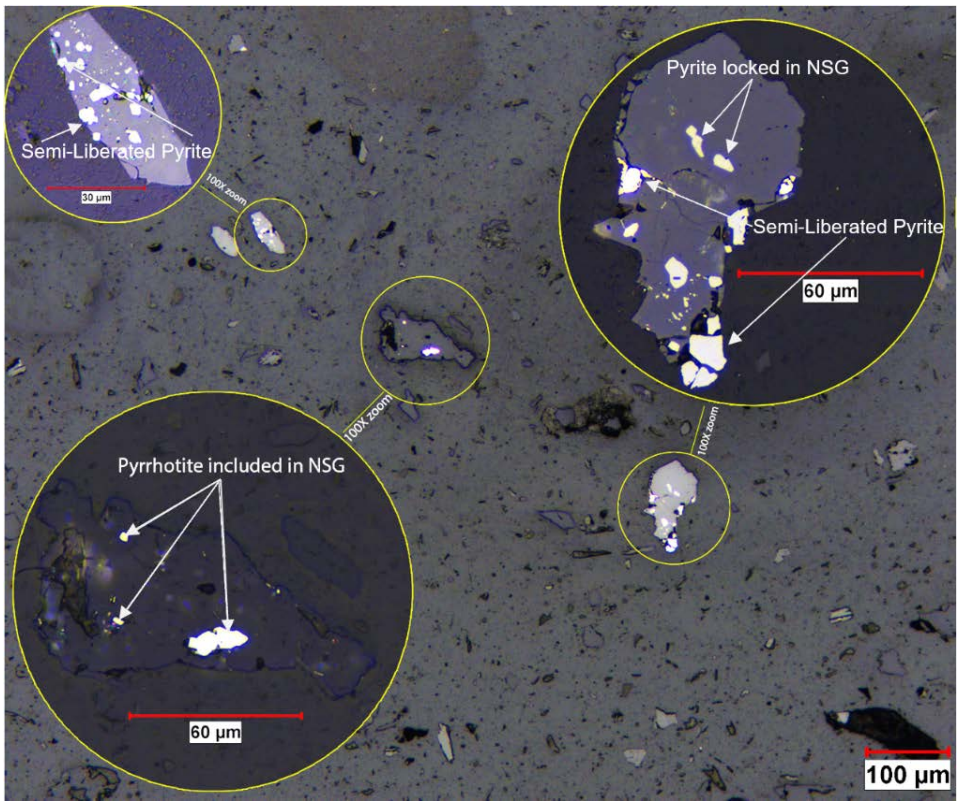


Fig. 38 Optical microscopy of the polished section of desulfurized tailings

It is also worth mentioning that part of the non-floated sulfide portion of the desulfurized tailings was in the form of very small particles on the order of dozen micrometers (generally < 10 µm in size) (**Fig. 39**). With this particle size, the attachment of the flotation collectors to the mineral surface is very difficult and sometimes impossible, which limits their floatability. It has been demonstrated that the flotation technique remains more efficient for a certain size fraction between 20µm and 1mm (Ait-Khouia et al., 2021; Derycke et al., 2013).

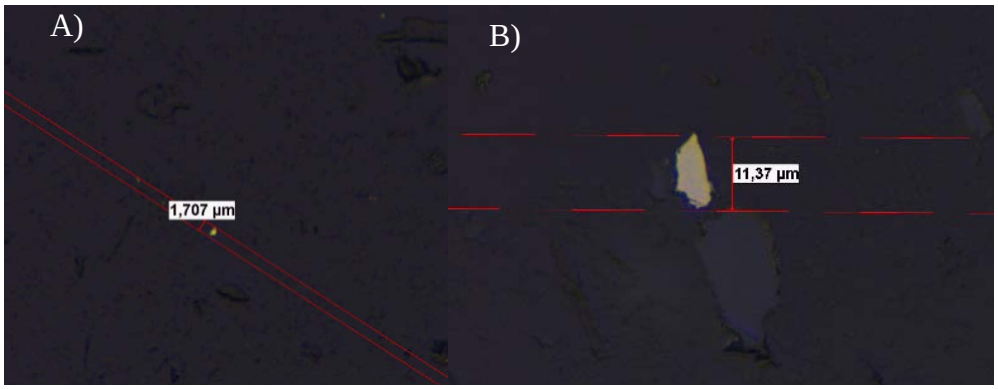


Fig. 39 Optical microscopy of the fine particle size fraction after desulfurization. A) pyrite fine particle and B) pyrrhotite fine particle

5.3.7 Geochemical Behavior of Desulfurized Tailings

The geochemical behavior of the desulfurized tailings using PAX was evaluated under accelerated weathering conditions using weathering cells. The main results are shown in **Fig. 40.** The desulfurized material did not show acidification over the 90-day leaching period. As expected, the leachates contained very low concentrations of contaminants (e.g., As, Zn, Ni, Fe, and Cu). The pH also remained close to neutral with values between 7 and 8 (**Fig. 40**). Thus, this desulfurized material did not show significant risk of contaminated mine drainage (AMD or CND) generation and the leached contaminants (particularly As, Zn, Ni, Fe, and Cu) remained below the max punctual limits set by Directive 019.

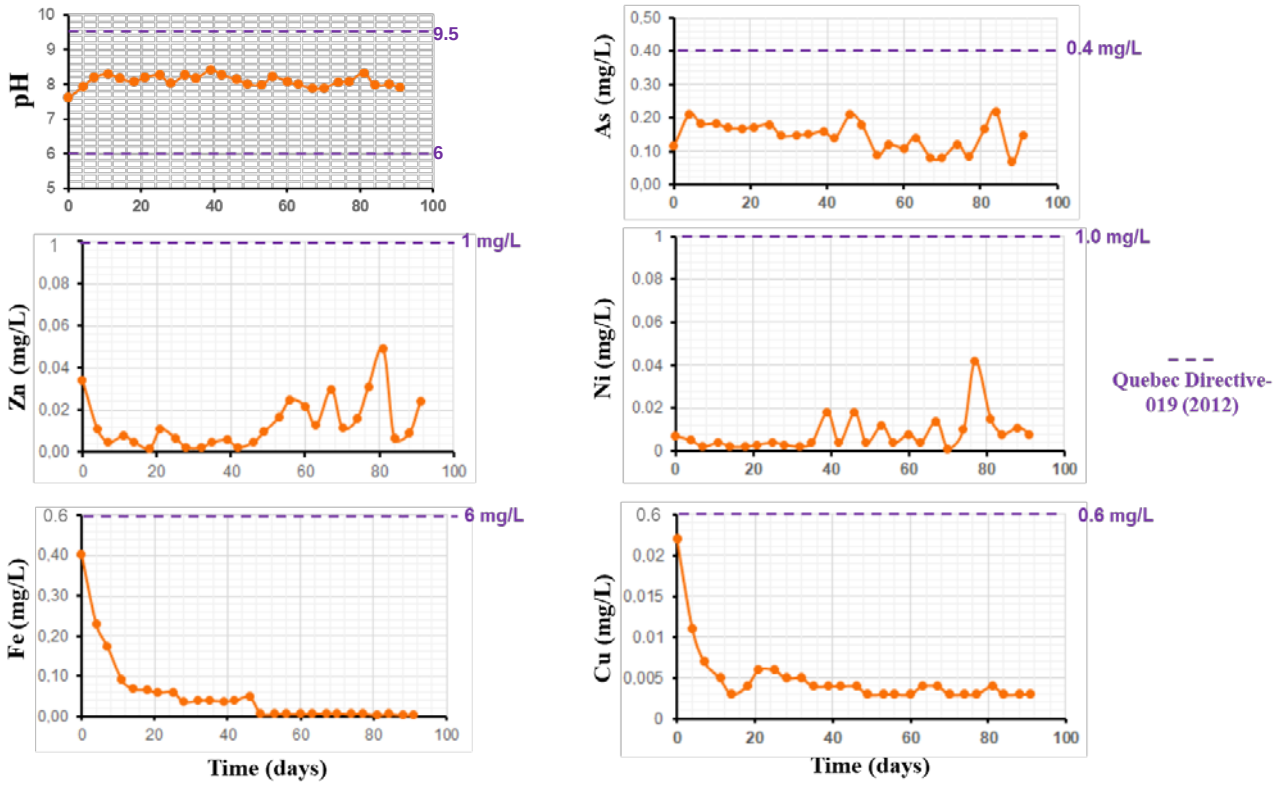


Fig. 40 Evolution of water quality (pH, As, Zn, Ni, Fe, and Cu) vs time in the weathering cells tests for the benign Amaruq desulfurized tailings

5.4 Conclusion

This study was structured around three main goals: i) determine the most efficient collector among the proposed xanthate alternatives, ii) successfully desulfurize Amaruq mine tailings by determining the best flotation conditions, and iii) study the effectiveness of desulfurization by assessing the environmental behavior of the desulfurized fraction.

The main results and conclusions drawn from this study are as follows:

- the Amaruq tailings sample was classified as potentially acid-generating using the acid base accounting (ABA) test according to the Sobek method modified by (Bouzahzah et al., 2013) and NAG tests;
- desulfurization using a froth flotation process allowed for the maximal removal of >95% of the sulfide minerals using PAX (300 g/t) and MBT-MTP (300 g/t) based collectors at pH 11;
- the maximal recovery that could be obtained using MTP and MTP-DTP based collectors was 88.6% while operating at optimal conditions (pH 11 and dosage at 350 g/t);
- the desulfurized tailings contained negligible amounts of sulfides (less than 0.5 wt% S), mainly locked (unliberated);
- the maximal recovery that could be obtained using MTP and MTP-DTP collectors was 88.65% while operating at optimal conditions (alkaline pH and maximum collector dosage at 350 g/t). The comparison between these collectors gives the following series: **PAX / MBT-DTP > MTP > MTP-DTP**;
- the Amaruq tailings were successfully desulfurized, and the final benign tailings were not acid generating as confirmed by the ABA and NAG tests;
- the remaining sulfide minerals in the final desulfurized tailings were mainly constituted of fine particles and/or unliberated or partially liberated particles encapsulated within the non-sulfide gangue fraction and were therefore unavailable to float;
- the remaining sulfide minerals in the final desulfurized tailings were mainly considered non-reactive due to their mineralogical association within NSG minerals (mainly silicates) as confirmed by QEMSCAN technique;
- some very fine liberated sulfide particles (1.86% w/total remaining sulfides: unavailable to float) also remained in the desulfurized tailings. Despite these fine particles, the

desulfurized tailings did not present any significant risk of contaminated mine drainage (AMD and CND) as demonstrated by the kinetic tests;

- the leached contaminants (e.g., S, Fe, As, Ni, Zn, and Cu) remained at very low concentrations.
- environmental desulfurization by froth flotation is an integrated approach to manage mine tailings by preventing the generation of contaminated mine drainage (AMD & CND).

CHAPITRE 6 DISCUSSION GENERALE

Ce chapitre est rédigé dans le but d'une discussion générale de l'ensemble des résultats obtenus dans les deux articles rapportés dans le chapitre 4 et chapitre 5. La première partie est sous forme d'une discussion générale sur l'efficacité de la désulfuration environnementale pour le contrôle de la génération de drainage minier contaminé (DMA/DNC). Les limitations et des suggestions ont été développées dans la deuxième partie de ce chapitre afin de donner une idée sur les défis et la contribution de ce projet aux recherches futures.

6.1 Efficacité de la désulfuration environnementale

La désulfuration environnementale par flottation est l'une des stratégies recommandées par les chercheurs comme technique de gestion intégrée des résidus. Il a été démontré qu'elle est économiquement et techniquement efficace pour prévenir la formation de drainages neutres (Benzaazoua, Bussière, et al., 2000 ; Demers et al., 2009). Cette technique est basée sur le procédé de flottation pour séparer la fraction sulfurée d'un résidu du reste (notamment des carbonates et silicates), et obtenir une fraction moins génératrice d'acide et moins volumineuse. Cependant, l'utilisation des xanthates comme collecteurs de flottation n'est pas recommandée puisque les xanthates se décomposent dans l'eau ou une solution aqueuse pour produire du disulfure de carbone (CS_2) qui est un gaz inflammable et toxique (Shen et al., 2016). Ce qui nécessite des alternatifs moins dangereux et moins nocifs à l'environnement et à la santé humaine. Les collecteurs à base de Dithiophosphate (DTP) et à base de Mercaptobenzothiazole (MBT) sont les meilleurs candidats. Les dialkyldithiocarbamates (DTP) sont des liquides jaune foncé pratiquement insolubles dans l'eau. Ils sont stables aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide (Dudenko, 2008). Le chauffage d'un mélange d'aniline, de sulfure de carbone et de soufre élémentaire dans des rapports stœchiométriques égaux dans un autoclave permet d'obtenir les collecteurs à base de MBT (Hammam & Youssif, 1982) et donc le CS_2 rentre dans les réactifs pour obtenir ce collecteur et non pas dans les produits. Ce qui rend ces deux familles de collecteurs moins dangereux, avec moins d'impacts négatifs sur l'environnement.

Cette étude est basée sur l'hypothèse suivante : les collecteurs à base de MBT et DTP - en plus leurs caractères écologiques - donnerait des rendements comparables ou meilleurs que les collecteurs à base de xanthates, dans la désulfuration environnementale des résidus contenant des sulfures et des sulfosels. Afin de tester cette hypothèse, l'étude était subdivisée en deux

parties, une étude fondamentale et une étude appliquée. Dans l'étude fondamentale, la surface de la gersdorffite (NiAsS) qui est un sulfosel souvent rencontré dans les mines de traitement d'or et de métaux précieux était caractérisée afin de comprendre les espèces d'oxydation de la surface du minéral avant et après conditionnement avec les collecteurs alternatifs.

Les résultats ont montré qu'il y a formation d'une couche d'oxyde principalement composée d'arséniate et d'arsénite, que le nickel est présent principalement sous forme de sulfates de nickel et d'hydroxydes de nickel, et que l'augmentation du pH a encore amélioré la cinétique d'oxydation.

Après conditionnement de la gersdorffite avec le collecteur à base de MBT-MTP, il a été constaté que ce collecteur adsorbe plus fortement sur la surface de la gersdorffite, comme le montrent les isothermes d'adsorption et les courbes de spectroscopie DRIFT pour ce type de collecteur, par rapport aux collecteurs à base de MTP et DTP-MTP. Ceci suggère que le mercaptobenzothiazole (MBT) est le principal composé actif dans la flottation de la gersdorffite.

L'étude a aussi a révélé que les taux d'oxydation de la gersdorffite sont relativement rapides et la surface atteint des degrés élevés d'oxydation après seulement six heures au contact avec l'air libre, comme le démontrent les résultats de DRIFTS et de la microscopie optique. Ce résultat est très intéressant vu que la flottation dépend largement de l'état de la surface avant l'adsorption des espèces de collecteurs.

L'étude appliquée était faite sur des résidus provenant de la mine Amaruq au nord du Canada où l'échantillon de résidus a été classé comme potentiellement générateur d'acide en utilisant le test acido-basique (ABA) selon la méthode Sobek modifiée par Bouzahzah et al., (2013) et les tests NAG. Ce résultat était attendu vu que la mine Amaruq est spécialisée dans le traitement d'or et de métaux précieux, qui génèrent de quantités substantielles de sulfures après traitement et enrichissement. Par contre, la désulfuration par flottation a permis l'élimination maximale de plus de 95 % des minéraux sulfurés en utilisant des collecteurs à base de PAX (300 g/t) et MBT-MTP (300 g/t) à pH 11, tandis que la récupération maximale pouvant être obtenue avec les collecteurs à base de MTP et MTP-DTP était de 88,65 % dans les conditions de flottation optimales (pH alcalin et dosage des collecteurs maximal à 350 g/t). D'où le classement suivant : PAX / MBT-DTP > MTP > MTP-DTP, allant du collecteur le plus performant jusqu'au collecteur le moins performant. La présence du mercaptobenzothiazole (MBT) favorise donc la récupération des sulfures.

Les résultats d’analyse sous microscope optique des résidus désulfurés montrent que les minéraux sulfurés restants étaient principalement constitués de particules fines et/ou de particules non libérées ou partiellement libérées encapsulées dans la fraction de gangue non sulfurée et n'étaient donc pas disponibles pour la flottation.

6.2 Limitations et retombées anticipées

L’étude comprenait deux grandes parties complémentaires, qui ont conféré un caractère global au projet, tout en étant riches d’essais dans le but de maximiser la quantité et la qualité des informations relatives au sujet discuté. La diversité dans le choix de collecteurs a sûrement aidé à améliorer la qualité des résultats obtenus et l’utilisation des plans d’expérience efficaces basée sur les surfaces de réponses a donné un caractère structuré à la deuxième partie de l’étude, et a permis de tirer des résultats de manière rapide et efficace.

Cependant, l’étude était portée sur des résidus venant exclusivement de la mine Amaruq, avec une minéralogie fixe, ce qui limite la généralisation des résultats obtenus dans ce travail à d’autres types de résidus. Une étude complète comprenant l’effet de présence ou d’absence de certains contaminants, par exemple, éliminerait la spécificité de ce travail sur la mine d’Amaruq. D’autre part, les collecteurs utilisés dans cette étude sont des mélanges entre plusieurs espèces, ce qui limite l’interprétation des résultats, et génère un peu d’ambiguïté dans les conclusions. Une manière de surmonter cette limitation serait d’essayer de séparer ces collecteurs, en utilisant, par exemple, l’extraction par solvant, ou bien l’extraction solide-liquide, et d’étudier la flottation en utilisant chaque espèce séparément, et son interaction avec la surface minérale. La synthèse de certains collecteurs serait aussi une étape complémentaire de l’étude, et permettrait l’étude de l’effet synergétique entre différentes espèces sur la flottation des résidus.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET BESOINS DE RECHERCHE

L'introduction de la désulfuration comme technologie alternative pour la gestion des résidus miniers pourrait potentiellement contribuer à des économies considérables dans la restauration des sites miniers et la réduction des problématiques de DMA et DNC, surtout après l'élimination de la nécessité d'utiliser des collecteurs nocifs et toxiques comme les xanthates en utilisant des collecteurs qui ont moins d'impacts négatifs sur l'environnement et la santé humaine. Cette étude était donc structurée autour des objectifs principaux suivants :

i) Étudier l'évolution des produits d'oxydation d'un sulfosel souvent rencontré dans les mines de traitement d'or et de métaux précieux (gersdorffite NiAsS) après broyage et oxydation à l'air.

ii) Étudier les mécanismes d'adsorption de collecteurs alternatifs aux xanthates sur la surface de la gersdorffite, et les principales interactions responsables de cette adsorption.

iii) Déterminer le collecteur le plus efficace parmi les alternatives aux xanthate proposées pour la désulfuration environnementale de résidus provenant d'une mine en activité au nord du Canada (Amaruq) spécialisée dans le traitement de minerais d'or et de métaux précieux, et déterminer les meilleures conditions de flottation et de désulfuration.

iv) Étudier l'efficacité de la désulfuration en évaluant le comportement environnemental de la fraction désulfurée.

Les principaux résultats et conclusions tirés de cette étude sont les suivants :

- La couche d'oxyde de gersdorffite était principalement composée d'oxydes d'arsenic (arséniate et d'arsénite) ; le nickel est présent principalement sous forme de sulfates de nickel et d'hydroxydes de nickel. L'augmentation du pH accélère la cinétique d'oxydation.

- Le collecteur à base de MBT-MTP adsorbe plus fortement sur la surface de la gersdorffite, comme le montrent les isothermes d'adsorption et les courbes de spectroscopie DRIFT pour ce type de collecteur, par rapport aux collecteurs à base de MTP et DTP-MTP, qui ont montré un comportement d'adsorption similaire. Ceci suggère que le Mercaptobenzothiazole (MBT) est le principal composé actif dans la flottation de la gersdorffite.

- Le collecteur à base de DTP-ATC a montré un meilleur comportement d'adsorption (plus d'adsorption) par rapport aux collecteurs à base de MTP et DTP-MTP, mais une adsorption plus faible par rapport au collecteur MBT-MTP. Ceci suggère que la présence de groupes

thionocarbamate (ATC) améliore l'adsorption du collecteur sur la surface minérale, et donc la flottation des minéraux de la gersdorffite.

- Après vieillissement de la gersdorffite conditionnée avec le collecteur MBT-MTP pendant quelques jours, le profil de surface ressemblait à celui de la gersdorffite fraîche après broyage, montrant la dégradation des phases adsorbées. Et le collecteur agit comme agent protecteur de la surface de la gersdorffite.

- Les taux d'oxydation de la gersdorffite sont relativement rapides et atteignent des degrés élevés après seulement six heures du contact avec l'air libre, comme le démontrent les spectres de DRIFT et de la microscopie optique.

- Le conditionnement a entraîné la solubilisation et la spéciation des produits d'oxydation sur les surfaces de la gersdorffite, en fonction du pH de conditionnement et de la nature du modificateur de pH.

• l'échantillon de résidus d'Amaruq a été classé comme potentiellement générateur d'acide en utilisant le test acido-basique (ABA) selon la méthode Sobek modifiée par (Bouzahzah et al., 2013) et les tests NAG;

• les PN (potentiel de neutralisation) et PA (potentiel d’acidité) disponibles (corrigés avec les degrés de libération de sulfure et de carbonate fournis par microscopie automatisée) ont montré que les résidus d'Amaruq étaient générateurs d'acide.

• la désulfuration par flottation a permis l'élimination maximale de plus de 95 % des minéraux sulfurés en utilisant des collecteurs à base de PAX (300 g/t) et MBT-MTP (300 g/t) à pH 11.

• la récupération maximale pouvant être obtenue avec les collecteurs à base de MTP et MTP-DTP était de 88,65 % dans les conditions optimales de flottation (pH alcalin et dosage des collecteurs à 350 g/t). La comparaison entre ces collecteurs en termes de rendement de flottation/désulfuration donne la série suivante : PAX / MBT-DTP > MTP > MTP-DTP.

• Les résidus d'Amaruq ont été désulfurés avec succès et les résidus finaux n'étaient pas générateurs d'acide, comme le confirment les tests ABA et NAG.

• Les minéraux sulfurés restants dans les résidus désulfurés finaux étaient principalement constitués de particules fines et/ou de particules non libérées ou partiellement libérées encapsulées dans la fraction de gangue non sulfurée et n'étaient donc pas disponibles pour la flottation.

• les minéraux sulfurés restants dans les résidus désulfurés finaux ont été principalement considérés comme non réactifs en raison de leur association minéralogique avec les minéraux NSG (principalement sous forme de particules encapsulées) comme confirmé par la technique QEMSCAN.

• quelques particules très fines de sulfures libérés (1,86 % par poids total des sulfures restants) sont également restées dans les résidus désulfurés. Malgré ces fines particules, les résidus désulfurés ne présentaient pas de risque significatif de drainage minier contaminé (DMA ou DNC) comme démontré par les tests cinétiques.

• les contaminants lixiviés (p. ex. S, Fe, As, Ni, Zn et Cu) sont demeurés à des concentrations inférieures aux critères établis par la directive 019.

• la désulfuration environnementale par flottation est une approche intégrée pour gérer les résidus miniers en empêchant la génération de drainage minier contaminé (AMD & CND).

RÉFÉRENCES

Agorhom, E., Skinner, W., & Zanin, M. (2014). Diethylenetriamine depression of Cu-activated pyrite hydrophobised by xanthate. *Minerals Engineering*, *57*, 36–42. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.12.010

Ait-Khouia, Y., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2021). Environmental desulfurization of mine wastes using various mineral processing techniques: Recent advances and opportunities. *Minerals Engineering*, *174*, 107225. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107225

Amar, H., Mostafa, B., Mohamed, E., Mathieu, V., Joly, M.-A., & Abdellatif, E. (2020). Reprocessing feasibility of polymetallic waste rock for cleaner and sustainable mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 106683.

Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des rejets miniers: manual sur cédérom;[... 100 tableaux]*. Presses International Polytechnique.

Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers. Presses internationales Polytechnique,

Beasley, M. M., Bartelink, E. J., Taylor, L., & Miller, R. M. (2014). Comparison of transmission FTIR, ATR, and DRIFT spectra: implications for assessment of bone bioapatite diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, *46*, 16-22.

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

Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, *46*(8), 1086-1101.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., & Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering*, *21*(4), 330-340. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.012

Benzaazoua, M., Bussière, B., Kongolo, M., McLaughlin, J., & Marion, P. (2000). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, *60*(1), 57-74.

Benzaazoua, M., Kongolo, M., & Bussière, B. (2000). Effect of the granulometry on desulphurization feasibility of mine tailings. *ICARD 2000*, 853-861.

Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., & Gould, W. D. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, *13*(6), 687-705.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. 131-190. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00905-0

Bois, D., Poirier, P., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2004). A Feasibility Study on the Use of Desulphurized Tailings to Control Acid Mine Drainage. *Proceedings 2004 – 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, January 20-22, 2004, Ottawa (Ontario), pp. 361-380*.

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., & Plante, B. (2013). Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests.

Mine Water and the Environment, *33*(1), 54-65. https://doi.org/10.1007/s10230-013-0249-1

Broadhurst, J., Kunene, M., von Blottnitz, H., & Franzidis, J.-P. (2015). Life cycle assessment of the desulfurisation flotation process to prevent acid rock drainage: A base metal case study. *Minerals Engineering*, *76*, 126-134.

Bulut, G., Arslan, F., & Atak, S. (2004). Flotation behaviors of pyrites with different chemical compositions. *Minerals and Metallurgical Processing*, *21*(2), 86-92. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/bf03403308

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

Cases, J., & De Donato, P. (1991). FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena. *International Journal of Mineral Processing*, *33*(1-4), 49-65.

Chopard, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., & Marion, P. (2017). A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes. *Chemosphere*, *175*, 97-107.

Chopard, A., Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2015). Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts. *ICARDS2015 Proceedings, Santiago du Chile (Chile).*

Clague, J. J., Armstrong, J. E., & Mathews, W. H. (1980). Advance of the late Wisconsin Cordilleran Ice Sheet in southern British Columbia since 22,000 Yr B.P. *Quaternary Research*, *13*(3), 322-326. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0033-5894(80)90060-5

Collins, B., & Kumral, M. (2020). Environmental sustainability, decision-making, and management for mineral development in the Canadian Arctic. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, *27*(4), 297-309. https://doi.org/10.1080/13504509.2019.1684397

Contini, G., Ciccioli, A., Cozza, C., Barbaro, M., & Marabini, A. M. (1997). Infrared study of 2-mercaptobenzothiazole and two of its derivatives adsorbed on PbS. *International Journal of Mineral Processing*, *51*(1), 283-291. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00031-8

Côté-Mantha, G, G., D, V., & A, B. (2017). *The Amaruq Deposits – Building a Customized Toolset and Using a Flexible Geomodel: Optimization from Discovery to Mine Development* Proceedings of Exploration 17 : Sixth Decennial International Conference on Mineral Exploration,

Covre, W. P., Ramos, S. J., Pereira, W. V. d. S., Souza, E. S. d., Martins, G. C., Teixeira, O. M. M., Amarante, C. B. d., Dias, Y. N., & Fernandes, A. R. (2021). Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health. *Journal of Hazardous Materials*, 126688. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126688

D.J. Bradshaw, C. T. O. C. (1993). THE FLOTATION OF PYRITE USING MIXTURES OF. *Minerals Engineering*, 681-690.

De Donato, P., Kongolo, M., Barres, O., Yvon, J., Enderle, F., Bouquet, E., Alnot, M., & Cases, J. (1999). Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution. *Powder Technology*, *105*(1-3), 141-148.

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

De Donato, P., Mustin, C., Benoit, R., & Erre, R. (1993). Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. *Applied Surface Science*, *68*(1), 81-93. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90217-Y

Demers, I., Benzaazoua, M., Bussière, B., Mbonimpa, M., Fried, E., & Blier, A. (2009). Évaluation de l'application de la gestion intégrée des résidus à la mine Doyon. *DÉCHE TS*, 31.

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering*, *21*(4), 317-329.

Derycke, V. (2012a). *Optimisation de la désulfuration de produits miniers en vue de la diminution de leur potentiel polluant: effet de la granulométrie, du type de sulfures et évaluation de la qualité des eaux de drainage post-traitement* Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada].

Derycke, V. (2012b). *Optimisation de la désulfuration de produits miniers en vue de la diminution de leur potentiel polluant: effet de la granulométrie, du type de sulfures et évaluation de la qualité des eaux de drainage post-traitement* Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].

Derycke, V., Kongolo, M., Benzaazoua, M., Mallet, M., Barrès, O., De Donato, P., Bussière, B., & Mermillod-Blondin, R. (2013). Surface chemical characterization of different pyrite size fractions for flotation purposes. *International Journal of Mineral Processing*, *118*, 1-14.

Devin, S., Bowell, R., Dey, M., Williams, C., & Williams, K. (2008). A Comparison of Kinetic NAG tests with Static and Humidity Cell Tests for the Prediction of ARD. *Mine Water and the Environment* 325-328.

Dhar, P., Thornhill, M., & Kota, H. (2019). Investigation of Copper Recovery from a New Copper Ore Deposit (Nussir) in Northern Norway: Dithiophosphates and Xanthate-Dithiophosphate Blend as Collectors. *Minerals*, *9*(3). https://doi.org/10.3390/min9030146

Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: a critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, *172*, 120-132.

Drif, B., Taha, Y., Hakkou, R., & Benzaazoua, M. (2018). Recovery of Residual Silver-Bearing Minerals from Low-Grade Tailings by Froth Flotation: The Case of Zgounder Mine, Morocco. *Minerals*, *8*(7). https://doi.org/10.3390/min8070273

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Bouzahzah, H. (2019). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement. *Applied geochemistry*, *100*, 316-325.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Kennedy, C., Parwani, R., & Graham, S. (2019). The role of hardpan formation on the reactivity of sulfidic mine tailings: A case study at Joutel mine (Quebec). *Sci Total Environ*, *654*, 118-128. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.066

Elizondo-Alvarez, M. A., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications. *Ecotoxicol Environ Saf*, *207*, 111509. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111509

Evangelou, V. P., & Huang, X. (1994). Infrared spectroscopic evidence of an iron(II)—carbonate complex on the surface of pyrite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, *50*(7), 1333-1340. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)80100-2

Fuerstenau, M. C., Natalie, C. A., & Rowe, R. M. (1990). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1. *International Journal of*

Mineral Processing, *29*(1-2), 89-98. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90007-L

Hammam, A. E.-F. G., & Youssif, N. M. (1982). Synthesis and reactions of 2-mercaptobenzothiazole derivatives of expected biological activity. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *27*(2), 207-208. https://doi.org/10.1021/je00028a032

Hansson, C., & Agrup, G. (1993). Stability of the mercaptobenzothiazole compounds [Article]. *Contact Dermatitis*, *28*(1), 29-34. https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1993.tb03320.x

IL. Lebedev, A. E., M. El GHorfi, L.Maacha, A. Borissinko, M. Zouhair, A. Karfal,. (2006). Mineralogical succession and chemical composition in of the Co-Ni-As-Au mineralization of Bou Azzer deposits. . 50-62.

Ito Masatoki 1, K. T., Suëtaka Wataru 1. (1976). NITROGEN MONOXIDE CHEMISORPTION ON EVAPORATED NICKEL SURFACE BY INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY. *Chemical Society of Japan*, 1337-1340.

Iwasaki, I., Nakazawa, H., Malicsi, A., & Xiaowei, L. (1988). Recovery of platinum-group metals from gabbroic rocks. *Jom*, *40*(6), 36-39.

J. R. Durig, D. W. W. (2004). On the Infrared Spectra of HNCS and DNCS. *The Journal of Chemical Physics*, 46.

Jackson, D. A., Nesbitt, H. W., Scaini, M. J., Duggal, A., & Bancroft, G. M. (2003). Gersdorffite (NiAsS) chemical state properties and reactivity toward air and aerated, distilled water. *American Mineralogist*, *88*(5-6), 890-900.

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

José Neto, D., Bergerman, M. G., Young, A. S., & Petter, C. O. (2019). Pre-concentration potential evaluation for a silicate zinc ore by density and sensor-based sorting methods. *REM-International Engineering Journal*, *72*(2), 335-343.

Kanchi, S., Singh, P., & Bisetty, K. (2014). Dithiocarbamates as hazardous remediation agent: A critical review on progress in environmental chemistry for inorganic species studies of 20th century. *Arabian Journal of Chemistry*, *7*(1), 11-25. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.026

Kojovic, T., Bergeron, Y., & Leetmaa, K. (2019). *THE VALUE OF DAILY HIT ORE HARDNESS TESTING OF SAG FEED AT THE MEADOWBANK GOLD MINE* SAG CONFERENCE, VANCOUVER.

Kongolo, M., Benzaazoua, M., de Donato, P., Drouet, B. t., & Barrès, O. (2004). The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. *Minerals Engineering*, *17*(4), 505-515. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.003

Lessard, F., Bussière, B., Côté, J., Benzaazoua, M., Boulanger-Martel, V., & Marcoux, L. (2018). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulphurized tailings as cover material. *Journal of Cleaner Production*, *186*, 883-893.

Mafra, C., Bouzahzah, H., Stamenov, L., & Gaydardzhiev, S. (2020). Insights on the effect of pyrite liberation degree upon the acid mine drainage potential of sulfide flotation tailings. *Applied geochemistry*, 104774.

Maier, G. S., & Dobiáš, B. (1997). 2-mercaptobenzothiazole and derivatives in the flotation of galena, chalcocite and sphalerite: a study of flotation, adsorption and microcalorimetry. *Minerals Engineering*, *10*(12), 1375-1393.

Matthew B.J. Lindsay, P. D. C., John L. Jambor ,1, Kerry G. Lear , David W. Blowes,. (2009). Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings. *Applied Geochemistry*, 2212–2221.

Mayes, W. M., Potter, H. A., & Jarvis, A. P. (2009). Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of hazardous materials*, *162*(1), 512-520.

Mayes, W. M., Potter, H. A. B., & Jarvis, A. P. (2009). Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of Hazardous Materials*, *162*(1), 512-520. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.078

Mermillod-Blondin, R. (2005a). *Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la rétention de molécules organiques soufrées: application à la désulfuration des résidus miniers* Institut National Polytechnique de Lorraine].

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

Mermillod-Blondin, R., Kongolo, M., De Donato, P., Benzaazoua, M., Barrès, O., Bussière, B., & Aubertin, M. (2005). Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions-application to environmental desulfurization. Centenary of flotation symposium,

Miller, S., Robertson, A, & Donahue, T. (1997). *Advances in acid drainage prediction using the net acid generating (NAG) test* international conference on acid rock drainage, Vancouver

Monte, M., Dutra, A., Albuquerque Jr, C., Tondo, L., & Lins, F. (2002). The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. *Minerals Engineering*, *15*(12), 1113-1120.

Nadeif, A., Taha, Y., Bouzahzah, H., Hakkou, R., & Benzaazoua, M. (2019). Desulfurization of the Old Tailings at the Au-Ag-Cu Tiouit Mine (Anti-Atlas Morocco). *Minerals*, *9*(7), 401.

Nesbitt, H. W., Schaufuß, A., Sciani, M., Hchst, H., Bancroft, G. M., & Szargan, R. (2003). Monitoring fundamental reactions at NiAsS surfaces by synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy: As and S air oxidation by consecutive reaction schemes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(5), 845-858. https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)00944-4

Nicholson, R. V. (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies. In *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* (pp. 163-183). Mineralogical Association of Canada.

Noirant, G., Benzaazoua, M., Kongolo, M., Bussière, B., & Frenette, K. (2019). Alternatives to xanthate collectors for the desulphurization of ores and tailings: Pyrite surface chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *577*, 333-346. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.086

Parbhakar-Fox, A., Fox, N., Jackson, L., & Cornelius, R. (2018). Forecasting geoenvironmental risks: Integrated applications of mineralogical and chemical data. *Minerals*, *8*(12), 541.

Plante, B. (2010). *Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé* Université du Québec à en Abitibi-Témiscamingue].

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

Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, *114*, 57-69. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003

Qun, W., & Heiskanen, K. (1990). Separation of pentlandite and nickel arsenide minerals by aeration conditioning flotation. *International Journal of Mineral Processing*, *29*(1-2), 99-109.

Rahdar, A., Aliahmad, M., & Azizi, Y. (2015). NiO nanoparticles: synthesis and characterization.

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

Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Lortie, S. (2016). Field Experiments to Test the Elevated Water Table Concept Combined with a Desulfurized Tailings Cover Layer. In *Geo-Chicago 2016* (pp. 289-298).

Schrenk, M. O., Edwards, K.J., Goodman, R.M., Hamers, R.J., Banfield, J.F.,. (1998). Distribution of Thiobacillus ferrooxidans and Leptospirillum ferrooxidans for generation of acid mine drainage. In (pp. 1519-1522).

Smith, L. J., Bailey, B. L., Blowes, D. W., Jambor, J. L., Smith, L., & Sego, D. C. (2013). The Diavik Waste Rock Project: Initial geochemical response from a low sulfide waste rock pile. *Applied geochemistry*, *36*, 210-221.

Snellings, R. (2016). X-Ray Powder Diffraction. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (pp. 100-130).

Sobek, A., W. Schuller, J. Freeman, AND R. Smith. (1978). *FIELD AND LABORATORY METHODS APPLICABLE TO OVERBURDENS AND MINESOIL* (O. o. R. a. D. Industrial Environmental Research Laboratory, Ed.). U.S. Environmental Protection Agency.

Stewart, A. G. (2020). Mining is bad for health: a voyage of discovery. *Environ Geochem Health*, *42*(4), 1153-1165. https://doi.org/10.1007/s10653-019-00367-7

Taskinen, A., Kauppila, P., Tornivaara, A., Heino, N., Kurhila, M., Tiljander, M., & Korhonen, T. (2018). Improving environmental properties of arsenic and sulphide rich Kopsa Au–Cu ore tailings through optimised mineral processing. *Improving the environmental properties, utilisation potential and long-term prediction of mining wastes. Geological Survey of Finland, Bulletin, 408*.

Wiley, J. (2018). *Sigma-Aldrich - Database Compilation*. Sigma Aldrich.