



HAL
open science

Étude de la passivation de la pyrite : chimie de surface et réactivité

Estelle Sorrenti

► **To cite this version:**

Estelle Sorrenti. Étude de la passivation de la pyrite : chimie de surface et réactivité. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL054N . tel-01752848

HAL Id: tel-01752848

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752848>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole doctorale RP2E
(Ressources, Produits,
Procédés et Environnement)

Laboratoire Environnement
et Minéralurgie
UMR INPL-CNRS 7569

Thèse

présentée à
l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Physico-chimie des Interfaces
Géosciences
par

Estelle SORRENTI

Etude de la Passivation de la Pyrite: Chimie de Surface et Réactivité

Soutenue publiquement le 17 septembre 2007 devant la commission d'examen

Philippe MARION	Président du jury	LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy
Henri BALARD John DODDS	Rapporteur Rapporteur	ENSCMu, Mulhouse Ecole des Mines, Albi Carmaux
Ignace SALPETEUR Mathieu ETIENNE Mukendi KONGOLO	Examineur Examineur Examineur	BRGM, Orléans LCPME, Villers-lès-Nancy LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy
Philippe DE DONATO Tatiana GORNER	Directeur de thèse Co-Directeur de thèse	LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy
Mostafa BENZAAZOUA	Invité	UQAT-URSTM, Québec

*A mes très chers parents,
Voici l'accomplissement de ces années de thèse, qui est à mes yeux
une immense satisfaction personnelle...*

Remerciements

C'est avec un grand plaisir que je remercie Monsieur Jacques YVON directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire où un sentiment simple de convivialité règne à travers les murs...merci pour la confiance qu'il m'a accordé dans la réalisation de cette étude et pour les moyens mis à ma disposition durant ces années de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Henri BALARD et John DODDS d'avoir accepté de juger mes travaux. Je remercie Monsieur Philippe MARION d'avoir accepté la présidence de ce jury et messieurs Mathieu ETIENNE et Ignace SALPETEUR d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Philippe DE DONATO directeur de recherche au CNRS pour le suivi assidu de mon travail de thèse. Je mesure la chance que j'ai eu d'avoir pu profiter de son immense savoir. J'adresse particulièrement mes remerciements à Madame Tatiana GORNER, pour sa disponibilité, pour son aide et ses conseils en chromatographie. Mais aussi pour m'avoir toujours soutenue et donné de bons conseils lorsque j'en ai eu le besoin. Je remercie grandement Monsieur Mukendi KONGOLO pour avoir également supervisé mon travail et pour son soutien qui m'a été d'une grande aide. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ces personnes, pour leur grande attention, leur patience ainsi que pour leur côté humain et professionnel, qui m'a été indispensable.

Je remercie chacun des 'lemmiens' pour leur accueil chaleureux et leur bonne humeur quotidienne. Il m'a été extrêmement agréable et enrichissant de faire partie d'une équipe avec une expertise scientifique autant affirmée.

J'aimerais remercier les différentes personnes membres des laboratoires qui ont gravité autour de mon doctorat. Un merci particulier à Odile BARRES pour ses services dans le département de spectroscopie infrarouge, et surtout pour toutes les discussions agréables échangées, à Nicole MAGNABOSCO pour son assistance administrative et sa sympathie.

Merci à mes collègues et amis avec qui j'ai singulièrement partagé du temps ces dernières années, notamment Yann et Jamil pour leur sympathie et pour les ponctuels échanges d'états d'âme. Merci à Lydia, Amel, Malak, Raphaël, Thomas, Guillaume, Christelle, Caroline, Elisabeth, Martine, Solange, Karine, Isabelle, ainsi que la famille Pelletier, Bruno et Laurent avec qui j'ai eu des échanges fortuits pour avancer dans mes travaux de recherche mais surtout avec qui j'ai partagé des moments de bonne humeur. Un merci particulier à Delphine pour sa bonté et pour son obstination à récupérer mon disque dur...

Je n'oublierai pas de remercier mes collègues du LCPME, dont David avec qui j'ai eut le plaisir de revendiquer mes origines italiennes, notamment pendant le mondial 2006. Mais aussi Josiane et Meng qui m'ont fait découvrir les saveurs de leurs propres origines...

Mes remerciements sont adressés aux collaborateurs slovaques Milan POLAKOVIC et Pavel ACAI, qui ont donné une tendance particulièrement originale à mon travail avec un énorme investissement pour comprendre et dépasser les obstacles rencontrés en chromatographie.

J'aimerais aussi remercier l'équipe de l'Unité de Recherche et de Service en Technologie de l'Université du Québec dirigée par Denis BOIS. Je remercie mon encadrant Monsieur Mostafa BENZAAZOUA et Monsieur Bruno BUSSIERE qui m'ont permis de poursuivre mes travaux au Québec. Ce séjour a été très enrichissant que ce soit au niveau personnel que professionnel. Un grand merci pour leurs disponibilités et leurs conseils. Je remercie toute l'équipe pour son précieux soutien au cours de ces trois mois passés avec eux et sa disponibilité même depuis mon retour.

A présent je m'adresse à mon cher Julien MAZZONCINI. Qui m'a soutenu pendant ces derniers mois. Merci d'avoir eut les mots encourageants...

Merci à mes beau-parents d'avoir apporté leur soutien...

Enfin je remercie très fort ma famille, mes sœurs, mon frère ainsi que mes nièces et neveux pour leur compassion, leur présence et leur soutien. Merci d'avoir supporté mes humeurs ces derniers mois notamment...Merci papa et maman d'avoir toujours été à mes côtés, de m'avoir aidé à financer mes études. Vous êtes ma fierté et votre force réside dans l'entêtement à vouloir le bien de vos enfants.

Une famille où l'on se sert les coudes pour *avancer dans la vie* et où l'on apprécie chaque moment partagé.

***Mon ultime regard de reconnaissance s'adresse à mon grand frère
Louis, qui me soutenait toujours dans mes choix...
Tu es parti depuis le 23 décembre 2004, mais tu es et seras toujours
présent dans mon cœur. La tragédie et l'injustice de ton départ,
m'ont donné la force et la volonté de prendre une revanche
sur cette vie qui m'a tant pris...***

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	10
STRUCTURE DU MÉMOIRE	15
CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	16
1.1. L'hétérogénéité chimique superficielle des sulfures	17
1.1.1. Méthodes d'analyses de surface.....	17
1.1.2. Les modèles de représentations morphochimiques de la surface des sulfures.....	21
1.1.2.1. Cas particulier de la pyrite.....	22
1.2. Chromatographie inverse en phase liquide et étude des interfaces.....	29
1.2.1. La chromatographie inverse en phase liquide	31
1.2.1.1. Les processus fondamentaux dans une colonne chromatographique	33
1.2.1.2. Approche cinétique.....	36
1.3. Mécanismes d'adsorption dans les systèmes sulfures / molécules organiques et sulfures / ion inorganique: cas de la pyrite.....	37
1.3.1. Le système pyrite / thymol.....	37
1.3.2. Le système pyrite / acide humique.....	37
1.3.3. Le système pyrite / silicate de sodium.....	37
1.4. Activité électrochimique des sulfures: cas de la pyrite.....	39
1.4.1. Voltampérométrie cyclique.....	40
1.4.1.1. Différents types d'électrodes.....	40
1.5. Réactivité des rejets miniers sulfurés et impacts environnementaux.....	43
1.5.1. Drainage Minier Acide (DMA).....	43
1.5.2. Prévention de l'oxydation de la surface des sulfures.....	45
1.5.2.1. Inhibition de l'oxydation superficielle de la pyrite.....	47
CHAPITRE II: MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	50
PARTIE A - MATÉRIEL ET RÉACTIFS.....	50
2.1. Les différents adsorbants	50
2.1.1. La pyrite pure (P)	50
2.1.1.1. Principales caractéristiques chimiques et minéralogiques	50
2.1.1.2. Caractérisation infrarouge après broyage par voie sèche.....	51
2.1.1.3. La préparation des échantillons.....	53
2.1.2. Les stériles miniers naturels et reconstitués.....	54
2.1.2.1. Le stérile minier naturel riche en pyrite (SR).....	54
2.1.2.1.1. Principales caractéristiques minéralogiques.....	54
2.1.2.1.2. Caractérisation infrarouge.....	55
2.1.2.1.3. Caractérisation granulométrique.....	56
2.1.2.2. Le stérile minier naturel pauvre en pyrite (SP).....	58
2.1.2.2.1. Principales caractéristiques minéralogiques.....	58
2.1.2.2.2. Caractérisation infrarouge	58
2.1.2.2.3. Caractérisation granulométrique.....	59
2.1.2.3. Le stérile minier reconstitué (SR-SP: 10 % SR et 90 % SP).....	60

2.1.2.3.1. Principales caractéristiques minéralogiques	60
2.1.2.3.2. Caractérisation infrarouge.....	60
2.1.2.4. Le stérile minier reconstitué (SP-P: 90 % SP et 10 % P).....	61
2.1.2.4.1. Principales caractéristiques minéralogiques.....	61
2.1.2.4.2. Caractérisation infrarouge.....	62
2.1.3. Récapitulatif	62
2.2. Les différents adsorbats.....	63
2.2.1. Acide humique	63
2.2.1.1. Analyse élémentaire.....	64
2.2.1.2. Caractérisation moléculaire par spectroscopies UV-visible et infrarouge.....	64
2.2.1.3. Détermination de la masse molaire par chromatographie d'exclusion	68
2.2.2. Thymol.....	69
2.2.2.1. Caractérisation moléculaire par spectroscopies UV-visible et infrarouge.....	70
2.2.3. Silicate de sodium.....	72
2.2.3.1. Caractérisation moléculaire par spectroscopies UV-visible et infrarouge.....	72
2.2.4. Récapitulatif.....	74
PARTIE B - MÉTHODES.....	76
2.3. Analyse infrarouge.....	76
2.4. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	78
2.4.1. Chromatographie d'exclusion stérique.....	78
2.4.2. Chromatographie inverse en phase liquide.....	80
2.5. Expérimentation en flacons agités (batch).....	81
2.5.1. Construction d'une isotherme d'adsorption par la méthode des restes.....	81
2.5.2. Adsorption sur la pyrite pure	82
2.5.3. Adsorption sur les stériles miniers.....	82
2.6 Electrochimie: la voltampérométrie cyclique.....	83
2.6.1. Les électrodes.....	84
2.6.2. Mode opératoire.....	85
2.7. Application: tests cinétiques de prédiction en laboratoire.....	85
2.7.1. Mini cellules d'altération.....	86
2.7.1.1. Descriptif expérimental.....	86
2.7.1.2. Traitement de passivation	87
2.7.1.3. Cycle de mouillage et de séchage.....	88
2.7.1.4. Analyses physico-chimiques des lixiviats.....	88
2.7.1.5. Démantèlement.....	89
2.7.2. Cellules humides.....	90
2.7.2.1. Descriptif expérimental.....	90
2.7.2.2. Traitement de passivation	91
2.7.2.3. Cycle de mouillage et de séchage.....	92
2.7.2.4. Démantèlement.....	92

2.8. Récapitulatif.....	92
Phase liquide.....	93
Phase liquide.....	93
Phase liquide.....	93
Broyage par voie sèche.....	93
Phase Phase liquide liquide.....	93
Broyage par voie sèche.....	93
Broyage par voie sèche.....	93
Phase liquide.....	93
CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	94
3.1. Étude de l'état de surface de la pyrite.....	94
3.1.1. Chimie de surface de la pyrite.....	94
3.1.2. Influence du lavage	97
3.2. Étude de l'adsorption de l'acide humique, du thymol et du silicate de sodium sur la pyrite.....	98
3.2.1. Expérimentation en colonne (HPLC)	98
3.2.2. Modélisation de l'adsorption de l'acide humique lors des essais en colonne.....	108
3.2.2.1. Le modèle trimodale dynamique cinétique.....	108
3.2.3. Expérimentation en flacons agités (batch).....	113
3.2.3.1. Silicate de sodium.....	113
3.3. Étude de l'activité électrochimique de la pyrite avant et après adsorption d'acide humique, de thymol ou de silicate de sodium: approche par voltampérométrie cyclique.	120
3.3.1. Réponse électrochimique de la pyrite	120
3.3.1.1. Analyses qualitatives des réactions redox à la surface de la pyrite après broyage à sec	120
3.3.1.2. Influence du conditionnement à l'eau en colonne.....	123
3.3.2. Évolution de la réponse électrochimique de la pyrite en fonction du type de molécules adsorbées.....	126
3.3.2.1. Cas de l'acide humique	126
3.3.2.2. Cas du thymol	128
3.3.2.3. Cas du silicate de sodium.....	130
3.3.2.4. Efficacité en fonction de la molécule adsorbée	132
3.4. Application: étude du comportement d'un stérile minier sulfuré d'Abitibi Témiscamingue.....	134
3.4.1. Essais préliminaires de calibration.....	135
3.4.2. Étude de la réponse électrochimique des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P).....	139
3.4.2.1. Réponse électrochimique des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P) après adsorption d'acide humique.....	140

3.4.3. Tests cinétiques de prédiction en laboratoire.....	141
3.4.3.1. Étude en mini cellules d'altération du comportement à long terme des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P).....	142
3.4.3.1.1. Passivation des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P) avec l'acide humique et le silicate de sodium.....	142
a. Traitement chimique de surface avec l'acide humique.....	143
b. Traitement chimique de surface avec le silicate de sodium.....	144
c. Stabilité dans le temps des traitements chimiques de surface de SR-SP et SP-P	145
3.4.3.1.2. Simulation de comportement du stérile: composition physico-chimique des eaux de rinçage	146
3.4.3.2. Étude en cellules humides du comportement à long terme d'un stérile minier reconstitué (SR-SP).....	152
3.4.3.2.1. Passivation du stérile minier reconstitué SR-SP avec l'acide humique.....	152
a) Traitement chimique de surface avec l'acide humique.....	152
b) Stabilité dans le temps du traitement chimique de surface de SR-SP	153
3.4.3.2.2. Simulation du comportement du stérile: composition physico-chimique des eaux de rinçage.....	154
3.4.3.3. Aspects thermodynamiques.....	157
a) Diagrammes pH-Eh.....	158
b) Autopassivation et phases minérales précipitées	159
c) Courbes d'oxydo-neutralisation.....	161
3.4.4. Simulation de l'atténuation de la production d'acidité des eaux de la mine LaRonde	165
3.4.4.1. Evaluation des coûts pour des traitements de chaulage de SR-SP	165
CHAPITRE IV: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	167
ANNEXES.....	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	225

NOMENCLATURE

Abs : absorbance (unité d'absorbance)
 C_L : concentration à l'équilibre en solution (mg/L ou mol/L)
 c_{HA} : concentration de l'acide humique dans la phase liquide (mg/L ou mol/L)
 c_{HA0} : concentration à l'entrée de la colonne de la solution d'acide humique (mg/L)
CH : cellule d'humidité
 D_L : coefficient apparent de dispersion axiale (dm^2/s)
 D_c : diamètre de la micro colonne (dm)
 d_p : diamètre de la particule (dm)
DMA : drainage minier acide
DTKM: Dynamic trimodal kinetic model
E : potentiel (mV/ Ag,AgCl)
Eh: potentiel redox (mV)
F : volume par débit (L/s)
I : densité de courant ($\mu A/cm^2$)
IS : indice de saturation
 k_A : constante de vitesse d'adsorption de l'acide humique sur les sites d'adsorption A (L/mg/s)
 k_B : constante de vitesse d'adsorption de l'acide humique sur les sites d'adsorption B (L/mg/s)
 k_C : constante de vitesse d'adsorption de l'acide humique sur les sites d'adsorption C (L/mg/s)
 k_{fB} : constante de vitesse de formation des sites B (1/s)
 k_{fC} : constante de vitesse de formation des sites C (1/s).
 K_{ps} : produit de solubilité
l : longueur de la cuve (cm)
MC : mini cellule d'altération
P : pyrite pure
PA : potentiel d'acidité (kg_{CaCO_3}/t)
PAI : produit d'activité ionique
PGA : potentiel de génération d'acidité à court ou long terme
PN : potentiel de neutralisation (kg_{CaCO_3}/t)
PNN : potentiel net de neutralisation (sans unité ou en kg_{CaCO_3}/t)
 q_A : concentration de HA par masse d'adsorbant (pyrite) sur les sites A (mg/mg)
 q_B : concentration de HA par masse d'adsorbant (pyrite) sur les sites B (mg/mg)
 q_C : concentration de HA par masse d'adsorbant (pyrite) sur les sites C (mg/mg)
 q_{eB} : concentration des sites d'adsorption B par masse de pyrite multiplié par la masse molaire moyenne de l'AH (mg/mg)
 q_{eC} : concentration des sites d'adsorption C par masse de pyrite multiplié par la masse molaire moyenne de l'AH (mg/mg)
 q_{mA} : concentration maximale de l'acide humique sur les sites d'adsorption A par masse de pyrite (mg/mg)
 q_m : concentration maximale de l'acide humique par masse de pyrite (mg/mg), égale à la somme $q_A + q_B + q_C$
 q_{ads} : quantité adsorbée (mg/gou mol/g)
SP : stérile minier pauvre en pyrite
SR : stérile minier riche en pyrite
t : temps (s)
u : vitesse intersiticielle dans la colonne (dm/s)
v: vitesse de balayage dupotential (mV/min)
z : distance axiale dans la colonne (dm)

Symboles:

θ : taux de recouvrement statistique

ε : porosité de la colonne

ε_{mol} : coefficient d'extinction molaire (mol.l.cm^{-1})

ρ_b : masse de l'adsorbant sec par volume de colonne (mg/dm^3)

ρ_p : masse de l'adsorbant sec par volume de particule (mg/dm^3)

Exposants:

cal : calculé

exp : expérimental

0 : indice zéro se rapportant aux conditions initiales

Indices:

A : sites d'adsorption A

B : sites d'adsorption B

C : sites d'adsorption C

INTRODUCTION

«Un solide homogène est une illusion car il n'existe pas (Cases et al., 2000)» cette phrase, peut tout à fait servir de préambule à cette thèse. Tous les matériaux solides sont hétérogènes, ce qui signifie que leur surface est composée de sites (patches) avec des propriétés différentes. L'hétérogénéité naturelle ou induite par l'homme qu'elle soit de nature chimique, texturale ou géométrique intervient dans la réactivité et les échanges aux interfaces, elle détermine par exemple les propriétés d'adsorption de la surface et rend très complexe la compréhension et la description du système.

Ce concept prend encore toute sa valeur lorsque l'on est amené, comme c'est le cas pour ce travail de recherche, à manipuler des solides naturels tels que les rejets miniers. En effet, les propriétés aux interfaces et les phénomènes qui leurs sont associés notamment l'évaporation, la dissolution, la précipitation, l'adsorption, la tension interfaciale, etc...sont à l'origine de nombreux processus dans les milieux naturels et anthropiques. Les exemples sont nombreux, on peut citer entre autres, la rétention et le transport des micropolluants par les colloïdes minéraux en suspension notamment dans les eaux de rivières, la séparation solide/solide des minerais par flottation, ou bien encore la récupération assistée du pétrole qui met en oeuvre des interactions complexes dans les milieux roche/eau/huile/tensio-actifs.

Dans tous ces exemples, il est difficile d'imaginer que les phénomènes macroscopiques soient indépendants des interactions aux échelles moléculaires et atomiques. Pour comprendre ces mécanismes d'échanges au sens large et pour découvrir les lois qui régissent les relations entre les substances naturelles ou anthropiques avec le milieu ambiant, la connaissance fine de la phase solide et de son interface avec le milieu aqueux est primordiale. Cette tâche est immense car elle nécessite une approche multidisciplinaire faisant appel à la physique, la chimie, la biologie, la géologie, etc...et elle est multi-échelle: macro, micro et nanoscopique. La finalité étant de comprendre et de décrire au mieux ces systèmes complexes pour en maîtriser leurs réactivités en vue de leurs applications.

L'exploitation minière consiste en l'extraction de minéraux économiques mais en parallèle, elle génère des rejets solides. Par exemple, pour chaque once d'or soit 28,35g, on produit près de 80 tonnes de déchets miniers (Gorre, 2005). Beaucoup de métaux tels que Cu, Pb, Co, Ni, Zn sont présents au sein d'amas sulfurés complexes à gangue essentiellement pyriteuse. La valorisation de ces métaux va produire des rejets miniers qui sont stockés dans les aires d'entreposage appelées haldes à stériles. Ces haldes généralement laissées à l'air libre sans précautions particulières (par exemple, l'exploitation de gisements cobaltifères – Ouganda (Karese), de gisements cuprifères et de plomb au Canada, Sudbury-Ontario), constituent de véritables foyers de pollution (figure 1). En fonction de la composition minéralogique des stériles, du mode de construction de la halde et des conditions climatiques régionales, des réactions chimiques peuvent avoir lieu. Dans le cas de rejets sulfurés, sous l'effet combiné du solide, de l'eau, de l'oxygène et/ou de bactéries, les réactions d'oxydation qui se produisent, sont responsables de la forte acidité des eaux, avec des pH pouvant atteindre dans les cas extrêmes des valeurs inférieures à 0. Ces processus favorisent ainsi l'attaque des minéraux de la roche avec mise en solution de polluants présents dans la gangue et non encore libérés comme le plomb, l'arsenic, le zinc, le cuivre, etc...qui seront alors transportés vers les rivières et les aquifères. Ce phénomène est connu sous le nom de drainage minier acide (DMA) (Dudka et al., 1997; Aubertin et al., 2002; Humphries, 2003). Le DMA va avoir des conséquences catastrophiques sur l'environnement aussi bien sur la pollution des nappes phréatiques que sur la flore et la faune avoisinantes. Il faut parler aussi des possibles accidents de rupture de ces parcs à résidus comme cela s'est déjà produit par le passé dans le bassin des mines d'Aznalcollar en Andalousie (Espagne, 1998). Les dégâts environnementaux sont dans ces cas catastrophiques.



Figure 1: Vue de l'impact environnemental lié au drainage minier acide (Canada).

On voit donc que l'industrie minière génère des quantités importantes de rejets solides et liquides qu'il faut gérer efficacement d'autant plus que la demande mondiale en métaux ne cesse de s'accroître et jouera inévitablement un rôle accélérateur dans la production des rejets. On note, par exemple, que l'industrialisation récente en Inde et en Chine a fait exploser cette demande et l'exploitation peine à suivre. La figure 2 relative au marché du cuivre illustre parfaitement cette situation. On voit très clairement l'augmentation constante de la demande en cuivre depuis 1970 et son extrapolation jusqu'à l'horizon 2015. La disparité croissante entre l'offre et la demande peut aussi s'illustrer parfaitement avec le cours du fer, figure 3. En effet, on observe une explosion des prix des minerais à partir de 2003 (Source: Usine nouvelle, 19 sept. 2006, <http://indices.usinenouvelle.com>).

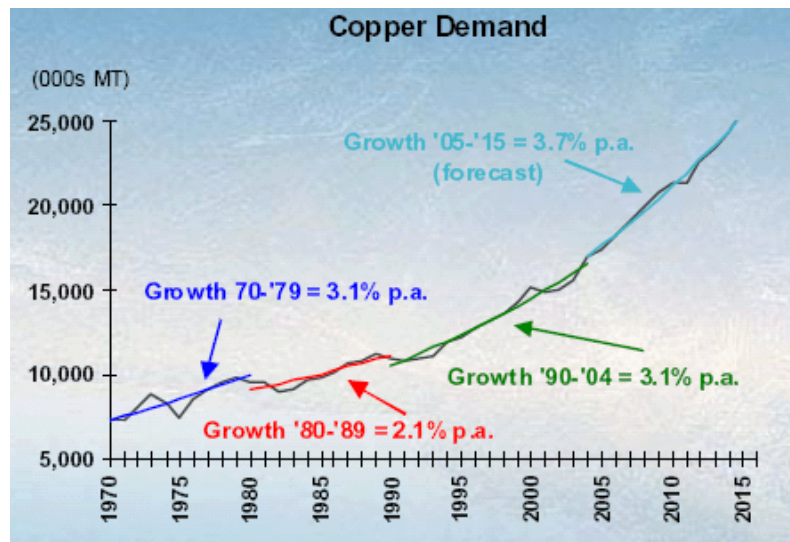


Figure 2: Evolution de la demande en cuivre depuis 1970 et prévisions à 2015.

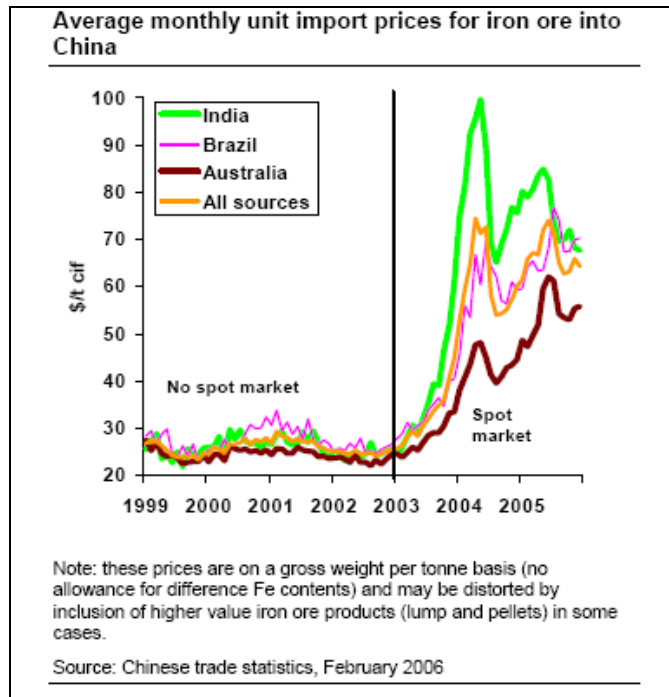


Figure 3: Évolution du prix de fer sur le marché mondial.

Toutefois, la pression de l'opinion publique et de la législation obligent aujourd'hui les sociétés minières à adopter des stratégies écologiques à moyen et long terme. Le défi majeur des sociétés minières modernes consiste donc à délimiter, extraire et traiter les ressources minérales, tout en causant le moins de bouleversements possibles à notre écosystème. Le milieu industriel se doit de maîtriser l'ensemble de ces rejets solides, liquides et gazeux. La législation de plus en plus stricte ne leur laisse guère le choix.

La **directive européenne 2006/21/CE** sur la gestion de l'eau et des déchets est très claire à ce sujet: « Concernant la gestion des déchets de l'industrie extractive: a) (...) s'assurer d'une nouvelle installation de gestion de déchets ou de la modification d'une installation existante, (...): b) (...), gérer et entretenir de manière à assurer sa stabilité physique et à prévenir la pollution ou la contamination du sol, de l'air, des eaux de surface et des eaux souterraines, à court et à long terme, (...) ».

Cette directive Européenne fait écho à des directives d'autres pays allant tous dans le même sens, par exemple la Directive Canadienne: **Directive 019 (version 2005)** qui est une synthèse non exhaustive des lois, des règlements et des directives susceptibles d'être applicables dans la Communauté Economique Européenne (CEE), aux Etats-Unis (EU), au Canada et au Québec, nous les avons présentées en annexe N° 1.

C'est dans ce contexte politico-économico-environnemental que depuis quelques années, l'industrie minière accorde beaucoup plus d'importance à la conception et à la mise en oeuvre de techniques permettant une gestion écologique, efficace et peu coûteuse des résidus miniers. La lixiviation des métaux et le DMA engendrés par les minéraux sulfurés et leurs sous-produits constituent pour l'industrie minière, le problème le plus coûteux et potentiellement le plus grave d'un point de vue environnemental (Rapport NEDEM, 2005).

Les travaux de recherche réalisés dans ce mémoire s'insèrent dans ce contexte industriel, ayant pour objectif d'étudier l'adsorption à l'interface sulfures/solution aqueuse/molécules organiques et inorganiques, et comme axe de valorisation la maîtrise de la réactivité des rejets miniers en vue d'inhiber le phénomène de DMA.

Pour éviter la pollution du milieu aquatique environnant, différentes techniques de remédiation de drainages miniers acides basées sur diverses approches ont été développées ces dernières années (Brunet et al., 2000). On dénombre principalement deux types de traitements: on distingue *les traitements actifs* correspondant à des techniques physico-chimiques qui demandent l'apport de réactifs chimiques alcalins (calcite, chaux, chaux vive, etc...) et la mise en place d'équipements lourds. Le but étant de relever la valeur du pH et d'éliminer les métaux en solution. Et, les *traitements passifs* qui favorisent et contrôlent les réactions chimiques et biologiques qui ont lieu naturellement dans l'environnement lorsque la roche sulfurée est en contact avec l'eau, l'oxygène ou/et l'activité bactérienne. Ces traitements sont préconisés pour les sites où l'exploitation a cessée dont les caractéristiques physico-chimiques sont stables.

ORIENTATION DE L'ÉTUDE

Notre étude s'insère dans la catégorie des techniques de remédiation de drainage minier acide qui visent à **contrôler la réactivité de surface de minéraux acidogènes par adsorption de molécules organiques ou minérales (barrière chimique) pour bloquer les échanges, principalement électrochimiques à l'interface solide/liquide**. En bloquant les échanges électrochimiques, on pourra ralentir le processus de génération d'acide. Ceci permettrait de réduire les quantités d'acide produites à l'entreposage des stériles dans les haldes. Il faut noter, qu'il est plus facile et plus économique de restaurer un site où les processus d'oxydation des minéraux ne se sont pas enclenchés de façon significative ($\text{pH} > 5$). Enfin, il faut savoir que la réduction des quantités d'acide produites permettraient également de réduire de façon importante le coût du traitement des eaux.

Dans le cadre de nos recherches, le choix de molécules organiques et minérales inhibitrices de la réactivité des rejets sulfurés miniers, a été guidé par leur disponibilité et leur impact potentiel sur le milieu naturel. Il s'agit principalement des acides humiques couramment présents dans la nature suite à la décomposition de la matière organique, ou de molécules connues pour leur bonne adsorption sur les sulfures comme le silicate de sodium (Evangelou, 1994; Zhang et Evangelou, 1998; Fytas et Bousquet, 2002) et le thymol (Mustin et al., 1991, Geoffroy, 2000; Perdicakis, 2001). Le but du présent travail de recherche est donc d'étudier la possibilité de passiver un sulfure en fonction de son état de surface, le pouvoir d'action de ces molécules sur la réactivité électrochimique du minéral et enfin de vérifier la faisabilité de la méthode sur un stérile minier en simulant son comportement dans un milieu naturel sur une grande échelle de temps.

Ces recherches sont le fruit d'une collaboration internationale: France, Slovaquie et Canada. Avec la Slovaquie dans le cadre d'un projet Européen Stefanik et avec le Canada dans le cadre d'une Chaire Industrielle en Environnement et Gestion des Rejets Miniers. Les principaux partenaires de cette chaire sont: l'URSTM (Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale-Canada) et l'UQAT (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Canada). La chaire présente entre autres la particularité de regrouper un nombre important d'opérateurs miniers d'Amérique du Nord. Les partenaires associés à la chaire sont listés en annexe N° 2 et figurent sur le site <http://www.enviro-geremi.polymtl.ca>.

L'étude s'est déroulée suivant deux approches expérimentales:

Dans une première étape, les études fondamentales ont été conduites sur une phase de référence de type pyrite pure très fraîche, d'origine Pérou. Ces travaux ont été réalisés au sein du LEM/INPL en France. Nous avons mis en oeuvre les différentes méthodologies et outils d'expérimentation et de caractérisation à l'échelle microscopique pour comprendre les phénomènes d'adsorption à l'interface pyrite/eau/molécules organiques et inorganiques avec la chromatographie liquide et la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (Drift), la modification de la réponse électrochimique du sulfure suite à l'adsorption de ces molécules a été étudiée par voltampérométrie cyclique sur une électrode spécifique à poudre de pyrite. La modélisation des fronts d'adsorption chromatographiques réalisée avec nos collaborateurs à Bratislava a permis une meilleure compréhension de l'adsorption dans des conditions dynamiques. Cette première étape a conduit à une meilleure compréhension de l'adsorption des molécules choisies ainsi qu'à une quantification de leurs possibilités inhibitrices vis à vis de la pyrite.

La deuxième phase est exclusivement consacrée à la transposition des travaux de la première étape à une échelle appliquée en laboratoire. Ces études réalisées dans les laboratoires canadiens au sein de l'Université du Québec à Rouyn Noranda au Canada, sont menées sur des stériles minier reconstitués en partie oxydés. Ces travaux ont permis de valider les résultats obtenus sur une phase pure à l'échelle de temps réelle ou en projection sur une trentaine d'équivalent-années à l'aide des tests cinétiques de prédiction de DMA.

STRUCTURE DU MÉMOIRE

Le chapitre I: Revue bibliographique, présente l'état de l'art dans lequel s'inscrivent les travaux de passivation des sulfures. Cette partie est une synthèse ciblée sur l'étude des minéraux sulfurés; plus particulièrement les connaissances *i)* de la chimie de leur surface et plus spécifiquement de la nature et de la distribution des phases superficielles oxydées de la pyrite, *ii)* sur les interactions solide-liquide par chromatographie inverse et les phénomènes d'adsorption sur la pyrite impliquant des molécules d'acide humique, de silicate de sodium et de thymol, *iii)* du comportement électrochimique des sulfures en fonction de leur état de surface et enfin *iiii)* des applications de traitement de passivation/inertage des sulfures par adsorption de molécules.

Le chapitre II: Matériel, Réactifs et Méthodes, ce chapitre présente les différentes phases minéralogiques utilisées dans le cadre de cette thèse. Il fournit un descriptif détaillé des différentes techniques ainsi que des conditions expérimentales pour l'étude de l'adsorption des molécules choisies, d'analyses physico-chimiques des solutions et de surface du sulfure avant et après adsorption ainsi que l'analyse de son activité électrochimique résultante. Il rassemble enfin l'ensemble des protocoles expérimentaux supports des tests cinétiques de prédiction en laboratoire.

Le chapitre III: Résultats – Etude fondamentale sur une phase minérale pure très fraîche, ce chapitre regroupe d'une part les résultats et les interprétations relatives à la phase 1 de ce travail. Il présente entre autres, les résultats expérimentaux obtenus à l'échelle microscopique sur la chimie de surface de la pyrite en liaison avec son conditionnement et ses interactions avec les molécules organiques et inorganiques adsorbées. L'adsorption a été étudiée en colonne (chromatographie inverse en phase liquide) ou en flacons agités, la modélisation des courbes chromatographiques a apporté des nouvelles informations sur l'adsorption en conditions dynamiques, l'analyse de surface par spectroscopie infrarouge permet de comprendre plus finement les mécanismes d'adsorption et la voltampérométrie cyclique a permis d'authentifier l'inhibition de l'oxydation du minéral pur par les molécules adsorbées.

Et d'autre part, les Résultats – **Etude appliquée sur un stérile minier oxydé**, regroupant l'ensemble des résultats et conclusions de la phase 2 de cette thèse. Il met l'accent sur la transposition et la validation des résultats de l'échelle moléculaire à une échelle appliquée en laboratoire. Il présente les simulations de comportement d'un stérile en particulier les prédictions de la production de DMA dans des conditions approchant la réalité sur des échelles de temps longues, plus de 30 équivalent-années. Le minéral support est le stérile minier de la mine LaRonde (Nord-Ouest du Québec). Enfin, dans cette partie un grand nombre d'informations sur les processus cinétiques à l'échelle quasi réelle seront présentées.

En fin, **le chapitre IV: Conclusion et perspectives**, récapitule les principaux résultats obtenus en termes de connaissances et les impacts possibles sur les techniques de gestion/traitement des rejets miniers sulfurés dans le cadre du développement durable. Il présente enfin les perspectives à donner à ces travaux.

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

La mise en contact d'un solide avec un liquide est un phénomène physico-chimique qui se produit dans le domaine de l'environnement, lors de divers procédés industriels (agro-alimentaires, miniers, etc). Les phénomènes associés à l'existence de deux phases en contact l'une de l'autre permettent de définir la notion d'interface. Celle-ci joue un rôle important en fonction de l'état de division de la phase solide. En effet, plus le solide sera divisé plus il y aura création de surfaces nouvelles et par conséquent, toutes ces surfaces sont des zones potentiellement réactives. La réactivité des phases solides est étroitement liée à l'hétérogénéité superficielle, elle même naturelle ou induite par fragmentations mécaniques, oxydation.... L'étude et la description d'une surface hétérogène n'est pas simple, cependant très utile pour contrôler la réactivité des solides dans les processus industriels ou naturels où il faut choisir le matériau le plus approprié. Les recherches visant à mieux comprendre les phénomènes aux interfaces requièrent la connaissance des caractéristiques physico-chimiques des surfaces solides, particulièrement variables dans le cas de la surface des sulfures.

L'ensemble de ce travail de thèse concerne les systèmes sulfures/eau/molécules organiques ou ion inorganique. Pour cela, il nous paraît important de rassembler les principales données bibliographiques existantes sur ces systèmes en se focalisant sur les quatre aspects suivants:

1. Hétérogénéité chimique superficielle des sulfures,
2. Utilisation de la chromatographie inverse en phase liquide pour l'étude des interfaces,
3. Activité électrochimique des sulfures: cas de la pyrite,
4. Inhibition de la réactivité superficielle des sulfures.

La compréhension des mécanismes d'adsorption à l'interface sulfures/solution aqueuse et des mécanismes d'échanges issus de la modification des propriétés du solide nécessitent avant tout la connaissance des phases chimiques présentes en surface de l'adsorbant. La mise au point de techniques expérimentales appropriées est indispensable pour l'acquisition d'informations « in situ ». Il est fondamental de décrire les phases superficielles, en les caractérisant au travers de leur nature et de leur distribution.

1.1. L'hétérogénéité chimique superficielle des sulfures

L'étude de la chimie de surface des sulfures est un vaste domaine de recherche dont l'avancée des connaissances est fortement liée au développement de techniques d'analyses des interfaces aux échelles moléculaire et atomique. Rappelons que l'hétérogénéité des sulfures octroie aux solides une réactivité notable vis à vis du milieu ambiant et les espèces susceptibles de se développer dépendent de nombreux facteurs. Toute action ou stress d'origine chimique, mécanique et thermique va contribuer à modifier la nature chimique de surface. En effet, toutes opérations de fragmentation par voie sèche ou humide, la nature des corps broyant en fer ou en acier inox, les conditions physico-chimiques de la pulpe telles: Eh, pH, T, P_{O₂} lors du broyage sont autant de facteurs qui contribuent à modifier les phases existantes ou à générer l'apparition de nouvelles phases superficielles même lorsque l'opération de broyage peut être considérée comme ménagée (Yvon et al., 1990).

Cette hétérogénéité s'exprime en terme de nature chimique et de distribution de ces phases à la surface du minéral: on peut parler de morphochimie de surface. L'origine de cette hétérogénéité est une vaste question, qui à l'heure actuelle n'est encore pas résolue. Parmi les pistes éventuelles, on peut mettre en avant des facteurs tels que l'origine géologique du minéral, la nature et la répartition des phases minérales au sein du réseau cristallographique, la nature et la distribution des propriétés semi-conductrices.

Quoi qu'il en soit, la connaissance du type de produits formés, de leur structure et de leur distribution en surface, est primordiale pour comprendre les changements de propriétés superficielles. D'un point de vue bibliographique, les travaux relatifs à l'observation de la surface de solides et en particulier des sulfures sont considérables. Parmi toutes les techniques d'investigation, nous pouvons répertorier deux grandes catégories, l'une basée sur des observations directes (comme les microscopies électroniques à balayage, à force atomique ou à effet tunnel) et l'autre basée sur des observations indirectes (en particulier, les techniques spectroscopiques (infrarouge, Raman, à photon X), chromatographique (HPLC) ou encore électrochimiques, etc).

1.1.1. Méthodes d'analyses de surface

Les outils d'analyse autour desquels nous avons élaboré notre étude reposent sur les modes *d'observation indirecte des surfaces des sulfures*. On citera la spectroscopie moléculaire infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'adsorption de molécules sondes et la désorption dans un équipement chromatographique. Le tableau 1 rassemble les principaux outils permettant de caractériser les surfaces des sulfures.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Suivant le mode utilisé, cette technique permet de caractériser les propriétés massiques et superficielles d'un solide. En regard des différentes réponses de la matière à l'excitation par un rayonnement infrarouge, il existe trois grands modes de spectrométrie infrarouge:

- Spectroscopie en mode transmission (TR): le faisceau infrarouge traverse l'échantillon en poudre comprimé en pastille, c'est le rayonnement transmis qui est analysé. La nature des phases superficielles de différentes pyrites n'est pas observable par transmission (Farmer, 1974), la spectroscopie FTIR associée à la réflexion diffuse (vue ci-après) est alors privilégiée dans ce cas de figure.
- Spectroscopie en mode réflexion spéculaire et en mode réflexion totale atténuée (ATR): le faisceau infrarouge est réfléchi sur l'échantillon puis analysé. Ce mode est très sensible aux

vibrations d'élongation ou de déformation des groupements atomiques des phases superficielles.

- Spectrométrie en mode réflexion diffuse (Drift): le faisceau infrarouge incident dispersé dans toutes les directions après contact avec l'échantillon est étudié. Ce mode permet de minimiser les informations d'origine massique au profit des informations d'origine superficielle.

La spectroscopie en mode réflexion diffuse est le mode le plus utilisé. Elle fournit des informations qualitatives: les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau à analyser. Elle peut fournir également des informations quantitatives dans des cas bien spécifiques (Mermillod-Blondin, 2005): l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. On estime la profondeur de pénétration à $\lambda / 2$, la plus part des groupes moléculaires absorbent dans le moyen infrarouge soit $400 < \lambda < 4000 \text{ cm}^{-1}$. La limite supérieure d'observation est à la moitié de la longueur d'onde incidente, la fréquence sera de 200 cm^{-1} soit $500 \text{ }\mu\text{m}$ et la limite inférieure d'observation est de 500 \AA dans quel cas, la spectroscopie infrarouge conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

Au mode d'observation indirecte par spectroscopie que nous venons d'énoncer, nous pouvons ajouter à titre indicatif d'autres méthodes, également présentées dans le tableau 1. Il s'agit de la spectroscopie Raman permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule (informations locales) dans l'infrarouge lointain ($25\text{-}1000 \text{ }\mu\text{m}$, soit $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$) ou encore de la spectroscopie à photon X (XPS ou ESCA) qui est également une méthode utilisée comme outil d'analyse des surfaces (Buckley et Woods, 1987), sa forte sensibilité pour les degrés de recouvrement faibles permet d'observer des phases superficielles non détectables en FTIR.

L'adsorption de molécules sondes

L'étude des isothermes d'adsorption d'une molécule sonde sur un sulfure va renseigner à la fois sur la nature chimique de la molécule sonde après adsorption et sur l'état chimique superficiel du sulfure. Les mécanismes d'adsorption s'ils renseignent sur la chimie de surface du sulfure vont dépendre du couple adsorbant/adsorbat choisi. Dans le cas des sulfures, les molécules sondes connues et appliquées jusqu'à présent par flottation sont des tensio-actifs du type amyloxanthate de potassium (de Donato et al., 1999; Kongolo et al., 2004, Mermillod-Blondin et al., 2005).

On considère également les techniques de désorption dans un équipement chromatographiques, comme des outils d'investigation pour l'étude des phases superficielles. En effet, en faisant varier la nature de la phase mobile en utilisant des solvants aqueux, des solvants organiques ou des mélanges de solvants, on peut spécifiquement désorber telle ou telle espèce. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir suivre en continu dans des temps très courts, généralement de l'ordre de la seconde, l'évolution de la composition de chaque goutte après percolation au travers de la phase stationnaire. Celle-ci étant principalement constituée par le minéral à étudier. La majorité des détecteurs sont des détecteurs de type spectrophotomètre UV-visible. Il est très difficile d'estimer la profondeur d'investigation; c'est à dire de désorption de ce type d'outil. On peut dire que cette profondeur est tout au plus liée à la profondeur de diffusion de la phase mobile dans un solide, c'est à dire pour un solide non poreux de quelques nanomètres (Naderifar Abbas, 1995).

Les outils permettant une observation en mode directe n'ont pas été utilisés dans le cadre de notre étude. Nous les avons fait figurer dans le tableau 1 à titre d'informations. Il s'agit principalement de la microscopie électronique haute résolution en mode transmission

(HRMET), technique permettant de comprendre les propriétés structurales, chimiques et électroniques des nano-objets et des nano-structures grâce à la diversité et la complémentarité de ses approches (imagerie, diffraction, spectroscopie), ou encore de la microscopie à force atomique (AFM) permettant de visualiser la topologie de la surface d'un échantillon non conducteur et de la microscopie à effet tunnel (STM) permettant de déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être inférieure ou égale à la taille des atomes.

Tableau 1: Classement des techniques expérimentales principalement utilisées pour effectuer des observations en mode direct et indirect de la surface des sulfures.

	Outils	Descriptif	Ordre de grandeur	Exemples d'applications sur les sulfures	Références bibliographiques
DIRECTED OBSERVATION MODE	Microscopie électronique à haute résolution (HRMET)	<ul style="list-style-type: none"> Morphologie Détermination d'espèces et/ou structure cristallographique Défauts de structure Quantification 	0,1 nm	<i>pyrite, arsénopyrite, sulfures de cadmium, zinc, cuivre, pyrrhotite</i>	Simon et al.1999; Savage et al.2000; Kooyman et al.2002; Kar S. et al.,2004; Di Luccio et al.2006
	Microscopie à force atomique (AFM)	<ul style="list-style-type: none"> Imagerie 3D Topographie de surface 	10 à 15 µm	<i>pyrite, galène</i>	Kari et al.1993; Toniazzo,1998; Abraitis et al.2000
	Microscopie à effet tunnel (STM)	<ul style="list-style-type: none"> Topographie de surface 	Quelques nanomètres	<i>pyrite, galène, pyrrhotite, chalcopyrite</i>	Laajelehto et al.1993; Becker et Hocella,1996; Vaughan et al.1997; Toniazzo,1998
INDIRECT MODE D'OBSERVATION	Infrarouge	<ul style="list-style-type: none"> Renseigne sur les éventuelles phases superficielles → Mode Réflexion diffuse (Drift) → Mode Transmission (TR) → Mode Réflexion totale atténuée (ATR) 	Epaisseur de couches 500 µm à 500 Å	<i>pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalérite,</i>	Kongolo et al.1991, 2004; Base et al.,1989 Cases et al.1989(a,b),1990; Cases et de Donato,1991; Evangelou et al.,1994; de Donato et al.1993, 1999; Evangelou et Zhuang,1995; Evangelou,1995; Fornasiero et al.1994; Sasaki et al.1996; Enderle,1999; Verati et al.1999; Godociková et al.,2002; Monte et al. 2002; Xiang Zhang et al.2003; Borda et al.,2004; Lefèvre,2004; Mermillod-Blondin,2005
	Raman	<ul style="list-style-type: none"> Identification de phases ou de composés chimiques Caractérisation des matériaux Détermination de la structure moléculaire Etude des systèmes amorphes et cristallins 	9 nm	<i>pyrite</i>	Hamilton et al. 1981; Buckley et al. 1984, 1987 ; Chander et al. 1987 ; Mycroft,1990; Karthe,1993; Toniazzo,1998; Tao et al. 2003
	Spectroscopie de photon X (XPS)	<ul style="list-style-type: none"> Identification de phases ou de composés chimiques Approche semi quantitative de la composition de quelques monocouches atomiques 	100 Å	<i>chalcopyrite, pyrite</i>	Buckley et al.1987; Baltrus et al.,1990;de Donato et al. 1991, 1993, 1998, 1999; Karthe,1993; Eggleston et al. 1996; Mielszarski et al.1996, 1998, 1999; Sasaki et al. 1996; Toniazzo,1998; Verati et al.1999; Descostes et al.2001; Elsetinow et al.2001; Velasquez et al.2005
	Adsorption de molécules sondes	<ul style="list-style-type: none"> Identification de phases ou de composés chimiques 		<i>chalcopyrite, pyrite, galène, pyrrhotite, sphalérite</i>	Kongolo et al.1991, 2004; de Donato et al.1989, 1993, 1999; Wang et Fossberg,1991; Fornasiero et al.1994; Wang,1995; Benzaazoua et al.1998, 2003; Mermillod-Blondin,2005
	Désorption chromatographique	<ul style="list-style-type: none"> Identification de phases ou de composés chimiques 			Mustin et al.1992; Enderle,1999; de Donato et al. 1993,1999; Evangelou,1995; Verati et al.1999; Milne et al.2003

1.1.2. Les modèles de représentations morphochimiques de la surface des sulfures

Il est essentiel lorsque l'on s'attaque à la problématique de la chimie de surface d'un solide, de pouvoir coupler ces méthodes d'observation car les phénomènes mis en jeu sont différents, les sensibilités sont différentes, les profondeurs de pénétration ne sont pas les mêmes. C'est à partir de l'ensemble de ces résultats que l'on peut se lancer dans la mise en œuvre de modèles morphochimique représentatifs de l'état de surface des sulfures. A commencer par les principales espèces chimiques identifiées à la surface de différents sulfures, comme: des hydroxydes, des sulfates, des polysulfures et du soufre élémentaire. Ces espèces ont été déterminées à partir du couplage des techniques d'observation en mode direct et indirect que nous venons d'énoncer. Dans ce paragraphe, nous allons faire une synthèse des différents types de modèles proposés. La distribution des espèces superficielles est décrite principalement à travers deux modèles représentatifs de l'état de surface des sulfures.

a) Modèle de rugosité: les phases sont réparties sous forme d'une couche plutôt continue, d'épaisseur variable à la surface du sulfure.

Un représentant de ce modèle est la chalcopryrite CuFeS_2 . La description repose sur l'existence en surface d'espèces peu solubles et d'une couche mince d'espèces oxydées. A titre d'exemple, les travaux publiés par de Donato et al., (1999), où les auteurs ont étudié par spectroscopie infrarouge la surface d'une chalcopryrite après broyage à sec et désorption à l'eau. Il en résulte, un état de surface quasi identique pour ces deux cas de figure, les espèces détectées étant des sulfates, des thiosulfates, du quartz et des oxy-hydroxydes.

A partir d'analyses par spectroscopie de photons X (XPS), l'épaisseur de la couche oxydée en surface de la chalcopryrite après broyage à sec a été évaluée ≥ 200 nm avec une couche d'oxy-hydroxyde de l'ordre de 50 \AA (Mielczarski et al., 1996). Cette couche d'oxy-hydroxydes de fer se formerait également en surface de la chalcopryrite après broyage humide en milieu alcalin. La chalcopryrite est considérée comme le modèle support représentatif d'un sulfure ayant une surface peu réactive.

A présent, exposons d'autres modèles qui ont une réactivité superficielle plus importante que celle vue précédemment pour décrire le modèle rugueux et dont les phases oxydées peuvent aller jusqu'à environ 80 mmol/g (Toniazzi, 1998):

b) Modèle par piliers: la surface est représentée par une alternance discontinue de zones oxydées, où les phases sont distribuées sous forme de piliers d'extension verticale plus ou moins importante et de zones non oxydées. Dans ces zones non oxydées la composition chimique est voisine de celle du sulfure originel (Cases et de Donato, 1991, Kari et al., 1993 et Abraitis et al., 2000).

La galène et la pyrite sont les deux représentants de ce type de modèle. La galène présente les mêmes arrangements superficiels que la pyrite indépendamment du rapport atomique Pb/S du réseau cristallin. A titre d'exemple, les travaux publiés par Cases et al., (1989) et Cases et de Donato, (1991) où les auteurs ont observé l'état de surface d'une galène après broyage à sec dans un mortier par spectroscopie infrarouge. Le spectre révélait la présence d'espèces sulfatées et carbonatées alors qu'après une désorption à l'eau, la surface résultante était peu oxydée et les seules espèces présentes étaient les thiosulfates. Dans les deux cas de figure, l'état de surface des sulfures est différent, cette différence est attribuée à la présence d'impuretés, de défauts de structure qui modifient localement et globalement les propriétés conductrices ou semi-conductrices du sulfure.

La mise en évidence de piliers tri-dimensionnel, d'extension différente et localisés à la surface de la galène a été proposé par Marion, (1981) et Kari et al., (1993). Une image obtenue par microscopie à force atomique (AFM) est illustrée sur la figure 4.

Pour le cas de la pyrite FeS_2 , nous entrerons plus en détail sur la nature chimique des espèces superficielles dans le paragraphe suivant.

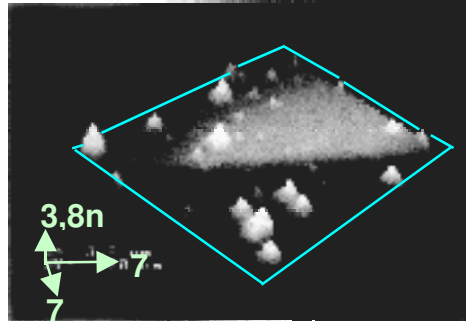


Figure 4: Illustration du modèle par piliers obtenu par microscopie à force atomique (AFM) d'une galène exposée 4 heures à l'air ambiant. Mise en évidence de la distribution des phases oxydées par pilier à la surface. (Kari et al., 1993)

Il est important de souligner que les sulfures qui rentrent dans ce type de catégorie ont une réactivité particulière, éventuellement localisée au sein du pilier: les sites actifs de la surface. Le reste de la surface du sulfure est considéré comme inerte.

c) Modèle intermédiaire: la distribution des phases superficielles est plus ou moins un mélange du modèle rugueux et par piliers.

Un représentant de ce type de modèle serait l'arsénopyrite AsFeS_2 . A titre d'exemple, les travaux de Monte et al., (2002) où les auteurs avaient observé par spectroscopie infrarouge une modification de la signature du sulfure lorsque qu'il était exposé à différents volumes de peroxyde d'hydrogène. McGuire et al., (2000) ont observé par microscopie à force atomique (AFM) la formation d'espèces secondaires superficielles de l'arsénopyrite qui se présentent sous la forme de dépôts localisés en surface pouvant aller jusqu'à une épaisseur supérieure à 20 μm .

1.1.2.1. Cas particulier de la pyrite

Nous allons préciser les principales données bibliographiques relatives à la morphochimie de la pyrite. Ces résultats constitueront notre base de travail pour la compréhension des phénomènes d'adsorption des différentes molécules étudiées.

La nature chimique des espèces superficielles de la pyrite a fait l'objet des travaux de Donato et al., (1991, 1993, 1998) à partir du couplage de données obtenues par spectroscopie de photon X (XPS), infrarouge (Drift) et désorption à l'eau, de pyrites placée dans un équipement chromatographique. La figure 5 est une illustration de la surface de la pyrite, représentée par les piliers localisés en surface. Ce schéma met en évidence l'hétérogénéité de la distribution des espèces superficielles et l'hétérogénéité des espèces superficielles. Les phases oxydées ont une extension verticale. Notons, que les grandeurs extensives sont relativement conservées d'une zone à l'autre, la forme, la taille et la répartition des structures à la surface dépendent directement de la nature des phases, les gros piliers sont attribués aux sulfates de fer plus ou moins hydratés alors que les piliers de taille inférieure seraient attribués au soufre élémentaire. Les principales phases détectées sont le

sulfate de fer ferrique hydraté et non hydraté, le sulfate de fer ferreux, le sulfate de fer hydroxylé, les oxy-hydroxydes de fer, le soufre élémentaire et les polysulfures.

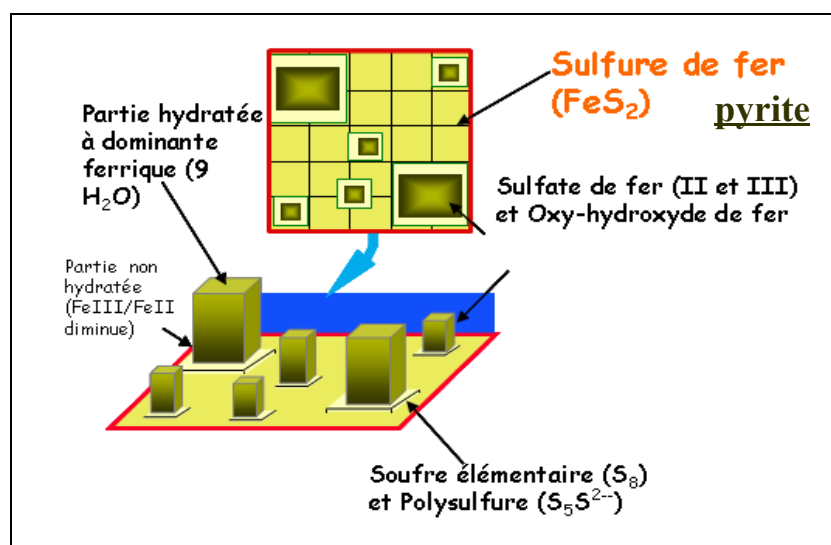


Figure 5: Représentation schématique des phases oxydées à partir du couplage de spectroscopie infrarouge (Drift), microscopie de photon X (XPS) et de lessivage à l'eau de la surface de la pyrite placée dans un équipement chromatographique. Schématisation des piliers localisés sur la surface d'une pyrite avec mise en évidence de l'hétérogénéité de la distribution des espèces superficielles et de l'hétérogénéité des espèces superficielles. (de Donato et al., 1993 et 1999)

Le caractère évolutif de la nature des espèces oxydées superficielles a été contrôlé pour le cas d'une surface de pyrite broyée à sec et exposée à l'air ambiant pendant 400 jours (figure 6) (de Donato et al., 1999) nous pouvons observer sur le spectre infrarouge obtenu en mode réflexion diffuse la présence d'espèces hydratées de sulfates ferriques de formule chimique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ où $n = 9$ par les pics à 3255 et 1651 cm^{-1} et 1158 , 1088 , 1018 , 830 , 667 et 605 cm^{-1} , de carbonates par les bandes à 1495 cm^{-1} .

Après désorption à l'eau (ou au méthanol), les espèces hydrophiles sont éliminées, l'état de surface de la pyrite est donc moins oxydé car les bandes entre 1250 - 875 cm^{-1} sont quasi inexistantes. Il ne reste en surface que des espèces à faible solubilité comme le soufre élémentaire (S_8), qui tendrait à s'oxyder en sulfate (S^{VI}) et en polysulfures du type S_nS^{2-} .

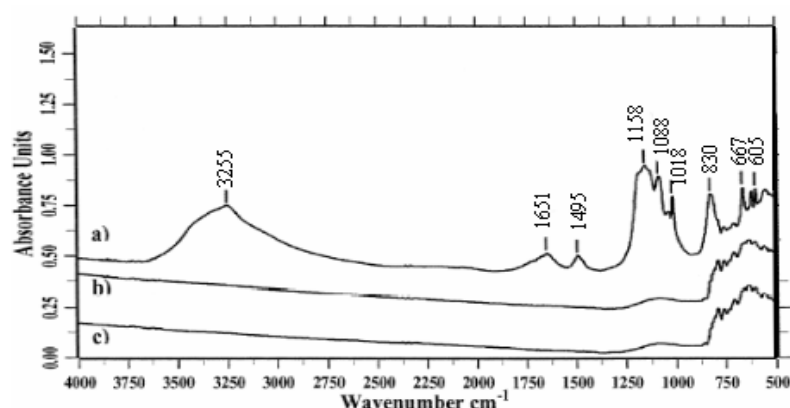


Figure 6: Spectres infrarouge en réflexion diffuse de la pyrite <32 - $37 \mu\text{m}$ du Pérou de pureté supérieure à 99 %, broyée à sec dans un mortier en agate. a) pyrite exposée à l'air ambiant pendant 400 jours, b) même pyrite, après désorption à l'eau et c) après désorption au méthanol. (de Donato et al., 1999)

Dans les travaux de Abraitis et al., (2000), les auteurs ont mis en évidence la notion de dynamique. En effet, ils ont observé par microscopie à force atomique (AFM) l'évolution de la surface exposée sous oxygène au cours du temps comme illustré sur la figure 7. Les bosses couvrent une zone de 25 μm^2 , les plus gros amas polyphasiques ont des structures de l'ordre du micron qui peuvent être observées au microscope optique sur les grains de pyrite oxydée. Ils contiennent une grande partie de fer et de soufre représentant plusieurs mg/g d'une surface à l'état naturel.

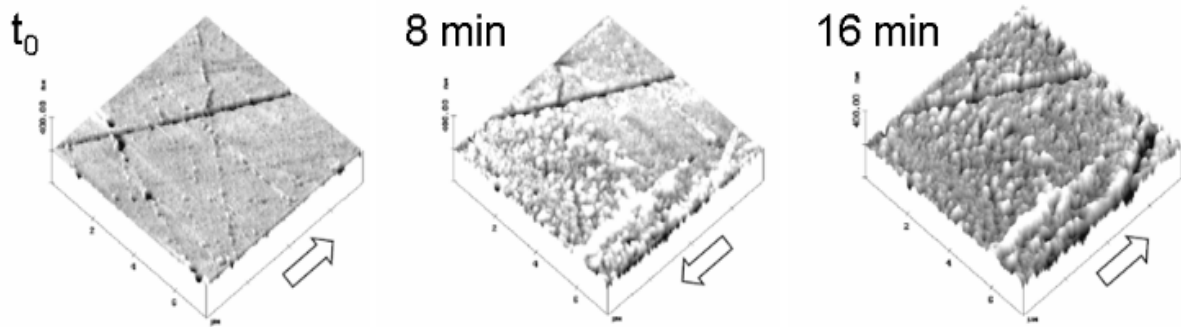


Figure 7: Observation directe par microscopie à force atomique (AFM) de la surface d'une pyrite en évolution (notion dynamique) caractérisant la formation d'espèces superficielles dû aux interactions avec le milieu ambiant. (Abraitis et al., 2000)

Le tableau 2 présente une synthèse bibliographique des principales phases superficielles observées sur la pyrite après broyage à sec identifiées par différentes techniques d'observations. La quantification de l'ensemble de ces phases oxydées de surface est également précisée.

Tableau 2: Nature des phases superficielles observées sur la pyrite après broyage à sec.

Phases Superficielles	Outils De Mise En Oeuvre	Quantification	Références bibliographiques
Sulfate ferrique hydraté $Fe_2(SO_4)_3 \cdot n H_2O$	-infrarouge (Drift, ATR) -diffraction de rayons X (XRD)	1210 $\mu\text{mol/g}$ (sur une pyrite exposée à l'air ambiant durant 400 jours)	Bucley et Woods,1987 Cases et al.1989, 1990, 1993 de Donato et al.1991, 1999 Bonali et al.2001 Godocikova et al.2002 Caldeira et al.2003 Mermillod-Blondin,2005
Sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$	-infrarouge (Drift) -microscopie à force atomique (AFM)	+* Milieu neutre	Hamilton et Woods,1981 Moses,1987 Cases et al.1989 Miller et al.2002 Kongolo et al.2004
		++* Milieu acide	
		+++* Milieu alcalin	
Sulfate ferreux $Fe SO_4$	-infrarouge (Drift) -microscopie à force atomique (AFM)	+* Milieu neutre	Hamilton et Woods,1981 Moses,1987 Kongolo et al.2004 Mermillod-Blondin,2005
		+++* Milieu acide	
		++* Milieu alcalin	
Sulfate de fer hydroxylé $Fe_n(OH)_m(SO_4)_p \cdot x H_2O$	-infrarouge (Drift, ATR) -spectroscopie de photon X (XPS)	+++* milieu alcalin	Karthe et al.1993 Cases et al.1993 Baltrus et Dhie1,1994 Nesbitt et Muir,1998 Kongolo et al.2004
Oxy-hydroxydes $Fe(OH)_3, FeOOH$	-infrarouge (Drift) -RAMAN -microscopie à force atomique (AFM) -diffraction de rayons X (XRD) -microscopie électronique à balayage (MEB) -voltampérométrie cyclique -spectroscopie de photon X (XPS) -potentiel zéta -adsorption de tension actif (xanthate)	$3,1.10^{-3} \text{ mol/m}^2$ (20-50A°)	Fuerstenau et al.1985, 1988 Bucley et Woods,1987 Karthe et al.1993 Rath et al.2003 Miller et al.2002 Caldeira et al.2003 Fornasiero et al.2003 Hocella et al.2003 Lopez Valdivieso et al.2003 Todd et al.2003 Kongolo et al.2004
Soufre élémentaire S_8	-infrarouge (Drift) -RAMAN -Spectroscopie de photon X (XPS) -électrophorèse -microscopie à effet tunnel	0,6 $\mu\text{mol /g}$	Mycroft et al.1990 Fornasiero et al.1992 de Donato et al.1993 Zhu et al.1993 Knipes et al.1995 Bebie et al.1998
Polysulfures FeS_nS	-infrarouge (Drift) -RAMAN -spectroscopie de photon X (XPS) -électrophorèse -microscopie à effet tunnel	$5,34 \pm 0,7 \mu\text{mol /g}$	Goldaber,1983 de Donato et al.1993 Kelsall et al.1999 Chernyshova,2003

+*: peu d'études, ++*:quelques études, +++*: beaucoup d'études.

Des travaux récents (Mermillod-Blondin, 2005) ont permis d'affiner ces modèles par pilier et de préciser plus finement l'organisation des phases chimiques au sein d'un pilier d'oxydation. Le modèle est présenté sur la figure 8, il illustre un pilier localisé à la surface d'une pyrite broyée à sec. Les zones superficielles peuvent être riches à la fois en fer, ce qui engendre la formation de fer ferreux (Fe^{2+}) ou de fer ferrique (Fe^{3+}), et en soufre (S), ce qui engendre la formation des produits d'oxydation du soufre ayant des degrés d'oxydation (-II à +VI), en passant par des degrés d'oxydation intermédiaires (McKibben et al., 1986; Moses et al., 1987 et 1991; Tao et al., 1994; Woods, 1996; Zhu et al., 1994; Mendiratta, 2000).

Le pilier est structuré en différents niveaux d'espèces sulfatées. A la base, se trouvent les sulfates préférentiellement ferreux, puis les sulfates ferriques et finalement des sulfates ferriques hydratés très solubles au sommet. Au cœur du pilier, se trouvent les espèces de types oxydes et hydroxydes de fer. Il est clair que l'abondance relative des phases et peut être leur organisation; bien qu'il n'y ait pas de travaux précis sur ce point, soient susceptibles de changer en fonction des conditions du milieu.

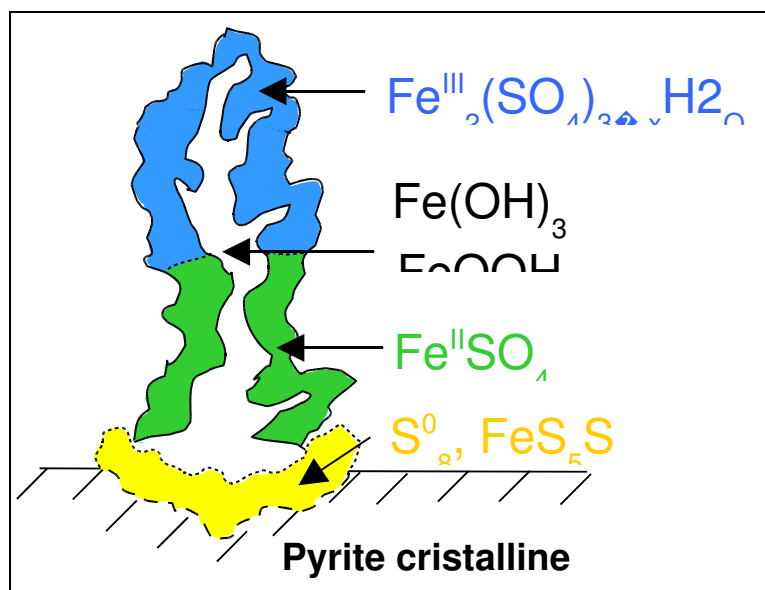


Figure 8: Représentation de l'organisation chimique d'un pilier localisé en surface de la pyrite après broyage à sec. (Mermillod-Blondin, 2005)

Les facteurs influençant la formation des espèces superficielles de la pyrite:

- L'influence du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) sur la nature des phases superficielles et leur organisation en milieu aqueux est représentée sur la figure 9. En milieu alcalin, les sulfates ferriques et les sulfates ferriques hydroxylés prédominent, alors qu'en milieu acide-neutre, les espèces superficielles sont globalement les sulfates ferriques et ferreux.

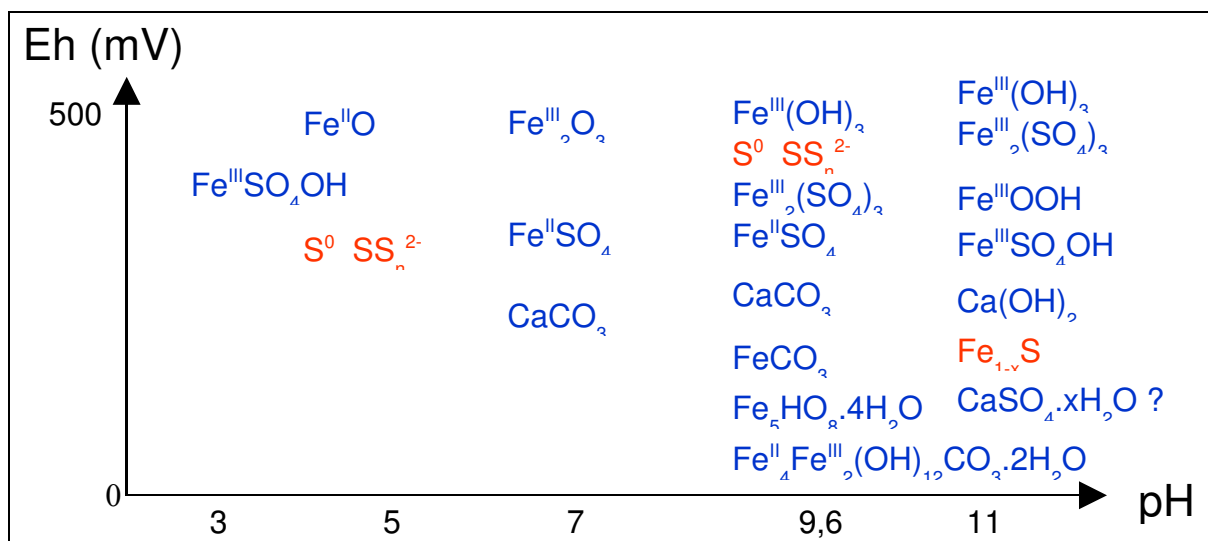


Figure 9: Evolution de la nature des phases superficielles de la pyrite en fonction du potentiel d'oxydo-réduction imposé (Eh) et du pH. (Mermillod-Blondin, 2005 modifié)

D'autres facteurs influencent la formation de diverses espèces sur la surface de la pyrite:

- Les conditions géologiques de formation: à titre d'exemples, les travaux de Donato et al., (1993) et Belzile et al., (1997 a,b); dans lesquels les auteurs ont montré que deux pyrites provenant de sources géologiques différentes présentent des composés superficiels différents. La première possède une hétérogénéité des phases oxydées superficielles, s'agissant principalement d'empilements de $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)_3$ et FeO avec un arrangement tri dimensionnel de plus de cinq couches. Deux autres phases superficielles sont en équilibre avec ces oxydes de fer: une phase métastable de polysulfures (S_5S^{2-}) en relation avec du soufre élémentaire S_8 . La seconde pyrite présente une faible hétérogénéité des phases superficielles oxydées, ces dernières s'arrangent essentiellement en deux dimensions. La composition des phases superficielles est identique à la première pyrite mais avec moins d'oxyhydroxydes. Les polysulfures et le soufre élémentaire sont aussi présents mais en moindre quantité (de Donato et al., 1993).

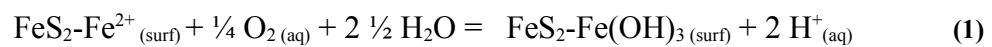
- Le broyage par voie sèche ou humide et les corps broyant: les phases superficielles oxydées sont complexes et très hétérogènes, elles sont étroitement liées à la nature du corps broyant en acier inox ou en fer et elles sont constituées de mélanges des sulfates ferriques, ferreux et des oxyhydroxydes de fer de type goethite (Kongolo, 1991). Si l'on fait le lien entre le broyage et l'organisation des phases chimiques au sein d'un pilier d'oxydation, nous observons qu'après un broyage à sec et $pH < 6$, la zone supérieure du pilier à dominante sulfates ferriques hydratés est légèrement diminuée par rapport à une surface exposée à l'air ambiant. En revanche, en milieu basique $pH > 10$, la zone supérieure est prédominée par des espèces de sulfates ferriques hydroxylés. L'équilibre sulfates ferreux-ferriques serait présent dans le domaine acide-neutre ($pH=5-6$). Cet équilibre évoluerait ensuite vers une prédominance des sulfates ferriques, où les sulfates ferriques hydratés sommitaux résiduels pourraient dériver en sulfates basiques de type $Fe_n(OH)_m(SO_4)_p \cdot x H_2O$ en milieu alcalin (Mermillod-Blondin, 2005).

Des exemples originaux de travaux effectués sur la pyrite démontrent la grande réactivité du minéral vis à vis des facteurs externes. Les travaux de Clifford et al., (1975) et Brion, (1980) ont montré que le broyage d'une pyrite sous azote ou en présence d'eau

présente une surface dépourvue d'espèces sulfatées, qui se trouvent uniquement après broyage à sec.

- L'effet de la granulométrie n'est pas négligeable: des travaux récents de Kongolo et al., (2004) ont montré que les particules les plus fines s'oxydent plus rapidement que les grossières. Les sulfates ferriques, en surface des grains les plus fins même à pH acide-neutre prédominent alors que pour des particules grossières la répartition entre les sulfates ferreux et ferriques est plus homogène.

- L'oxygène dissout interagit préférentiellement avec les espèces superficielles de la pyrite par oxydation du fer ferreux en fer ferriques en défaveur de la formation de produits sulfatés de fer qui nécessitent un temps plus long (Lowson, 1982; Moses et al., 1987; Guevremont et al., 1998; Rimsridt et Vaughan, 2003; Borda et al., 2004). Dans des conditions alcalines, les processus d'oxydation sont contrôlés par la stabilité des hydroxydes et les oxyhydroxydes de fer ferriques comme le montre la réaction 1 (Bonnissel-Gissenger et al., 1998; Todd et al., 2003; Abraitis et al., 2000):



Les espèces susceptibles de se trouver à la surface de la pyrite sont nombreuses et dépendent fortement du pH du milieu. Les mécanismes à l'origine de leur formation sont abondants et très diversifiés, comme nous pourrions le voir dans les chapitres suivants. La nature et la distribution des phases superficielles sur la pyrite vont influencer directement sa réactivité, notamment l'adsorption de molécules qui offrent de nombreuses possibilités d'interactions. Ce travail est la continuation des recherches menées par Mermillod-Blondin, (2005).

1.2. Chromatographie inverse en phase liquide et étude des interfaces

Le terme *chromatographie* est difficile à définir rigoureusement, car il est employé pour de nombreuses variétés de systèmes et de techniques. Cependant, toutes ces méthodes ont en commun l'utilisation d'une *phase stationnaire* et d'une *phase mobile*. Les composés d'un mélange sont transportés à travers la phase stationnaire par un flux de la phase mobile liquide ou gazeuse. La séparation est basée sur la différence d'interactions de chaque composé du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile d'où résultent des vitesses de migration différentes à travers un dispositif séparateur (Skoog et al., 1997).

La complexité de la chromatographie est aussi son principal atout, qui lui confère un large potentiel d'applications analytiques ou préparatives ou comme un outil de mesures physico-chimiques.

Historique

La découverte de la chromatographie remonte à 1903, date à laquelle le botaniste russe Tswett a séparé les pigments végétaux de la chlorophylle par élution d'un échantillon sur une colonne remplie de carbonate de calcium (Tswett, 1906; Ettre, 1980). Le travail sur les bases théoriques de la chromatographie élaborées par Martin et Synge, (1941) a été récompensé par le prix Nobel. Néanmoins, le besoin de réactions chimiques pour identifier et quantifier des fractions isolées, nécessitait l'utilisation de colonnes de larges diamètres pour pouvoir introduire des quantités importantes d'échantillons à de fortes concentrations. Ceci était à l'origine des larges bandes individuelles, non symétriques et pas très bien séparées. Dans les années 50, le développement de l'instrumentation analytique, plus sensible, capable de détecter de faibles concentrations, a permis de réduire la charge introduite sur une colonne et d'obtenir les pics symétriques et mieux séparés. Ceci a rapidement conduit vers le développement de la chromatographie comme **méthode d'analyse (1^{ère} méthode)** très performante.

De nombreuses études ont été effectuées pour comprendre les facteurs responsables de la modification des bandes lors de la progression des solutés dans une colonne. Ainsi des bases théoriques ont été formulées, permettant la conception de colonnes chromatographiques très performantes. Aujourd'hui, c'est une technique très efficace et relativement simple d'application, elle représente la méthode analytique la plus employée pour l'analyse des molécules organiques.

La séparation chromatographique peut être utilisée pour la purification de certains composés mais les coûts engendrés sont assez élevés. Les exigences normatives de l'industrie pharmaceutique, quant à la production de matériaux de grande pureté, impossible d'obtenir par des techniques traditionnelles (distillation, cristallisation, centrifugation), ont conduit au développement de la **chromatographie préparative (2^{ème} méthode)** industrielle qui est devenue une technique très exploitée depuis une vingtaine d'années. A titre d'exemple, un groupe industriel mondial qui exploite et développe depuis sa création en 1995 la chromatographie préparative: Novasep (Pompey dans la banlieue de Nancy, France) dont le chiffre d'affaire était supérieur à 800 millions de dollars fin d'année 2006 (www.rockwoodspecialties.com).

Pour optimiser le procédé de séparation et aussi les coûts relatifs à l'utilisation des grandes colonnes et de grandes charges des produits à purifier, les ingénieurs doivent prendre en compte tous les paramètres susceptibles d'influencer la courbe chromatographique (facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et cinétiques) lors du calcul des profils de

concentrations en sortie de colonne, ce qui conduit au développement des aspects théoriques et calculatoires (Guiochon et al., 1994) de ce type de chromatographie.

La troisième application de la chromatographie est issue du principe même du processus chromatographique: **interactions** des trois intervenants (**soluté, phase mobile et phase stationnaire**) qui dépendent de leur nature physico-chimique respective: une expérience chromatographique bien conçue permet d'accéder aux informations concernant les propriétés physico-chimiques et interactions dans le système donné. En 1979, Conder et Young ont développé dans l'ouvrage: 'Physicochemical measurement by gas chromatography' les champs d'applications chromatographiques pour des mesures physico-chimiques. Ainsi, la chromatographie peut être utilisée pour les études de:

- l'adsorption et de la caractérisation de matériaux,
 - la cinétique d'adsorption,
 - transitions de phases dans un matériau polymère,
 - réactions,
- et de nombreuses autres applications.

A présent, lorsque les courbes chromatographiques sont utilisées pour des mesures physico-chimiques, l'expression de chromatographie inverse est employée. Ce terme est en opposition avec le problème chromatographique 'directe' qui consiste par exemple à calculer la réponse d'une colonne connaissant l'isotherme ou les constantes cinétiques d'adsorption. Le problème 'inverse' repose par exemple sur la détermination de l'isotherme ou des constantes cinétiques à partir du profil expérimental chromatographique. La diversité des phénomènes se produisant dans la colonne et les méthodes pour les décrire sont résumées dans l'ouvrage de Guiochon et al., (1994) "The fundamentals of preparative non linear chromatography".

De nombreux processus industriels et naturels sont basés sur l'adsorption, d'où l'intérêt croissant ces dernières années pour caractériser les matériaux industriels par la chromatographie inverse (gaz ou liquide) et l'intérêt des chercheurs pour cette technique. On peut citer comme exemple les études sur des fibres de carbone (Soo-Jin Park et al., 1998, Arian van Asten et al., 2000) ou sur des bitumes pour la construction des routes (Puig et al., 2004). D'autres matériaux naturels comme les pigments (Hegedus et al., 1993), ou les zéolites (Thielmann et al., 2001) ont été caractérisés par la chromatographie inverse en phase gazeuse.

La première conférence internationale sur la chromatographie inverse en phase gazeuse (ICIGC-1) a eu lieu à Londres en 2001. Un numéro spécial de Journal of Chromatography A en 2002 (vol.969, N°1-2) a recensé les derniers développements dans l'utilisation de cette technique pour l'étude d'un large éventail de matériaux comme des graphites, des fibres de cellulose ou de verre, des polymères, des huiles de moteurs, des oxydes minéraux... On peut citer les travaux de Balard et al., (1997) sur des matériaux naturels minéraux, l'illite et kaolinite, présentés sur la figure 10. Les auteurs ont mis en évidence d'une part l'hétérogénéité de ces deux matériaux et d'autre part la différence de leur comportement vis à vis de l'eau et des molécules organiques, ce qui a permis d'expliquer le comportement différent de ces deux types d'argiles dans les réservoirs de pétrole.

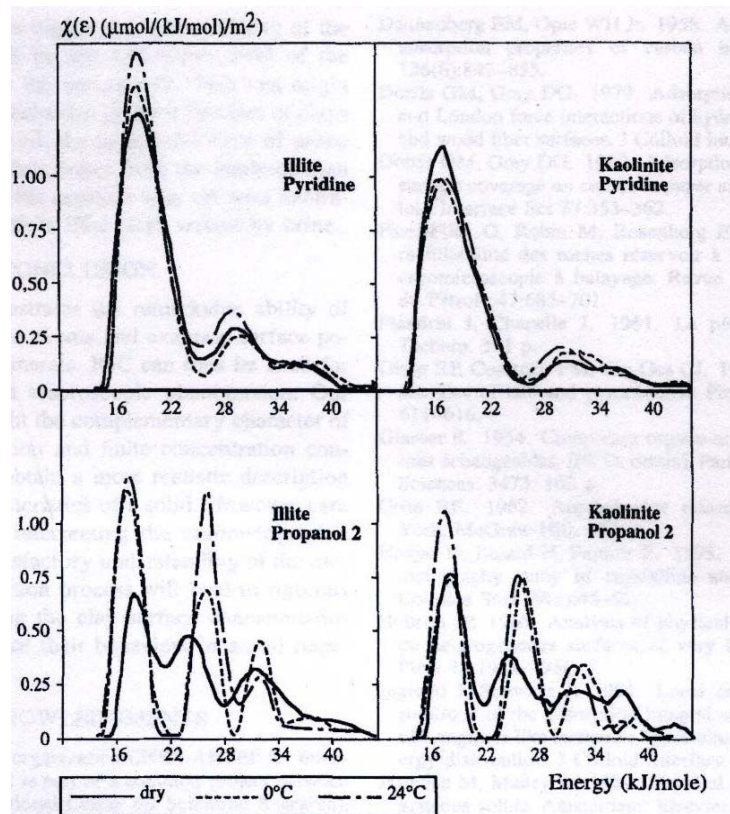


Figure 10: Distribution des énergies d'adsorption de l'illite et de la kaolinite après adsorption de molécules sondes (propan-2-ol et pyridine), dans un milieu sec ou saturé en eau 0°C et 28°C, sous 0,2 Mpa. Mesures obtenues par la chromatographie inverse en phase gazeuse. (Balard et al., 1997)

1.2.1. La chromatographie inverse en phase liquide

La chromatographie inverse en phase liquide est aussi utilisée pour étudier la surface de matériaux hétérogènes industriels ou naturels, néanmoins les applications sont pour le moment moins nombreuses. Par exemple, dans les années 1960, Evans et Smith, (1961) ont utilisé l'outil chromatographique pour observer les phénomènes de rétention de molécules organiques sur les sulfures naturels. De nos jours, les outils informatiques permettent d'obtenir des profils chromatographiques avec des centaines voir des milliers de points. Ces courbes peuvent être utilisées pour la détermination des isothermes avec de nombreux points. De telles isothermes peuvent être modélisées par le concept de sommation d'isothermes dérivées locales (derivative isotherm summation ou DIS) (Villiéras et al., 1992 et 1997) permettant ainsi de décrire l'hétérogénéité de surface en terme de distribution énergétique de sites d'adsorption. A titre d'exemple, la méthode a été utilisée pour l'étude des charbons actifs (Gorner et al., 2003, Garnier et al., 2007), cette méthode a permis de comparer et mettre en évidence des sites énergétiques de charbons actifs variés. On peut voir sur la figure 11 que les quatre charbons ont différents sites énergétiques d'adsorption (correspondant aux valeurs de $\ln(c/c_0)$) sondés par la phénylalanine.

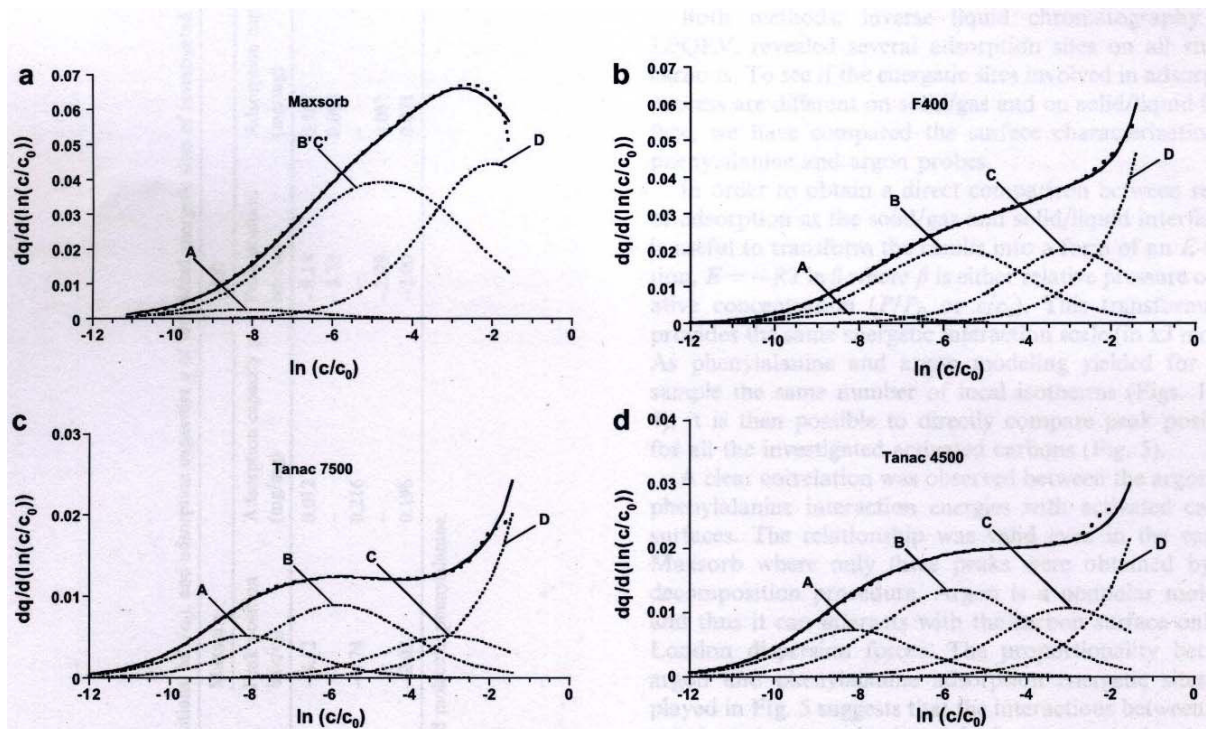


Figure 11: Comparaison de différents charbons: application de la méthode DIS aux isothermes d'adsorption de la phénylalanine sur quatre charbons actifs: a) Maxsorb, b) F400, c) Tanac 4500 et d) Tanac 7500. Mise en évidence des différentes isothermes d'adsorptions locales. (Garnier et al., 2007)

Les propriétés des phases stationnaires commerciales en vue d'applications chromatographiques ont été décrites en terme de distribution d'affinité d'énergies (Pyda et Guiochon, 1997; Gritti et al., 2003) à partir de l'utilisation des molécules « sondes » de différentes formes et natures chimiques. Cette approche est intéressante pour la caractérisation des propriétés d'adsorption en vue du choix pertinent du matériau le plus approprié à des applications bien spécifiques, par exemple Perruchot et al., (2002) ont mis en évidence des propriétés chromatographiques spécifiques de nouvelles phases stationnaires composites.

Les courbes chromatographiques peuvent également être utilisées pour les modélisations - description mathématique de phénomènes supposant diriger le processus dans la colonne. En appliquant différents modèles théoriques pour la description des courbes et en les confrontant avec des valeurs physiques réelles; Polakovic et al., (2005) ont montré que l'adsorption de l'acide salicylique sur un charbon actif F400 dépendait principalement de la cinétique d'adsorption qui s'est avérée bimodale dans les micropores et mésopores.

La méthode de chromatographie inverse en phase liquide ainsi que la méthode classique en batch, sont des outils qui permettent d'étudier l'adsorption. Les mécanismes d'interaction à l'interface pyrite/adsorbat sont complexes, la construction d'isothermes d'adsorption permet de mettre en évidence des phénomènes interactifs entre la pyrite et les molécules organiques ou inorganiques. Les essais chromatographiques offrent de nombreux avantages par rapport aux essais en flacons agités (batch):

- un spectrophotomètre ultraviolet visible placé directement après la colonne permet de suivre en continu l'évolution de la concentration de la phase mobile à une longueur d'onde (λ) et aussi d'identifier les espèces sortant de la colonne,
- les essais d'adsorption et de désorption en colonne permettent de voir la réversibilité du processus d'adsorption,

- les courbes chromatographiques ainsi obtenues peuvent être utilisées pour étudier des mécanismes d'adsorption et des phénomènes de transport par la modélisation,
- on trouve dans des essais réalisés sur colonne des similitudes avec les processus naturels: les déchets miniers à base de pyrite sont habituellement stockés dans des aires d'entreposage à ciel ouvert et exposés aux pluies, aux eaux de ruissellement chargées en matière organique dissoute,
- l'avantage de la méthode en batch est sa facilité de mise en place et la possibilité d'explorer les domaines de hautes concentrations car l'analyse des solutions peut se faire après dilution par différentes méthodes appropriées à chaque molécule.

mais ils ont aussi quelques inconvénients:

- la sensibilité limitée du détecteur, la détection étant en continu, il est impossible d'effectuer des dilutions des échantillons pour étudier le domaine des fortes concentrations,

1.2.1.1. Les processus fondamentaux dans une colonne chromatographique

Les courbes chromatographiques, pic ou front selon le mode d'introduction des molécules adsorbées (ou solutés), sont le résultat de la contribution de plusieurs phénomènes:

- l'isotherme d'adsorption,
- l'hydrodynamique du flux de la phase mobile à travers un lit de particules (la dispersion axiale),
- les cinétiques issues des phénomènes de transfert de matière (adsorbat ou soluté entre les phases solide et liquide (diffusion de l'adsorbat extra et intra-particulaire),
- la cinétique de l'adsorption.

La figure 12 montre la séparation chromatographique de deux constituants. Nous pouvons observer que la distance entre les composés 1 et 2 augmente au fur et à mesure du déplacement dans la colonne. Néanmoins, en parallèle se produit l'élargissement des bandes séparées, ce qui diminue l'efficacité de la séparation. Plus l'élargissement de la bande dans la colonne est petit, plus le pouvoir de séparation de la colonne est important (plus la colonne est efficace). De nombreuses variables physiques et chimiques influencent la séparation et l'élargissement de ces bandes.

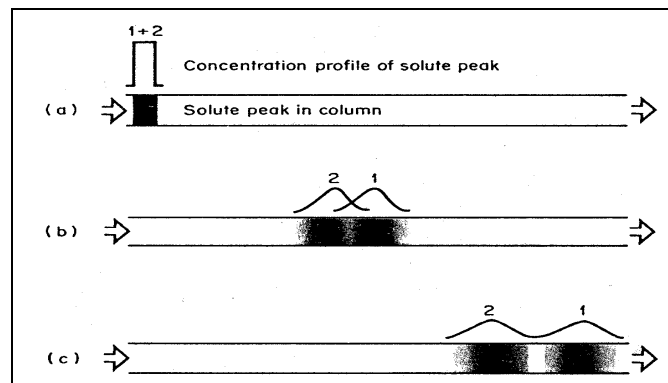


Figure 12: Séparation d'un mélange de deux composants dans une colonne: a) immédiatement à l'entrée de la colonne, b) et c) montrent l'avancement des bandes dans la colonne et leurs élargissements. (Conder et Young, 1974)

Quelques définitions et termes relatifs à la chromatographie

La figure 13 montre les différentes contributions quant à la forme de la courbe chromatographique (pics).

En chromatographie linéaire, les concentrations à l'équilibre de l'adsorbant (du soluté) dans les phases stationnaire et mobile sont proportionnelles (l'isotherme d'adsorption est linéaire). Dans ce cas, l'allure du profil du pic et le temps de rétention sont indépendants de la quantité d'échantillon introduite sur la colonne.

En chromatographie non-linéaire, l'isotherme d'adsorption n'est pas linéaire et l'allure du pic dépend de la quantité d'échantillon. Pour simplifier l'étude de la chromatographie non-linéaire, il est nécessaire de faire la distinction entre *les modèles idéal et non-idéal*.

En chromatographie idéale, le profil de la courbe chromatographique est contrôlé seulement par la thermodynamique (isotherme de distribution). Ceci suppose que la dispersion axiale (ii) est négligeable, et les cinétiques de transfert (iii) et d'adsorption (iv) sont très rapides (infinies) et n'influencent pas la forme de la courbe chromatographique. La surface des particules est constamment en l'équilibre avec la solution qui percole le lit de particules.

En chromatographie non-idéale, tous les facteurs faisant référence à (i, ii, iii et iv) influencent la courbe chromatographique. Nous pouvons distinguer plusieurs cas, qui dépendent de la nature et de l'importance des contributions par rapport à la contribution thermodynamique.

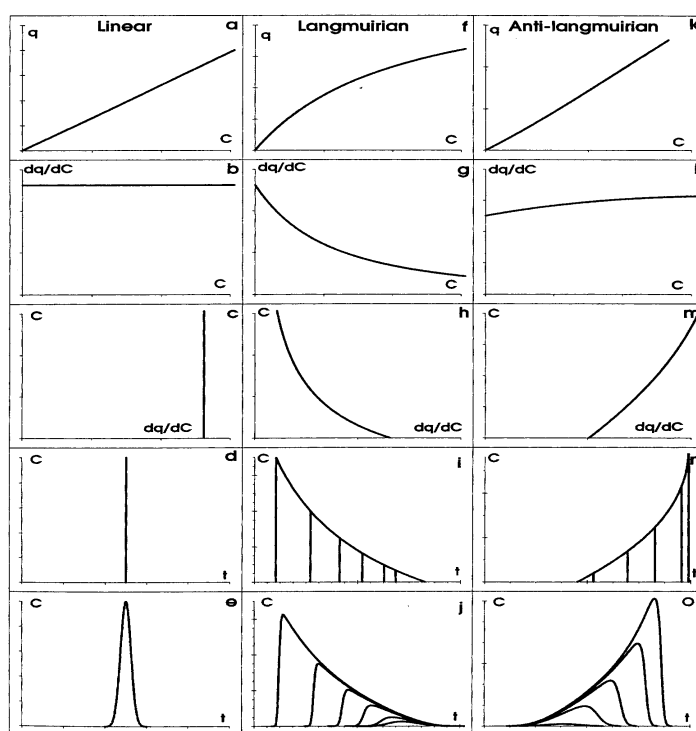


Figure 13: Relation entre l'isotherme d'adsorption d'un composé et la forme de son pic chromatographique. 1^{er} rang: isotherme; 2^e rang: dérivée de l'isotherme; 3^e rang: la même dérivée qu'au 2^e rang avec rotation des axes xy; 4^e rang: pic correspondant au modèle idéal (influence de l'isotherme seulement); 5^e rang: pic correspondant au modèle non-idéal. (Guiochon et al., 1994)

Dans un tel contexte, il est nécessaire de prendre en considération tous les phénomènes susceptibles d'influencer la courbe chromatographique (pics ou fronts). A titre d'exemple, Ma et al., (1994) ont démontré l'impact possible de phénomènes de diffusion (iii) sur l'allure des fronts chromatographiques (figure 14).

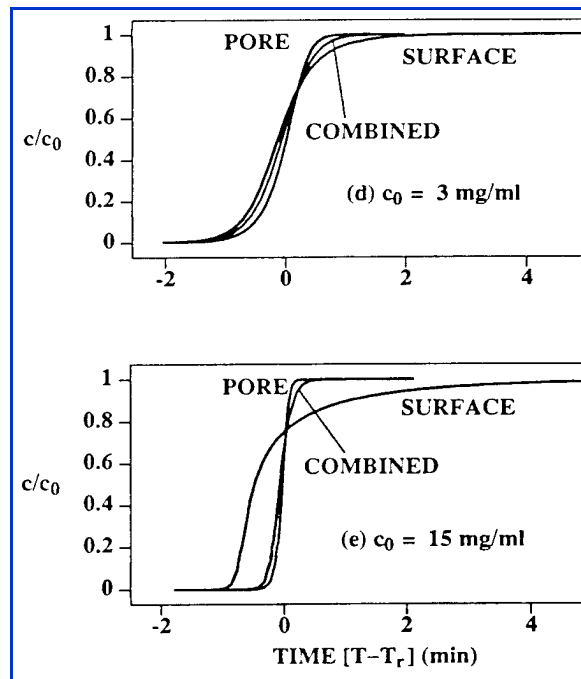


Figure 14: Influence de la diffusion inter et intra particulaire (surface poreuse) sur le front chromatographique. (Ma et al., 1994)

Alors, une courbe chromatographique obtenue dans des conditions données (nature du remplissage de la colonne, de la phase mobile et du/des soluté(s) ou adsorbant(s)) peut être modélisée, pour mettre en évidence la présence ou l'absence de certains phénomènes ayant lieu dans la colonne.

Par conséquent, si une isotherme doit être calculée à partir d'un front chromatographique, les facteurs non-thermodynamiques doivent être identifiés et doivent être négligeables pour obtenir l'isotherme la plus juste, sinon l'isotherme peut être erronée; tout dépend de la méthode utilisée.

Les méthodes principales pour mesurer des isothermes dépendent des conditions expérimentales, la figure 15 en est une illustration: (1) l'analyse frontale FA (par un point ou par multi-points), (2) l'analyse frontale par point caractéristique FACP, (3) l'élution par point caractéristique ECP et (4) les impulsions sur un plateau EP.

Par exemple si la méthode FA est utilisée, la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (q) peut être déterminée par intégration de la courbe chromatographique et utilisée pour la construction de l'isotherme (équation 2):

$$q = 1/m [C_i (V_f - V_0) \int_{V_0}^{V_f} c \, dV] \quad (2)$$

Où:

- q est la quantité adsorbée (mg/g);
- m est la masse d'adsorbant (mg);
- C_i est la concentration de l'adsorbant (mg/L);
- V_0 est le volume de la phase mobile dans la colonne (intra et inter-particulaire);
- V_f est le volume final de la phase mobile.

Des descriptions plus détaillées quant à la réalisation des essais, les avantages et inconvénients peuvent être trouvés dans l'ouvrage de Guiochon et al., (1994).

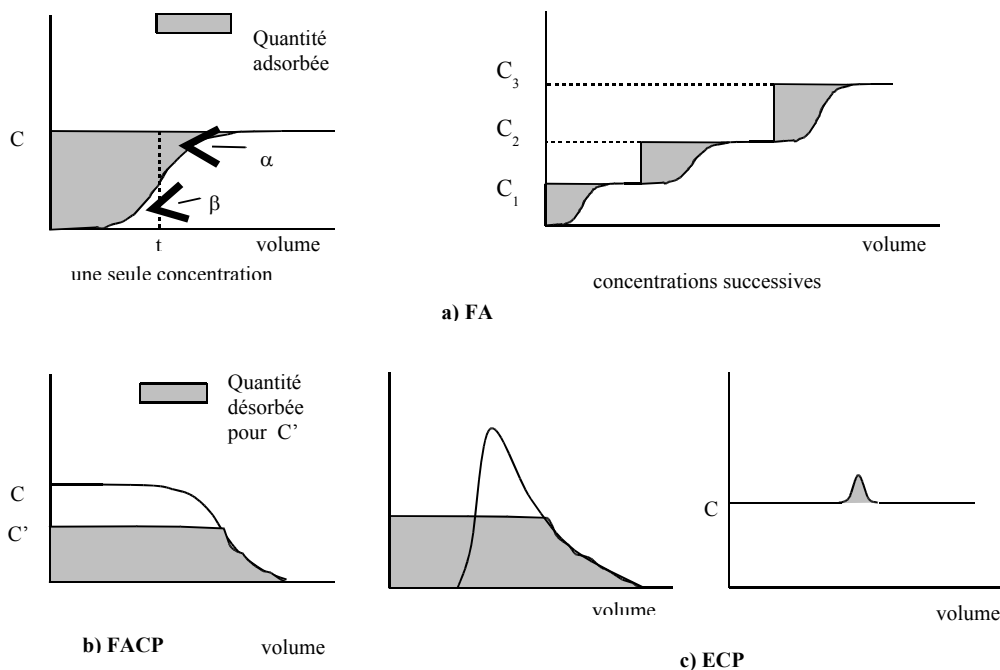


Figure 15: Différentes méthodes chromatographiques utilisées pour obtenir une isotherme.

Dans certains travaux de recherche (Guiochon et al., 1994), les auteurs ont démontré que les méthodes FA, FACP et ECP donnent les mêmes isothermes que les méthodes statiques si les mesures sont effectuées dans des bonnes conditions. Habituellement, le facteur thermodynamique est le plus important de toutes les autres contributions possibles. Ceci dépend du compactage de la colonne et du matériau utilisé, qui doit être vérifié lorsque le remplissage des colonnes est effectué manuellement pour la caractérisation d'un solide. Le principal avantage de la méthode FA est que l'intégration du front FA donne la quantité totale adsorbée q_i juste même dans le cas d'une courbe déformée par la cinétique de transfert de matière ou la dispersion axiale. Mais l'inconvénient est que cette méthode est très laborieuse, car chaque point de l'isotherme demande une mesure chromatographique, de ce fait le nombre de points est limité. Alors que les méthodes FACP et ECP permettent d'obtenir une isotherme complète à partir d'un front ou d'un pic avec plusieurs centaines de points, mais à condition que les phénomènes non-thermodynamiques dans la colonne sont négligeables.

1.2.1.2. Approche cinétique

Du fait du mouvement relatif de la phase mobile et de la phase stationnaire, l'équilibre d'adsorption peut ne pas être atteint et il faut alors tenir compte des phénomènes cinétiques (iii) et (iv). Ce modèle global est très complexe ce qui complique considérablement la description mathématique, des solutions analytiques sont possibles mais seulement dans les cas les plus simples. Lorsque la cinétique d'adsorption est lente, le modèle basé sur la cinétique de réaction peut être utilisé pour décrire le front chromatographique et ceci à partir du bilan de matière combiné aux équations cinétiques (Guiochon et al., 1994). L'approche cinétique a été utilisée, par exemple pour étudier l'adsorption du benzène sur les fibres de verre, un adsorbant non poreux, par la chromatographie inverse en phase gazeuse (Bakaev et al., 2002). Il s'est avéré que la surface de verre vis à vis du benzène s'est comportée comme homogène à 100 °C, par contre à 50 °C, l'hétérogénéité de surface a été mise en évidence.

1.3. Mécanismes d'adsorption dans les systèmes sulfures / molécules organiques et sulfures / ion inorganique: cas de la pyrite

Cette étude bibliographique va se limiter aux systèmes impliquant la pyrite en interaction avec les trois molécules: le thymol, l'acide humique et le silicate de sodium. Comme nous le verrons, les données bibliographiques sont peu nombreuses montrant ainsi tout le chemin à parcourir.

1.3.1. Le système pyrite / thymol

L'adsorption du thymol sur la pyrite a été étudiée dans l'objectif de limiter les phénomènes de biolixiviation. Les premiers travaux remontent à une quinzaine d'années (Mustin, 1991 et 1992), néanmoins, les mécanismes d'adsorption du thymol sur la pyrite sont peu connus. Les interactions à l'interface pyrite/thymol ne semblent avoir lieu que dans un milieu riche en oxygène (O_2) ou en ions ferriques (Fer III) à pH = 2-3 (Grosselin et al., 1998). Dans le cas de l'oxydation sous O_2 , l'interaction du thymol avec la pyrite est observable à la surface par la présence de floccs se présentant sous forme d'un film transparent visible à l'œil nu. Perdicakis et al., (2001) ont observé par spectroscopie infrarouge que lorsque le Fer III est mis en présence de thymol, il est réduit en Fer II, cette réaction est très lente et le produit d'oxydation du thymol gêne la réduction de Fer III. D'autres informations peuvent être retrouvées dans les travaux de Méline, (1996) et Geoffroy et al., (2000).

1.3.2. Le système pyrite / acide humique

Les acides humiques interagissent avec la pyrite à travers les groupes fonctionnels hydroxydes, carboxyliques, carbonyles, quinones pour former des liaisons Fe-O-C (Lalvani, 1990).

Les propriétés de complexation de l'acide humique vis à vis des métaux sont responsables de l'interaction forte de la macromolécule avec le Fer III présent à la surface de la pyrite (Szilagyi, 1971; Skogerboe et Wilson, 1981; Lalvani et Zhang, 1994; Sasaki, 1996; Belzile, 1997; Jung et al., 2005). Le fer (Fer II ou Fer III) peut former un complexe stable avec trois groupements carboxyliques, comme l'ont montré Lalvani, (1990) et Suteerapataranon et al., (2006) dans leurs études.

Les travaux de Sposito, (1984) et de Belzile et al., (1997) ont démontré que les interactions entre la pyrite et l'acide humique sont plus favorables dans un milieu oxydant (peroxyde H_2O_2 ; oxygène O_2), dans lequel les interactions entre les groupements fonctionnels et l'oxyde de fer à la surface de la pyrite sont soit des échanges de ligands, soit des liaisons hydrogènes.

Les travaux de Vermeer et al., (1998), de Zhou et al., (2000) et de Wightman et al., (2001) ont montré que la quantité de substances humiques adsorbée sur le sulfure devient plus importante lorsque le pH du milieu diminue. Pour des pH proches de la neutralité les taux de recouvrement mesurés sont proches de la monocouche et ceci pour des concentrations à l'équilibre inférieures à 30 mg/L.

1.3.3. Le système pyrite / silicate de sodium

La majorité des études portant sur les mécanismes d'adsorption du silicate de sodium sur la pyrite sont effectuées en milieu oxydant en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

ou à l'air (O_2). La rétention de l'ion inorganique est favorable lorsque la surface de la pyrite a été préalablement oxydée et que des espèces hydroxylées de fer $Fe(OH)_3$ sont présentes en surface (Lalvani, 1990 et 1991; Evangelou, 1994; Belzile, 1997; Fytas et Bousquet, 2002; Kargbo et al., 2004).

L'adsorption du silicate de sodium sur la pyrite à pH neutre se présente sous la forme d'un complexe de surface (Evangelou, 1995), comme illustré sur la figure 16. La liaison fer – oxyde – silicate renferme une 'sous-couche' sensible à l'acidité (liaison fer – oxyde) et une autre 'sous-couche' résistante à l'acidité (liaison oxyde – silicate), ces observations ne sont valables que pour des conditions de milieu $pH > 3$, et l'optimum d'adsorption a lieu à $pH = 6$. En deçà de ce pH, la liaison fer – oxyde – silicate est instable. Les mécanismes d'adsorption d'une pyrite à l'autre sont différents, Belzile et al., (1997) ont étudié l'adsorption de l'ion inorganique sur deux pyrites en provenance de zones géographiques différentes, il en ressort que la géochimie du sulfure influence fortement les quantités adsorbées de silicate de sodium sur la surface de la pyrite.

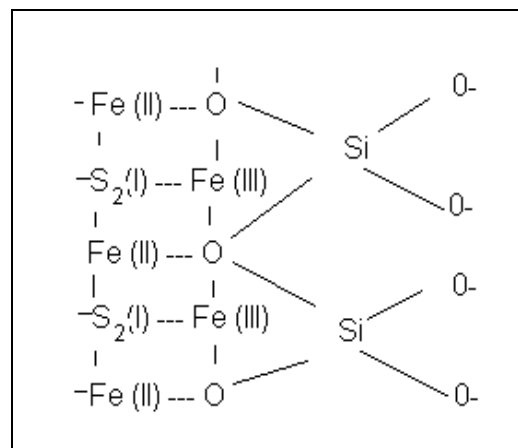


Figure 16: Complexe de surface pyrite / silicate en milieu oxydant (H_2O_2) à $pH=5$. (Evangelou, 1994)

De manière générale, les processus d'adsorption de l'acide humique et du silicate de sodium sur la pyrite dans un milieu dont le pH est voisin de 6-7 sont irréversibles (Lalvani, 1990; Belzile, 1997), alors qu'ils sont réversibles pour le thymol (Perdicakis et al., 2001). Ces trois agents chimiques interagissent fortement avec la pyrite pour former des complexes stables. Les conditions de milieu influencent les mécanismes d'adsorption des systèmes étudiés, plus précisément, les conditions de milieu influencent l'état de surface de la pyrite. Il est connu, que la pyrite est un sulfure très réactif (qui s'oxyde rapidement), son état superficiel dépend de nombreux facteurs tels que le traitement mécanique: broyage par voie sèche ou par voie humide, le conditionnement chimique: lixiviation, adsorption, comme nous allons le voir au chapitre suivant.

1.4. Activité électrochimique des sulfures: cas de la pyrite

Comme décrit dans les chapitres précédents, les origines de l'hétérogénéité de la pyrite sont multiples (géologie, pureté, granulométrie, etc). Les teneurs en soufre et en métaux lourds tels que l'arsenic, le plomb, le nickel, le cobalt authentifient sa spécificité de semi-conducteur électronique. Les propriétés semi-conductrices de la pyrite sont variables et dépendent de la teneur de ces éléments. La teneur en impuretés (Cu, Ni, Co, Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Sb, Se, As, Zn) n'est pas un critère en faveur d'une pyrite plus de type n ou plus de type p. Notons cependant que l'élévation de température peut conduire au passage d'une pyrite de type p à une pyrite de type n (Primdoret Shuey, 1976) De manière générale, la pyrite est un semi-conducteur qui peut être soit de type n, soit de type p. Il existe des pyrites qui ont les deux types à la fois, avec des zones alternatives n-p dites pyrites n-p.

Dès lors, la pyrite est un matériau susceptible de véhiculer des électrons car une grande partie des phases superficielles oxydées détaillées dans les chapitres précédents sont électrochimiquement actives. Comme nous l'avons vu, ces mécanismes sont à la base du processus d'adsorption par flottation de tensio-actif. Ce sont ces mêmes processus qui contrôlent en partie les interactions pyrite/bactéries. La biolixiviation des sulfures par *Thiobacillus ferrooxidans* met en jeu l'existence d'une synergie fonctionnelle entre les processus chimiques et microbiens (Toniazzo, 1998). Ainsi, l'état de surface du sulfure conditionne et oriente les processus de biooxydation, par la nature, la quantité et la biodisponibilité des phases superficielles qu'il comporte à l'état naturel. La biolixiviation obéirait ainsi à un schéma général, comme illustré sur la figure 17, dans lequel le Fer III est le principal moteur d'oxydation. La totalité des phases superficielles oxydées seraient produites au cours de l'oxydation chimique du minéral par le Fer III.

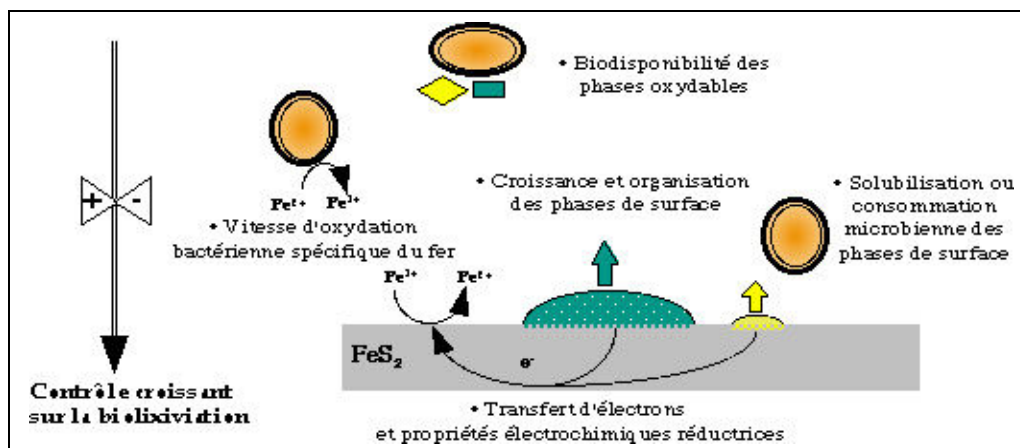


Figure 17: Principaux paramètres contrôlant le processus de biolixiviation de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans*. (Toniazzo, 1998)

Le comportement électrochimique de minéraux sulfurés a été l'objet de quelques travaux, par exemple ceux de Ammou-Chokroum, (1979); Meyer, (1979); Conway et al., (1980); Pesic et Oliver, (1989); Mustin et al., (1992) ou encore de Pesic et Kim, (1993). Dans la littérature, les résultats relatifs aux processus d'oxydation électrochimique qui ont lieu à la surface de la pyrite sont abondants en raison de la diversité des protocoles expérimentaux d'une étude à l'autre. Pour plus de détails sur les réactions chimiques élémentaires voir en annexe N° 3.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi d'utiliser la voltampérométrie cyclique comme outil d'étude de la réponse électrochimique de la pyrite.

1.4.1. Voltampérométrie cyclique

1.4.1.1. Différents types d'électrodes

Toutes les phases superficielles d'une pyrite sont électrochimiquement actives (\Leftrightarrow échanges électroniques), elles devraient donc présenter une réponse électrochimique en particulier observable par le biais des courbes de voltampérométrie cyclique. Ces courbes sont obtenues à partir d'électrodes de pyrite sous différentes formes. Dans la littérature, on distingue quatre types d'électrodes:

1. L'**électrode massive de pyrite** est constituée à partir de résines époxy et de minéraux clivés dont les surfaces sont parfaitement polies (Palencia et al., 1990; Zhu et al., 1994; Kelsall et al., 1999; Cabral et Ignatiadis, 2001),

2. L'**électrode à pâte de carbone** est constituée à partir de grains de pyrite mélangés avec une pâte de carbone et du silicone (Adriamanana et Lamache, 1983; Cecilia et al., 2003),

3. L'**électrode en sachet** est constituée d'un fil de platine entouré d'un sac de toile en polyamide thermoscellé contenant des grains de pyrites broyées. L'électrode informe sur les phénomènes chimiques et biologiques se produisant à l'interface minéral/solution (Mustin et al., 1991 et 1992),

4. L'**électrode à grains fixés (EGF)**: ce type d'électrode constitue une évolution des électrodes à pâte de carbone, elle est illustrée par la figure 18. L'électrode est composée d'un disque de platine sur lequel est déposée une première couche d'épaisseur de 1 à 2 mm d'une pâte de graphite et d'huile de silicone (Lazaro et al., 1995). Une seconde couche de grains de pyrite est déposée sur cette pâte parfaitement conductrice dont le rôle est d'établir un contact quasi parfait entre les grains à analyser et le platine. Une membrane de porosité 20 μm permet d'éviter le passage des grains vers la solution et de contrôler l'accès de suspensions bactériennes. Une seconde membrane de soutien de porosité 100 μm permet de maintenir le tout.

L'électrode EGF (4) facilite le suivi des propriétés électrochimiques car c'est l'ensemble des grains de pyrite qui va réagir. Ils représentent les variabilités cristallographiques et des états de surface du minéral telles que la granulométrie et la géométrie; les grains de pyrite sont assimilés à des sphères (Enderle, 1997; Toniazzo, 1998).

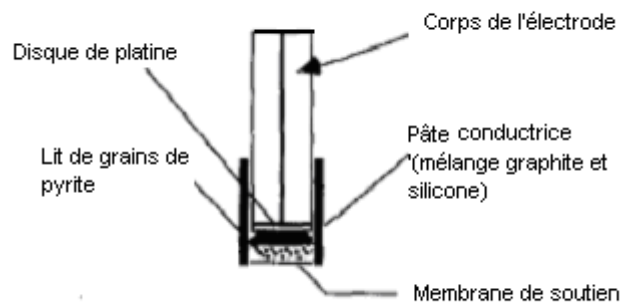


Figure 18: Représentation d'une électrode à grains fixés. (Enderle, 1997 et Toniazzo, 1998)

Les études préliminaires effectuées sur les électrodes massives (1) ont montré des pics anodiques et cathodiques à peine identifiables malgré un passage de courant important de l'ordre du mA/cm^2 . L'hétérogénéité des espèces superficielles de la pyrite, énoncée dans les chapitres précédents est en relation avec la forte réactivité de sa surface; l'électrode massive tout comme l'électrode à pâte de carbone (2) et en sachet (3) ne sont pas suffisamment sensibles pour l'étude du comportement électrochimique à l'interface sulfure/solution en présence ou non de bactéries.

L'électrode à grains fixés (4) permet de mesurer une densité de courant de l'ordre du $\mu\text{A/cm}^2$. Elle est plus sensible aux échanges électroniques et l'absence de liant confère à l'électrode une grande sensibilité de signal; ce qui est observable à travers la distinction précise des pics anodiques et cathodiques.

La figure 19 représente l'allure générale du voltampérogramme d'une électrode à grains fixés de pyrite finement broyée par voie sèche dans les conditions suivantes (Toniazzo, 1998):

- broyage à sec dans un mortier en agate,
- origine: pyrite sédimentaire d'Espagne,
- granulométrie: 32-53 μm ,
- pureté en pyrite > 99,5 %, impuretés principales: As et Ni,
- masse de pyrite: 10 mg,
- électrode de référence $E_{\text{ref}} = \text{ENH}$,
- contre électrode CE = Pt,
- milieu de culture des Thiobacilles à pH = 1,8.

Ce voltampérogramme est un résultat général, qui découle de la compilation des principales références bibliographiques de 1980 à nos jours. Les courants sont de l'ordre de quelques micro-ampères, seules les réactions principales ont été représentées sur la figure 19.

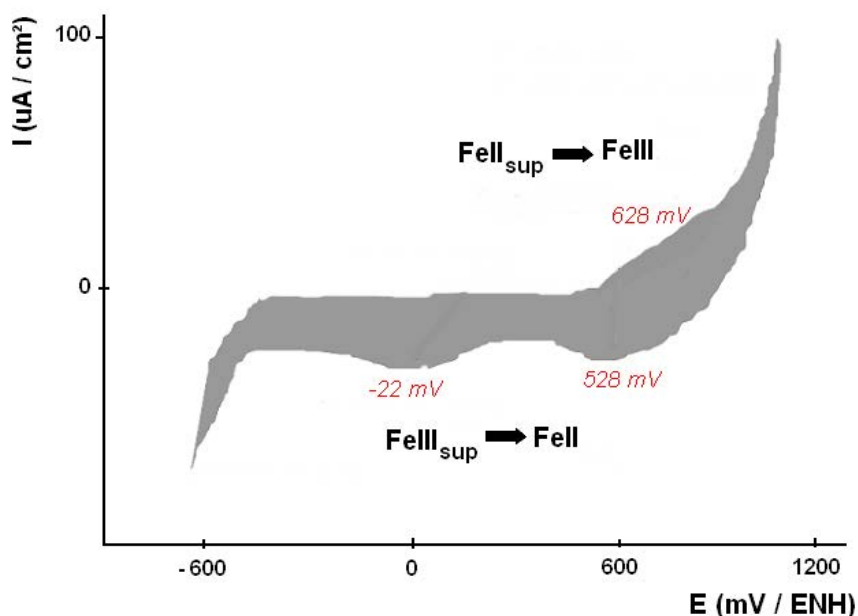


Figure 19: Mise en évidence des principales réactions électrochimiques associées aux différents pics anodiques et cathodiques d'un voltampérogramme effectué avec une électrode à grains fixés de pyrite broyée à sec.

D'après la littérature, les réactions électrochimiques qui se produisent au niveau des pics anodiques et cathodiques sont rassemblées dans le tableau 3. Le produit d'oxydation à 628 mV (réactions 3-4) des espèces à base de FeII d'origine superficielle est le FeIII de type sulfate ou hydroxyde. En réduction à 528 et - 22 mV (réactions 5-6), le produit final de réduction des espèces de type sulfate ou hydroxyde de FeIII d'origine superficielle est le FeII libre ou de type sulfate plus ou moins hydraté.

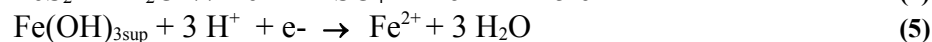
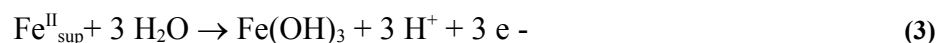


Tableau 3: Attribution des pics anodiques et cathodiques du voltampérogramme obtenu avec une électrode à grains fixés de pyrite finement broyée par voie sèche.

Position du pic (mV/ENH)	Réactions électrochimiques
628 mV <i>à l'anode</i>	$\text{Fe}_{\text{sup}}^{\text{II}} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \quad (3)$ $\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ + 15 \text{e}^- \quad (4)$
528 mV - 22 mV <i>à la cathode</i>	$\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{sup}} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \quad (5)$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3\text{sup}} + x \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + \text{SO}_4^{2-} + x \text{H}_2\text{O} \quad (6)$

La voltampérométrie cyclique est une méthode efficace pour suivre l'évolution de la réactivité à la surface des sulfures. Notons cependant que des balayages successifs mettent en évidence les phénomènes d'autopassivation qui se traduisent par une diminution du pic anodique lorsque les cycles voltampérométriques sont effectués en continu l'un à la suite de l'autre (Cruz et al., 2001). Cette couche d'oxyde correspondrait à la goethite (FeOOH), à la ferrihydrite ($5 \text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$) et à lépidocrocite ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$). L'autopassivation va permettre alors de minimiser la production d'espèces ferriques et sulfatées dans le milieu.

On pourrait éventuellement profiter de ce phénomène de passivation dans le cas de rejets miniers, notamment riche en sulfures, pour minimiser leur réactivité (Hammarstrom et Smith, 2000). Toutefois, les phénomènes de dissolution électrochimique et biologique ne seront minimisés que pendant un certain temps. En effet, la couche d'oxydes formée étant poreuse, les phénomènes d'échanges électrochimiques à l'interface sulfures/milieu ambiant reprendront.

Les techniques de passivation des surfaces sont une voie efficace pour bloquer les échanges électrochimiques. Cependant, elles demeurent encore mal maîtrisées en raison du nombre important de facteurs physico-chimiques susceptibles d'intervenir. En particulier, le facteur temps qui détermine la tenue de la couche de passivation sur la surface solide dans le système sulfure/solution. De même que la notion de blocage sélectif des sites actifs qui est encore mal connue. Dans la littérature, de nombreux auteurs se sont intéressés aux différentes façons de contrôler les réactions électrochimiques à l'interface sulfure/solution, dans le but notamment de les inhiber, c'est ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

1.5. Réactivité des rejets miniers sulfurés et impacts environnementaux

Passivation: Cette technique consiste à recouvrir la surface des grains d'un solide par des agents chimiques (coating), la rendant inattaquable à toute source d'oxydation externe (Lalvani et al., 1990; Evangelou, 1994).

Inertage: Cette technique permet d'isoler un système en le privant de toute son activité propre et par conséquent empêchant toute interaction avec le milieu ambiant.

Les connaissances actuelles sur la nature chimique des espèces superficielles des sulfures, des mécanismes réactionnels existant dus à l'activité électrochimique permettent de mieux appréhender les phénomènes d'adsorption dans les systèmes sulfures/solution. Les précédents chapitres étaient essentiels à la compréhension de la réactivité des sulfures et plus particulièrement celle de la réactivité superficielle de la pyrite. Dans notre cas, comme il s'agira de bloquer sélectivement les sites actifs de la pyrite, par rapport aux définitions ci-dessus, nous nous situons dans le domaine de la passivation discontinue ou d'inertage sélectif.

1.5.1. Drainage Minier Acide (DMA)

L'exploitation des métaux d'une mine génère des quantités importantes de rejets solides. La roche stérile n'a pas de valeur économique, elle correspond au solide qui doit être excavé pour accéder aux gisements. La roche stérile est alors stockée sur des aires d'entreposage appelées haldes à stériles.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.1., les facteurs externes (conditions du milieu) et propres à la pyrite (genèse, pureté, cristallographie) engendrent des modifications de son état de surface.

Dans ce contexte minier, les principaux facteurs perturbateurs sont l'oxygène, l'eau et les bactéries qui dès leur contact avec les sulfures entraînent du DMA (Nordstrom et Alpers, 1999). L'oxydation des minéraux sulfurés engendre l'acidification des eaux, par conséquent une forte baisse du pH. Cette diminution de pH augmente la solubilité de plusieurs métaux tels que le plomb, le cadmium, l'arsenic, le cobalt, le mercure, le fer, le zinc, le cuivre, le manganèse et le nickel, etc. La schématisation de la mise en place du DMA est illustrée sur la figure 20 en simplifiant les réactions chimiques, celle-ci montre que l'acidité et la présence de métaux lourds dans les effluents miniers affectent de façon très négative les écosystèmes.

Au premier stade de formation (phase I), l'oxydation directe de la pyrite par l'oxygène domine et le pH baisse progressivement car des ions H^+ sont libérés en solution. À des pH proches de la neutralité, le fer ferrique précipite sous forme d'hydroxydes avec autopassivation de la surface. La phase II correspond au début des conditions acides ($3 < \text{pH} < 4,5$). La phase III correspond à l'épuisement des minéraux acidivores ou dit minéraux neutralisant; l'acidité produite n'est alors plus neutralisée. À ce stade, la cinétique de production d'acidité est très élevée et les pH se stabilisent à de très faibles valeurs. Quand le pH atteint des valeurs inférieures à 3, le fer ferrique demeure suffisamment soluble pour oxyder la pyrite. De plus, un grand nombre de bactéries acidophiles voient leur action augmenter à des $\text{pH} < 4,5$. Ces bactéries catalysent principalement la transformation du fer ferreux en fer ferrique (*Thiobacillus ferrooxidans*) favorisant l'oxydation indirecte de la pyrite (Nordstrom, 2000) et ainsi accélérer le processus de DMA (Mustin et al., 1992; Mills, 1999; Gould et Kapor, 2003). Certaines bactéries comme *Thiobacillus thiooxidans* sont même suspectées de participer directement à l'oxydation de la pyrite (Liu et al., 2003).

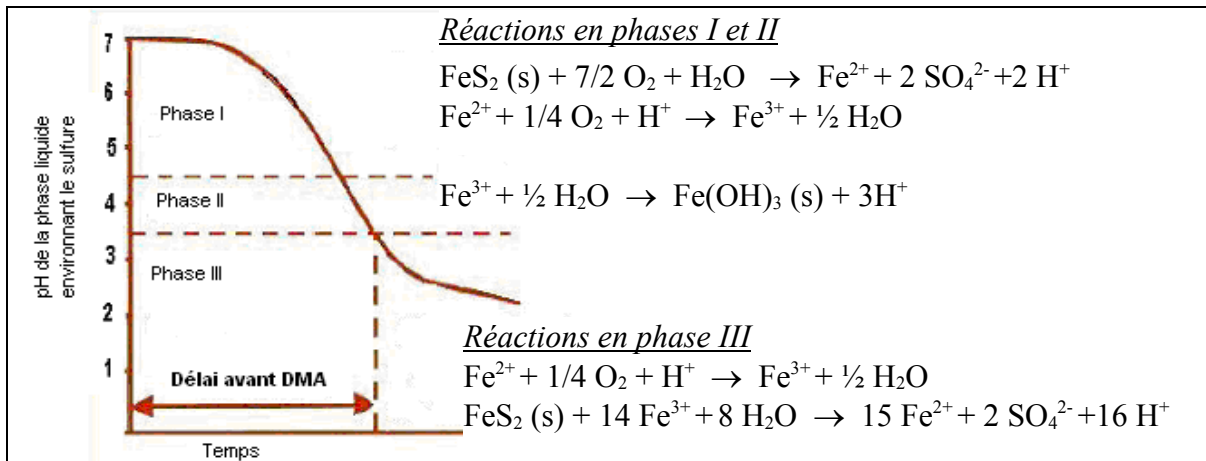


Figure 20: Illustration de l'état d'avancement du drainage minier acide DMA. (Aubertin, 2002 d'après Kleinmann et al., 1981)

Les rejets miniers contiennent des minéraux neutralisant, comme les carbonates (calcite CaCO_3 , dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et ankérite $(\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_z)\text{CO}_3$ où $x + y + z = 1$), certains hydroxydes (gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, manganite MnOOH , goethite FeOOH , brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$) et silicates (chlorite $(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). La neutralisation de l'acidité varie avec le type d'espèce neutralisante, par exemple la calcite est plus réactive que la dolomite, qui est elle-même plus réactive que l'ankérite (Blowes et Ptacek, 1994).

La neutralisation de l'acidité varie également avec la profondeur et temps, comme le montre la figure 21. En effet, les carbonates de type sidérite et calcite sont les premiers minéraux tampons dans des rejets miniers sulfurés, et permettent de maintenir des pH entre 5 et 7 à la surface des aires d'accumulation de rejets (Fig.21 a). Par la suite, lorsque ces carbonates sont épuisés en surface, les hydroxydes de métaux ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) sont impliqués dans la neutralisation et permettent de tamponner le pH entre 4,0 et 5,5 en surface. Les carbonates plus profonds dans les aires d'accumulation permettent de ramener le pH à des valeurs entre 5 et 7 (Fig.21 b et c). À des stades avancés de la génération d'acide, où les pH sont devenus très faibles (pH < 4) en surface, les aluminosilicates sont également mis à profit dans la neutralisation d'acide. Les autres types de minéraux neutralisant toujours présents plus en profondeur permettent graduellement de ramener le pH à des valeurs comprises respectivement entre 4,0 et 5,5 pour les hydroxydes et entre 5 et 7 pour les carbonates (Fig.21 d).

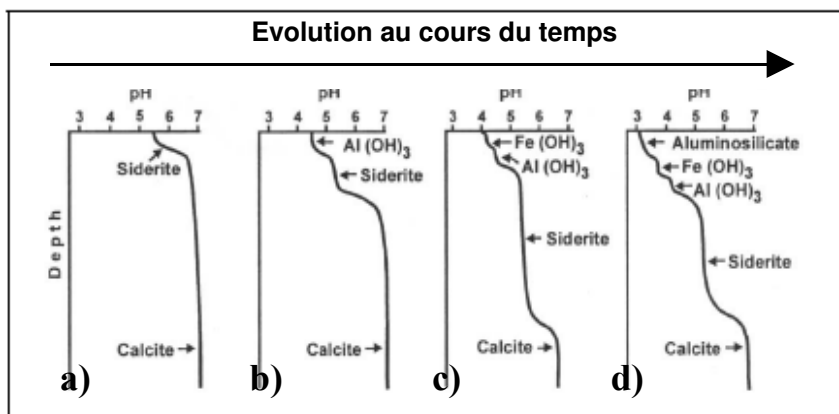


Figure 21: Illustration des phénomènes de neutralisation de l'acidité en profondeur et à différentes étapes d'avancement du DMA. (Blowes et al., 2003)

Les minéraux qui neutralisent cette acidité possèdent un potentiel de neutralisation PN et des cinétiques de réactions qui leur sont propres. La teneur en soufre dans un rejet minier influence le processus d'acidification, elle permet d'évaluer un potentiel d'acidité PA (Sobek et al., 1978). Le potentiel net de neutralisation PNN (Sobek et al., 1978) se calcule à partir du ratio PN/PA (Morin et Hutt, 1994; Adam et al., 1997) ou du solde PN-PA (Miller et al., 1991). Il permet de classer un rejet solide minier selon qu'il soit générateur ou non d'acidité. Le critère du rapport PN/PA est souvent représenté sous forme graphique dans le plan $PN=f(PA)$ (figure 22). A droite de la limite du rapport PN/PA égale à 1, les rejets sont considérés comme étant générateurs d'acidité (zone rouge), alors que ceux se trouvant à gauche de la limite du rapport PN/PA égale à 3 sont considérés comme non générateurs d'acidité (zone verte). Le triangle jaune se réfère également à la zone d'incertitude comprise entre les zones verte et rouge. Les limites d'interprétation varient selon la technique expérimentale utilisée et selon les critères de calculs définis par les différents auteurs (Ferguson et Morin, 1991; Miller et al., 1991; Morin et Hutt, 1994; Adam et al., 1997; Price et al., 1997).

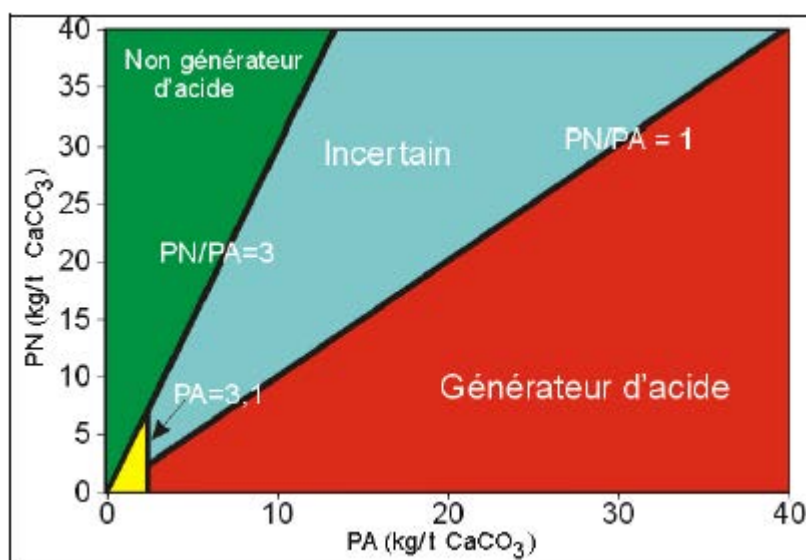


Figure 22: Critères de classement d'un rejet minier potentiellement générateur d'acidité. (Aubertin et al., 2002)

Les phénomènes d'autopassivation des rejets miniers à des pH proches de la neutralité donnent des informations sur les cinétiques réactionnelles des minéraux en présence. Cette période est courte à l'échelle naturelle, c'est pourquoi l'utilisation de techniques de prévention du DMA s'avère être un outil efficace pour limiter les processus réactionnels d'échanges électroniques à la surface des sulfures. Les techniques de prévention du DMA, dont les objectifs premiers sont de limiter les dégâts environnementaux voire de les suspendre totalement, font l'objet du paragraphe suivant.

1.5.2. Prévention de l'oxydation de la surface des sulfures

La prise de conscience de la problématique environnementale concernant le DMA engendré par l'oxydation des sulfures dans les rejets miniers a amené les industries minières et les centres de recherche à développer des techniques de remédiation préventives et curatives qui consistent à agir sur les composants responsables de l'acidification que sont les

sulfures, l'oxygène, l'eau et l'activité bactérienne (Moses et al., 1987; Nordstrom et Southam, 1997; Nordstrom et Alpers, 1999).

Parmi les méthodes figurant dans la littérature, il y a:

1. Les méthodes minières: dont l'objectif est de limiter le contact entre le minéral sulfuré et l'eau dans des galeries. Il s'agit:

- *de la maîtrise des écoulements d'eau* à l'échelle du site minier et de la mine (rapport BRGM, 1997),
- *de la désulfuration environnementale* par l'extraction des sulfures sur un site en court d'exploitation par flottation. Cette méthode consiste à séparer les minéraux dont les propriétés hydrophiles sont différentes. Pour cela, le matériau à traiter est broyé et placé en suspension dans l'eau. Sous l'effet d'un bullage d'air, le minéral hydrophobe est entraîné dans les mousses formées et récupéré en surface. Le déchet voit sa teneur en sulfure considérablement réduite et peut être facilement stocké. Les essais sont en cours pour une application à l'échelle industrielle. Cette approche relativement nouvelle a fait récemment l'objet des études de Benzaazoua et al., (2000); Benzaazoua et Kongolo, (2003); Kongolo et al., (2004); Mermillod-Blondin, (2005),
- la dernière technique est *la gestion des zones de stockage* permettant de contrôler la percolation en profitant des propriétés géologiques et topographiques du site.

2. Les méthodes de confinement: elles consistent à isoler potentiellement les matériaux producteurs de DMA du milieu naturel. La réduction du contact de l'oxygène et des matériaux sulfurés est le moyen le plus efficace de contrôler la production des DMA. Pourtant ces solutions sont jugées peu satisfaisantes, car à terme les matériaux sont à nouveau exposés aux conditions extérieures suite à l'usure des matériaux enveloppant ou à des modifications de l'écoulement de l'eau. Parmi ces méthodes, on trouve:

- *l'ennoisement de la mine* à la fin d'une exploitation (la couverture d'eau demande des conditions climatiques humides constantes),
- *la couverture multicouche*, dont les matériaux: sable, gravier, argiles, ciments, calcaires ont été choisis pour leurs propriétés physico-chimiques (granulométrie, perméabilité, aptitude à l'adsorption ou à l'alcalinisation),
- enfin, *le confinement au moyen de géotextiles* en présence d'argile (Kalin et al., 1990; Aubertin et al., 1991 et 2002).

3. L'ajout de produits inertants ou inhibiteurs: la diminution du DMA obtenu grâce à une couche de protection:

- par ajout *de réactifs capables de neutraliser l'acidité*, cette étape est complémentaire à celle de confinement (2), l'équilibre acido-basique doit être contrôlé car les produits oxydés doivent être précipités et immobilisés directement sur le matériau (Toulhoat, 1996). Les neutralisants peuvent être des cendres volantes ou poussières du site, le calcaire ou encore le phosphate pour ces propriétés à complexer le Fer III ou Mg qui forme une couche d'oxyde de manganèse en surface des minéraux (brevet n° US5587001),
- avec *la méthode d'inhibition bactérienne* qui consiste à épandre ou mélanger le produit inhibiteur aux déchets miniers. Les agents inhibiteurs peuvent être: lauryl sulfate de sodium, alkyl benzène sulfonate, acide benzoïque ou acide sorbique ou encore les tensio-actifs cationiques ou anioniques pour leurs effets bactéricides, capables de modifier le caractère semi-perméable de la membrane cytoplasmique des micro-organismes,

- enfin, *l'ajout de mélanges* en faisant plusieurs combinaisons de produits, par exemple la micro-encapsulation; les métaux lourds libérés par le sulfure sont encapsulés dans une matrice de silice imperméable et inaltérable; ou encore des mélanges à base d'un composé sulfuré organique ou inorganique combiné à un agent neutralisant comme la chaux, la calcite (Nicholson et al., 1989; Pierce et al., 1994; Belzile et al., 1997) et d'un agent tensio-actif (brevet n° US5846179) et enfin, le mélange d'un composé sulfuré, de phosphate et d'une base (brevet n° US58877393).

4. La méthode biologique: contrairement aux techniques citées précédemment, celle-ci consiste à favoriser le développement des bactéries qui oxydent les sulfures. Il s'agit de maîtriser la solubilisation biologique de tous les métaux présents dans les déchets miniers sur quelques années. On parle de «biolixiviation accélérée». Les bactéries qui génèrent les phénomènes de DMA, sont cultivées sur le matériau à traiter, l'acidité du milieu augmente et la matrice sulfurée est oxydée. Les solutions métalliques concentrées suivent ensuite un traitement physico-chimique classique (neutralisation, extraction solique-liquide,...) qui conduit à la valorisation des métaux.

Les techniques de remédiation du DMA consistent toutes à éviter le contact du minerai sulfuré avec l'eau, l'oxygène et l'activité biologique, donc à agir à la source du problème. Elles peuvent être complémentaires par leurs propriétés en intervenant au début ou en fin d'exploitation. Dans la présente étude, il s'agit de minimiser le DMA par interposition d'une couche protectrice formée par le biais d'un mécanisme de «passivation» ou encore d'«inertage», en ajoutant des réactifs chimiques ayant une bonne capacité d'adsorption vis à vis de la surface du sulfure; créant ainsi une barrière à l'oxygène et bloquant toutes réactions d'oxydation superficielle.

1.5.2.1. Inhibition de l'oxydation superficielle de la pyrite

Peu d'études portent sur l'action de freiner la réactivité de la surface de la pyrite par des réactifs chimiques (Elsetinow et al., 2003). Parmi les travaux connus, l'inhibition de l'oxydation superficielle est effectuée préférentiellement après un traitement chimique qui consiste à oxyder la surface de la pyrite (Evangelou et al., 1994). La présence d'une fine couche d'oxyde de fer favorise les interactions susceptibles d'exister entre les espèces présentes à la surface de la pyrite et l'agent passivant, et permet ainsi de créer un système plus stable et moins oxydable (Zhu et al., 1994). Cependant, les travaux de Chen et al., (2006) ont montré que ce traitement engendre des fines, modifiant conséquemment la distribution granulométrique de l'échantillon. La comparaison directe de l'efficacité quant à la suppression des échanges électroniques qui ont lieu à la surface de la pyrite est ainsi complètement biaisée. Le prétraitement serait alors défavorable à l'inhibition du fait qu'il provoque un processus d'oxydation de surface que l'on cherche à éviter. En contre partie, il améliore la tenue de la couche passivante, due aux fortes interactions des molécules avec la surface de la pyrite. *Il est donc difficile de tirer une quelconque loi générale de ces expériences concernant la préoxydation de la pyrite dans l'efficacité de son inhibition ultérieure.*

Le tableau 4 est une synthèse non exhaustive des travaux effectués sur la passivation de la surface des sulfures. Parmi les substances inhibitrices listées, on trouve:

- Des molécules inorganiques tels que **les phosphates et les silicates**: le principe est basé sur le pouvoir des ions phosphates à former des composés insolubles ou peu solubles avec le fer (Renton et al., 1988; Evangelou, 1994 et 1995). Pour les silicates, un recouvrement d'oxyde de fer siliceux se forme, il s'agit de complexes oxy-hydroxydes de fer et de silicium. L'action

inhibitrice de ces composés sur l'oxydation de la surface des sulfures dépend du milieu et du pH. De manière générale, ces agents ont une bonne efficacité pour la passivation de la surface de la pyrite.

- On trouve également les bactéricides dont **le thymol**: il inhibe l'activité des bactéries (dont les *Thiobacilles*, par exemple *Thiobacillus Ferrooxidans*). En plus, des composés insolubles se forment et sont adsorbés sur la surface, il s'agit du produit d'oxydation du thymol, comme nous l'avons décrit au chapitre 1.3.

- Des molécules organiques, tels que: **l'oléate/ l'acide oxalique, tannique, humique/ l'acétyl acétone/ les polyamines et les phospholipides**: ces agents ont la capacité de réagir avec le fer. L'oléate réagit avec le Fe^{2+} et Fe^{3+} pour former un composé insoluble d'oléate de fer selon les réactions représentées par les réactions 7 et 8:



Selon les études de Kishi et Ikeda, (1980), l'acétyl acétone détruit l'oxyde de fer en milieu aqueux. Il forme un complexe avec le fer qui se présente sous la forme d'une couche à la surface du minéral non dégradable en milieu acide. Les polyamines sont connues pour leur aptitude à former des complexes insolubles avec le fer (Charlot, 1966). Le comportement de ces molécules est encore mal identifié. L'efficacité est alors moyennement bonne pour l'acide oxalique, tannique et l'acétyl acétone, mais elle est bonne pour les autres molécules.

Tous ces composés forment avec le fer des complexes stables chimiquement. Dans les travaux de Kargbo et al., (2004), le traitement chimique a été réalisé en couplant certaines molécules. Les auteurs ont pu ainsi démontrer que deux molécules habituellement inhibitrices présentes dans le même milieu comme les phospholipides et les silicates, voient leur pouvoir de passivation se modifier. De ces travaux il en résulte que l'inhibition de la surface des rejets miniers sulfurés est encore mal connue, car les facteurs du milieu tels que pH, Eh influencent fortement les interactions sulfures/molécules et sont propres à chaque traitement chimique.

Tableau 4: Quelques travaux effectués sur la passivation des sulfures avec des molécules organiques et minérales.

Molécules	Références bibliographique	Efficacité	Remarques
Phosphates	Kalin et al., 1990 Evangelou, 1994 et 1995 Meek, 1991 Drouet, 1999 Elsetinow et al., 2001	bonne pH>3.5	- le processus photoélectronique modifie la couche d'oxyde ferrique - FePO _{4(surface)} se comporte en oxydant à pH < 4
Phospholipide	Elsetinow et al., 2001 Zhang et al., 2003 Karbo et al., 2004	bonne tout pH	- stabilité - 80% de l'oxydation superficielle est supprimée à pH=2 - prétraitement favorable - molécules à longues chaînes hydrocarbonées Inconvénients: - aspect économique - compétition entre molécules: en présence de silicates.
Oléates		bonne pH=6	- monocouche - chimisorption - oxydation qui diminue de 95% après 30 jours
Acides oxalique, tannique	Belzile et al., 1997	moyenne	- peu connu
Acétyl acétone	Belzile et al., 1997	moyenne	- sans prétraitement Inconvénients: - efficacité qui diminue avec le temps
Polyamines (EDTA, TETA)	Chen et al., 2006	bonne	- peu connu - inhibition rapide - stable à long terme
Substances humiques	Bakes et al. 1987 Lalvani, 1996 Belzile et al., 1997 Avena et Koopal, 1999 Peiffer et al., 1999 Rath et al., 2000 Zhou et al., 2000 Chenget al., 2002	bonne à pH acide-neutre	- inhibition rapide - forte affinité avec les cations métalliques
Silicates de sodium	Evangelou, 1994 Zhu et al., 1994 Benzaazoua et al., 2001 Fytas et al., 2002 Kargo et al., 2004	bonne optimale pH=6	- efficacité qui chute à pH < 3 - prétraitement favorable - épaisseur de la couche de passivation: 6 µm - stable chimiquement
Thymol	Méline et al., 1996 Mustin et al., 1992, 1997 Perdicakis et al., 2001	bonne	- adsorption rapide en présence Fe ³⁺ - inhibition lente 1. prétraitement favorable 2. oxydation du thymol (film protecteur)

CHAPITRE II: MATÉRIEL ET MÉTHODES

PARTIE A - MATÉRIEL ET RÉACTIFS

Les matériaux utilisés dans cette étude sont groupés en trois catégories:

- Les matériaux de référence
- Les matériaux composites reconstitués
- Les réactifs utilisés en tant qu'adsorbats: acide humique, thymol et le silicate de sodium.

Les matériaux de référence comprennent: une pyrite pure très fraîche et des stériles miniers en partie oxydés à teneur riche et pauvre en pyrite.

Les matériaux composites reconstitués sont des mélanges faits à partir de ces trois minerais de référence:

- Mélange stérile minier riche et stérile minier pauvre en pyrite
- Mélange pyrite pure et stérile minier pauvre en pyrite.

La teneur des mélanges de ces deux stériles reconstitués a été fixée par souci de se rapprocher des teneurs effectives rencontrées dans les zones d'entreposages. Les deux mélanges ont été fait avec deux pyrites d'origine géologique différente (Pérou et Canada) pouvant présenter une réactivité différente.

2.1. Les différents adsorbants

2.1.1. La pyrite pure (P)

La pyrite utilisée est un minerai issu d'un dépôt hydrothermal, provenant de la mine d'Huanzala au Pérou. Elle se présente sous la forme de cubes réguliers avec un éclat métallique particulièrement prononcé. Pour la suite de l'étude, nous appellerons cet échantillon: pyrite pure P.

2.1.1.1. Principales caractéristiques chimiques et minéralogiques

L'ensemble des analyses chimiques élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'émission atomique avec plasma couplé induit (ICP-AES) Optima 3100RL (*Perkin Elmer*). En ce qui concerne l'échantillon P, les teneurs des éléments majeurs présents sont rassemblées dans le tableau 5. Les principaux éléments majeurs mis en évidence sont le fer, le soufre et le silicium

Tableau 5: Eléments majeurs de la pyrite P.

Éléments majeurs	Teneurs (%)	
	ICP-AES	Théorique
Fe	53,26	53,4
S	46,09	46,6
Si	<1	

Le tableau 6 rassemble les teneurs élémentaires des impuretés contenues dans la pyrite et classées par ordre décroissant en teneur.

Tableau 6: Eléments mineurs de la pyrite P. Analyses effectuées par ICP-AES.

Eléments mineurs	Teneur (%)
C	0,19
Ca	0,121
Na	0,101
Cu	0,015
K	<0,01
Mg	0,007
Zn	0,007
Al	0,006
Mn	0,006

A partir des analyses chimiques élémentaires, il est possible d'évaluer la proportion relative des principales phases minéralogiques présentes dans cet échantillon de pyrite, en tenant compte de l'existence d'un biais important dans les analyses du soufre (Osseo-Asare, 1986; Adams et al., 2002 et Mermillod-Blondin, 2005). Le résultat des analyses minéralogiques réalisée par calcul est présenté dans le tableau 7. Nous avons fait figurer les analyses minéralogiques effectuées sur cette même phase pure obtenues par diffraction de rayons X (DRX) issues des travaux de Mermillod-Blondin, (2005). Cette analyse minéralogique révèle une pureté en pyrite plus élevée de 99,3 %. Il en est de même pour la teneur en sphalérite qui est plus importante et inversement pour le quartz. Ces différences sont attribuées à la méthode d'acquisition elle même.

Tableau 7: Composition minéralogique de l'échantillon de pyrite P (Teneur A : à partir des analyses chimiques élémentaires, Teneur B : à partir des analyses minéralogiques par DRX).

Phases minérales	Teneur A (%)	Teneur B (%)
Pyrite FeS₂	97,80	99,3
Chalcopyrite CuFeS ₂	0,04	-
Sphalérite ZnS	0,01	0,4
Quartz SiO ₂	0,96	0,3
Calcite CaCO ₃	0,30	-
TOTAL	99,11	100,0

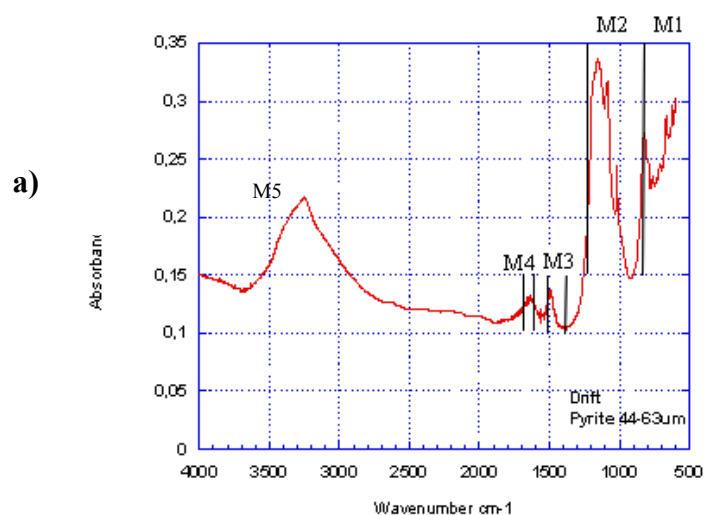
2.1.1.2. Caractérisation infrarouge après broyage par voie sèche

La poudre de pyrite pure a été analysée par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (Drift) (fig.23a) et en mode transmission (TR) (fig.23b). L'essentiel des

bandes infrarouge est attribuable aux phases oxydées superficielles. En effet, une pyrite pure ne présente aucun signal infrarouge dans le domaine des nombres d'onde investigués (4000-600 cm^{-1}). Si des bandes sont observables, elles sont attribuées à des impuretés ou à la présence de phases superficielles visibles en Drift comme l'on clairement décrit de Donato et al., (1991, 1993 et 1998). Sur la figure 23a, nous avons identifié les différents massifs des bandes d'adsorption:

- **M1** [500-850] cm^{-1} : correspond aux liaisons métal-oxygène dont les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes (Farmer, 1974; Kongolo, 1991; de Donato et al., 1998);
- **M2** [850-1300] cm^{-1} : correspond à l'élongation de la liaison S-O des sulfates, comprenant des pics d'absorption caractérisant un mélange de sulfates de Fer II et Fer III (Farmer, 1974; Kongolo, 1991; de Donato et al., 1998; Enderlé, 1998);
- **M3** [1400-1500] cm^{-1} : correspond à l'élongation des carbonates (Farmer, 1974; Kongolo, 1991);
- **M4** [1600-1650] cm^{-1} correspond à l'eau de structure;
- **M5** centré sur 3400 cm^{-1} : correspond à l'élongation des hydroxydes (liaison H-O associée au métal) (Farmer, 1974).

Des impuretés ont été identifiées avec la présence de quartz à 798 cm^{-1} en TR et 794 cm^{-1} en Drift et de CO_2 à 667 cm^{-1} en TR et Drift (Kongolo, 1991).



b)

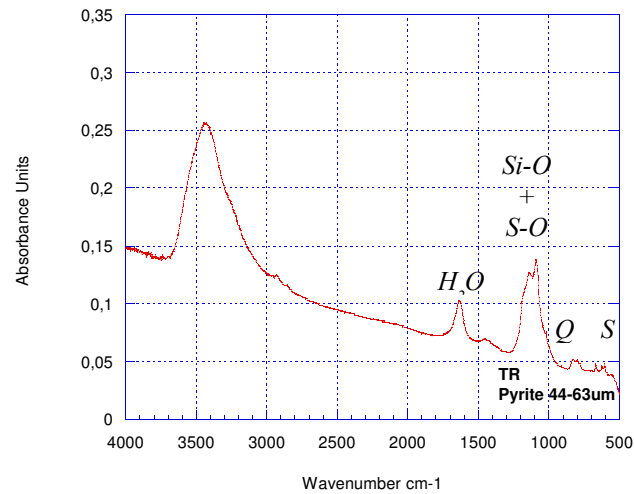


Figure 23: Spectres infrarouge de la pyrite P (44-63 μm) après broyage à sec, a) en mode réflexion diffuse et b) en mode transmission. (*Si*:silicate, *O*: oxygène, *Q*: quartz, *S*: sulfates)

2.1.1.3. La préparation des échantillons

Cet échantillon de pyrite pure a été broyé dans différentes conditions afin d'obtenir les fractions granulométriques: 32-63 μm , 44-63 μm et 45-75 μm . Nous avons utilisé un stock de pyrite de 5 kg ayant une granulométrie de l'ordre du millimètre pour le broyage.

Les différentes fractions granulométriques

- Fractions granulométriques 32-63 μm et 44-63 μm

Ces deux fractions granulométriques ont été obtenues à partir d'un broyage par voie sèche avec un pulvérisateur à anneaux rotatifs en carbure de tungstène (Retsch model Mill RS 100), la vitesse de broyage est constante à 1400 tours/minute pendant 5 secondes. La fraction a été ensuite tamisée par voie sèche avec des tamis d'ouverture 32 μm , 44 μm et 63 μm .

Le tamisage par voie sèche permet d'avoir des fractions granulométriques monomodales. A titre d'exemple, la figure 24 présente une distribution granulométrique de la phase pure P de fraction 44-63 μm , obtenue à partir d'une analyse par diffraction laser (Malvern Mastersizer). Nous observons que 90 % des grains de pyrite ont des tailles < 97 μm , que 50 % ont des tailles de grains < 65 μm et enfin que 10 % ont des tailles de grains < 44 μm .

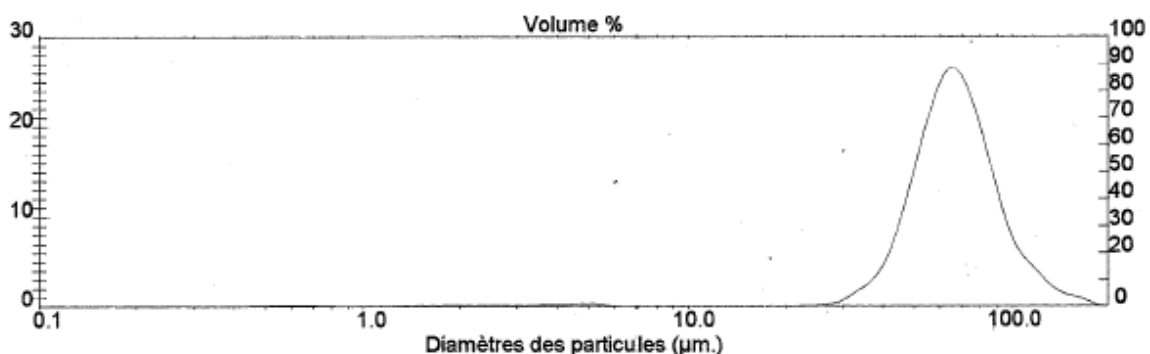


Figure 24: Distribution granulométrique de la phase pure P ($D_{90} = 97 \mu\text{m}$; $D_{50} = 65 \mu\text{m}$ et $D_{10} = 44 \mu\text{m}$).

- Fraction granulométrique: 45-75 μm

Cette fraction a été obtenue par broyage par voie sèche avec un broyeur giratoire à billes en acier inoxydable (Pulverisette 5 de *Fritsh*). La vitesse de broyage est constante à 1800 tours/minute pendant une minute. La fraction a été ensuite tamisée par voie sèche avec des tamis d'ouverture 45 μm et 75 μm .

De manière générale, pour 100 grammes de pyrite grossière, nous récupérons au final 25 % de matériau dans la gamme granulométrique désirée. L'ensemble de ces échantillons ont été conditionnés dans des piluliers en plexiglas de 100 cm^3 et conservés à l'air ambiant. Tous les essais sur les fractions granulométriques 32-63 μm et 44-63 μm ont été fait au LEM (France) et ceux avec la fraction granulométrique 45-75 μm ont été fait à l'UQAT (Québec).

2.1.2. Les stériles miniers naturels et reconstitués

Les stériles miniers ont été prélevés en janvier 2004 sur une aire d'entreposage non végétalisée et exposée à l'air, spécialement conçue pour les minéraux sulfurés sans valeurs économiques. Ils sont issus d'un gisement sulfuré polymétallique provenant de roches volcano-sédimentaires de la mine LaRonde de la province d'Abitibi-Témiscamingue (Québec). La compagnie minière Agnico-Eagle exploite cette mine pour en extraire le cuivre et le zinc.

Deux échantillonnages ont été prélevés sur la halde à stériles, la taille des minéraux est globalement inférieure à 1 mm. Ceux sont des stériles de traçage et mixtes selon la classification des déchets miniers proposée par Salpeteur et al., (1997) en annexe N° 4. Le premier correspond à une zone extérieure contenant un stérile plutôt riche en pyrite. Le deuxième correspond à une zone extérieure plutôt pauvre en pyrite avec un aspect similaire à la pierre de carrière. **Pour la suite de l'étude, nous appellerons le stérile riche en pyrite SR et le stérile pauvre en pyrite SP.**

2.1.2.1. Le stérile minier naturel riche en pyrite (SR)

2.1.2.1.1. Principales caractéristiques minéralogiques

Le stérile riche en pyrite a été étudié dans les travaux de Mermillod-Blondin, (2005). Les analyses minéralogiques effectuées par DRX et les principales phases qui en découlent sont rassemblées dans le tableau 8. L'échantillon a une pureté en pyrite de 80 %, la chalcopirite est faiblement présente (2 %) et les minéraux annexes sont principalement des silicates dont les teneurs ne dépassent pas 8 %.

Tableau 8: Composition minéralogique du stérile minier riche en pyrite SR.

Phases minérales	Teneur (%)
Pyrite FeS_2	80
Actinolite $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	8
Quartz SiO_2	6
Chlorite $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3
Chalcopirite CuFeS_2	2
Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$	1

2.1.2.1.2. Caractérisation infrarouge

La caractérisation des phases de l'échantillon SR a été faite par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse et est illustrée sur la figure 25. Le spectre présente les bandes caractéristiques des phases superficielles oxydées de la pyrite et celles des phases minéralogiques annexes. Parmi les phases superficielles, on distingue principalement des phases de type sulfates (massifs: $1300-900\text{ cm}^{-1}$). Parmi les phases minéralogiques annexes, on distingue très nettement les bandes caractéristiques du quartz (à 696 cm^{-1} et au niveau des harmoniques entre $2000-1600\text{ cm}^{-1}$) et de la kaolinite (pris entre $3700-3500\text{ cm}^{-1}$). La bande centrée sur 1460 cm^{-1} est attribuable à la présence d'espèces de type carbonates dont l'origine peut être superficielle et/ou massique (phases minéralogiques annexes).

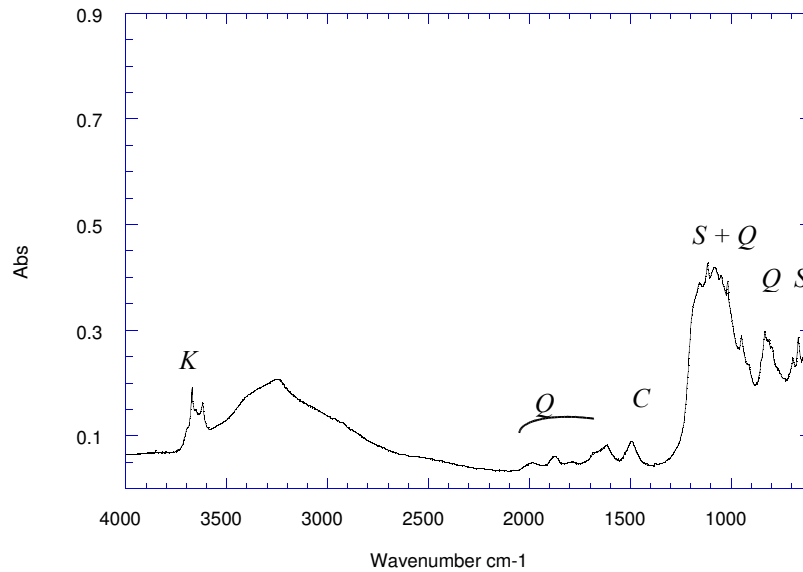


Figure 25: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse du stérile riche en pyrite.
(C: carbonates, K: kaolinite, Q: quartz, S: sulfates)

2.1.2.1.3. Caractérisation granulométrique

La distribution granulométrique a été évaluée de la manière suivante:

- *a/ par pesée:* pour la gamme granulométrique]106;1000[μm . Un tamisage par voie sèche a été fait avec des tamis d'ouverture: 1000, 850, 600, 425, 300, 212 et 106 μm avec une masse au départ de 50 g.

La détermination de la fraction massique pour chaque tranche granulométrique est calculée à partir de l'équation 9. La figure 26 présente la distribution granulométrique de l'échantillon SR sur toute la gamme]106;1000[μm . Les tailles de grains < 212, 600 et 850 μm sont majoritairement présents à plus de 15 %, les autres fractions granulométriques ne dépassant pas 15 %.

$$\% \min_i = 1 - \left(\frac{M_i}{M_t} \right) \quad (9)$$

Où:

-% \min_i est la concentration massique du minéral pur i (en % poids),

- M_t est la somme des masses utilisées pour chaque fraction (en g),

- M_i est la masse utilisée pour la fraction considérée (en g).

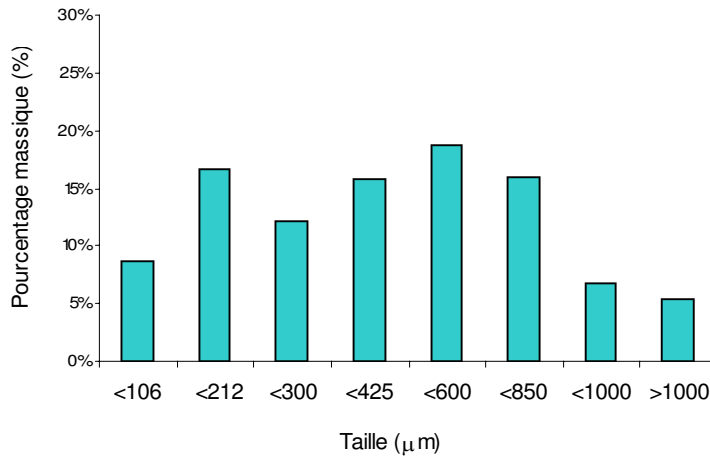


Figure 26: Distribution granulométrique du stérile riche en pyrite SR.

- *b/ par granulométrie laser*: pour la fraction granulométrique < 106 μm. La distribution en taille de grains est monodisperse comme représentée sur la figure 27. Nous observons que 90 % des grains de pyrite ont des tailles < 153 μm, que 50 % ont des tailles de grains < 70 μm et enfin que 10 % ont des tailles de grains < 10 μm.

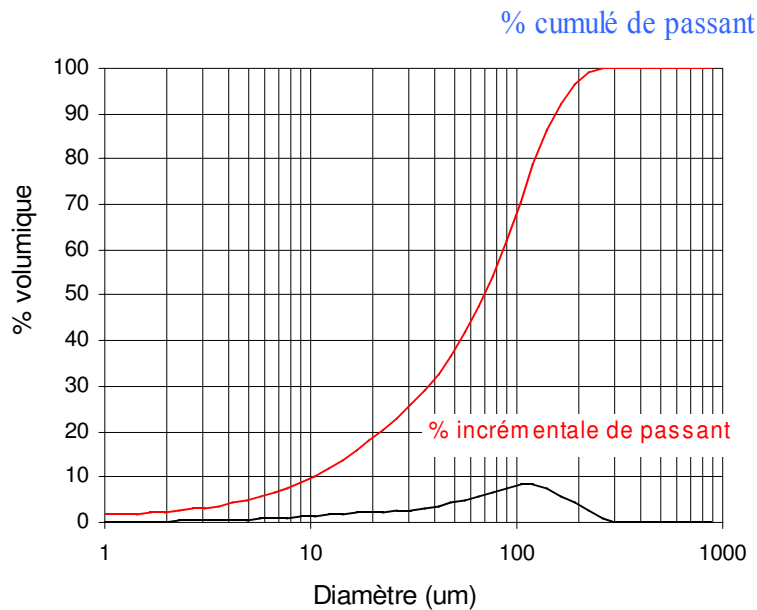


Figure 27: Distribution granulométrique du stérile riche en pyrite SR pour la fraction inférieure à 106 μm ($D_{90} = 153 \mu\text{m}$, $D_{50} = 70 \mu\text{m}$ et $D_{10} = 10 \mu\text{m}$). Mesures obtenues par granulométrie laser.

**Détermination de la masse volumique*: chaque tranche granulométrique du stérile SR est évaluée à partir de mesures de densité avec un picnomètre à Hélium AccuPyc 1330 (*Micrometrics-Folio Instruments*, voir à l'annexe N° 5). La masse volumique totale du stérile riche en pyrite SR est de $4,73 \text{ g/cm}^3$.

2.1.2.2. Le stérile minier naturel pauvre en pyrite (SP)

2.1.2.2.1. Principales caractéristiques minéralogiques

L'analyse minéralogique de cette phase a également été faite par DRX dans les travaux de Mermillod-Blondin, (2005). Le tableau 9 rassemble l'ensemble des phases minéralogiques présentes dans l'échantillon du stérile minier pauvre en pyrite. L'échantillon est principalement riche en silicates, les sulfures sont minoritaires et leurs teneurs ne dépassent pas 1 %: cas de la pyrite.

Tableau 9: Composition minéralogique du stérile minier pauvre en pyrite SP.

Phases minérales	Teneur (%)
Quartz SiO_2	38
Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	36
Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$	14
Actinolite $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	6
Chlorite $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	4
Pyrite FeS_2	1
Chalcopyrite CuFeS_2	0,01

2.1.2.2.2. Caractérisation infrarouge

Le spectre de SP obtenu par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse est présenté sur la figure 28. Les bandes caractéristiques des phases superficielles sont les phases oxydées de type sulfates ($1300-900 \text{ cm}^{-1}$) qui interfèrent avec celle des silicates (pris entre 1100 et 1020 cm^{-1}). On peut distinguer également les bandes caractéristiques des phases minéralogiques, principalement le quartz présent dans les faibles nombres d'onde et au niveau des harmoniques ($2000-1600 \text{ cm}^{-1}$), la smectite centrée sur 3624 cm^{-1} et les carbonates dont on ne connaît pas l'origine superficielle et/ou massique.

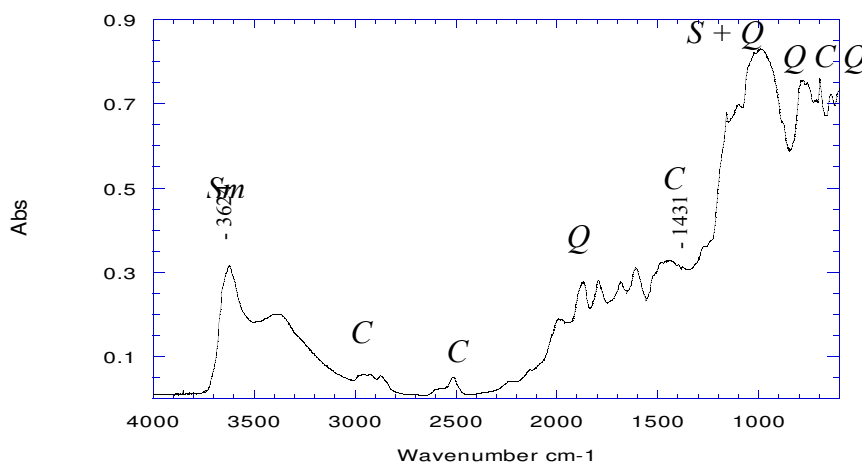


Figure 28: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse du stérile pauvre en pyrite.
(C: carbonates, Q: quartz, S: sulfates, Sm: smectite)

2.1.2.2.3. Caractérisation granulométrique

Le même protocole que pour la fraction de stérile riche pyrite SR a été suivi (voir la section 2.1.2.1.3.)

- *a/ par pesée*: pour la gamme granulométrique]106;1000[μm . La figure 29 présente la distribution granulométrique de l'échantillon SP sur toute la gamme]106;1000[μm . Les grains $< 106 \mu\text{m}$ sont majoritaires, ils représentent plus de 25 %, les grains $< 212 \mu\text{m}$ sont présents à plus de 15 %, les autres fractions granulométriques ne dépassant pas 15 %.

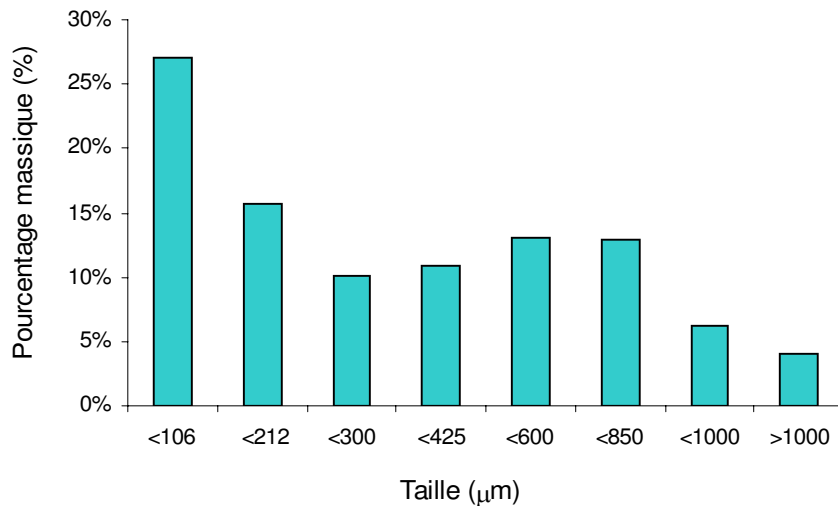


Figure 29: Distribution granulométrique du stérile pauvre en pyrite.

- *b/ par granulométrie laser*: pour la fraction granulométrique $< 106 \mu\text{m}$. La distribution en taille de grains est monomodale (figure 30). Nous observons que 90% des grains de pyrite ont des tailles $< 114 \mu\text{m}$, que 50 % ont des tailles de grains $< 37 \mu\text{m}$ et enfin que 10 % ont des tailles de grains $< 5 \mu\text{m}$.

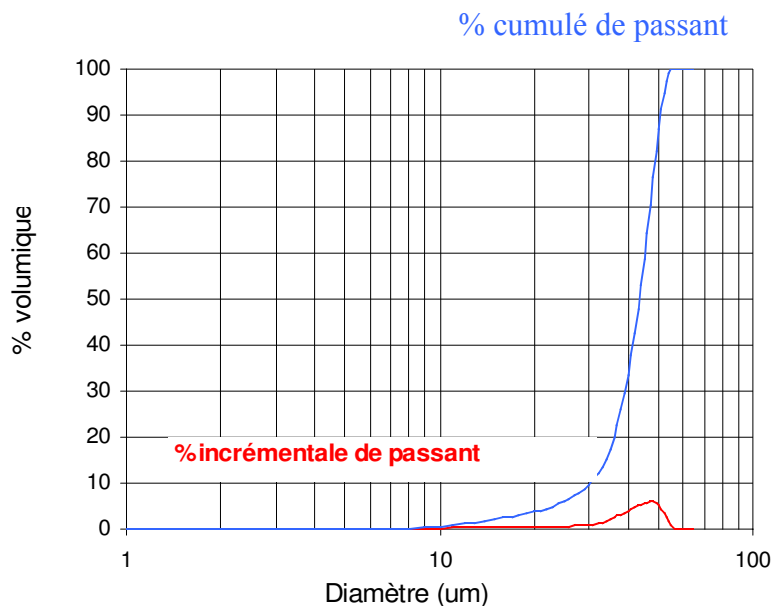


Figure 30: Distribution granulométrique du stérile pauvre en pyrite pour la fraction inférieure à $106 \mu\text{m}$ ($D_{90} = 114 \mu\text{m}$, $D_{50} = 37 \mu\text{m}$ et $D_{10} = 5 \mu\text{m}$). Mesures obtenues par granulométrie laser.

**Détermination de la masse volumique:* la détermination de la masse volumique pour chaque tranche granulométrique de SP (voir à l'annexe N° 5) a été évaluée et la masse volumique résultante pour SP est de 2,84 g/cm³.

2.1.2.3. Le stérile minier reconstitué (SR-SP: 10 % SR et 90 % SP)

A partir des stériles miniers riche (SR) et pauvre (SP) en pyrite décrits précédemment, nous avons reconstitué un minerais composite pyriteux. Il est obtenu avec 10 % en masse de SR et 90 % en masse de SP. Il faut se rappeler que les échantillons SR et SP renferment respectivement 80 % et 1 % en pyrite. **Pour la suite de l'étude, nous appellerons ce stérile reconstitué SR-SP.**

2.1.2.3.1. Principales caractéristiques minéralogiques

La composition minéralogique du stérile SR-SP est présentée dans le tableau 10. Celle-ci a été calculée à partir des analyses minérales faites sur les phases initiales (SR et SP) présentées dans les tableaux 8 et 9. On retrouve les phases minéralogiques présentes à la fois dans SR et dans SP. Le stérile reconstitué SR-SP est composé principalement de minéraux silicatés, les sulfures sont minoritaires: la teneur en pyrite est de 8,9 % et celle en chalcopryrite est de 1,1 %.

Tableau 10: Composition minéralogique de SR-SP.

Phases minérales	Teneur (%)
Quartz SiO ₂	34,8
Albite NaAlSi ₃ O ₈	32,4
Muscovite KAl ₂ (Si,Al) ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	12,7
Pyrite FeS₂	8,9
Actinolite Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	6,2
Chlorite (Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	3,9
Chalcopryrite CuFeS ₂	1,1

2.1.2.3.2. Caractérisation infrarouge

Le stérile composite reconstitué SR-SP a été analysé par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse, le spectre est présenté sur la figure 31. L'allure est très proche de celle présentée figure 28 (du profil de SP) avec les même bandes infrarouge caractéristiques du quartz, des sulfates et de la smectite.

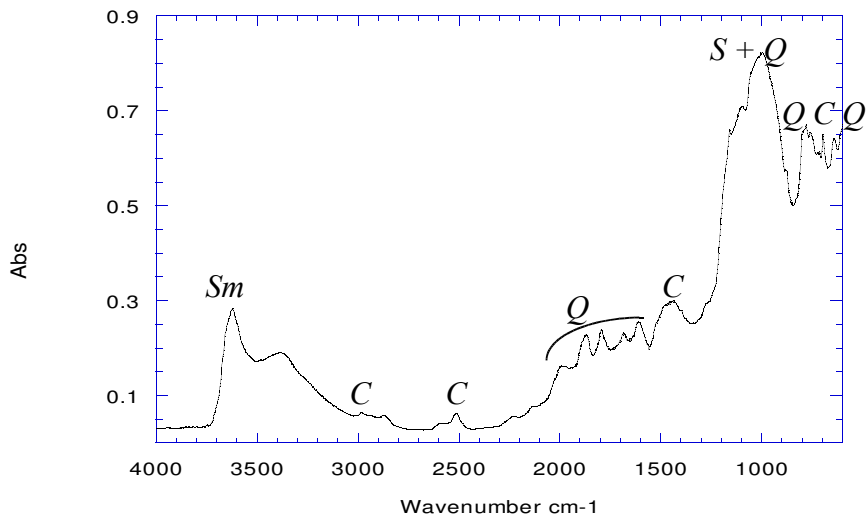


Figure 31: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse de SR-SP.
(C: carbonates, Q: quartz, S: sulfates, Sm: smectite)

2.1.2.4. Le stérile minier reconstitué (SP-P: 90 % SP et 10 % P)

Une seconde reconstitution a été effectuée à partir de 10 % en masse en pyrite pure P et 90 % en masse de stérile pauvre en pyrite SP. La pyrite pure P contient 99,3 % en pyrite et le stérile pauvre en pyrite SP contient 1 % en pyrite. **Pour le reste de l'étude, nous appellerons ce stérile reconstitué SP-P.**

2.1.2.4.1. Principales caractéristiques minéralogiques

La composition minéralogique est présentée dans le tableau 11. Les phases minéralogiques sont celle de SP et de P (tableaux 7 et 9). Tout comme le précédent stérile reconstitué, celui-ci est composé principalement de minéraux silicatés, les sulfures présents sont la pyrite dont la teneur est de 10,83 %, la chalcoppyrite 0,9 % et la sphalérite 0,04 %.

Tableau 11: Composition minéralogique de SP-P.

Phases minérales	Teneur (%)
Quartz SiO_2	34,23
Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	32,4
Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$	12,6
Pyrite FeS_2	10,83
Actinolite $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	5,4
Chlorite $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3,6
Chalcoppyrite CuFeS_2	0,9
Sphalérite ZnS	0,04

2.1.2.4.2. Caractérisation infrarouge

L'échantillon SP-P a été analysé par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse, son spectre est présenté sur la figure 32. Nous retrouvons les phases minéralogiques associées à SP à savoir du quartz, des sulfates et de la smectite (figure 28).

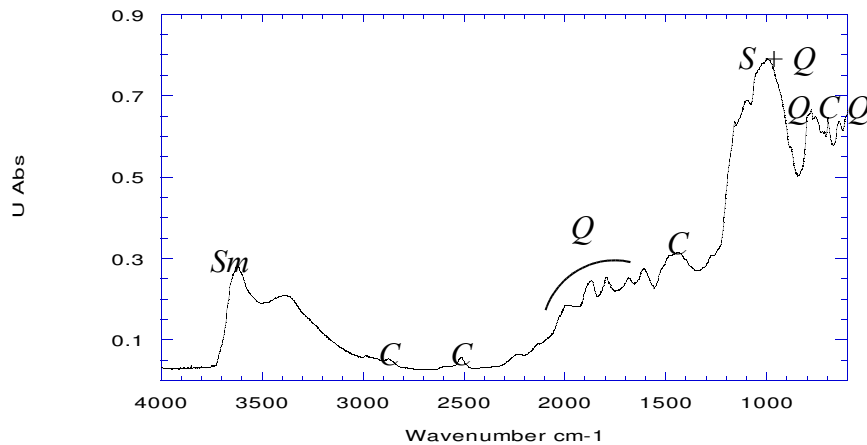


Figure 32 : Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse de SP-P.
(*C*: carbonates, *Q*: quartz, *S*: sulfates, *Sm*: smectite)

2.1.3. Récapitulatif

Les principales caractéristiques et mode de préparation des matériaux composites reconstitués à partir des matériaux de référence sont résumés comme suit:

Les trois matériaux de référence sont:

- P : la pyrite pure
- SR : le stérile minier riche en pyrite
- SP : le stérile minier pauvre en pyrite

Les matériaux reconstitués à partir des phases de référence sont:

- SR-SP : le stérile minier reconstitué pauvre en pyrite, cet échantillon est obtenu à partir de 10 % en masse du stérile riche en pyrite SR et 90 % du stérile pauvre en pyrite SP
- SP-P : le stérile minier reconstitué riche en pyrite, cet échantillon est obtenu à partir de 10 % en masse de la pyrite pure P et 90 % du stérile pauvre en pyrite SP

2.2. Les différents adsorbats

2.2.1. Acide humique

« Les substances humiques sont un véritable défi pour les analystes (Litchfouse, 1998) ».

A l'heure actuelle, la molécule ne possède pas de formule chimique spécifique, les dernières hypothèses relatives à la structure des substances humiques sont proposées dans les articles de MacCarty, (2001); Piccolo, (2001). La figure 33a est une des représentations structurales en deux dimensions, proposée par Stevenson, (1982). La structure chimique est complexe, le squelette est une chaîne carbonée constituée d'un nombre important de groupements aromatiques, ramifiés à d'autres groupes fonctionnels qui peuvent être acides (acide carboxylique et phénol), alcalins (amine, imine) ou neutres (alcool, aldéhyde, cétone, éther, ester et amide).

C'est une macromolécule amphiphile (figure 33b), où les groupes aromatiques et les groupes fonctionnels confèrent un caractère hydrophile, et les autres groupements chimiques lui confèrent un caractère lipophile (hydrophobe). Les groupes contenant l'azote prêtent un aspect plutôt alcalin aux fragments de la molécule qu'ils occupent. Cette propriété confère à la macromolécule des possibilités d'adsorption sur divers états de surface (Buffle, 1990).

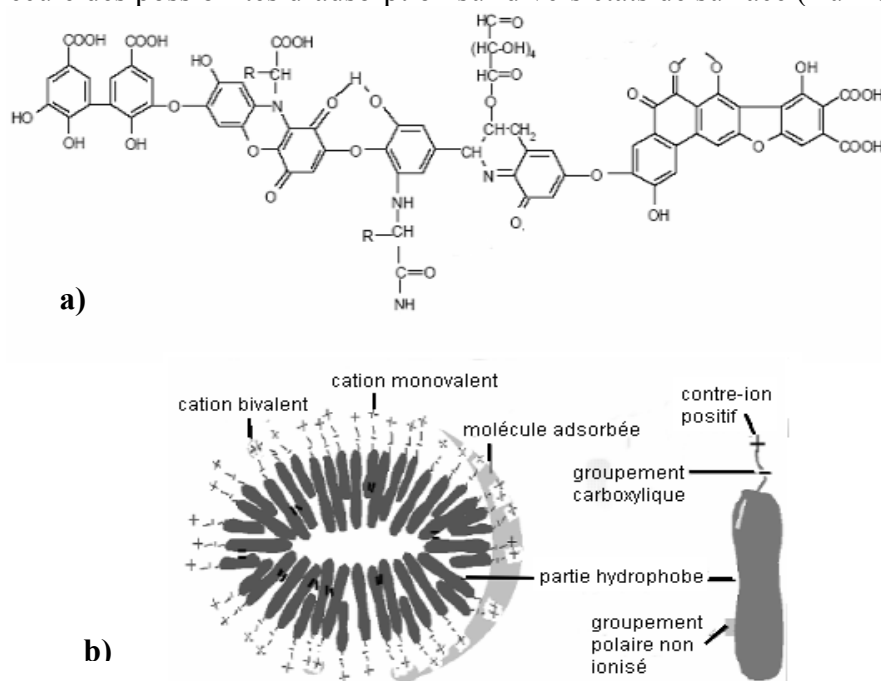


Figure 33: a) Modèle structural de l'acide humique (Stevenson, 1982) et b) représentation schématique d'une micelle d'acide humique (Wersham, 1986).

La nature de l'acide humique commercial dépend de son origine et de la méthode d'extraction employée par le fournisseur. Le protocole généralement employé pour l'extraction des macromolécules est celui de l'International Humic Substance Society IHSS (Grasset et Amblès, 1998 et 1998; Uyguner et Beckbolet, 2005), il existe d'autres protocoles d'extraction dans la littérature, résumés dans les travaux de Jung, (2004) que nous ne développerons pas dans le cadre de nos travaux.

La masse molaire de l'acide humique commerciale utilisé dans notre étude a été déterminée par chromatographie d'exclusion. Les spectroscopiques infrarouge et UV-visible

ont servi pour les analyses qualitatives et quantitatives des solutions d'acide humique employées.

2.2.1.1. Analyse élémentaire

L'acide humique sodique commercial utilisé a été fourni par la société Aldrich (numéro du lot: S15539-104), il se présente comme une poudre brun-noir. L'analyse chimique élémentaire, est représentée dans le tableau 12, la liste complète des éléments fourni par Sigma-Aldrich se trouve en annexe N° 6. L'échantillon d'acide humique contient aussi des impuretés telles que l'aluminium (Al), le baryum (Ba), le calcium (Ca), le chrome (Cr), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le potassium (K), la silice (Si), le strontium (St), le soufre (S), le titane (T), le vanadium (Va).

Dans le tableau 12 figure également le rapport H/C caractérisant l'aromaticité de la macromolécule ou le degré de condensation (Steelink, 1985), ainsi que le rapport O/C caractérisant sa polarité et sa solubilité dans l'eau. Les valeurs H/C et O/C peuvent être reportées dans un diagramme de Van Krevelen (1961). Dans notre cas, le rapport H/C est élevé et O/C est faible traduisant un caractère peu aromatique, ce qui est en accord avec les travaux de Steelink, (1985); Kang et al., (2002).

Tableau 12: Composition élémentaire de l'acide humique sodique Aldrich.

Eléments	Carbone C	Oxygène O	Sodium Na	Hydrogène H	Soufre S	Azote N	H/C	O/C
Teneur (%)	39,09	42,55	8,7	4,6	0,957	0,61	1,41	0,81

2.2.1.2. Caractérisation moléculaire par spectroscopies UV-visible et infrarouge

- Par spectroscopie UV-visible: le spectre d'absorption des acides humiques ne contient pas de maxima bien définis, aucun pic d'absorbance spécifique n'est observable sur la figure 34. Cependant, la région 240-300 nm est caractéristique des groupements phénols de la macromolécule, les spectres ont été analysés à 257 nm. Nous avons effectué toutes nos mesures à $\lambda = 257$ nm, pour des pH ≈ 6 . Les gammes de concentrations pour les solutions d'acide humique étaient de [5;90] mg/L pour les essais en colonnes et de [20;400] mg/L pour les essais en flacons agités. Pour l'application en laboratoire, la gamme de concentrations était de [250;5000] mg/L. La courbe d'étalonnage se trouve en annexe N° 7, il en découle un coefficient d'extinction molaire (ϵ_{mol}) compris entre 17 et 25 L.mg⁻¹.cm⁻¹.

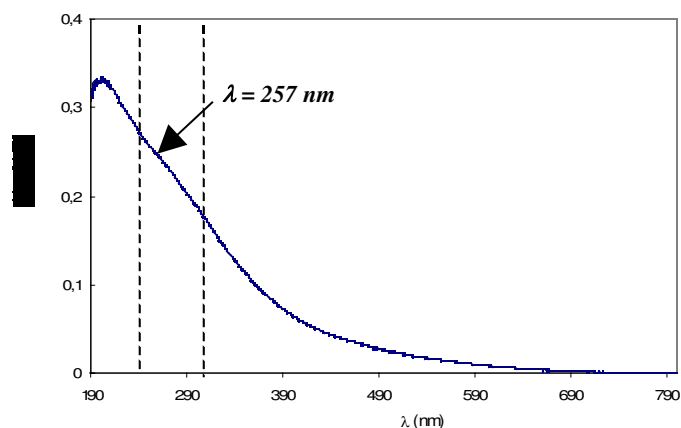


Figure 34: Spectre UV-visible de l'acide humique Aldrich (C= 10 mg/L).

Détermination de l'indice d'humification

Le rapport des absorbances à 465 nm et 665 nm, noté e_4/e_6 , est un facteur proportionnel à l'acidité (Schnitzer, 1971), pour les acide humiques il doit être inférieur à 5. Pour l'acide humique Aldrich les résultats sont présentés dans le tableau 13, pour trois concentrations 20, 50 et 100 mg/L. Nous observons que ce rapport augmente avec le pH et la teneur en acide humique. Ce résultat est en accord avec les travaux obtenus par d'autres auteurs qui estiment une gamme d'indice d'humification s'étendant de 3 à 4 environ pour un pH = 5,2 (Balnois et al., 1999), d'autres ont trouvé un rapport de 4,19 à pH = 6 (Kang et al., 2002) pour le même acide humique mais purifié selon la méthode proposée par Thurman et Malcolm, (1981).

Tableau 13: Index d'humification e_4/e_6 de l'acide humique Aldrich.

Concentrations (mg/L)	e_4/e_6	pH
20	2,8	7,61
50	3,7	-
100	3,9	9,31

- **Par spectroscopie infrarouge:** Les spectres infrarouges des substances humiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leur structure moléculaire (Stevenson et Butler, 1969; Schnitzer, 1971; Stevenson et Goh, 1972). Les spectres infrarouges sont représentés sur la figure 35 en mode transmission et la figure 36 en mode réflexion diffuse. L'affectation des principales vibrations infrarouge est rassemblée dans le tableau 14 pour le mode transmission et pour le mode en réflexion diffusion. Les groupements fonctionnels qui constituent la macromolécule sont des chromophores (2918, 2850 et 1384 cm^{-1} en TR et 2919, 2850 et 1396 cm^{-1} en Drift). Les fonctions alcools, dont les phénols amorphes, se trouvent dans les hautes fréquences à 3436 cm^{-1} en TR et 3421 cm^{-1} en Drift. La bande d'absorption à 1582 cm^{-1} en TR et 1577 cm^{-1} en Drift peut être soit attribuée à la contribution aromatique C=C du cycle, soit à la forme saline associée aux ions COO^- de la macromolécule.

Tableau 14: Nombres d'ondes caractéristiques et affectation des principales vibrations infrarouge en mode transmission et en mode réflexion diffuse de l'acide humique Aldrich.

TR position (cm ⁻¹)	DRIFT position (cm ⁻¹)	Vibration	Structure
3436	3421	v O-H	alcool
2918	2919	v CH ₃ et CH ₂ antisymétrique	aliphatique
2850	2850	v CH ₃ et CH ₂ symétrique	aliphatique
1582	1577	v C=C v COO ⁻	aromatique carboxylate
1384	1396	δ C-H δ C-O	aliphatique alcool

v: vibration de valence, δ et γ: vibration de déformation dans le plan et hors du plan.

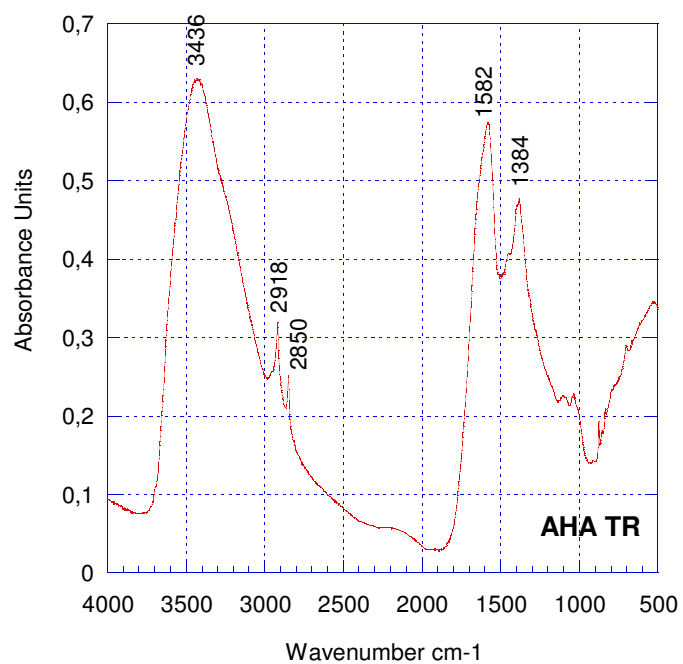


Figure 35 : Spectre infrarouge en mode transmission de l'acide humique Aldrich.

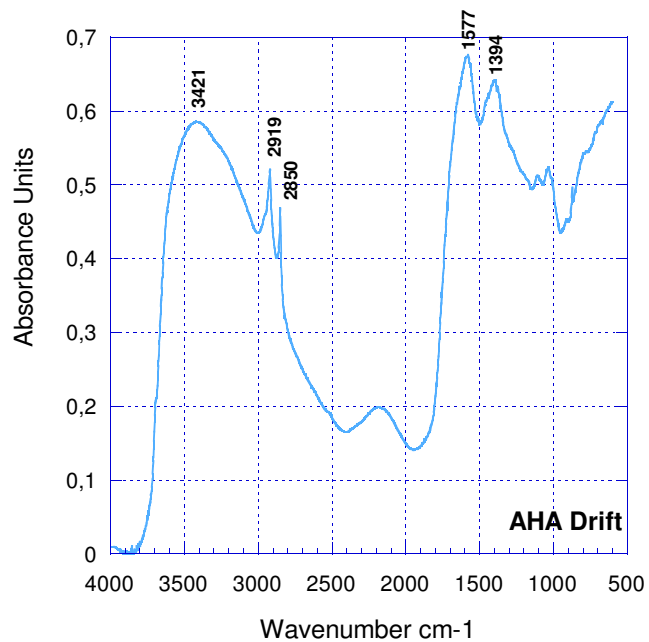


Figure 36: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse de l'acide humique Aldrich.

2.2.1.3. Détermination de la masse molaire par chromatographie d'exclusion

La masse molaire (MW) est estimée en Dalton ou g/mol, elle affecte le comportement des substances humiques lors de l'adsorption du fait de la présence des liaisons métalliques, de l'existence de groupes hydrophiles et hydrophobes, de l'effet électrostatique et de sa bio réactivité. La masse molaire a été déterminée par chromatographie d'exclusion de taille (HPSEC), le protocole a été mis en place au LEM en s'appuyant sur les travaux de Varga et al., (2000). Le protocole d'analyse sera décrit dans le chapitre des méthodes à la section 2.5. et nous l'avons appliqué à trois acides humiques dont:

- un commercial: la société Aldrich (n° du lot: S15539-104),
- un naturel: issu de sédiments marins naturels (Bourg Bay, Loire Atlantique, France) d'origine autochtone (Gouleau, 1975; Munier-Lamy et al., 1986),
- et un synthétisé: obtenu par oxydation de catéchol et de glycine ou de triglycine (Jung, 2004).

Leur masse molaire est située entre 10 et 11 kDa (tableau 15), nous utiliserons arbitrairement la valeur de 11 kDa pour nos mesures. Tous ces acides humiques présentent également un pic de faible masse molaire comprise entre 500-1000 Da. Les chromatogrammes présentés en annexe N° 8 montrent que l'acide humique naturel est beaucoup plus dispersé que l'acide humique Aldrich ou synthétisé.

Tableau 15: Masse molaire mesuré expérimentalement de trois acides humiques.

Acides Humiques	Masse molaire (kDa)
Aldrich	10,6
de synthèse (LEM)	11,0
de sédiments marins naturels	10,7

La structure des acides humiques dépend des conditions physico-chimique (Balnois et al., 1999). En milieu acide (pH < 3,2) l'agrégation des molécules est privilégiée, alors qu'en milieu neutre ou basique ce phénomène s'estompe. Dans des conditions alcalines et pour de faibles forces ioniques, les répulsions électrostatiques des groupement ionisables tels que -COOH et -OH sont favorisées. Toutes ces informations sont essentielles pour comprendre comment ont lieu les phénomènes d'adsorption sur les sulfures. Elles permettent alors d'évaluer le taux de recouvrement statistique (équation 10).

$$\theta = q_{\text{ads}} \cdot E \cdot N / S_{\text{sp}} \quad (10)$$

Où:

- θ est le taux de recouvrement;

- q_{ads} est la quantité adsorbée de la molécule (mol/g);

- E est l'encombrement de la molécule (m²);

- N est le nombre d'Avogadro (6,02*10²³ mol⁻¹);

- S_{sp} représente la surface spécifique du solide mesurée par BET. Elle est environ égale à 0,12 m²/g pour la pyrite de fraction granulométrique 44-63 μm .

La notion du taux de recouvrement statistique (θ) est utilisée uniquement dans le système pyrite/acide humique. Bien que *ce paramètre ne présente qu'une répartition*

statistique homogène des molécules à la surface du solide (ce qui n'est pas toujours le cas), il permet néanmoins d'éclairer la vision que l'on se fait de la répartition des phases adsorbées.

Dans un certain nombre d'études, la molécule d'acide humique a été assimilée en première hypothèse à une sphère de rayon hydrodynamique r_h . Quelques auteurs ont montré que r_h était dépendant du masse molaire. Pour Baigorri et al., (2007), il serait inférieur à 2 nm pour le cas de la molécule d'acide humique Aldrich, en considérant un masse molaire se situant entre 10 – 50 kDa. Les mesures par chromatographie d'exclusion stérique, nous ont permis de déterminer un masse molaire voisin de 11 kDa. D'après Baigorri et al., (2007), une telle masse molaire devrait conduire à un r_h voisin de 1,14 nm. En considérant une géométrie sphérique de la molécule d'acide humique son encombrement serait de l'ordre de $4,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. Cette valeur sera utilisée dans nos calculs, afin de préciser l'ordre de grandeur des taux de recouvrement statistiques de la macromolécule évalués à partir de l'équation 10.

Il faut toutefois noter que cette valeur d'encombrement correspond à une molécule libre en solution. A l'heure actuelle, il n'y a pas de travaux qui permettent d'apprécier les variations de la géométrie d'une telle molécule, lorsqu'elle est adsorbée sur une surface. Il est possible que la configuration hautement aromatique de l'acide humique puisse influencer fortement sur la forme sphérique, telle qu'elle a été supposée pour le calcul de son encombrement. En effet, aucune étude justifie que la forme sphérique de la molécule d'acide humique soit une réalité lorsqu'elle s'adsorbe à la surface de la pyrite. Cette configuration tendrait à imposer une molécule plus étalée sur la surface, afin de contribuer à minimiser les répulsions stériques entre les différentes orbitales π des noyaux aromatiques.

2.2.2. Thymol

Le tensio-actif a été fourni par la compagnie Fluka (n° du lot 450035/1). Sa pureté est > 99 % et ses impuretés sont inférieures à 0,05 %. La nomenclature est 5-méthyl-2-isopropyl-1-phénol, c'est un composé phénol de formule chimique $C_{10}H_{14}O$ ($M = 150,21 \text{ g/mol}$) et se présente sous la forme de cristaux incolores. Sa structure est représentée sur la figure 37.

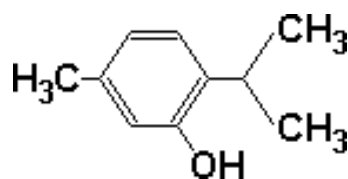


Figure 37: Structure moléculaire du thymol.

Le thymol est connu pour son effet bactéricide, c'est à dire qu'il a une activité létale sur les microorganismes (Helander et al., 1998; Cox et al., 2000; Lambert et al., 2001; Walsh et al., 2003). Il a également un effet bactériostatique, c'est à dire qu'il est capable d'inhiber la croissance bactérienne.

Le thymol est présent dans l'huile de thym et dans les huiles volatiles de diverses espèces de plantes. Des travaux effectués sur quatre variétés de thym ont montré que les propriétés bactéricide et inhibitrice sont identiques (Cosentino et al., 1999). Les avantages quant à son utilisation reposent sur son faible coût et sa facilité à être manipulé car il n'est pas toxique. Son utilisation est cependant limitée par la température du milieu, le thymol n'est efficace que pour des températures $[15;30] \text{ }^\circ\text{C}$ et présente une faible solubilité dans l'eau (1 g/l soit $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).

La première application pour mettre en évidence sa capacité d'inhibiteur de la biolixiviation de la pyrite a été réalisée par Colner et al., (1947).

2.2.2.1. Caractérisation moléculaire par spectroscopies UV-visible et infrarouge

- **Par spectroscopie UV-Visible:** le spectre d'absorption des solutions de thymol est représenté sur la figure 38. Il présente trois maxima $\lambda = 196,2, 218$ et 277 nm. Le pic dans les faibles longueurs d'onde ($\lambda = 196,2$ nm) représente la ramification entre le benzène et le groupement isopropyle et à 218 nm la ramification entre le benzène et le groupement méthyle (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$). Le phénol absorbe dans l'ultraviolet à $\lambda = 271$ nm, l'observation du spectre du thymol révèle un pic d'absorbance à $\lambda = 277$ nm, l'effet bathochrome est dû à la ramification avec un groupement alkyl (transition $n \rightarrow \pi^*$). Pour tous nos essais, nous avons travaillé à la longueur d'onde à 277 nm, afin d'éviter la saturation du détecteur.

La gamme de concentrations du thymol étudiée est $[10^{-5}; 10^{-3}]$ mol/l. La droite de Beer Lambert se trouve en annexe N° 9, le coefficient d'extinction molaire (ϵ_{mol}) se situe entre 10 et $13 \text{ L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $\lambda = 277$ nm.

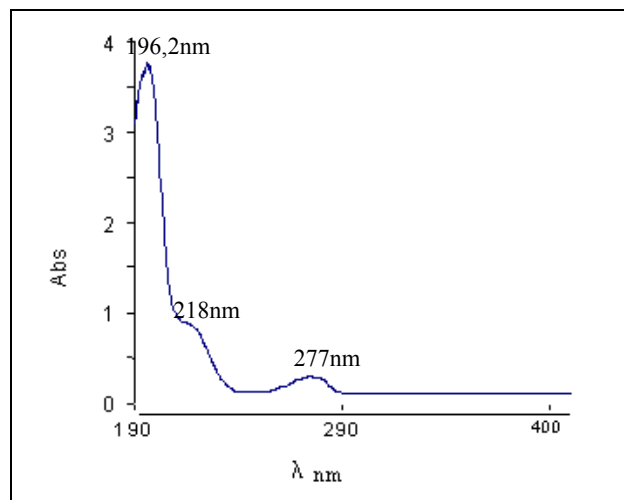


Figure 38: Spectre UV-visible du Thymol ($C=10^{-4}$ mol/L).

- **Par spectroscopie infrarouge:** les spectres infrarouge du thymol sont représentés sur la figure 39 en mode transmission et sur la figure 40 en mode réflexion diffuse. L'affectation des principales vibrations infrarouge est rassemblée dans le tableau 16 pour le mode transmission et le mode en réflexion diffusion. On voit l'aptitude de la mesure par Drift à amplifier les bandes de faibles intensités. Ceci est parfaitement visible sur les bandes déformation du cycle aromatique et des combinaisons, entre 2000 et 1800 cm^{-1} . Les pics d'absorbance correspondant au groupement phénol sont situés à $3228, 1286$ et 1244 cm^{-1} en TR et $3226, 1286$ et 1244 cm^{-1} en Drift. Les vibrations du groupement méthyle en position 5 sur le cycle se situent à $2926, 2868, 1461, 1422$ et 806 cm^{-1} en TR et $2926, 2868, 1459, 1424$ et 806 cm^{-1} en Drift et les vibrations du groupement isopropyle se situent à 2958 cm^{-1} en TR et 2959 cm^{-1} en Drift.

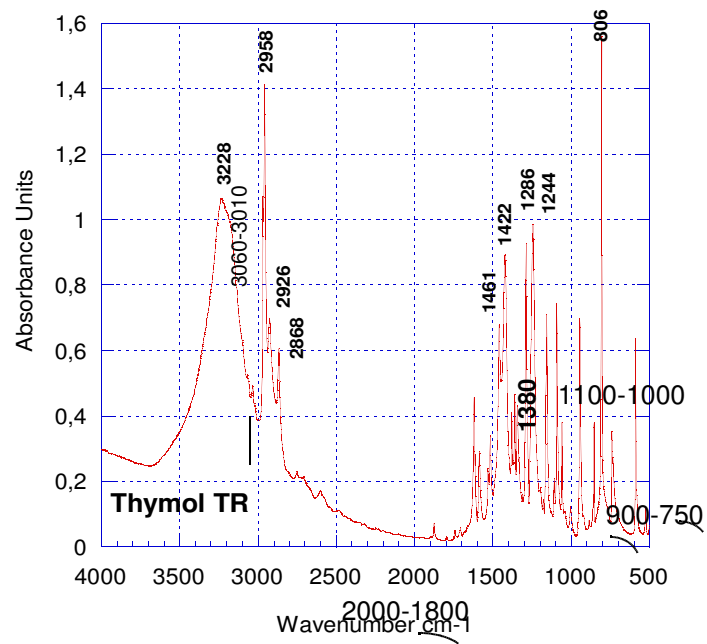


Figure 39: Spectre infrarouge en mode transmission du thymol.

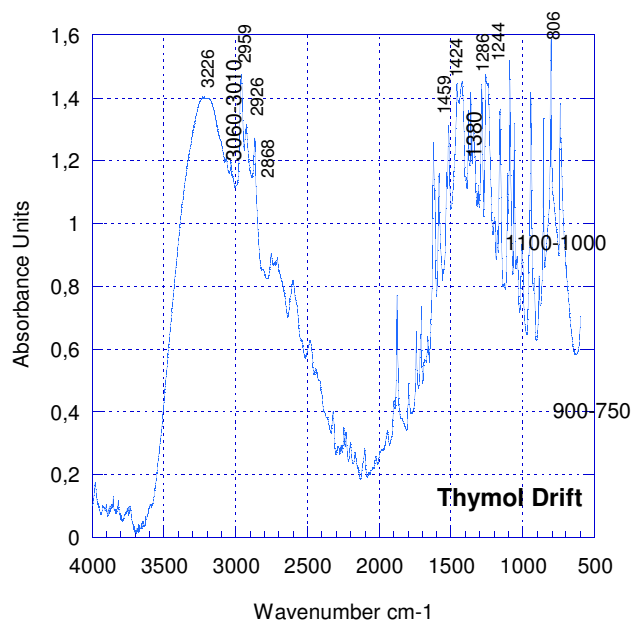


Figure 40: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse du thymol.

Tableau 16: Nombres d'ondes caractéristiques et affectation des principales vibrations infrarouge en mode transmission et en mode réflexion diffuse du thymol.

TR position (cm ⁻¹)	Drift position (cm ⁻¹)	Vibration	structure
3228	3226	ν OH	phénol
3060-3010		ν CH	Cycle aromatique
2958	2959	ν CH ₃	Φ -isopropyle
2926	2926	ν_a CH ₃	Φ -méthyle
2868	2868	ν_s CH ₃	
2000-1800		δ CH ₃	Cycle aromatique et combinaison
1600-1500		ν C=C	Cycle aromatique
1461	1459	δ_a CH ₃	méthyle
1422	1424	δ CH ₃	
1380		δ_s CH ₃	
1286	1286	δ OH	phénol
1244	1244		
1100-1000		δ CH	Cycle aromatique
900-750		γ CH	

ν : vibration de valence, δ et γ : vibration de déformation dans le plan et hors du plan

2.2.3. Silicate de sodium

Les échantillons de silicate de sodium qui ont été utilisés sont:

- au LEM: le silicate de sodium PROLABO (n° du lot 87007). Il se présente sous la forme de cristaux incolores. Les concentrations des solutions utilisées dans notre étude s'étendent de $5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-3} mol/L.
- à l'UQAT: le silicate de sodium à $C = 10^{-2}$ mol/L a été utilisé dans l'étude sur la passivation des stériles miniers (protocole d'Evangelou, 1995). Le protocole de préparation de cette solution se trouve en annexe N° 10.

2.2.3.1. Caractérisation moléculaire par spectroscopies UV-visible et infrarouge

Toutes les analyses spectrales ont été effectuées sur l'échantillon du LEM.

- Par spectroscopie UV-Visible: le spectre d'absorption des solutions silicatées ne contient pas de maxima bien défini, aucun pic d'absorbance spécifique n'est observable, c'est pourquoi nous avons utilisé la colorimétrie car en présence de molybdate d'ammonium, on développe la couleur jaune, mesurée à $\lambda = 650$ nm, pour plus de détails voir en annexe N° 11.

- Par spectroscopie infrarouge: les signatures infrarouge du silicate de sodium sont représentées sur la figure 41 en mode transmission et sur la figure 42 en mode réflexion diffuse. L'affectation des principales vibrations infrarouge est rassemblée dans le tableau 17

pour le mode en transmission. La bande d'absorption représentative du silicate de sodium est celle du chromophore Si-OH-Si du siloxane, qui d'après la littérature se situe entre $1000-1350\text{ cm}^{-1}$ (Kalipathy et al., 2000), elle est détectée en TR (fig.41). Les autres bandes d'absorption à 3453 et 1649 cm^{-1} correspondent à la présence d'eau dans l'échantillon. En Drift (fig.42), les seules espèces observables sont les carbonates à 1458 et 866 cm^{-1} . L'échantillon a probablement été carbonaté au cours de sa conservation, et les bandes d'absorption des espèces silicatées ne sont pas détectées par infrarouge. Dunster, (1989) a proposé un mécanisme de carbonatation du silicate de calcium hydraté, les résultats ont révélé que le calcium précipite avec les carbonates et que les silicates se condensent avec d'autres silicates dans la structure. Il est probable que notre échantillon ait subi le même processus de carbonatation.

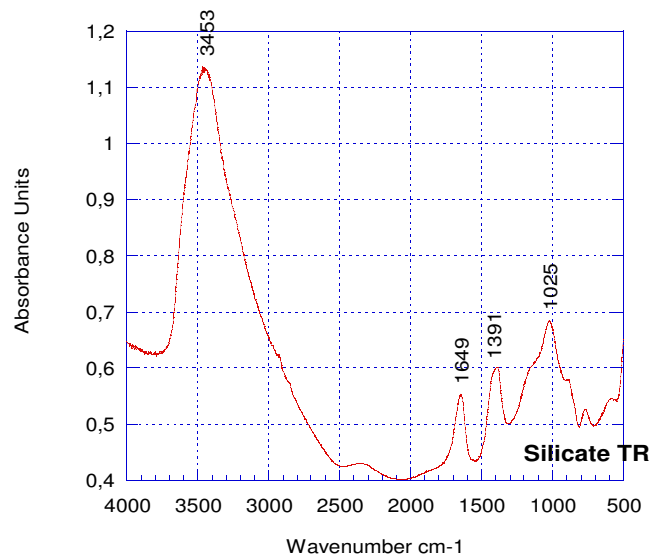


Figure 41: Spectre infrarouge en mode transmission du silicate de sodium.

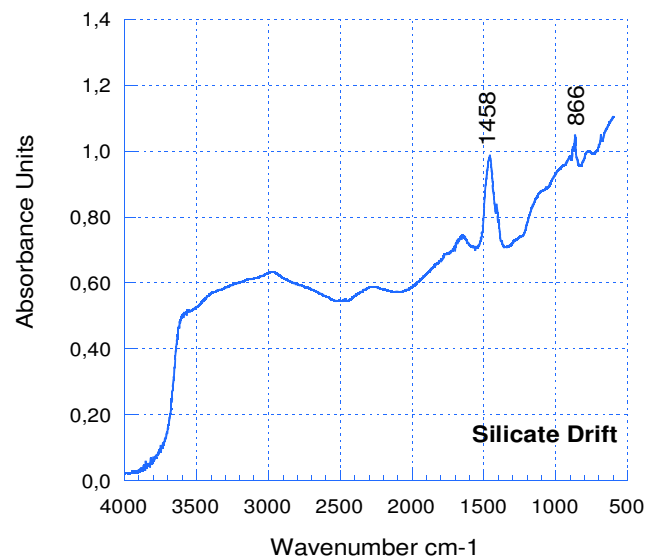


Figure 42: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse du silicate de sodium.

Tableau 17: Nombre d'onde caractéristiques et affectation des principales vibrations infrarouge en mode transmission du silicate de sodium.

TR position (cm-1)	Vibration	structure
3453	v O-H	H ₂ O élongation
1649		H ₂ O déformation
1025	v Si-OH-Si	siloxane

v: vibration de valence.

2.2.4. Récapitulatif

Le tableau 18 rassemble l'ensemble des systèmes adsorbant/adsorbat utilisés dans notre étude ainsi que les types d'expérimentations.

Les matériaux de référence et composites sont:

- la pyrite pure P
- le stérile riche en pyrite SR
- le stérile pauvre en pyrite SP
- le stérile composite reconstitué SR-SP
- le stérile composite reconstitué SP-P.

Ceux-ci ont été mis en contact directement avec les réactifs:

- acide humique (Aldrich)
- thymol
- silicate de sodium

en colonne dans un équipement chromatographique et/ou en flacons agités ou lors des tests cinétiques (mini cellules d'altération ou cellules humides).

Le tableau 18 donne au lecteur une vision globale de tous les systèmes qui seront étudiés dans le cadre de nos travaux.

Tableau 18: Les différents systèmes adsorbant/adsorbat étudiés et les types d'expérimentations associées.
(La granulométrie du support solide et les gammes de concentrations des adsorbats sont mentionnées).

Les différents adsorbants <i>(granulométrie, teneur en pyrite)</i>	Type d'expérimentations				Les différents adsorbats
	Colonne chromatographique <i>(concentration en mg/L)</i>	Flacons agités <i>(concentration en mg/L)</i>	Cellules Humides <i>(concentration en mg/L)</i>	Mini cellules d'altération <i>(concentration en mg/L)</i>	
P <i>(32-63 μm, 99,3 %)</i>	<i>(20-90)</i>				Acide Humique
P <i>(44-63 μm, 99,3 %)</i>	<i>(20-90)</i>	<i>(20-400)</i>			
	<i>(2 à 150)</i>				Thymol
		<i>(10 à 300)</i>			Silicate de Sodium
P <i>(45-75 μm, 99,3 %)</i>		<i>(5000)</i>			Acide Humique
SR <i>(<1mm, 80 %)</i>		<i>(500)</i>			
SP <i>(<1mm, 1 %)</i>		<i>(500)</i>			
SR-SP <i>(<1mm, 8,9 %)</i>		<i>(250-5000)</i>	<i>(5000)</i>	<i>(5000)</i>	
				<i>(2 900)</i>	Silicate de sodium
SP-P <i>(<1mm, 10,8 %)</i>		<i>(5000)</i>		<i>(5000)</i>	Acide Humique

P: pyrite pure, SR: stérile riche en pyrite, SP: stérile pauvre en pyrite, SR-SP stérile reconstitué pauvre en pyrite;
 SP-P: stérile reconstitué riche en pyrite

PARTIE B - MÉTHODES

2.3. Analyse infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) a été utilisée pour la caractérisation minéralogique des matériaux et la nature de leurs phases superficielles avant et après adsorption de molécules. Le tableau 19 décrit les différents types d'interactions vibrationnelles entre une onde infrarouge et une molécule triatomique. Le tableau 20 rassemble les différents domaines dont l'IR proche (900-2500 nm), IR moyen (2500 - 25000 nm) et IR lointain (25000 - 200000 nm).

Tableau 19: Vibrations induites par rayonnement infrarouge
(Skoog et Leary, 1992; Christian, 1994)

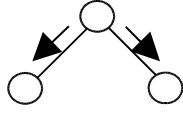
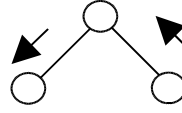
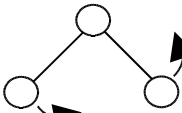
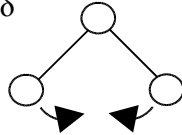
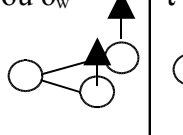
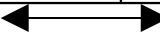
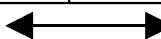
Vibration d'élongation (Stretching)	ν_s  Élongation symétrique		ν_a  Élongation antisymétrique	
	β ou δ_r  Rotation planaire (Rocking)		δ  Cisaillement planaire (Scissoring)	ω ou δ_w  Balancement hors du plan (Wagging)
Vibration de déformation (Bending)				

Tableau 20: Domaine spectral des rayonnements ultraviolet à infrarouge.

Type de paramètre	Ultraviolet		Visible		Proche IR	Moyen IR		Lointain IR
λ (nm)	190	400	400	900	2 500	25 000	200 000	
ν (10^9 Hz)	1579	750	750	333	120	12	1,5	
n (cm^{-1})	52632	25000	25000	11 111	4000	400	50	
Domaine d'utilisation	 Désorption UV				 Drift			

Dans le domaine de la spectroscopie infrarouge, on distingue principalement deux grands modes analytiques:

- **L'analyse par transmission**: le faisceau émis traverse l'échantillon, la différence entre l'intensité d'émission et de réception permet le calcul de l'absorbance (Loi de Beer Lambert).

- **L'analyse par réflexion** dans laquelle se distinguent:

- la réflexion spéculaire (FTIR): le faisceau émis est dans le même plan et avec le même angle que le faisceau incident qui n'est réfléchi qu'une fois. Ce type de réflexion n'est valable que pour les échantillons polis,
- la réflexion totale atténuée (FTIR-ATR): un prisme apposé sur l'échantillon permet la réflexion multiple du faisceau sur la surface. Cette technique est utilisée pour les échantillons de type papier, membrane ou tissu,
- la réflexion diffuse (DRIFT): le faisceau incident interagit plusieurs fois avec les surfaces des grains au travers de phénomènes combinés et variés de diffusion, réflexion et diffraction. Cette particularité rend la modélisation optique des interactions extrêmement compliquée, ce qui en interdit pour l'instant une

exploitation quantitative vraie. La technique s'adapte pour l'étude des poudres, *la diffusion du signal permet une augmentation de l'information superficielle sur l'échantillon*, améliorant ainsi les potentialités d'analyse qualitative, mais limitant l'analyse à une semi-quantification, à cause de la complexité des interactions ondes matières.

La figure 43 est une représentation du dispositif expérimental infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion diffuse.

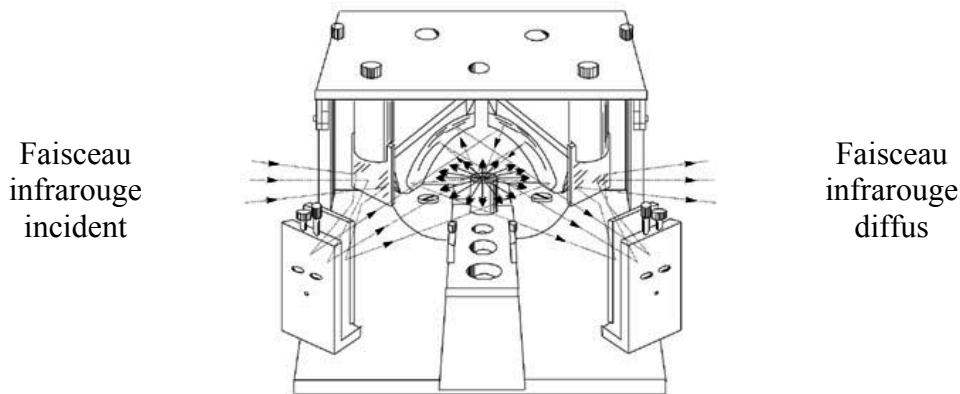
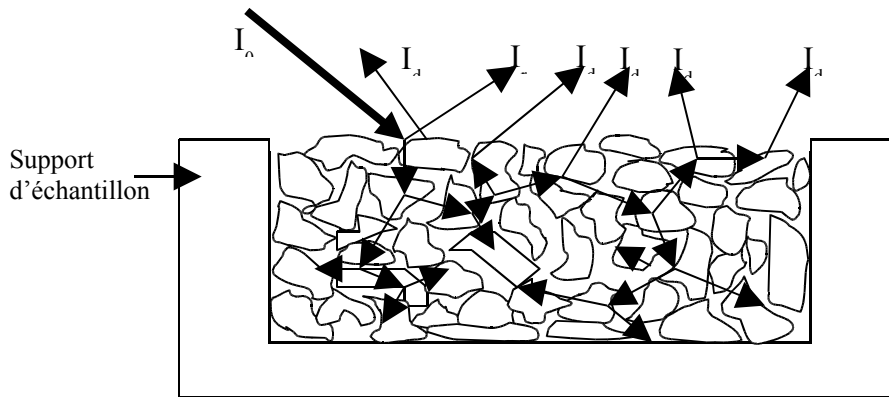


Figure 43: Schéma du dispositif infrarouge de réflexion diffuse.

En mode réflexion diffuse, le rayonnement infrarouge arrive sur l'échantillon suivant un certain angle, l'onde pénètre à l'intérieur de la poudre où elle peut être réfléchi, diffusée ou absorbée comme illustré sur la figure 44. Elle est ensuite réémise dans un demi espace sphérique. La distribution d'énergie est alors sphérique ou elliptique. L'analyse de cette onde diffusée permet d'obtenir le spectre infrarouge du composé et de sa surface.



I_0 : faisceau incident, I_d : faisceau diffusé et I_r : faisceau réfléchi

Figure 44: Schéma du parcours d'une onde infrarouge au travers un échantillon pendant une analyse DRIFT.

Dans le cas de notre étude, les solides ont été analysés avec un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier de type BRUKER IFS 55. Dans le cas de la réflexion diffuse, nous avons utilisé un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui nécessite un refroidissement à l'azote liquide (77 °K) pour atteindre une meilleure résolution. Ce détecteur procède par détection quantique. Le spectre est ensuite recalculé pour chaque fréquence grâce à une opération mathématique basée sur les transformées de Fourier. L'échantillon est broyé

avec une poudre de bromure de potassium (KBr*) qui sert de référence. La dilution massique est de 15 %. Le mélange est ensuite placé dans un contenant puis positionné sur la monture de réflexion diffuse.

*Remarque**: Le problème avec KBr est qu'il est hygroscopique, par conséquent il est difficile que toutes les pollutions soient évitées. Aussi, la forte pression lors de la fabrication de la pastille peut altérer la nature des phases physique et chimique de la substance humique, au travers de la composition et de l'ionisation des groupements carboxyliques (COOH) et phénols (Base et Bloom, 1989).

2.4. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Lors de cette thèse, la chromatographie a été utilisée selon deux modes:

- analytique (par exclusion stérique) pour déterminer la masse molaire de l'acide humique,
- en phase inverse pour l'étude de l'adsorption d'acide humique et du thymol.

Le dispositif expérimental est un chromatographe Hewlett Packard 1100 Series, (figure 45), est composé de quatre réservoirs, d'une pompe quaternaire, d'une colonne chromatographique, d'un détecteur UV-Visible en sortie de colonne et d'un dégazeur. Le système d'acquisition est HPCHEM station.

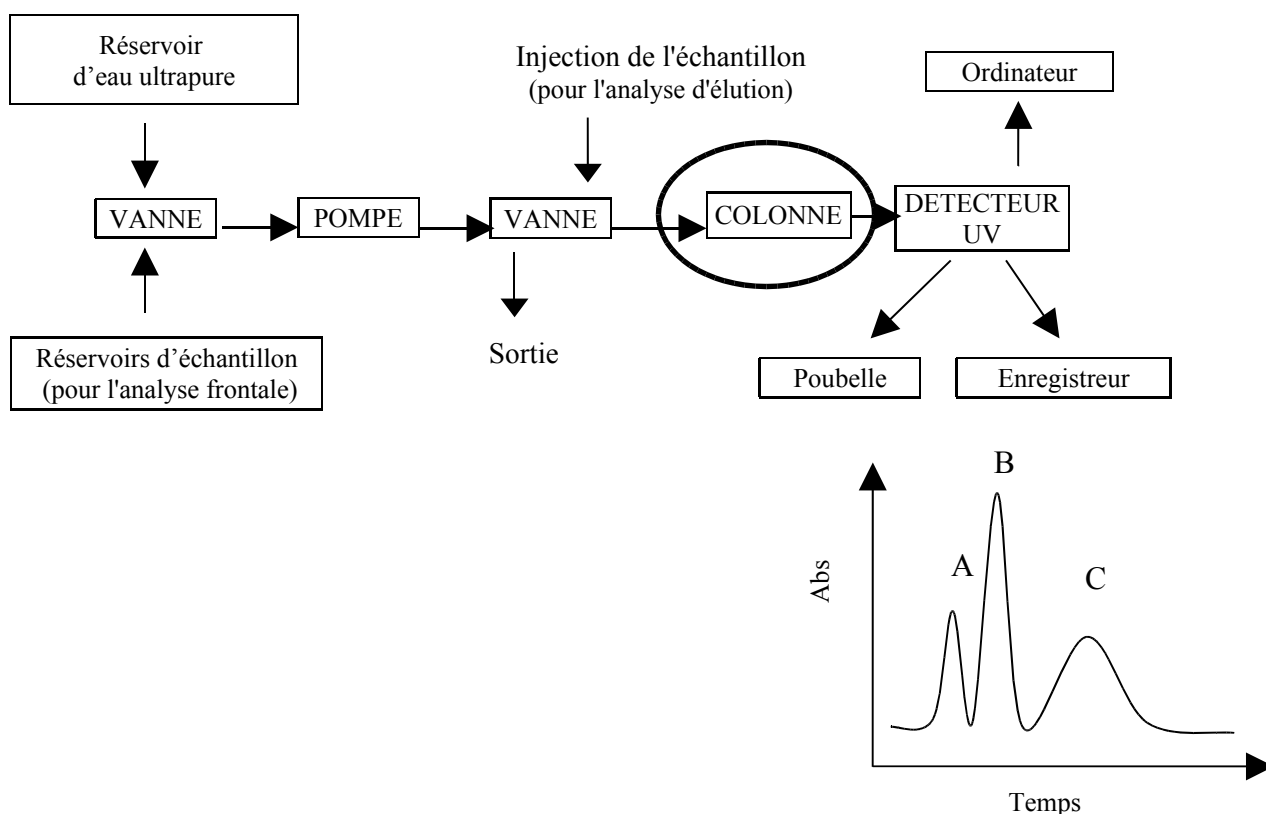


Figure 45: Schéma du dispositif chromatographique.

2.4.1. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est basée sur la rétention sélective des molécules en fonction de leur taille et de leur forme lors de leur pénétration dans les pores, d'une phase stationnaire (figure 46). Cette méthode nous a permis de déterminer la masse

moltaire des acides humiques. Le lecteur intéressé par cette méthode peut consulter l'ouvrage de Gwenola et Burgot, (2002).

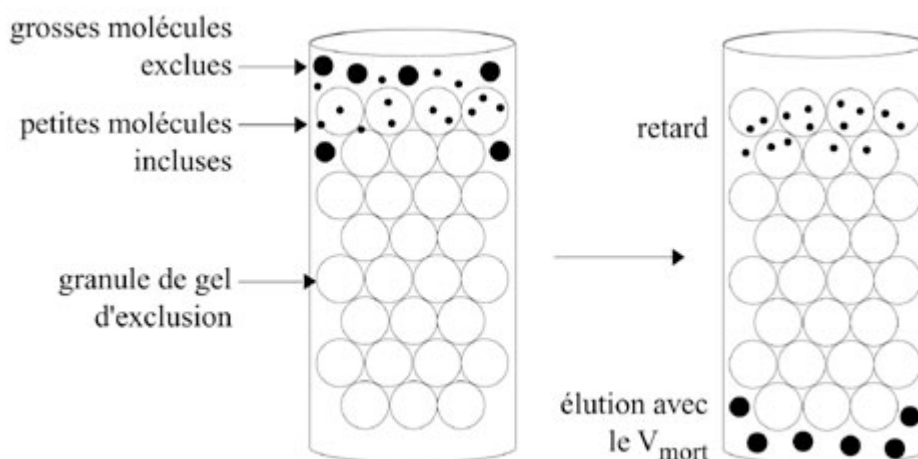


Figure 46: Mécanisme de séparation ayant lieu dans une colonne chromatographique d'exclusion par taille.

La colonne chromatographique ULTRAHYDROGEL 250 est destinée pour les séparations analytiques et préparatives de polymères solubles dans l'eau. Cette colonne est de haute résolution et couvre une gamme importante en taille de molécules pour la séparation. Nous avons utilisé les conditions opératoires selon Conte et al., (1999) et Varga et al., (2000), c'est à dire un tampon borax (100 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et un débit de la phase mobile de 0,5 ml/min. Les essais ont été effectués avec un volume de 100 μl d'acide humique à 10 mg/L. La courbe d'étalonnage (figure 47) a été préparée avec une gamme étalons de polysaccharides (PSS, Polymer laboratories) allant de 180 à 780 000 Da.

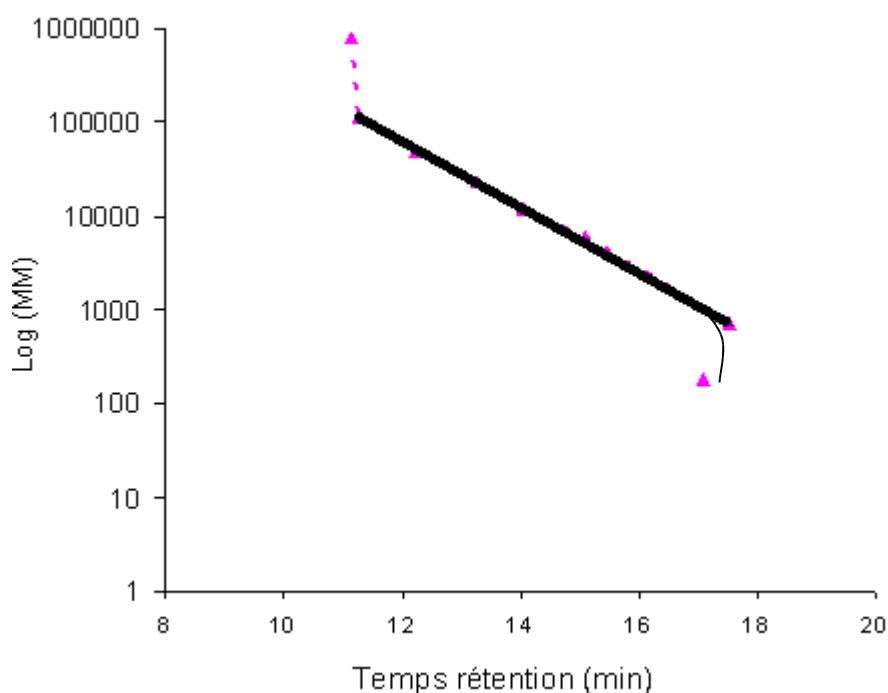


Figure 47: Étalonnage de la colonne ULTRAHYDROGEL250 avec les polysaccharides (PSS).

2.4.2. Chromatographie inverse en phase liquide

Le principe et les applications de cette technique ont été précédemment développés dans le chapitre I à la section 1.2. Nous l'avons utilisé pour étudier l'adsorption des molécules d'acide humique et de thymol sur la surface de la pyrite pure.

Les colonnes étaient des tubes en aciers inoxydables (100 x 2 mm et 100 x 4,6 mm). Elles étaient remplies de pyrite (broyée à sec, 32-63 μm ou 44-63 μm) par tassement et par voie sèche. La porosité de la colonne est calculée à partir de la différence entre la masse de la colonne remplie avec la pyrite et la masse de la colonne remplie avec la pyrite et l'eau (équation 11). La masse d'eau dans une colonne à température donnée permet d'en déduire le volume des pores. Sachant que le volume géométrique d'un cylindre est ($\pi * r^2 * L$).

$$\varepsilon = \text{Volume de pores} / \text{Volume géométrique de la colonne} \quad (11)$$

Les colonnes remplies de pyrite et installées dans le chromatographe ont été préalablement soumises à un flux d'eau ultra pure pendant 1, 8 ou 21 heures. Si dans la première série d'expériences (concentrations en acide humique: 20-90 mg/L), nous avons utilisé la granulométrie 32–63 μm , dans les expériences suivantes (concentration en acide humique: 20 mg/L à différents débits ou sur des pyrites conditionnées différemment) l'utilisation de la fraction 44-63 μm a permis de diminuer significativement le 'bouchage' des colonnes.

Les solutions d'adsorbats

Les solutions d'adsorbats à différentes concentrations ont été pompées en continue sur une colonne de pyrite pure à des débits de 0,25, 0,5 et 1 ml/min. Une nouvelle colonne de pyrite est toujours préparée pour l'étude de chaque nouvelle concentration jusqu'à apparition de plateau d'équilibre. A la fin de l'adsorption, l'eau pure a été pompée sur la colonne de pyrite saturée pour étudier la réversibilité ou non de l'adsorption. Toutes les solutions ont été étalonnées par le spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu).

Détecteur du chromatographe HP1100 series

Le détecteur UV-visible à barette de diodes (1024 photodiodes, couvrant une gamme allant de 190 à 650 nm) a permis de suivre l'acide humique à 257 nm et le thymol à 277 nm. Nous n'avons pas choisi le maximum d'adsorption, mais une longueur d'onde de compromis (une absorbance suffisante qui évite la saturation du détecteur UV-visible). Le détecteur a été étalonné et l'étalonnage a été vérifié par le spectrophotomètre.

Acquisition des données

Le logiciel HPCHEM station permet d'enregistrer les courbes chromatographiques avec plus de 3000 points. Les valeurs doivent être ensuite traitées par excel, pour tracer les courbes, évaluer les surfaces et en déduire les concentrations de l'adsorbat retenu sur la colonne.

Evaluation des courbes

L'adsorption des molécules d'acide humique et du thymol sur la pyrite a été réalisée par la méthode d'analyse frontale. Un front d'élution est représenté sur la figure 48 (a). Une solution de concentration donnée traverse la colonne, avec un débit constant. Au début de l'expérience la phase stationnaire vierge retient tout l'adsorbat: la concentration à la sortie de la colonne est nulle. Puis, la surface de la phase stationnaire sature à la concentration donnée

et la concentration à la sortie de la colonne est égale à la concentration introduite. C'est la fin de l'adsorption. Un front de désorption est représentée sur la figure 48 (b). La désorption correspond à l'introduction dans la colonne saturée de l'eau pure.

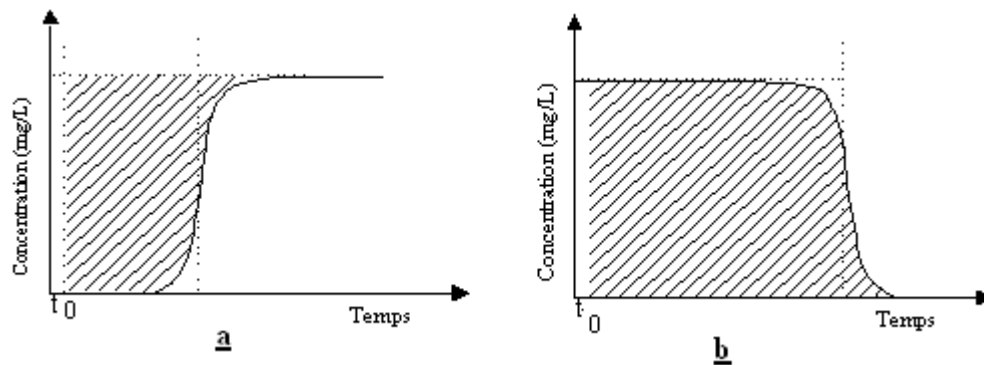


Figure 48: Fronts d'adsorption (a) et fronts de désorption (b).

Le front obtenu à une concentration donnée permet de calculer la quantité adsorbée. Par intégration de l'aire hachurée sous la courbe selon l'équation 2 présentée précédemment, dans le chapitre 1.2.

Mesure expérimentale de t_0 (figure 48)

Le temps t_0 dans la colonne est le temps qu'une molécule met pour traverser le système chromatographique sans être retenue. Pour mesurer t_0 , nous avons utilisé une molécule qui n'a pas d'interactions avec la phase solide, comme le chlorure de calcium (CaCl_2) à 2 g/l.

2.5. Expérimentation en flacons agités (batch)

La méthode en flacons agités a été utilisée pour l'étude de l'adsorption d'acide humique et de silicate de sodium sur la pyrite pure et sur les stériles miniers.

2.5.1. Construction d'une isotherme d'adsorption par la méthode des restes

L'isotherme d'adsorption caractérise l'équilibre des quantités adsorbées dans un système adsorbat/adsorbant. De manière générale, la quantité adsorbée est évaluée selon l'équation 12:

$$q_{\text{ads}} = V (C_0 - C) / m \quad (12)$$

Où:

- q_{ads} est la quantité adsorbée (mg/g ou mol/g);
 - C_0 est la concentration initiale (mg/L ou mol/L);
 - C est la concentration à l'équilibre en solution (mg/L ou mol/L);
 - V est le volume (L);
 - m est la masse de solide (g);
- et les concentrations sont mesurées par UV-visible.

2.5.2. Adsorption sur la pyrite pure

La surface de la pyrite est préalablement lavée à l'eau pendant 8 ou 21 heures avant l'adsorption des solutions d'acide humique ou de silicate de sodium.

1. La pyrite ($m_{\text{totale}} \approx 20$ g) est lavée dans un volume de 2 litres d'eau ultra pure, sous agitation pendant 8 ou 21 heures et à température ambiante.
2. Les solutions d'acide humique ou de silicate de sodium de volumes: $V = 50$ ou 10 ml, respectivement, sont mises en contact avec la pyrite lavée ou non ($m_{\text{par échantillon}} = 2$ g pour les essais avec l'acide humique et $m_{\text{par échantillon}} = 30$ mg pour les essais avec le silicate de sodium), à température ambiante et sous agitation pendant 30 minutes à 11 tours/minute. Les solutions sont ensuite filtrées sur des filtres à seringue de $0,47 \mu\text{m}$ et la quantité restante en solution (non adsorbée) est dosée par spectroscopie UV-Vis. à 257 nm dans le cas de l'acide humique ou par colorimétrie à 650 nm dans le cas du silicate de sodium. On mesure la concentration résiduelle en solution par la méthode des restes (équation 12). Pour des concentrations en acide humique supérieure à 100 mg/L, nous avons fait des dilutions, pour rester dans le domaine de validité de la loi de Beer Lambert.

2.5.3. Adsorption sur les stériles miniers

Les conditions expérimentales appliquées aux stériles miniers sont celles des travaux de Gleisner, (2001). Un rapport solide:liquide de 1:10, assure une bonne dissolution des phases secondaires formées. La figure 49 présente le montage en flacons agités réalisés lors d'essais en laboratoire.



Figure 49: Montage en flacons agités.

La masse de solide est de 10 g en contact avec 100 ml d'acide humique ($C_{\text{initiale}} = 500$ ou 5000 mg/L), le tout est mis dans un erlenmeyer ($V = 125$ mL) et soumis à un brassage continu à 150 rpm sur une table d'agitation pendant une heure à température ambiante. L'échantillon est filtré (filtres APAS – $47 \mu\text{m}$) et les effluents sont analysés par spectroscopie UV-Visible à 257 nm.

Le tableau 21 rassemble les conditions expérimentales utilisées lors des expérimentations d'adsorption en flacons agités des systèmes pyrite/acide humique ou silicate de sodium et stérile minier/acide humique.

Tableau 21: Conditions opératoires des expérimentations en flacons agités.

	Solide	Acide humique	Silicate de sodium
Rapport solide/liquide	Pyrite	10^{-6} (à C=20 mg/L)	$2,3 \cdot 10^{-5}$ (à C=20 mg/L)
	Stérile minier	$5 \cdot 10^{-3}$ ou $5 \cdot 10^{-4}$ (à C=500 et 5000 mg/L)	-

2.6 Electrochimie: la voltampérométrie cyclique

Cette méthode permet de suivre la réactivité superficielle de la pyrite pure (P) et des stériles miniers avant et après passivation de leur surface. La technique permet de mesurer la relation entre l'intensité, le temps et le potentiel appliqué à une électrode construite avec le matériau (conducteur métallique). Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 50, il se compose de trois électrodes, d'un potentiostat (Potentiostat/Galvanostat EF&G Instruments, Model 263A) piloté par ordinateur qui permet d'observer en direct le résultat des mesures.

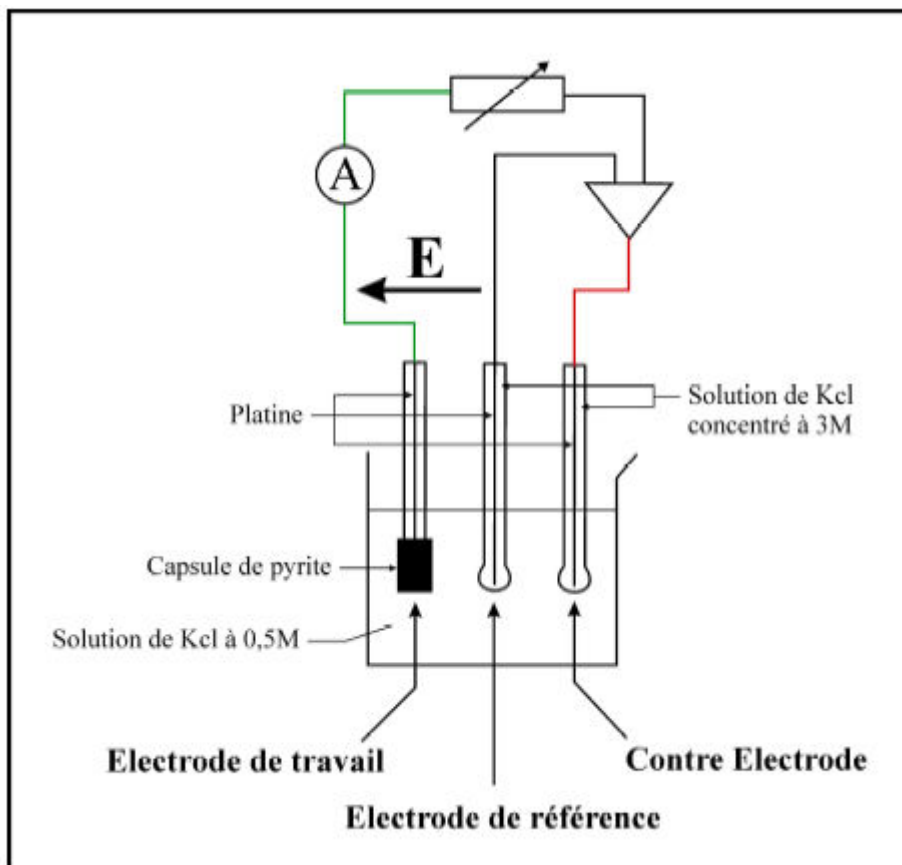


Figure 50: Schéma du dispositif expérimental de la voltampérométrie cyclique.

2.6.1. Les électrodes

→ L'électrode de travail dite **Electrode à Grains Fixés (EGF)** qui est au centre de la méthode. La figure 51 présente le schéma de l'électrode. Elle est constituée d'un fil et d'un disque en platine, où est déposée directement la poudre solide. Cette a été choisie car elle permet de travailler sur la gamme de potentiels variant de +1200 mV à -900 mV. Les solides sont soit les matériaux de référence, soit les matériaux composites reconstitués. La poudre doit être broyée, afin d'amplifier la surface de réactions et d'optimiser le transfert des électrons. Une membrane en cellulose avec des pores de 24 Å permet de maintenir les grains de solide, pour éviter qu'ils ne se répandent dans la solution. Elle n'intervient pas dans la réaction et ne donne aucun obstacle au passage du courant, tout comme la capsule en polyvinylchlorure (PVC) qui maintient le système.

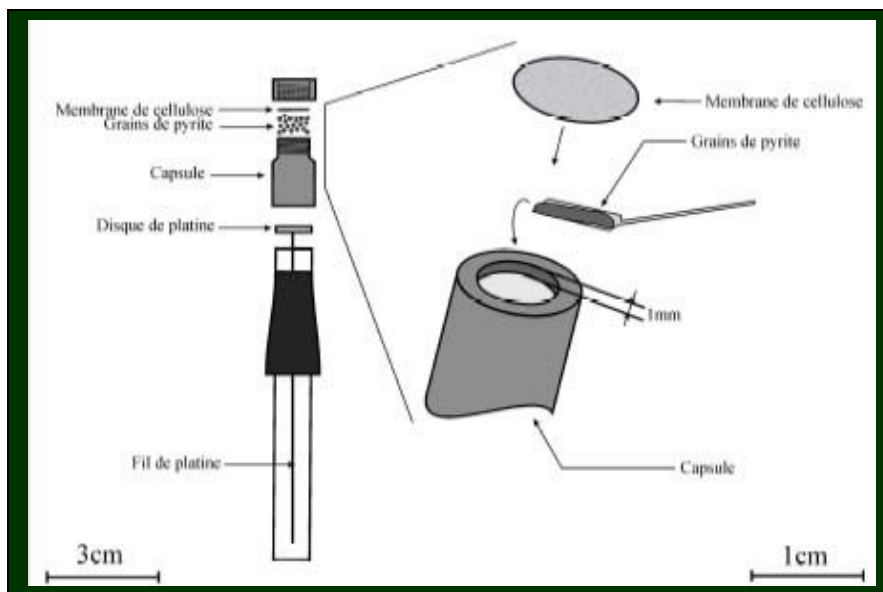


Figure 51: Montage de l'électrode de travail.

L'intensité de courant (I) est fonction de l'état morpho-chimique de la pyrite et de la quantité introduite. On ramène donc la mesure de I à la surface des grains, décrit par l'équation 13. Pour ce faire, suite à des essais de reproductibilité de construction d'électrodes, nous avons déterminé une quantité de poudre solide de l'ordre de 100-150 mg. La surface de l'électrode de travail est calculée par pesée en considérant les grains sphériques et de surface géométrique:

$$S_{sp} = 6 / \rho * d \quad (13)$$

Où:

- S_{sp} est la surface spécifique d'un gramme de pyrite, qui est égale à 12 cm^2/g d'après des mesures par BET. Dans notre cas, la surface est comprise entre 22 et 33 cm^2/g pour la fraction 44-63 μm , en considérant la forme de la particule sphérique. Nous avons choisi arbitrairement une valeur de 24 cm^2/g ;

- ρ est la densité de notre solide soit 5 g/cm^3 pour la pyrite;

- d est le diamètre moyen ($d=50 \mu\text{m}$ pour la fraction 44-63 μm).

→ Le potentiel est contrôlé avec l'aide **d'une électrode de référence**. Pour notre expérimentation, nous avons utilisé comme électrode de référence un fil d'Ag/AgCl/KCl (KCl 3M).

→ L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite **contre-électrode**. Le potentiel de la contre-électrode n'ayant en général pas besoin d'être lui-même contrôlé, sa densité de courant est négligeable par rapport à l'électrode de travail. Nous avons utilisé comme contre-électrode une électrode en platine, métal noble, stable au contact de l'électrolyte. Elle permet le passage et la mesure du courant: un processus de réduction est désignée par un courant cathodique et un processus d'oxydation, est désignée par un courant anodique.

2.6.2. Mode opératoire

Ces trois électrodes sont plongées dans une solution de KCl dont le pH se situe entre 5,8 et 6,4 et $C=0,5$ M. On fait le choix d'un électrolyte inerte qui n'interfère pas dans les réactions d'oxydation et de réduction. Différentes vérifications sont à faire, comme s'assurer que les trois électrodes sont bien immergées dans la solution et qu'aucune bulle d'air est accolée aux électrodes.

Elles sont branchées à un potentiostat qui impose une différence de potentiel variable entre l'électrode de référence et EGF nécessaire pour que la tension soit maintenue égale à une valeur de consigne de l'appareil et qui permet de mesurer le courant dans la solution.

On appelle voltamogramme la courbe représentant l'intensité du courant (I) mesuré correspondant à la vitesse de réaction en fonction du potentiel (E) balayé. La variation de E peut être linéaire ou modulée, le courant I quant à lui peut être mesuré en continu ou à des instants précis. Ce courant se décompose en deux courants distincts: le courant faradique (if) et le courant capacitif (ic). Le courant faradique: il résulte des réactions d'oxydo-réduction de l'échantillon contenu dans l'électrode de travail. Sa valeur peut être influencée par de nombreux facteurs, telles les vitesses de transfert d'électrons ou des réactions chimiques. Le courant capacitif quant à lui est du à la charge du condensateur formé par la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente.

L'acquisition de données est effectuée grâce au logiciel d'électrochimie Voltmaster. Nous avons balayé la gamme de potentiel dans le sens des courants positifs avec comme point de départ une potentiel égale à zéro, puis dans le sens des courants négatifs pour finalement revenir à notre point de départ. Globalement, pour éviter que le signal du platine ne vienne altérer nos mesures, nous nous sommes fixés comme limite la gamme de potentiels [-800; 1120] mV.

2.7. Application: tests cinétiques de prédiction en laboratoire

Les tests cinétiques ont permis de simuler le comportement d'un stérile minier ayant ou non subi un traitement de passivation. Ces essais vont donc permettre de savoir si un solide après passivation est toujours potentiellement générateur d'acidité, à l'origine de drainage minier acide (DMA). Ces tests ont été effectués en mini cellules d'altération ou en cellules humides. Après l'expérimentation, les solides ont été analysés par ICP-AES pour l'analyse élémentaire.

2.7.1. Mini cellules d'altération

Le matériau traité est placé dans un Buchner dans laquelle il subit un certain nombre de cycles de mouillage et de séchage. Le lixiviat issu de ces différents cycles est analysé en continu (pH, Eh, conductivité et analyses élémentaires). Ces cycles sont conduits sur une période de cinq mois, ce qui correspond à une quarantaine de cycles. De telles conditions expérimentales simulent en accéléré le comportement du rejet solide dans le milieu naturel sur une période effective de 40 équivalent-années.

2.7.1.1. Descriptif expérimental

Dans notre étude quatre mini cellules d'altération sont mises en place: une mini cellule d'altération Témoin **MC_ES1** qui sert de référence, trois autres ont été traitées chimiquement avec l'acide humique (C = 5000 mg/L) **MC_ES2** et **MC_ES4** et avec le silicate de sodium (C = 2900 mg/L) **MC_ES3**.

La méthodologie utilisée est basée sur les travaux de Cruz et al., (2001), la figure 52 présente le montage. Le matériel est déposé sur un géotextile qui lui-même repose sur un filtre de silice de 0,4 μm . Les filtres sont maintenus hermétiquement en place par l'ajout d'une graisse de silicone sur les bords. Cette opération vise aussi à empêcher la formation de chemins d'écoulement préférentiels qui pourraient se former sur les côtés de l'entonnoir. Le Buchner est pesé une fois muni du filtre, du géotextile et de la graisse, cette mesure permettant de faire le bilan de masse lors du démantèlement de l'essai. Le tout est placé sur un support à entonnoir. Un erlenmeyer à vide de 125 mL est placé sous le montage pour récupérer la solution de lixiviation. Une masse sèche d'environ 66,7 g de stérile a été utilisée pour chacun des montages.



Figure 52: Montage de mini cellules d'altération.

Le tableau 22 décrit les caractéristiques de l'essai en mini cellules d'altération; c'est à dire la masse d'échantillon, la durée des différents cycles, le débit en air comprimé, les volumes et fréquences de lixiviation et les nombres de cycles.

Tableau 22 : Descriptif global des essais en mini cellules d'altération sur les stériles miniers LaRonde composites reconstitués SR-SP et SP-P.

	MC_ES1	MC_ES2	MC_ES3	MC_ES4
Phase solide	SR-SP			SP-P
Pureté en pyrite (%)	8,9			10,83
Nombre d'essais	1	1	1	1
Réactif passivant		Acide humique	Silicate de sodium	Acide humique
Concentration du passivant (mg/L)		5000	2900	5000
Volume du passivant (ml)		250	250	250
Masse de solide (g)	66,53	66,59	66,63	66,49
Type de filtre	cellulose	géotextile	cellulose	géotextile
Mise en route de la passivation		28 oct. 2005	27 oct. 2005	29 oct. 2005
Fin de passivation		30 oct. 2005	30 oct. 2005	30 oct. 2005
Première lixiviation	31 octobre 2005 ($t_{initial}$)			
Volume d'eau déionisée (ml)	50	50	50	50
Dernière lixiviation	10 avril 2006 ($t_{+157\text{ jours}}$)			
Nombre de cycles	41	41	41	41

2.7.1.2. Traitement de passivation

La phase liquide inhibitrice percole à travers la phase solide en boucle, dès la mise en place de l'expérimentation. Les prélèvements dépendent du temps de percolation du réactifs (acide humique ou silicate de sodium) sur le matériau. De manière générale, le temps de percolation varie entre 2 et 4 heures. Le suivi des quantités de réactifs adsorbés se fait directement par spectroscopies et les quantités adsorbées sont calculées avec la méthode des restes (équation 12).

2.7.1.3. Cycle de mouillage et de séchage

Les lixiviations sont effectuées les lundis et jeudis de chaque semaine, ce qui correspond à un cycle et **simule les conditions météorologiques sur un équivalent-année**. Une lixiviation consiste à faire percoler 50 mL d'eau déminéralisée pendant 3 heures sur le matériel. Entre les rinçages, la mini cellule est recouverte d'un plastique doté de petites fentes pour laisser passer l'air et minimiser la contamination par la poussière environnante. Le matériau est donc toujours en contact avec l'air ambiant et il a normalement le temps de s'assécher entre les rinçages. Pour cet essai, il a été convenu de suivre la minéralogie des effluents, comme nous allons le décrire dans les paragraphes suivants.

2.7.1.4. Analyses physico-chimiques des lixiviats

Les lixiviats issus des cycles de mouillage sont analysés comme suit au cours du temps: des mesures de pH, de potentiel d'oxydo-réduction (Eh), de conductivité, d'acidité, d'alcalinité et enfin l'analyse élémentaire. Avant toutes ces mesures, les lixiviats nécessitent une préparation:

→ la filtration: les échantillons destinés à l'analyse élémentaire par ICP sont généralement filtrés sur des filtres à seringue de 0,47 μm pour les échantillons de petit volume (< 50 mL).

→ l'acidification: suite à la filtration, les échantillons qui serviront aux analyses élémentaires à l'ICP sont acidifiés à l'aide de 2 % v/v d'acide nitrique (HNO_3) concentré de grade ACS. Cette acidification sert à stabiliser les espèces métalliques en solution jusqu'à une période de six mois (méthodes APHA 3010, 1995).

→ l'entreposage: les échantillons acidifiés sont conservés à l'intérieur de bouteilles hermétiques dans une armoire à la température ambiante. Les échantillons pour les analyses électrochimiques, les titrages de l'acidité et de l'alcalinité sont conservés un maximum 2 semaines à 4 °C dans un réfrigérateur (méthodes APHA 2310 et 2320, 1995).

Analyses acido-basique

- Mesure du pH sur les différents lixiviats a été réalisé à l'aide d'une électrode à pH combinée Orion Triode™ avec compensation automatique de la température couplée à un Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. Si l'analyse n'est pas possible dans un délai de 24 heures, l'échantillon est conservé au réfrigérateur. Le pH-mètre utilisé est précis à $\pm 0,002$ unités de pH près.

En plus du pH, on effectue des analyses complémentaires:

- d'acidité par titrage acide-base: l'acidité d'une eau est une mesure quantitative de sa capacité à réagir avec une base forte par l'addition d'une solution basique de NaOH. Lorsque le titrage est mené jusqu'à pH égale à 8,3, toutes les espèces acides de la solution ont été neutralisées et on parle alors d'acidité totale. Le résultat est exprimé en mg CaCO_3/L (méthode APHA 2310, 1995). La norme APHA, (1995) mentionne une erreur relative type de 9 % prévue pour des échantillons ayant une acidité de l'ordre de 20 mg CaCO_3/L et de 2 % pour des échantillons d'acidité de l'ordre de 500 mg CaCO_3/L .

- d'alcalinité par titrage acide-base: l'alcalinité de l'eau est sa capacité à neutraliser les acides par ajout d'acide sulfurique normalisée à l'échantillon en quantité mesurée jusqu'à ce que les trois principales formes d'alcalinité (bicarbonate, carbonate et hydroxyde) soient converties en acide carbonique, soit jusqu'au pH de 4,5. Le résultat calculé est alors nommé alcalinité

totale et est reporté en mg CaCO₃/L (méthode APHA 2320, 1995). La norme APHA, (1995) prévoit une précision de ± 1 mg CaCO₃/L pour des échantillons d'alcalinité se situant entre 10 et 500 mg CaCO₃/L.

Mesure du potentiel d'oxydo-réduction (Eh)

Le potentiel d'oxydo-réduction d'une solution dépend des différents couples redox (Fe²⁺/Fe³⁺) présents et de leurs concentrations. Généralement, plus cette valeur est grande, plus le milieu étudié est oxydant et plus la valence des métaux sera élevée. La mesure du potentiel d'oxydo-réduction de l'échantillon est réalisée à l'aide d'une électrode combinée Pt/Ag/AgCl couplée au Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. La lecture est ensuite corrigée par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH), qui est la référence universelle, par l'addition de 204 mV à la valeur obtenue (Skoog et al., 1997). Les échantillons sont analysés dans les plus brefs délais après la collecte. Les analyses du Eh sont précises à ± 0,2 mV.

Mesure de la conductivité

La capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant est directement reliée à la concentration des différentes espèces ioniques en solution. La mesure de la conductivité donne une estimation de la charge en ions du lixiviat (méthode APHA 2510, 1995). Dans les présents travaux, nous avons utilisé un conductimètre digital muni d'une sonde à immersion comprenant deux électrodes en platine. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes séparées de 1 cm et l'appareil mesure la conductivité électrique du milieu. Le résultat est donné en µMhos/cm et l'effet de la température est automatiquement compensé par l'appareil. La précision du conductimètre dépend de l'échelle; il est précis à ± 1 µMhos pour des valeurs de 1 à 1 000 µMhos et à ± 10 µMhos sur l'échelle de 1 000 à 10 000 µMhos.

Analyse élémentaire

Les échantillons de lixiviats ont été analysés par la méthode d'analyse à plasma induit (ICP-AES) pour les éléments suivants: aluminium (Al), arsenic (As), baryum (Ba), bismuth (Bi), calcium (Ca), cadmium (Cd), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer total (Fetotal), magnésium (Mg), manganèse (Mn), molybdène (Mo), sodium (Na), nickel (Ni), plomb (Pb), soufre (S), sélénium (Se), silicium (Si) et zinc (Zn).

Les résultats sont donnés en mg/L et sont compensés pour la dilution survenue lors de l'acidification à 2 % HNO₃. On calcule la concentration en sulfates (SO₄²⁻) à partir de la concentration en soufre total à l'aide du rapport des masses molaires. Ce calcul est basé sur l'hypothèse suivante: la forme la plus stable du soufre en solution dans les conditions oxydantes typiquement retrouvées dans le DMA est la forme sulfate. Les concentrations en autres espèces du soufre (S²⁻, SO₃²⁻, etc.) sont négligeables. L'erreur d'analyse par ICP-AES est de l'ordre de 6 %.

2.7.1.5. Démantèlement

A terme l'échantillon est quantitativement transféré dans un bécher de 1 litre et mis en contact avec 250 mL d'eau déminéralisée. Le mélange est agité durant 24 heures. La solution est ensuite filtrée et le solide lavé avec environ 100 mL d'eau déminéralisée. Le filtrat ainsi récupéré est ajusté à 500 mL et nommé « lessivage final ». Cette étape vise à récupérer un maximum de produits de réaction qui peuvent avoir précipités à l'intérieur du matériau testé. Le solide lessivé est ensuite séché, pesé, homogénéisé et analysé par ICP-AES.

2.7.2. Cellules humides

Le deuxième type d'essai cinétique repose sur le même principe que celui des mini-cellules d'altération, le solide ayant subi ou non un traitement chimique de passivation de surface est placé dans une cellule et est exposé à des cycles de mouillage et de séchage. Cependant, cet essai diffère du premier par le rapport solide/liquide égale à 2 alors qu'en mini-cellule d'altération, il est égale à 1,33. Ces cycles ont été conduits sur une période de sept mois environ, ce qui correspond à une trentaine de cycles. C'est une simulation accélérée du comportement du rejet solide sur une période effective de 30 équivalent-années, dans des conditions météorologiques naturelles.

2.7.2.1. Descriptif expérimental

Les essais en cellules humides ont été réalisés suivant le protocole de Morin et Hutt, (1997). Deux cellules humides ont été mises en place, une cellule Témoin que nous avons nommé **CH_Témoin** et une cellule avec une traitement chimique à l'acide humique que nous avons nommé **CH_Humique**.

Les cellules humides (figure 53) utilisées sont des tubes en Plexiglas® munis de couvercles amovibles avec joints d'étanchéité en caoutchouc. Les cellules comptent 3 entrées/sorties pour l'air en haut et une sortie en bas avec valve, pour la récolte des eaux des rinçages hebdomadaires. Les cycles d'air humide et sec sont introduits par-dessus l'échantillon. Environ 2 kg de matière sèche d'échantillon sont déposées sur une plaque perforée en Plexiglas recouverte d'un géotextile faisant office de filtre. Le matériau est ensuite compacté.



Figure 53: Montage des cellules d'humidité avec le stérile LaRonde (2005).

Le tableau 23 décrit les caractéristiques de l'essai: la masse d'échantillon, la durée des différents cycles, le débit en air comprimé, les volumes et fréquences de lixiviation, le nombre de cycles.

Tableau 23: Descriptif global des essais en cellule humide appliqués sur le stérile minier composite reconstitué SR-SP.

	HUMIQUE 5000 LaRonde CH_Humique	Témoin LaRonde CH_Témoin
Phase solide	SR-SP	SR-SP
Pureté en pyrite (%)	8,9	
Nombre d'échantillon	1	1
Passivant	Acide humique (C = 5000 mg/L)	
Volume passivant (L)	2	
Masse solide (kg)	2	2
Masse de la cellule vide (kg)	3,56	3,65
Hauteur du stérile dans la cellule (cm)	3,4	3,02
Diamètre interne de la cellule (cm)	24	24
Mise en route	28 septembre 2005 ($t_{initial}$)	29 septembre 2005 ($t_{initial}$)
Début cycle sec	6 octobre 2005 ($t + 8$ jours)	6 octobre 2005 ($t + 7$ jours)
Début cycle humide	3 octobre 2005 ($t + 5$ jours)	3 octobre 2005 ($t + 4$ jours)
Fin cycle humide	27 avril 2006 ($t + 210$ jours)	27 avril 2006 ($t + 209$ jours)
Nombre de cycles	30	30

2.7.2.2. Traitement de passivation

La passivation de la surface du matériau avec l'acide humique (C = 5000 mg/L et V = 2L) se fait dès la mise en place du test sur la cellule CH_Humique. On fait percoler 2 litres de réactif à travers le lit de stérile par le biais d'une pompe péristaltique du haut vers le bas en boucle pendant 24 heures. Des prélèvements de 10 mL sont effectués à intervalle de temps fixés: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 60 min et 2, 4, 9, 19 et 24 heures. Le suivi des quantités de réactifs adsorbés se fait directement par spectroscopie UV-Visible et les quantités adsorbées sont calculées avec la méthode des restes (équation 12).

2.7.2.3. Cycle de mouillage et de séchage

Un cycle dure une semaine et simule les conditions météorologiques sur un équivalent-année. Un cycle comporte 3 jours de circulation d'air sec à 1 L/min, 3 jours de circulation d'air humidifié à 1 L/min, l'humidification de l'air se fait par passage dans une chambre contenant de l'eau maintenue à 40 °C. Le 7^e jour correspond à la lixiviation du solide: un litre d'eau déminéralisée est introduit par le haut de la cellule par inondation, submergeant le stérile minier. Suite à un temps de contact de 1 heure, la valve de sortie du lixiviat est ouverte et le lixiviat est récupéré par gravité et pesé. Une légère surpression (~35 kPa) est appliquée à l'intérieur de la cellule de façon à récupérer une quantité maximale de lixiviat. L'échantillon liquide passe ensuite par les étapes de préparation et d'analyses comme nous allons le décrire dans les paragraphes suivants.

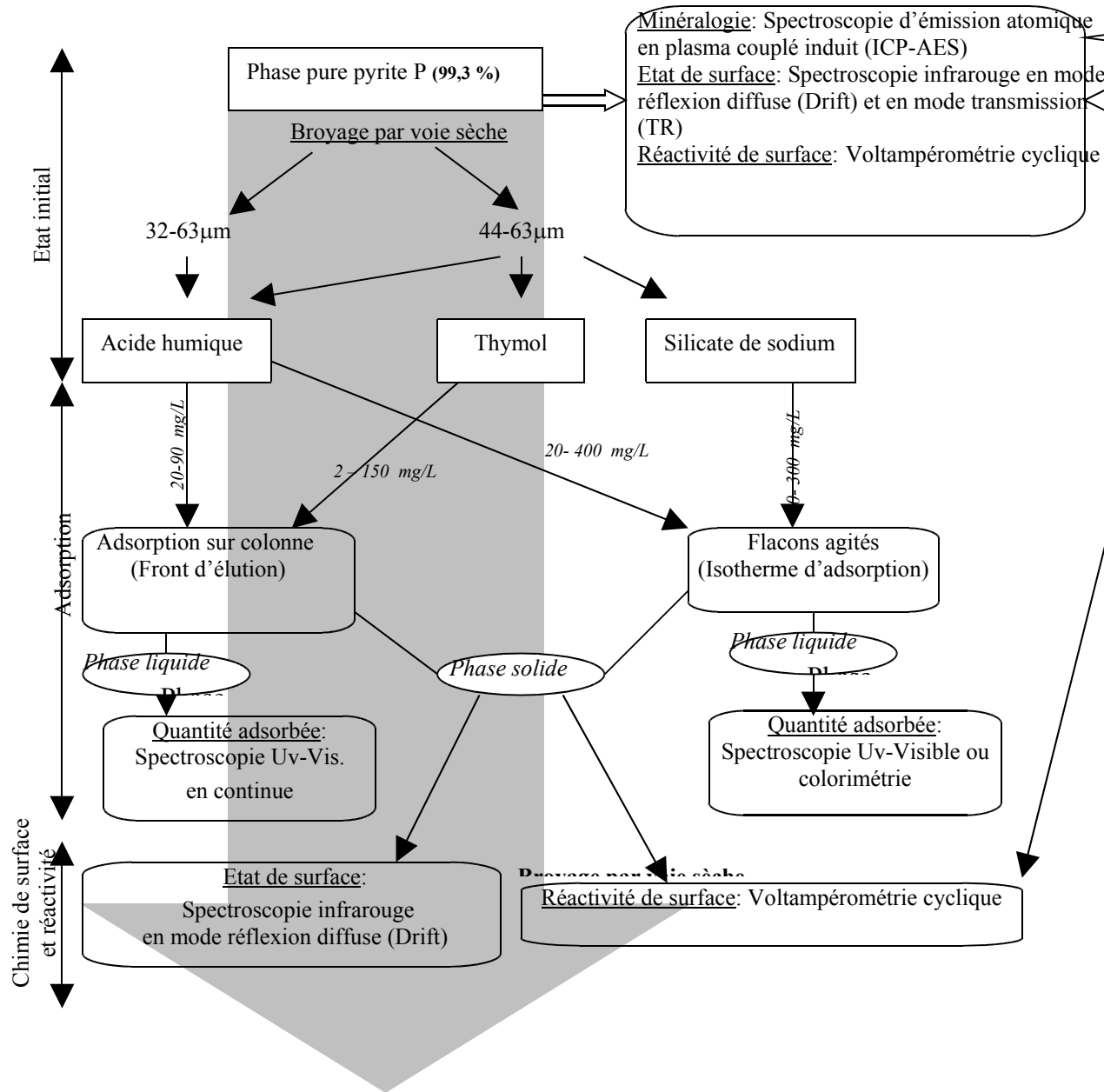
2.7.2.4. Démantèlement

A terme de l'essai, les cellules sont démantelées et pesées. L'échantillon est mis dans un seau en plastique et agité durant 24 heures dans 3 litres d'eau déminéralisée (lixiviation finale). On décante ensuite la solution pendant 3 heures et la solution surnageante est soumise à toutes les analyses mentionnées dans la section 2.7.1.4. Le solide humide (échantillon final) est séché, pesé, homogénéisé et soumis à l'analyse élémentaire.

2.8. Récapitulatif

La démarche expérimentale développée dans ces travaux de recherche est présentée sur le schéma suivant. Nous avons différencié les expériences réalisées dans le cadre des sciences fondamentales (LEM, France) de celles réalisées dans le cadre des sciences appliquées (UQAT, Québec). Les travaux effectués en laboratoire ont été réalisés sur la pyrite pure (P), ceux réalisés à l'échelle appliquée de laboratoire ont été conduits sur les stériles miniers naturels (SR et SP) et les stériles composites reconstitués (SR-SP et SP-P).

Approche fondamentale (France, LEM)



Approche appliquée (Québec, URSTM)

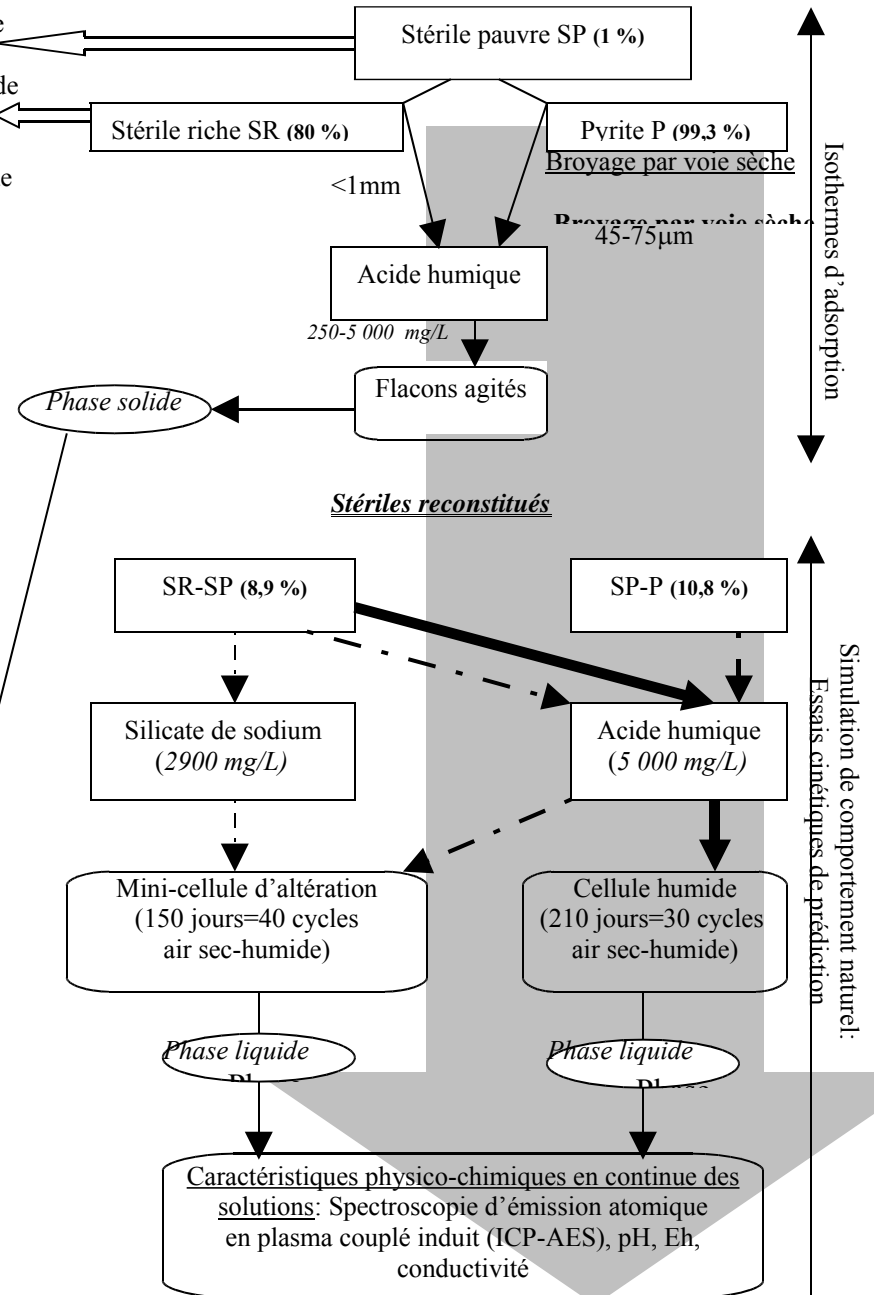


Schéma simplifié des travaux réalisés: Approches fondamentales et Appliquées.

CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Étude de l'état de surface de la pyrite

La caractérisation des espèces superficielles de la pyrite pure (44-63 μm) a été réalisée à partir de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse. L'hétérogénéité de la surface d'un sulfure est caractérisée par l'alternance de zones oxydées et de zones moins oxydées présentant ainsi une mosaïque de composés chimiques en surface. L'analyse infrarouge a montré que les espèces superficielles susceptibles de se former ou d'être éliminées dépendent des conditions physico-chimiques fixées.

La surface de la pyrite a subi des modifications pendant la durée de conditionnement à l'eau et au cours des processus d'adsorption. Dans un premier temps, il est important de connaître les espèces superficielles présentes en surface avant l'adsorption de solutés. Une analyse fine sur toute la zone spectrale montre que ce sont principalement les espèces de types sulfates de fer qui subissent des modifications. Les absorbances ont été pertinemment choisies à 1195 cm^{-1} pour les espèces de types sulfates de Fer III et à 1086 cm^{-1} pour les espèces de types sulfates de Fer II, pour pouvoir suivre les modifications (s'il y a lieu) à la fois quantitatives et qualitatives sur un état de surface conditionné ou non sous eau. Après adsorption des solutés, nous avons porté un intérêt important aux zones spectrales des vibrations d'élongation de la liaison S-O ($850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) et de la liaison C-H ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$).

3.1.1. Chimie de surface de la pyrite

Détermination par spectroscopie infrarouge en mode réflexion du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les phases oxydées de type sulfates.

La quantification des sulfates ferriques et ferreux dans les espèces superficielles de la pyrite a été effectuée à partir de différents mélanges de sulfates ferriques et de sulfates ferreux purs (Mermillod-Blondin, 2005). Le spectre infrarouge en mode réflexion diffuse est illustré sur la figure 54, une grande majorité des vibrations des bandes d'absorption des sulfates de fer ont été distinguées. Les bandes représentatives des espèces pures de sulfates ferreux heptahydratés et de sulfates ferriques anhydre ont été attribuées aux nombres d'onde 1086 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} , respectivement. Une relation a été établie entre le ratio des bandes à 1086 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} et la spéciation fer ferreux/fer ferrique, la courbe est illustrée sur la figure 55 et les données relatives qui en résultent sont rassemblées dans le tableau 24.

Pour des ratios d'absorbance compris entre 0,96 et 1,05 (Zone I linéaire), la détermination du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ est correcte (fig.55). Au delà de cette zone (zone II), donc pour des ratios d'absorbances plus importants, la courbe de calibration trouve ses limites. La variation des valeurs du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ calculées s'en trouve affectée et le maximum des rapports d'absorbances est limité à 1,15 (Fig.55 et Tab.24, 5^{ème} colonne).

Dans notre cas, nous avons conditionné sous eau pendant 8 ou 21 heures une pyrite fraîchement broyée à sec. Les spectres infrarouge avant et après lavage sont présentés à la figure 56. La droite de calibration décrite par Mermillod-Blondin et al., (2005) n'est plus applicable dans ce cas, car la composante du Fer III à 1055 cm^{-1} n'est pas présente. Il paraît essentiel de reconsidérer des bandes d'absorption déterminantes sur le spectre de la figure 54 à partir desquelles le calcul de la valeur du ratio $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ reste valable quelque soit la spéciation du sulfate de fer. Toutefois sur la figure 54, le sulfate de Fer III est toujours visualisé par la présence d'un épaulement dans les hautes fréquences situé à 1195 cm^{-1} ,

quelque soit la teneur en eau de structure. C'est donc cette bande de référence, caractéristique de la présence de sulfate de Fer III que nous allons choisir pour recalculer la droite de calibration de la figure 56. La nouvelle droite est présentée figure 57, et la comparaison des domaines entre les deux droites de calibration est présentée dans le tableau 24. Ce calcul n'est valable que pour des mesures spectroscopiques du fer ferreux et du fer ferrique présents en surface de la pyrite et particulièrement sur les phases de type sulfates. Les phases de type oxy-hydroxydes de fer ne sont pas prises en compte dans ce calcul.

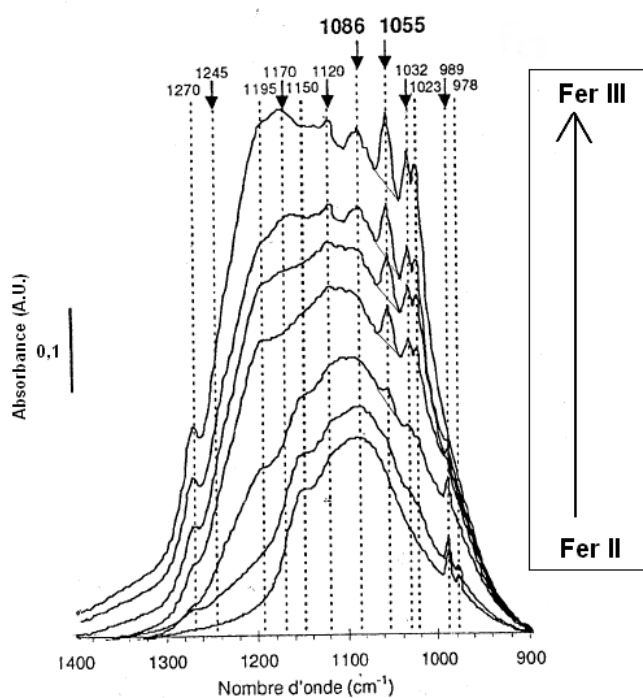


Figure 54: Spectres infrarouge en mode Drift de différents mélanges de sulfates de fer ferriques et de sulfates de fer ferreux purs (Mermillod-Blondin, 2005) du bas vers le haut 100 %, 90 %, 75 %, 50 %, 40 %, et 25 % en poids de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 100 % en poids de $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$.

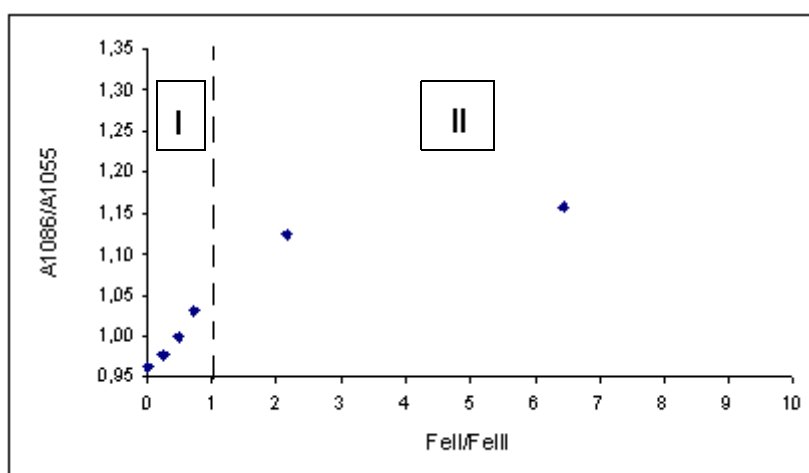


Figure 55: Calibrage de la proportion fer ferreux/fer ferrique dans les sulfates superficielles de la pyrite: rapport des absorbances des bandes de vibration de valence à 1086 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} . (Mermillod-Blondin, 2005)

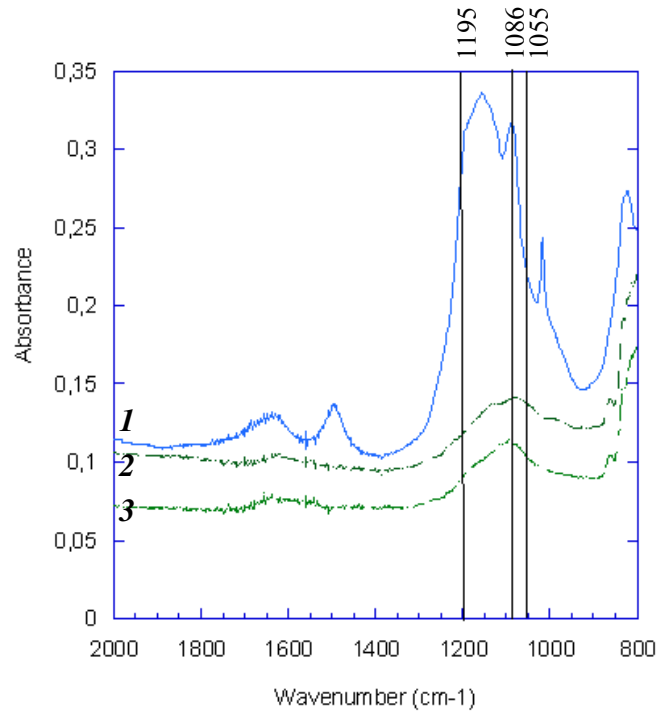


Figure 56: Spectres infrarouge en mode réflexion diffuse de la pyrite (44-63 μm): 1) fraîchement broyée, 2) lavée à l'eau pendant 8 heures et 3) lavée à l'eau pendant 21 heures.

Les bandes d'absorption spécifiées à 1055 cm^{-1} et à 1195 cm^{-1} sont attribuables aux espèces de type sulfates de FeIII et celles spécifiées à 1086 cm^{-1} aux espèces de type sulfates de FeII .

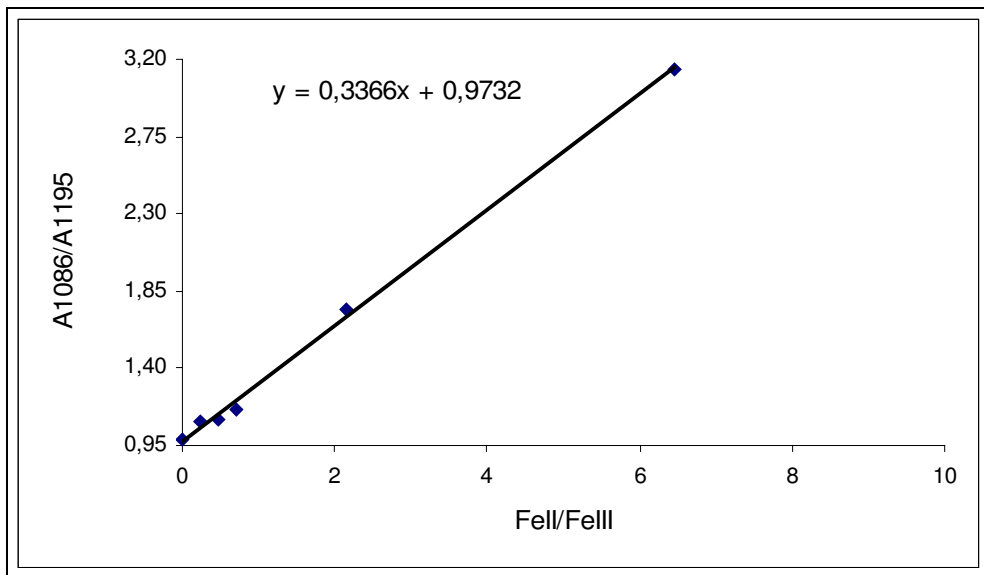


Figure 57: Calibrage de la proportion ferreux/ferrique dans les sulfates superficielles: rapport des absorbances des bandes de vibration de valence à 1086 et 1195 cm^{-1} .

Tableau 24: Analyses du profil infrarouge des phases oxydées de type sulfates de fer présentes en surface de la pyrite: quantification et rapports Fe^{II}/Fe^{III}.

Etat de surface	Aire* 1350-930 cm ⁻¹	$\frac{\text{Abs } 1086}{\text{Abs } 1055}$	$\frac{\text{Abs } 1086}{\text{Abs } 1195}$	** $\frac{\text{Fe}^{\text{II}}}{\text{Fe}^{\text{III}}}$ correspondant $\frac{\text{Abs } 1086}{\text{Abs } 1055}$	*** $\frac{\text{Fe}^{\text{II}}}{\text{Fe}^{\text{III}}}$ correspondant $\frac{\text{Abs } 1086}{\text{Abs } 1195}$
Frais	37,5	2,08	0,97	> 6,47	0,01
Lavée 8h	5,1	1,14	1,67	≈ 6,47	2,0
Lavée 21h	4,6	1,33	1,60	> 6,47	1,8

* en unité d'aire (UA), ** ancienne calibration, *** nouvelle calibration.

3.1.2. Influence du lavage

Les spectres infrarouge en mode réflexion diffuse correspondant sont illustrés sur la figure 56. Nous nous sommes limités à la zone spectrale 2000-800 cm⁻¹ mettant en évidence essentiellement les bandes de vibration de valence des sulfates ferreux et ferriques entre 1300-1000 cm⁻¹. Le tableau 24 rassemble les données relatives à la quantification et aux rapports des phases oxydées de type sulfates de Fer II et sulfates de Fer III issues la figure 56.

La désorption à l'eau par chromatographie n'est pas sans conséquences. En effet, le lavage à l'eau de la surface de la pyrite désorbe une partie des phases oxydées sulfatées. Après 8 heures de lavage à l'eau de la surface de pyrite, la quasi totalité des phases solubles sont éliminées soient environ 86 % des espèces sont désorbées, pour une aire passant de 37,5 pour la pyrite fraîchement broyée à 5,1. Ces phases solubles sont essentiellement formées par des sulfates de Fer III hydratés présentant un nombre de molécules d'eau de structure égal à 9 et 7,5, par des sulfates de fer II présentant un nombre de molécules d'eau de structure égal à 9 ou 7 et par des polysulfures. Après 21 heures de lavage à l'eau de la surface de pyrite, environ 87 % de ces phases sont éliminées (correspondant au rapport des aires entre 37,45 et 4,6).

Le calcul du rapport Fe^{II}/Fe^{III}, déterminés à partir du ratio des absorbances à 1086 cm⁻¹ et à 1195 cm⁻¹ des phases oxydées sulfatées, confirme que la désorption à l'eau affecte essentiellement les phases de type sulfates de Fer III hydratées. En effet, après 8 heures de lavage à l'eau, le rapport Fe^{II}/Fe^{III} passe de 0,01 à 2,0 et après 21 heures de lavage à l'eau le rapport se maintient à 1,8.

3.2. Étude de l'adsorption de l'acide humique, du thymol et du silicate de sodium sur la pyrite

L'objectif de cette étude était de passiver la surface de la pyrite avec des molécules organiques et inorganiques, afin d'inhiber la réactivité chimique superficielle du minéral.

Avant de mettre en contact la molécule passivante d'acide humique, de thymol ou de silicate de sodium avec le minéral, la surface de la pyrite a été conditionnée sous eau. Lors des essais en colonne dans un équipement chromatographique, équipé d'un détecteur à la sortie de la colonne, la pyrite contenue dans la colonne a été lavée pendant une heure avec de l'eau pure pour stabiliser le signal du détecteur. Le conditionnement du minéral initial d'une durée d'une heure et ensuite de 8 heures ou 21 heures permet d'obtenir un état de surface 'standard'. En effet, les espèces labiles sont éliminées, il s'agit principalement des espèces oxydées de type sulfates ferriques hydratées ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, n \text{H}_2\text{O}$ avec $0 < n < 9$). Lors des essais en flacons agités (batch), la surface de la pyrite a été mise en contact avec l'eau pure dans une fiole et la durée de contact a été de 8 heures ou 21 heures. L'adsorption des molécules passivantes a donc été faite sur des surfaces préalablement conditionnée à l'eau (caractérisées par infrarouge et voltampérométrie cyclique).

Certains essais d'adsorption ont été réalisés en batch et en colonne notamment l'étude de l'acide humique, d'autres uniquement en batch (silicate de sodium) car il est impossible de détecter l'ion silicate directement à la sortie de la colonne sans utiliser la colorimétrie, et d'autres enfin (thymol) uniquement en colonne. Les avantages et inconvénients des essais d'adsorption en batch et dans des conditions dynamiques en colonne ont été décrit précédemment (chapitre I, à la section 1.2.).

3.2.1. Expérimentation en colonne (HPLC)

Adsorption de l'acide humique

Les premiers essais ont été effectués sur des colonnes (100 x 2 mm) remplies de grains de pyrite (32-63 μm), lavés préalablement à l'eau pendant une heure. Une heure de lavage a permis d'obtenir une ligne de base stable. A l'issue, nous avons considéré cet état de surface comme 'standard'.

Une dizaine de colonnes ont été réalisées: après un lavage à l'eau pendant une heure, la phase mobile à différentes concentrations en acide humique a été introduite sur des colonnes percolant la surface de la pyrite jusqu'à atteindre le plateau de saturation, correspondant à l'équilibre entre la concentration en acide humique en solution et la concentration en acide humique sur la pyrite. Les concentrations en solution d'acide humique introduites dans la colonne varient de 20 à 90 mg/L environ, au-delà le détecteur était saturé. Les valeurs numériques des quantités adsorbées et des différents paramètres (masse de la pyrite dans la colonne, les concentrations d'acide humique utilisées pour l'adsorption) sont rassemblées dans le tableau 25.

La figure 58 présente les fronts d'adsorption. On peut observer que les courbes chromatographiques sont parfaitement superposées au début pour les concentrations inférieures à 32 mg/L, la hauteur du plateau dépend de la concentration de la solution introduite sur la colonne. A des concentrations en acide humique introduites sur la colonne, supérieures à 49 mg/, le début des courbes de saturation est décalé.

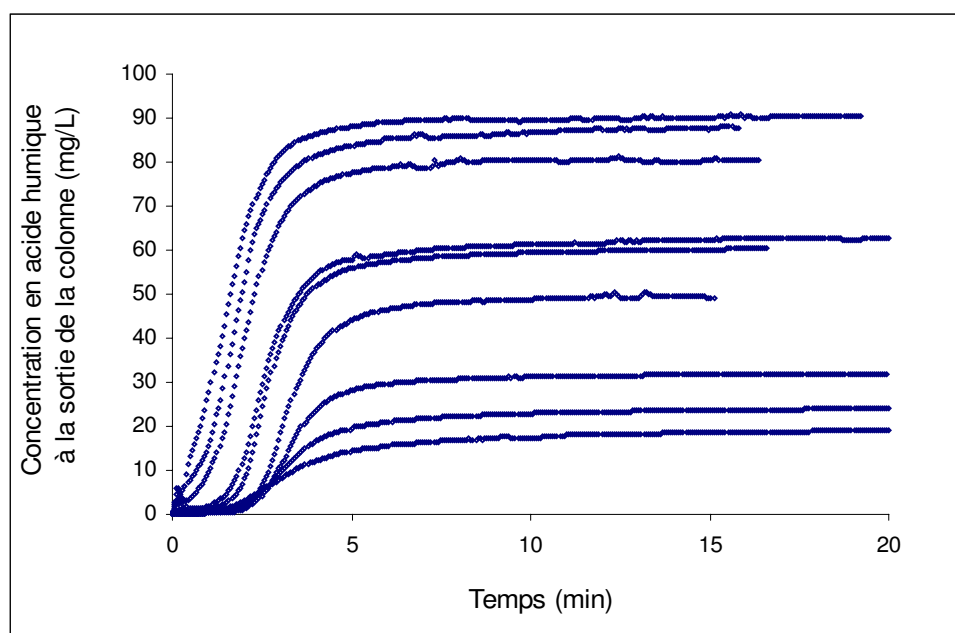


Figure 58: Fronts d'adsorption de l'acide humique pour différentes concentrations ($20 < C < 90$ mg/L) introduites sur les colonnes. (Pyrite lavée préalablement à l'eau pendant une heure). Débit de la phase mobile = 1 ml/min.

Des essais de désorption à l'eau ont été effectués après la saturation de la surface de pyrite avec l'acide humique. Le flux d'eau pure a été introduit sur la colonne jusqu'à ce qu'à la sortie de la colonne, le détecteur ne montrait plus la présence d'acide humique pendant environ une heure. Les quantités adsorbées et désorbées sont rassemblées dans le tableau 25. Nous observons que la quantité d'acide humique désorbée est très faible à des concentrations comprises entre 19-49 mg/L d'acide humique, elle est d'environ 10 %, l'adsorption est donc pratiquement irréversible. A des concentrations plus élevées comprises entre 60-90 mg/L, le pourcentage désorbé est plus élevé allant jusqu'à 25 %.

Le calcul des taux de recouvrement (θ) (équation 10), effectué après les essais d'adsorption et de désorption sur la quantité d'acide humique restante (Tab.25) donne les valeurs de θ de l'ordre 0,2 à de faibles concentrations en acide humique \leq à 30 mg/L. Ceci va dans le sens de la formation d'une monocouche et d'une interaction irréversible de nature plutôt chimique, comme décrit dans la littérature (Lalvani, 1990 et Suteerapataranon et al., 2006).

Pour des concentrations en acide humique \geq à 50 mg/L, la quantité d'acide humique adsorbée correspond à des taux de recouvrement statistiques $\theta \approx 0,3$. Et après désorption à l'eau (Tab.25), les taux de recouvrement sont du même ordre de grandeur.

Tableau 25:Caractéristiques des colonnes (100 x 2 mm) de pyrite lavée à l'eau pendant 1 heure et résultats d'adsorption de l'acide humique.

Concentration de la solution d'acide humique (mg/L)	Masse de pyrite dans la colonne (mg)	Porosité de la colonne	Age de la pyrite (jours)	q _{ads}	q _{des}	% désorbé	θ recouvrement	θ recouvrement après désorption
				mg d'acide humique / g de pyrite				
19	980,9	0,53	26	0,1	0,008	9	0,18	0,17
24	994,9	0,52	25	0,1	0,01	10	0,18	0,16
32	992,1	0,61	18	0,12	0,01	12	0,22	0,19
49	997,0	0,87	21	0,17	0,02	11	0,32	0,29
60	1011,6	0,58	15	0,18	0,02	14	0,34	0,29
62	1002,7	0,59	19	0,19	0,02	13	0,35	0,30
80	963,3	0,51	5	0,18	0,04	21	0,39	0,32
87	998,2	-	16	0,18	0,04	20	0,34	0,27
90	978,5	0,61	5	0,16	0,040	25	0,30	0,20

θ est calculé avec un encombrement d'acide humique $E = 4,1 \cdot 10^{-18} m^2$

L'isotherme d'adsorption est présentée sur la figure 59, pour des solutions en acide humique allant de 20 à 90 mg/L, le plateau de saturation est atteint pour des quantités adsorbées maximales d'environ 0,2 mg/g.

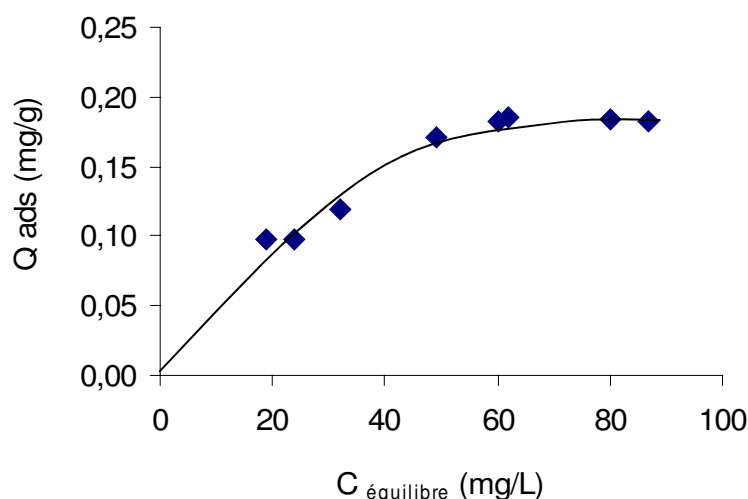


Figure 59: Isotherme d'adsorption de l'acide humique (C= 20-90 mg/L) sur une surface de pyrite lavée une heure. (Débit de la phase mobile lors de l'adsorption :1 ml/min).

Cette isotherme peut être décrite (équation 14) par *le modèle de Langmuir sous forme* $q_{ads} = q_{monocouche} \cdot \{KC / (1 + KC)\}$, où q_{ads} est la quantité d'acide humique adsorbée, $q_{monocouche}$ est la quantité adsorbée d'acide humique à la monocouche (mg/g), K est la constante d'affinité et C la concentration en acide humique (mg/L).

$$q_{ads} = 0,3 \{0,03 C / (1 + 0,03 C)\} \quad (14)$$

La reproductibilité de toutes les mesures d'adsorption sur une pyrite lavée préalablement à l'eau pendant une heure a été très bonne si les essais s'effectuaient sur un même batch de pyrite, et dans un laps de temps d'une semaine environ. Il est connu dans la littérature que la pyrite s'oxyde rapidement et donc que sa surface varie (Todd et al., 2003), ce qui pourrait être à l'origine de la variabilité des courbes chromatographiques obtenues sur la pyrite broyée et stockée depuis quelques semaines. La préparation de la pyrite est très laborieuse, il n'était pas possible de préparer un échantillon fraîchement broyé avant chaque remplissage de colonne, c'est pourquoi les quantités de pyrite broyées ont dû être stockées.

Pour s'affranchir des problèmes de variabilité des courbes obtenues, nous avons décidé de changer le conditionnement de la pyrite et laver la surface d'une manière plus importante pendant 8 heures ou 21 heures, pour travailler avec une surface plus 'standard'. Les travaux de de Donato et al., (1999) ont montré que le lavage de la pyrite influence la quantité et le type d'espèces oxydées présentes en surface, il s'agit principalement des espèces oxydées de type sulfates de fer hydratés ou non et des oxy-hydroxydes de fer. Nous avons suivi la présence du Fer II (coloration bleue avec le ferricyanure à $\lambda = 706$ nm) et du Fer III (coloration rouge avec KSCN à $\lambda = 465$ nm) à la sortie de la colonne, lors du lavage ainsi que lors de l'adsorption de l'acide humique. Pendant le premier quart d'heure, les effluents de la colonne contenaient du Fer II et du Fer III en concentrations de l'ordre de 10^{-4} mol/L. Ensuite, le Fer II et le Fer III étaient constamment détectés à la sortie de la colonne même après 21 heures de lavage et lors de l'adsorption de l'acide humique à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol/L.

Nous avons aussi changé la colonne pour une colonne plus grande (100 x 4,6 mm) et ainsi augmenter la quantité de pyrite dans la série des mesures suivantes (Tableau 26).

L'adsorption de l'acide humique sur la surface de la pyrite lavée 8 heures et 21 heures a donné des résultats surprenants: le front de saturation sur la pyrite lavée pendant 8 heures avait deux plateaux et celui obtenu après 21 heures de lavage n'en avait qu'un seul (fig.60). La capacité d'adsorption après 21 heures de lavage (correspondant à la surface délimitée par la courbe chromatographique, figure 15) est plus faible que celle de la pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures.

D'autres essais d'adsorption ont été effectués avec des débits plus faibles de 0,25 et 0,5 ml/min sur la pyrite lavée 8 heures. Les fronts d'adsorption de l'acide humique à différents débits 0,5 et 0,25 ml/min présentent systématiquement deux plateaux, par contre il n'y a qu'un plateau à un débit de 1 ml/min (figure 61). Ceci a conduit à l'hypothèse qu'il s'agit probablement d'un phénomène d'origine cinétique.

A ces essais s'ajoutent ceux réalisés avec des concentrations en acide humique plus importantes (80 mg/L) dans le cas d'une surface préalablement conditionnée pendant 8 heures où les courbes chromatographiques ont présentées aussi des 'décrochements' (figure 62).

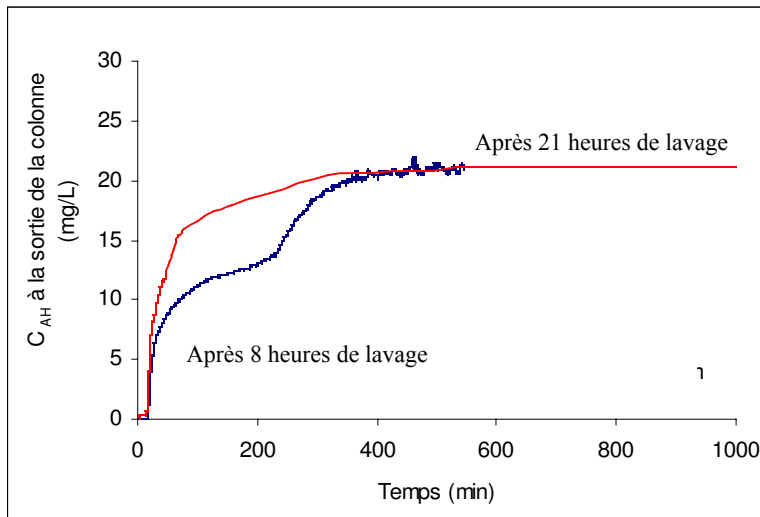


Figure 60: Comparaison des fronts d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 20$ mg/L et débit de la phase mobile = 0,5 ml/min) sur la pyrite lavée à l'eau 8 heures et 21 heures.

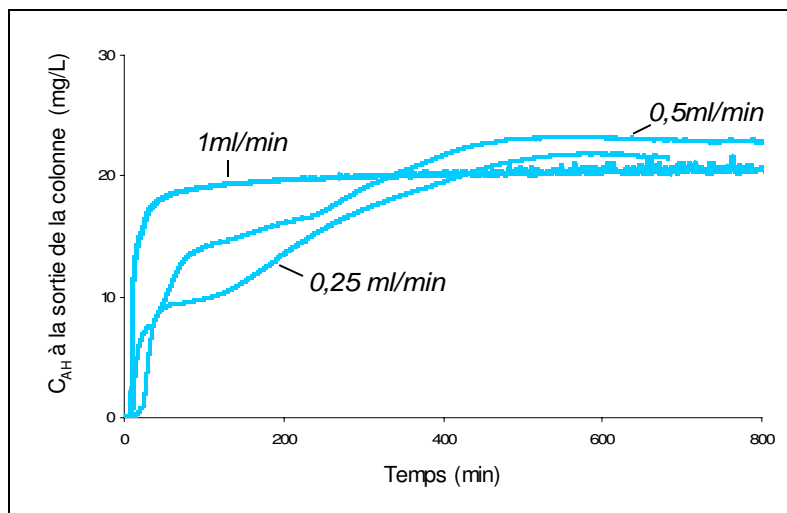


Figure 61: Fronts d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 20$ mg/L) à différents débits (0,25 / 0,5 et 1 ml/min), sur la pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures.

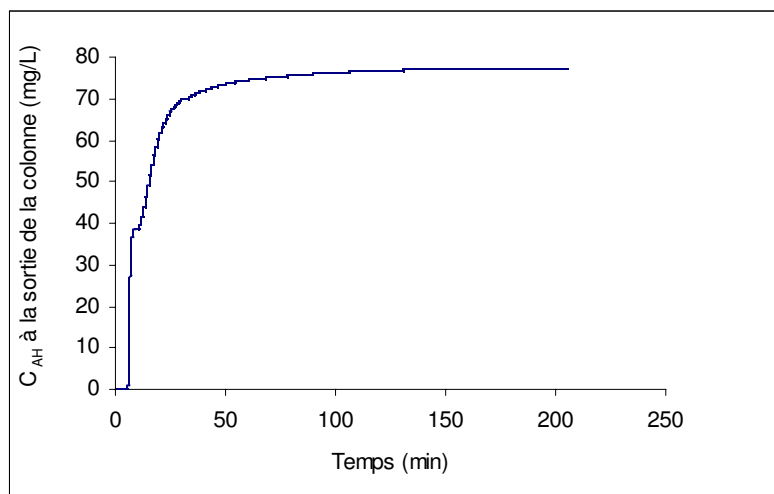


Figure 62: Fronts d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 80$ mg/L et débit de la phase mobile = 0,5 ml/min) sur la pyrite lavée à l'eau 8 heures.

La présence de deux plateaux d'équilibre est assez surprenante, c'est pourquoi ce phénomène a été vérifié pour plusieurs colonnes, toujours avec la solution d'acide humique à faible concentration ($C \approx 20$ mg/L), où le phénomène était plus prononcé.

Une dizaine de colonnes ont été préparées pour suivre l'adsorption de l'acide humique sur une surface de pyrite âgée de 1 à 71 jours et lavée à l'eau pendant 8 heures, et cinq colonnes pour le cas de la pyrite lavée 21 heures. A titre d'exemples, les figures 63 et 64 présentent les fronts d'adsorption de l'acide humique sur une surface de pyrite lavée 8 heures et 21 heures respectivement, et pour des échantillons de pyrite dont les temps de stockage sont différents. Dans les tableaux 26 et 27 sont rassemblées l'ensemble des données caractéristiques de chaque colonne (âge et masse de pyrite par colonne, concentration, quantités adsorbées et taux de recouvrement statistique d'acide humique).

Dans le cas de la pyrite lavée 8 heures le front d'adsorption a toujours deux plateaux (fig.63) avec le premier plateau plus ou moins long. Nous avons étudié par spectroscopies UV-visible et infrarouge les effluents à la sortie de la colonne pendant l'adsorption d'acide humique, nous n'avons observé aucune différence avec la solution initiale d'acide humique. Aussi, aucune corrélation a été observée avec la durée de stockage de la pyrite. Nous avons conclu que l'hétérogénéité naturelle de la pyrite est probablement responsable de ce phénomène. Par contre, les fronts d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 20$ mg/L) sur la pyrite lavée 21 heures n'ont qu'un seul plateau d'équilibre (fig.64) et toutes les courbes sont pratiquement identiques.

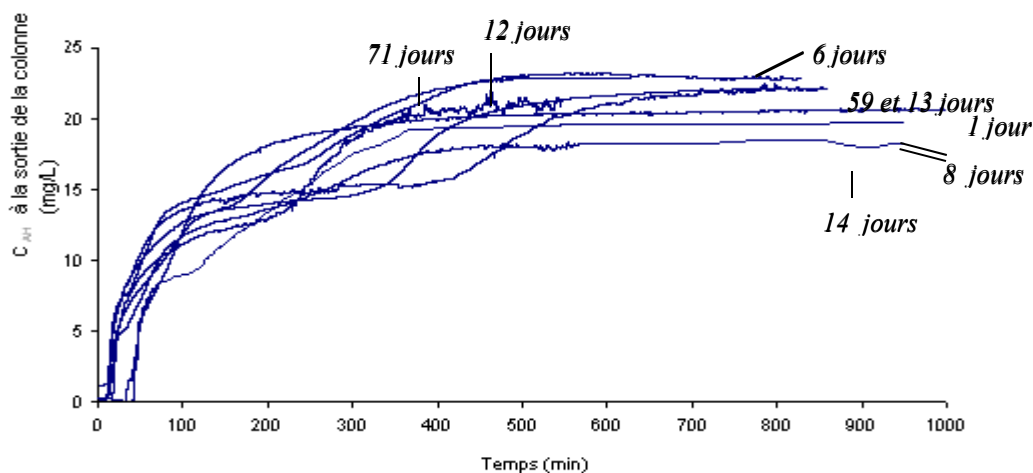


Figure 63: Fronts d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 20$ mg/L et débit de la phase mobile = 0,5 ml/min) sur la pyrite âgées de 1 à 71 jours et lavées à l'eau pendant 8 heures.

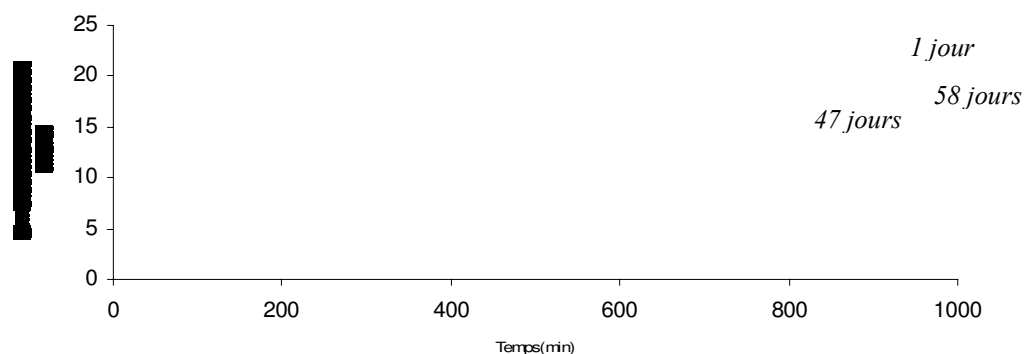


Figure 64: Fronts d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 20$ mg/L et débit de la phase mobile = 0,5 ml/min) sur les pyrites âgées de 1, 47 et 58 jours et lavées à l'eau pendant 21 heures.

Tableau 26: Caractéristiques des colonnes (100 x 4,6 mm) de pyrite d'âges différents et après lavage à l'eau pendant 8 heures et résultats d'adsorption de l'acide humique.

Masse de pyrite/colonne (mg)	Age de la pyrite (jours)	Concentration en acide humique (mg/L)	qads (*10 ⁻⁴ mg/mg)	θ recouvrement
4249,8	1	20,75	2,9	0,6
4471,1	6	22,74	3,3	0,6
4683,7	8	19,77	3,2	0,6
4432,0	12	21,31	3,5	0,7
4720,8	13	22,05	4,0	0,8
4579,8	14	18,25	2,4	0,4
4233,9	34	14,81	2,7	0,5
4527,5	55	22,52	3,0	0,6
4670,5	56	26,01	3,8	0,7
4439,3	59	21,70	2,8	0,5
4714,7	71	22,88	3,3	0,6

θ est calculé avec un encombrement d'acide humique $E = 4,1 \cdot 10^{-18} m^2$

Tableau 27: Caractéristiques des colonnes (100 x 4,6 mm) de pyrite d'âges différents et après lavage à l'eau pendant 21 heures et résultats d'adsorption de l'acide humique.

Masse de pyrite/colonne (mg)	Age de la pyrite (jours)	Concentration en acide humique (mg/L)	qads (*10 ⁻⁴ mg/mg)	θ recouvrement
4813,0	1	21,97	1,6	0,3
4587,1	17	18,56	1,3	0,2
4327,6	33	15,71	0,5	0,1
4450,8	47	21,31	2,4	0,5
4670,0	58	21,09	1,7	0,3

θ est calculé avec un encombrement d'acide humique $E = 4,1 \cdot 10^{-18} m^2$

L'âge de la pyrite influence t'il sa capacité d'adsorption?

Les quantités d'acide humique adsorbées sur la pyrite lavée 8 et 21 heures en fonction de l'âge de la pyrite sont reportées sur la figure 65. On peut observer que la surface de la pyrite lavée 8 heures a une capacité d'adsorption plus importante. Les quantités adsorbées se trouvent autour de $3 \cdot 10^{-4}$ mg/mg, alors qu'après 21 heures de conditionnement, les quantités adsorbées sont plus faibles, de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mg/mg.

Quelque soit le cas, il semble que la quantité adsorbée soit indépendante de l'âge de la pyrite, par contre le lavage préalable de la pyrite est un facteur important.

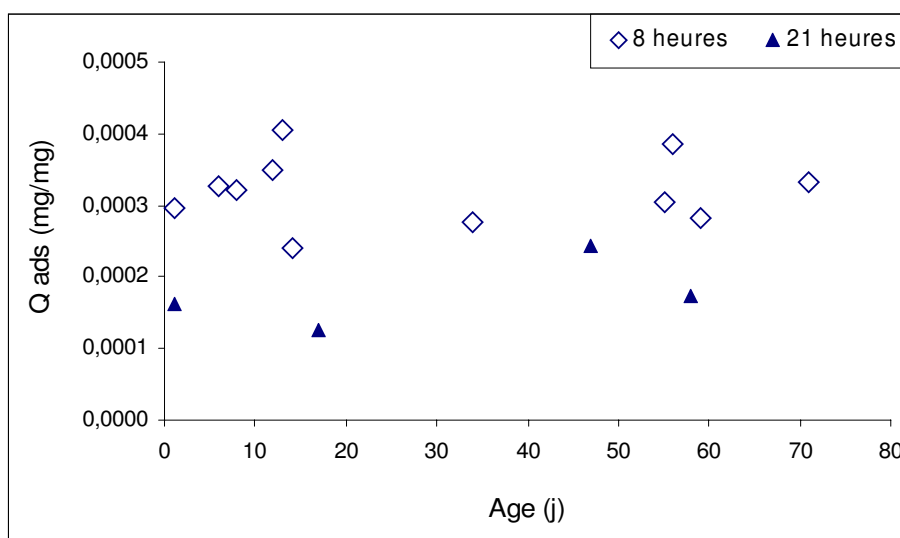


Figure 65: Adsorption de l'acide humique ($C_{\text{équilibre}} \approx 20$ mg/L et débit de la phase mobile = 0,5 ml/min) après 8 heures ou 21 heures de lavage de la pyrite.

L'avantage de l'expérience d'adsorption d'acide humique en colonne sur une installation chromatographique réside dans la possibilité de suivre en continue l'évolution de la concentration de l'adsorbat à la sortie de la colonne. Les deux plateaux d'équilibre sur les courbes chromatographiques reflètent des événements qui se produisent lors de l'adsorption. La modélisation des courbes chromatographiques sera un outil d'investigation des phénomènes très complexes qui semblent être présents dans le cas de l'adsorption dans les conditions dynamiques; c'est à dire sous un flux continu de la solution d'acide humique à concentration constante jusqu'à l'équilibre.

En même temps, la surface de la pyrite est balayée aussi en continue; ce flux peut être à l'origine de la modification de sa surface. En effet, si les concentrations des solutions d'acide humique introduites sur la colonne de pyrite sont faibles, le processus d'adsorption est long (quelques heures) et deux phénomènes peuvent co-exister, l'adsorption de l'acide humique et le «lavage» de la pyrite.

La modélisation des profils chromatographiques a été rédigée sous forme d'une publication et est présentée à la section suivante 3.2.2.

Adsorption du thymol

L'adsorption du thymol a été également étudiée car il est connu pour avoir une bonne affinité avec la surface de la pyrite (Geoffroy, 2000). Les concentrations des solutions qui ont été utilisées pour la saturation des colonnes étaient de 10 à 150 mg/L (débit = 0,5 ml/min). La figure 66 représente l'isotherme du thymol sur la pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures, le plateau de saturation est atteint pour de faibles concentrations ($C_L < 20$ mg/L). A cette isotherme, nous pouvons appliquer le modèle de Langmuir (équation 15).

$$q_{\text{ads}} = 0,05 \{0,19C / (1 + 0,19 C)\} \quad (15)$$

Les mesures de l'isotherme du thymol ont été réalisées deux fois sur deux colonnes (par la méthode Step Up), les données sont rassemblées dans le tableau 28. Les taux de recouvrement statistiques pour $C < 15$ mg/L sont de l'ordre de la monocouche, au delà pour $30 < C < 150$, ils varient entre 1,2 et 1,4.

Tableau 28: Caractéristiques des colonnes de pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures et résultats après adsorption du thymol.

Colonne n°1 ($m_{pyrite} = 4229 \text{ mg}$)		Colonne n°2 ($m_{pyrite} = 4440 \text{ mg}$)		θ recouvrement
C_L (mg/L)	q_{ads} (mg/g)	C_L (mg/L)	q_{ads} (mg/g)	
-	-	7,5	0,03	0,8
11,3	0,02	-	-	0,7
15,0	0,03	15	0,04	1,0
30,0	0,04	-	-	1,2
69,1	0,05	-	-	1,4
		75,1	0,05	1,3
95,0	0,04	-	-	1,3
150,2	0,04	-	-	1,3

θ est calculé avec un encombrement du thymol $E = 88,82 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

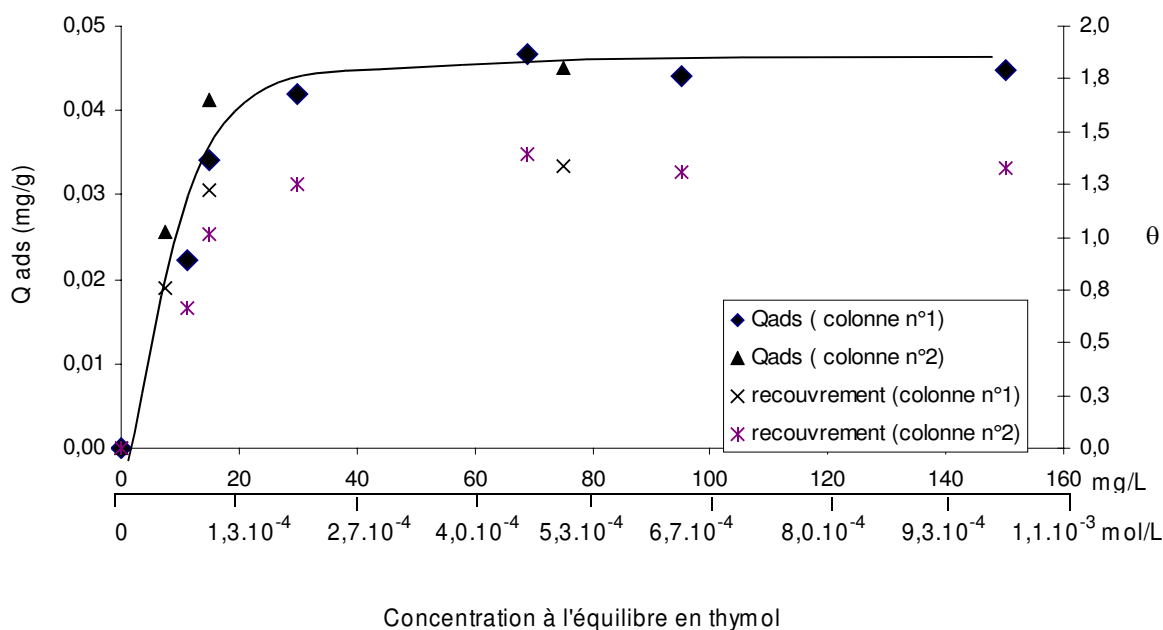


Figure 66: Isotherme d'adsorption et taux de recouvrement statistiques du thymol sur la pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures. Essais réalisés en colonne par la méthode Step Up. (Débit de la phase mobile=0,5 ml/min).

La planche I suivante présente l'ensemble des données infrarouge obtenues après adsorption de l'acide humique et du thymol en colonnes. Les tableaux d'évolution des rapport Fer II/Fer III avant et après adsorption sont aussi présentés (tableaux 1 et 2). L'ensemble des profils infrarouge ne permet pas de visualiser un signal spécifique à la phase adsorbée. Les faibles valeurs de taux de recouvrement statistique ($\theta < 0,5$) placent la spectroscopie infrarouge en deça de sa limite de sensibilité.

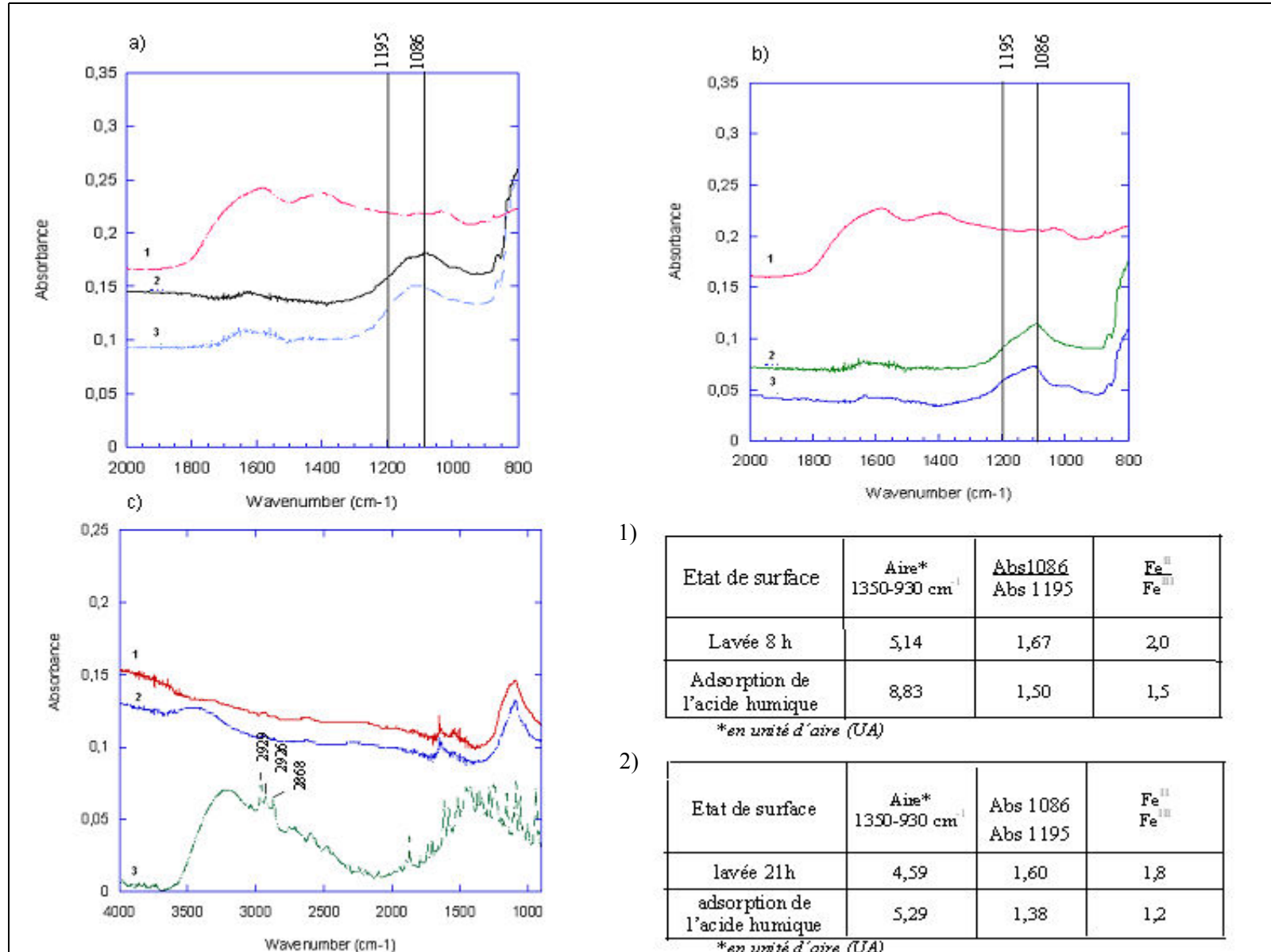


Planche I: **Spectres infrarouge en mode réflexion diffuse:** **a) 1.** de l'acide humique, **2.** de la pyrite (44-63 μm) lavée à l'eau pendant 8 heures et **3.** lavée à l'eau pendant 8 heures suivi de l'adsorption d'acide humique ($C_{\text{eq}} = 21,7 \text{ mg/L}$, $Q_{\text{ads AH}} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/g}$ et $\theta = 0,5$). **b) 1.** de l'acide humique, **2.** de la pyrite (44-63 μm) lavée à l'eau pendant 21 heures et **3.** lavée à l'eau pendant 21 heures suivi de l'adsorption d'acide humique ($C_{\text{eq}} = 21,3 \text{ mg/L}$, $Q_{\text{ads AH}} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/g}$ et $\theta = 0,5$). Les bandes d'absorption spécifiées à 1195 cm^{-1} et à 1086 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux espèces de type sulfates de Fe^{III} et sulfates de Fe^{II} . **c) 1.** de la pyrite (44-63 μm) lavée à l'eau pendant 8 heures et **2.** lavée à l'eau pendant 8 heures suivi de l'adsorption du thymol ($C_{\text{eq}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$, $Q_{\text{ads thymol}} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$ et $\theta = 1,3$) et **3.** du thymol. **Tableaux :** Analyse du profil infrarouge des phases oxydées de type sulfates de fer présentes en surface de la pyrite quantification et rapport $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$: 1) après un lavage à l'eau pendant 8 heures et 2) après un lavage à l'eau pendant 21 heures.

3.2.2. Modélisation de l'adsorption de l'acide humique lors des essais en colonne

La forme d'une courbe chromatographique lors du processus d'adsorption dépend de la thermodynamique d'adsorption et des phénomènes cinétiques précisés dans le chapitre 1.2. Nous avons vu à la section 3.2.1. que les fronts d'adsorption de l'acide humique ($C = 20 \text{ mg/L}$) sur la pyrite dépendaient du conditionnement (8 ou 21 heures de lavage à l'eau avant l'adsorption) et du débit de la phase mobile lors de l'adsorption de l'HA. Pour une vitesse de phase mobile de $0,5 \text{ mL/min}$, un seul plateau a été observé sur la pyrite lavée 21h contrairement aux deux plateaux sur la pyrite lavée 8h. Cependant, sur la pyrite lavée 8h, si la vitesse de la phase mobile était plus importante, 1 mL/min , qu'un seul plateau n'est observé, ce qui laisse supposer la présence des phénomènes cinétiques.

La modélisation des profils chromatographiques est un moyen qui permet, par description mathématique, d'estimer la présence et l'importance des phénomènes qui pourraient avoir lieu dans la colonne. La modélisation est basée sur des connaissances de la chimie de surface de la pyrite: une surface hétérogène, présentant plusieurs sites d'adsorption de nature chimique différente et dont la concentration peut évoluer pendant le processus d'adsorption.

La modélisation des courbes d'adsorption a été effectuée par des chercheurs du Département de Génie Chimique de l'Université Technique de Bratislava en Slovaquie, Monsieur Acai et Monsieur Polakovic. L'estimation des paramètres et simulation du modèle ont été réalisées en utilisant un logiciel commercial: Athena Visual Workbench (Stewart and Associates Engineering Software, Inc., Madison, U.S.A.) Les détails sont en annexe dans la version intégrale du manuscrit soumis pour publication à Langmuir. Je ne présente ici que des éléments essentiels.

3.2.2.1. Le modèle trimodale dynamique cinétique

La pyrite est un matériau non-poreux, l'adsorption a été irréversible (chimie-sorption) et les phénomènes cinétiques semblaient jouer un rôle important. Le modèle qui a permis de décrire les différentes courbes chromatographiques avec un ou deux plateaux, est un modèle trimodal, dynamique cinétique:

- **trimodal** car il suppose la présence de trois sites d'adsorption A, B et C,
- **dynamique** car le nombre de sites évoluerait lors des expériences d'adsorption, selon le conditionnement préalable de la pyrite,
- **cinétique** car il existerait différentes cinétiques d'évolution des sites disponibles et différentes cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur ces trois sites.

La surface de la pyrite après lavage à l'eau peut être représentée comme illustré sur la figure 67. Selon les connaissances de la surface de la pyrite, évoquées dans le chapitre 1.1., après un lavage à l'eau, ils ne restent en surface que deux familles chimiques susceptibles d'adsorber l'acide humique: les sulfates de FeIII plus ou moins hydratés et les oxy-hydroxydes de FeIII.

Les sites A peuvent être attribués aux espèces de type oxy-hydroxydes de FeIII directement accessibles car ils sont localisés en périphérie des piliers (figure 67) et ayant une forte affinité pour l'HA

Les sites B peuvent être attribués aux sulfates de FeIII avec un degré d'hydratation proche de 0. Ils ont une affinité moyenne vis à vis de l'HA. Les sulfates les plus hydratés et les plus solubles avec $9 \text{ H}_2\text{O}$, ont été éliminées au cours du lavage à l'eau, les espèces moyennement

solubles, (n proche de 7,5) continuent à être dissous au cours du processus d'adsorption et sont progressivement éliminés par le flux de la phase mobile. Après leur départ, les sulfates de FeIII restants peu hydratés et peu solubles, sites B, sont le lieu d'adsorption de l'acide humique. Le nombre des sites B accessibles peut croître au fur à mesure de l'élimination des espèces solubles qui les couvraient.

Les sites C peuvent être attribués aux espèces oxy-hydroxydes de FeIII localisés au cœur du pilier (figure 67), n'ayant qu'une affinité moyenne vis à vis de l'HA du à leur encombrement stérique. Ils sont accessibles seulement après le départ des sulfates solubles.

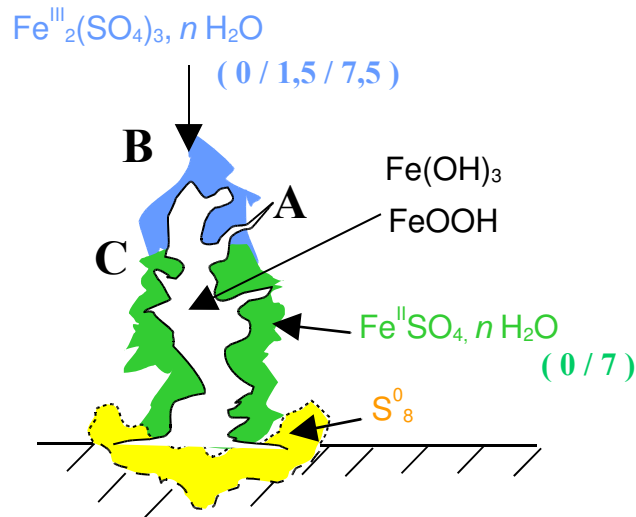


Figure 67: Schéma du modèle en pilier de la pyrite après lavage à l'eau. (Mermillod-Blondin et al., 2005 modifié)

Les résultats de modélisation sont présentés dans le tableau 29. Dans ce tableau on trouve des paramètres qui ont servi pour la description des processus dans la colonne lors de l'adsorption:

-la concentration d'acide humique adsorbé sur chaque site, notée respectivement q_A , q_B et q_C ($q_m = q_A + q_B + q_C$) et exprimée en mg d'acide humique/mg de pyrite, q_m^{exp} étant la concentration de HA adsorbé sur les trois sites évaluée à partir des mesures expérimentales et q_m^{cal} à partir du modèle.

-la concentration des sites individuels A, B et C sur la surface de la pyrite, notée respectivement q_{cA} , q_{cB} et q_{cC} (q_c fait référence à une concentration en site). La surface de la pyrite peut évoluer encore pendant le processus d'adsorption, surtout celle lavée à l'eau pendant 8 heures, qui possède encore un certain nombre de sulfates de FeIII moyennement hydratés et donc moyennement solubles. Suite au départ de ces phases superficielles solubles par le flux de la phase mobile contenant l'HA, la concentration des sites d'adsorption disponibles peut augmenter (constante de vitesse d'émergence des sites k_{fi}). L'indice 0 décrit la concentration des sites disponibles A, B, et C au début de l'adsorption (q_{cA0} , q_{cB0} et q_{c0}). q_{m0}^{cal} représente la capacité d'adsorption de la pyrite sur les trois sites (calculée à partir du modèle) au début de l'expérience. Pour une comparaison facile de l'évolution de la concentration à la fois des sites et d'acide humique adsorbé, la concentration des sites q_{cA} , q_{cB} et q_{cC} est multipliée par la masse molaire de l'acide humique et elle est ainsi exprimée en mg d'acide humique/mg de pyrite.

-les constantes de vitesse d'adsorption k_A , k_B et k_C sur chaque site sont différentes et dépendent de la nature chimique et de l'accessibilité des sites.

Ce sont les deux facteurs, la solubilité des phases superficielles sulfatées et l'accessibilité des sites d'adsorption, qui déterminent la concentration des sites d'adsorption disponibles et ainsi la capacité d'adsorption de la pyrite. L'estimation des paramètres de modélisation par le logiciel a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes:

La concentration des sites A, q_{cA} , (correspondant aux oxyhydroxydes FeIII directement accessibles en périphérie des piliers) est restée constante pendant toute la durée de l'adsorption sur une pyrite lavée 8h ou 21h. Leur affinité (k_a) pour HA est la plus importante des trois sites (Tab.29). Ces sites se saturent très rapidement en HA comme on peut voir sur la figure 68 a et b.

La concentration des sites C, q_{cC} , est restée aussi pratiquement inchangée pendant toute la durée d'adsorption. Leur concentration est un peu plus élevée après 21h de lavage qu'après 8h. En effet, un lavage prolongé permet l'accès à ces sites de type oxy-hydroxydes de FeIII situés plus au cœur des piliers (q_{cC} à 21 heures > q_{cC} à 8 heures). De part de cette contrainte stérique, leur affinité apparente pour l'HA est plus faible que pour les sites A ($k_C < k_A$).

L'élimination des phases superficielles du type sulfates de FeIII moyennement hydratés (et solubles encore pendant le processus d'adsorption par le flux de la phase mobile contenant l'HA), a permis l'accès aux sites B et ainsi la concentration des sites actifs, q_{cB} , a augmenté d'une manière significative sur une pyrite lavée pendant 8 heures (Fig.68a). Ce phénomène permet d'expliquer les courbes à deux plateaux: le premier plateau correspondrait ainsi à l'équilibre entre l'émergence des sites B accessibles et l'adsorption de HA sur ces sites: une partie de HA de la phase mobile est adsorbée sur ces sites B, (dont la vitesse d'émergence k_{fB}). Après l'élimination de toutes les phases solubles, la concentration des sites B se stabilise (≈ 350 min sur la Fig.68a). Au fur et mesure de leur saturation, la concentration de HA à la sortie de la colonne augmente et atteint le deuxième plateau (Fig.68a). La concentration de l'HA à la sortie de la colonne est égale à la concentration de l'HA à l'entrée, plus rien ne s'adsorbe.

La situation est différente sur la même pyrite (lavée 8h) si la phase mobile contenant l'HA est introduite à un débit plus élevé, 1mL/min. La solubilisation des phases solubles étant lente, les sites disponibles A,B,C, sont saturés par l'adsorption de l'HA assez rapidement et peu de nouveaux sites apparaissent. Ainsi, la surface est saturée rapidement, un seul plateau de saturation est observé et la capacité d'adsorption est plus faible qu'avec un débit plus lent - 0,5 mL/min.

Dans le cas d'une pyrite lavée préalablement pendant 21 heures les phénomènes sont plus simples. La surface est pratiquement dépourvue de la plus part des phases superficielles solubles, la concentration de chaque site est constante et le remplissage de chacun d'eux se fait progressivement (Fig.68b) et on n'observe ainsi expérimentalement qu'un seul plateau de saturation .

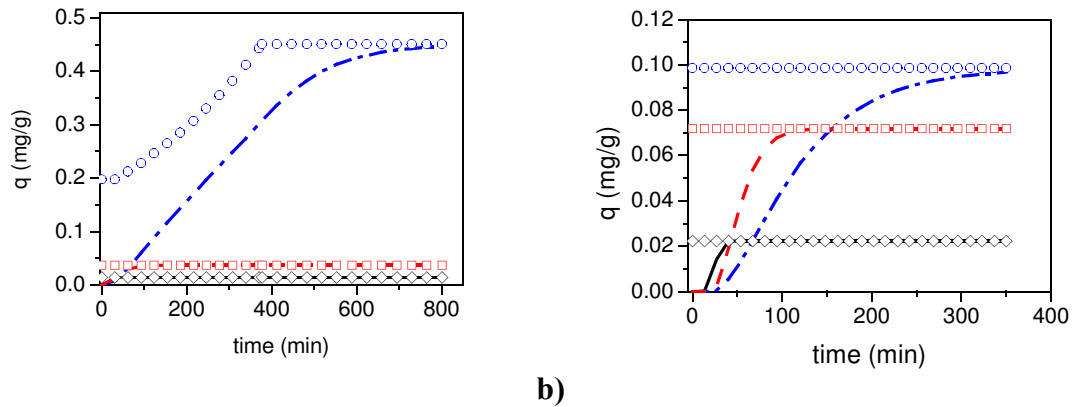


Figure 68: Modélisation de l'évolution (lors de la durée de l'adsorption en colonne) de la concentration de chaque site d'adsorption et de la concentration d'acide humique adsorbée sur chacun des sites A, B et C. Concentration des sites A (\diamond), B (\circ) et C (\square).

Concentration d'acide humique adsorbée sur les sites A (ligne pleine), B (ligne -.-.-) et C (ligne ---).

a) pyrite lavée 8 heures (8W –5D, Tableau 1), débit de phase mobile : 0,5 mL/min

b) pyrite lavée 21 heures (21W – 1D, Tableau 1), débit de phase mobile : 0,5 mL/min.

La figure 68 a et b permet de visualiser le fait que la quantité totale d'acide humique adsorbée après 8 heures est nettement plus importante qu'après 21 heures de lavage, dû à la présence des phases sulfurés FeIII peu hydratés (sites B) en plus grande concentration sur la pyrite lavée 8h.

Le tableau 29 et l'article présenté en annexe N° 16 rassemblent l'ensemble des résultats relatifs à la modélisation des fronts d'adsorption de l'acide humique sur la pyrite à partir des expérimentations en colonne, dont trois sur une pyrite lavée 8h (8W), trois sur une pyrite lavée 21h (21W) avec différentes durées de stockage (5D –47D) et à différents débits de la phase mobile (1,0VF et 0,5VF).

Les figures 69 et 70 montrent une très bonne correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées dans le cas d'un lavage à l'eau de 8 et 21 heures respectivement. Dans le tableau 29 on peut aussi voir une très bonne correspondance entre les valeurs q_m^{cal} et q_m^{exp} .

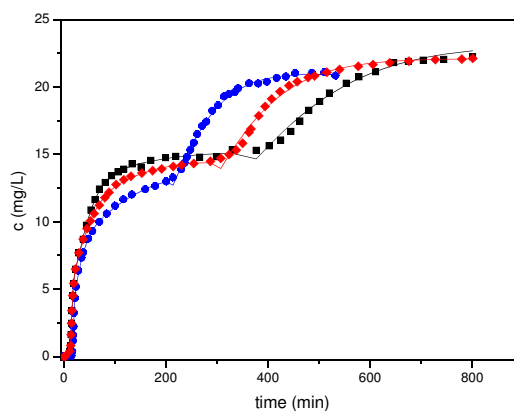


Figure 69: Profils chromatographiques de l'adsorption de l'acide humique, expérimentaux et calculés, sur la pyrite lavée 8 heures. Points : valeurs expérimentales obtenues sur des pyrites avec durées de stockages de 5 jours (\blacksquare), 12 jours (\bullet) et 13 jours (\blacklozenge). Lignes : valeurs modélisées.

Il faut préciser que nous n'avons pas trouvé une corrélation entre les durées de stockage et la durée des plateaux intermédiaires. Les différences entre les courbes à différentes durées de stockage peuvent refléter l'hétérogénéité naturelle, toujours présente sur la surface de la pyrite même après 8h de lavage. Un lavage prolongé de 21h, a permis d'éliminer les espèces les plus instables de la surface de la pyrite, ainsi les propriétés d'adsorption deviennent indépendantes de l'histoire du matériau et toutes les courbes sont pratiquement identiques (Fig.70). On peut rappeler que ce lavage prolongé a éliminé aussi une partie des espèces adsorbantes et ainsi la capacité d'adsorption q_m est plus faible sur une pyrite lavée 21h que sur celle lavée 8h, comme nous l'avons vu sur la figure 68 et dans le tableau 29, et plus faible que sur une pyrite fraîchement broyée à sec (résultats présentée dans le chapitre 3.2.).

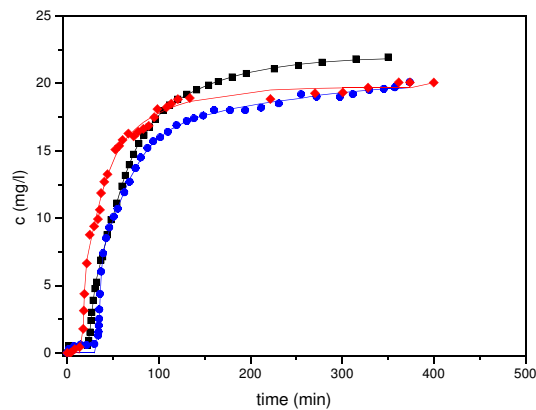


Figure 70: Profils chromatographiques de l'adsorption de l'acide humique, expérimentaux et calculés, sur la pyrite lavée 21 heures. Points : valeurs expérimentales obtenues sur des pyrites avec durées de stockages de 1 jour (■), 47 jours (●) et 58 jours (◆). Lignes : valeurs modélisées.

Tableau 29: Résultats d'estimation des paramètres par le modèle trimodal dynamique cinétique.

Experimentation	8W-5D	8W-12D	8W-13D	21W-1D	21W-47D	21W-58D	1.0VF	0.5VF
k_A (L/mg/s)	2.83 10^{-3}	5.84 10^{-3}	1.90 10^{-3}	1.86 10^{-3}	2.69 10^{-3}	3.46 10^{-3}	1.03 10^{-2}	2.68 10^{-3}
k_B (L/mg/s)	7.03 10^{-6}	1.46 10^{-5}	8.10 10^{-6}	1.11 10^{-5}	6.45 10^{-6}	8.86 10^{-6}	1.47 10^{-5}	1.02 10^{-5}
k_C (L/mg/s)	6.59 10^{-5}	2.85 10^{-4}	5.15 10^{-5}	5.94 10^{-5}	4.67 10^{-5}	6.68 10^{-5}	2.46 10^{-4}	4.43 10^{-5}
k_{fB} (1/s)	3.99 10^{-5}	5.59 10^{-5}	4.87 10^{-5}	0	0	0	1.04 10^{-5}	4.74 10^{-5}
q_{eA0} (mg/g)	1.39 10^{-2}	1.28 10^{-2}	1.61 10^{-2}	2.24 10^{-2}	4.71 10^{-2}	1.99 10^{-2}	2.17 10^{-2}	1.22 10^{-2}
q_{eB0} (mg/g)	1.83 10^{-1}	1.59 10^{-1}	1.73 10^{-1}	9.85 10^{-2}	1.10 10^{-1}	6.48 10^{-2}	6.91 10^{-2}	1.29 10^{-1}
q_{eC0} (mg/g)	3.68 10^{-2}	1.88 10^{-2}	3.40 10^{-2}	7.19 10^{-2}	7.45 10^{-2}	4.66 10^{-2}	2.27 10^{-2}	4.52 10^{-2}
q_{eA} (mg/g)	1.39 10^{-2}	1.28 10^{-2}	1.61 10^{-2}	2.24 10^{-2}	4.71 10^{-2}	1.99 10^{-2}	2.17 10^{-2}	1.22 10^{-2}
q_{eB} (mg/g)	4.52 10^{-1}	3.26 10^{-1}	4.03 10^{-1}	9.85 10^{-2}	1.10 10^{-1}	6.48 10^{-2}	1.09 10^{-1}	2.50 10^{-1}
q_{eC} (mg/g)	3.68 10^{-2}	1.88 10^{-2}	3.40 10^{-2}	7.19 10^{-2}	7.45 10^{-2}	4.66 10^{-2}	2.27 10^{-2}	4.52 10^{-2}
q_m^{exp} (mg/g)	4.80 10^{-1}	3.50 10^{-1}	4.00 10^{-1}	1.60 10^{-1}	2.40 10^{-1}	1.38 10^{-1}	1.64 10^{-1}	3.27 10^{-1}
q_m^{cal} (mg/g)	5.03 10^{-1}	3.58 10^{-1}	4.53 10^{-1}	1.93 10^{-1}	2.31 10^{-1}	1.31 10^{-1}	1.53 10^{-1}	3.07 10^{-1}
q_{m0}^{cal} (mg/g)	2.34 10^{-1}	1.91 10^{-1}	2.23 10^{-1}	1.93 10^{-1}	2.31 10^{-1}	1.31 10^{-1}	1.14 10^{-1}	1.87 10^{-1}

En conclusion, la modélisation des courbes d'adsorption obtenus en système dynamique en colonne a permis de proposer une explication du phénomène du «double plateau» observé dans certains cas. Elle a permis aussi de proposer une image de ce qui se passe sur la surface de la pyrite (très complexe, hétérogène, avec plusieurs sites d'adsorption) en contact avec un flux d'eau. Dans des conditions dynamiques (qui peuvent s'approcher de celles sur les lieux de stockage des résidus miniers exposés au contact des eaux) se déroulent deux phénomènes: sous un flux, la surface de la pyrite est en permanente en évolution, l'élimination des phases oxydées facilite l'accès de la molécule passivante présente dans ce flux (qui pourrait être l'HA d'origine naturelle) mais aussi le flux élimine une partie des sites d'adsorption possibles.

3.2.3. Expérimentation en flacons agités (batch)

3.2.3.1. Silicate de sodium

Avant d'effectuer toute mesure d'isotherme d'adsorption du silicate de sodium sur la pyrite, nous avons fait des mesures de cinétique d'adsorption. Le rapport pyrite/molécule inorganique a été déterminé à partir des travaux de Belzile et al., (1997), Jiang, (2000) et A. Del V. Turina et al., (2006). De manière générale, il en ressort qu'une quantité de solide importante permet de négliger les phénomènes d'oxydation en surface de la pyrite qui ont

tendance à diminuer naturellement avec la masse globale. Cependant, le problème avec la méthode en batch est de déterminer la concentration à l'équilibre solide/liquide. Les concentrations sont délicates à définir, notamment lorsqu'il s'agit de faibles concentrations initiales, dans un système à fortes interactions; de même si le dosage nécessite les dilutions, les erreurs se cumulent.

Cinétique d'adsorption

L'essai permettant d'évaluer la cinétique d'adsorption de l'ion silicate a été effectué sur 30 mg de pyrite (44-63 μm), préalablement conditionnée dans 200 ml d'eau pendant 8 heures et mis en contact avec 15 ml d'une solution de silicate de sodium à 300 mg/L. La quantité retenue à 15, 30, 60 et 120 minutes a été analysée par colorimétrie et les résultats sont rassemblés dans le tableau 30.

L'adsorption de l'ion silicate sur la pyrite est rapide, au-delà de 15 minutes de contact avec la surface de la pyrite la quantité adsorbée reste la même (qads moyen $\approx 17,3$ mg de Si / g de pyrite). Pour les mesures de l'isotherme d'adsorption, le temps de contact a été fixé à 30 minutes. Par la suite, les concentrations sont exprimées en Si (et pas en silicate de sodium).

Tableau 30: Suivi de la cinétique d'adsorption du silicate de sodium ($C_{\text{initiale}} \approx 300$ mg/L et pH = 11,4) sur la pyrite hydratée pendant 8 heures. Essais réalisés en batch.

Temps de contact (min)	Quantité adsorbée en Si (mg/g)
15	16,3
30	17,7
60	17,9
120	17,4

Isotherme d'adsorption silicate de sodium / pyrite, en flacons agités

La construction de l'isotherme d'adsorption a été effectuée à partir de la gamme de concentrations initiales [$10 < C < 300$] mg/L, sur une surface de pyrite préalablement conditionnée à l'eau pendant 8 heures. Nous pouvons observer sur la figure 71 que l'isotherme d'adsorption du silicate de sodium sur la pyrite est légèrement concave pour des concentrations à l'équilibre inférieures à 100 mg/L. La quantité maximale adsorbée est de 4,6 mg/g de pyrite pour $C_{\text{équilibre}}$ de 69 mg/L.

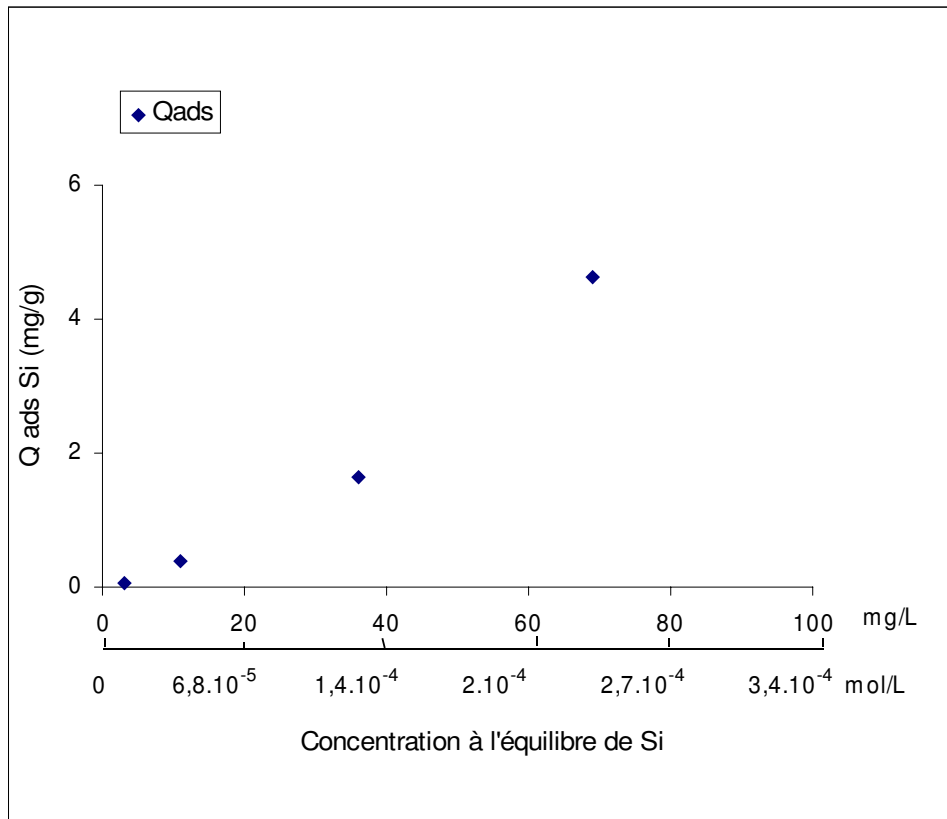


Figure 71: Isotherme d'adsorption du silicate de sodium sur la pyrite préalablement conditionnée sous eau pendant 8 heures. Essais réalisés en batch, le temps de contact était de 30 minutes.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge après adsorption du silicate de sodium sur la pyrite lavée préalablement pendant 8 heures sont présentés sur la figure 72. Comme pour l'adsorption de l'acide humique et du thymol, cette technique ne permet pas d'observer de signal spécifique aux phases adsorbées.

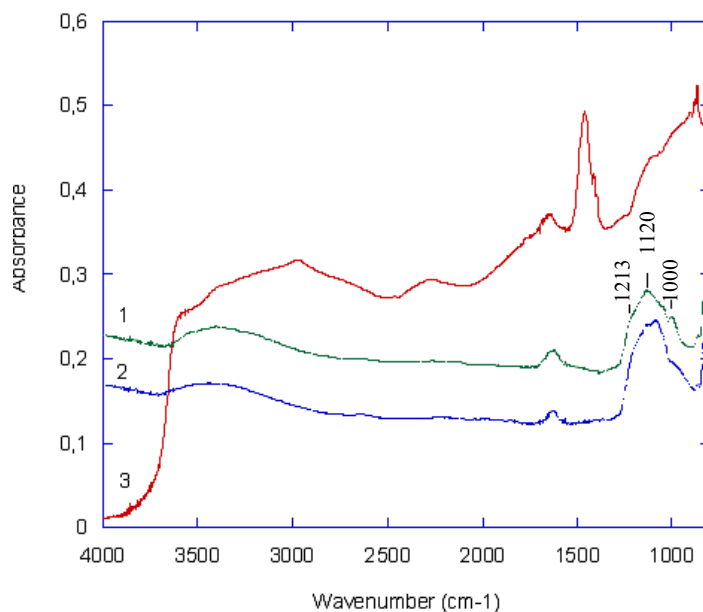


Figure 72: Spectre infrarouge en mode réflexion diffuse 1) de la pyrite (44-63 μ m) lavée à l'eau pendant 8 heures et 2) lavée à l'eau pendant 8 heures suivi de l'adsorption du silicate de sodium ($C_{eq} = 4,28 \cdot 10^{-4}$ mol/L, Q_{ads} silicate de sodium = $2,77 \cdot 10^{-6}$ mol/g) et 3) du silicate de sodium.

3.2.3.2. Acide humique

Dans cette section, nous allons tenter de quantifier l'adsorption de l'acide humique sur une pyrite présentant des états de surface différents.

Cinétique d'adsorption

Afin d'optimiser le temps de contact entre l'acide humique et la pyrite, nous avons effectué au préalable quelques tests de cinétique d'adsorption. Une pyrite (44-63 μm , $m = 2 \text{ g}$) préalablement conditionnée sous eau ($V = 2 \text{ L}$) pendant 8 heures, a été mise en contact avec 50 ml d'acide humique de concentration 50 mg/L. Nous avons mesuré les quantités adsorbées respectives après 10, 20, 30 et 60 minutes de contact. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 31. Ces résultats montrent que l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint et ce, dès 10 minutes de contact. Ils laissent pressentir une énergie d'interaction forte entre les molécules d'acide humique et la pyrite.

Comme pour le cas de l'adsorption du silicate de sodium sur la pyrite, les essais avec l'acide humique montrent également que la cinétique d'adsorption est rapide. Nous avons donc choisi de fixer le temps de contact à 30 minutes pour l'ensemble des isothermes d'adsorption réalisées en flacons agités.

Tableau 31: Suivi de la cinétique d'adsorption de l'acide humique ($C \approx 50 \text{ mg/L}$) sur la pyrite conditionnée sous eau pendant 8 heures. Essais réalisés en flacons agités.

Temps de contact (min)	Quantité adsorbée en acide humique (mg/g)
10	1,33
20	1,29
30	1,39
60	1,35

Isotherme d'adsorption: acide humique / pyrite, en flacons agités

Les différentes isothermes d'adsorption construites sur une pyrite broyée par voie sèche et conditionnée sous eau pendant 8 ou 21 heures sont présentées à la figure 73. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau 32 (a,b et c). En annexe N° 12, nous avons rassemblé la totalité des résultats expérimentaux. Les quantités adsorbées au plateau de l'isotherme sont respectivement de 4 mg/g, 1,4 mg/g et 0,9 mg/g, respectivement. Ce premier résultat montre à nouveau l'importance et le rôle essentiel des phases superficielles oxydées dans l'adsorption de la molécule d'acide humique. En effet, plus on va vers un système 'propre' c'est à dire où les phases superficielles sont minimisées, moins importante sera la quantité de molécules d'acide humique retenues par la pyrite.

Même si les conditions hydrodynamiques sont très différentes de celles présentées dans les expérimentations en colonne, la même tendance avait été observée lors des mesures par chromatographie. De plus, on constate que les essais après 8 et 21 heures de conditionnement à l'eau compte tenu du dispositif utilisé, conduisent inévitablement à des états de surface plus oxydés par rapport à ceux que l'on a pu obtenir avec un conditionnement dynamique (colonne). La qualité de désorption et les volumes d'eau qui percolent ne sont pas comparables. Ainsi pour des raisons pratiques, nous avons conditionné une même masse de pyrite dans 2 litres de solution pour les expériences en flacons agités (que ce soit, pour 8 ou 21 heures de conditionnement), alors que 5 litres de solution et 13 litres de solution ont été

percolés pour une même masse de pyrite pour 8 et 21 heures de conditionnement respectivement, dans les expériences chromatographiques.

En flacons agités, les quantités adsorbées après 8 heures de conditionnement sont légèrement supérieures à celles calculées après 21 heures de conditionnement. Cette différence ($\Delta q_{ads} = 0,5 \text{ mg/g}$, correspondant à la différence des quantités adsorbées au plateau de l'isotherme entre 8 et 21 heures de conditionnement) est faible et traduit simplement un état de surface résiduel légèrement plus oxydé après 8 heures comparativement à 21 heures de conditionnement. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les mesures chromatographiques et électrochimiques (voir aux sections 3.2.1. et 3.3., respectivement).

On remarque également que ces trois isothermes (figure 73) donnent une allure similaire à celle que d'autres auteurs ont observé avec des tensio-actifs anioniques de type xanthate (de Donato, 1991; Kongolo et al., 2004).

Nous notons aussi que les trois isothermes d'adsorption (figure 73) commencent à des valeurs de concentrations d'équilibre en solution faibles ($C_{eq} < 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$). Ce qui traduit une forte interaction normale adsorbant / adsorbat entre les phases oxydées de la pyrite et les molécules d'acide humique et confirment la notion d'irréversibilité de l'adsorption de l'acide humique. De plus, ces observations sont en accord avec les conclusions issues de la modélisation des fronts d'éluion chromatographiques, qui mettent en avant l'existence d'au plus trois sites d'adsorption (A, B et C). Ces sites d'adsorption étant tous liés à une phase superficielle oxydée bien spécifique.

Enfin, l'allure des isothermes pour des concentrations à l'équilibre de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($C_{equilibre} = 300 \text{ mg/L}$) peut s'expliquer par le début d'une phase de condensation tri-dimensionnelle (tab.32 a, b et c). Des expériences par spectroscopie UV-visible ont montré que la limite de solubilité de l'acide humique se situait au voisinage de 500 mg/L , ce qui nous a autoriser à extrapoler les isothermes.

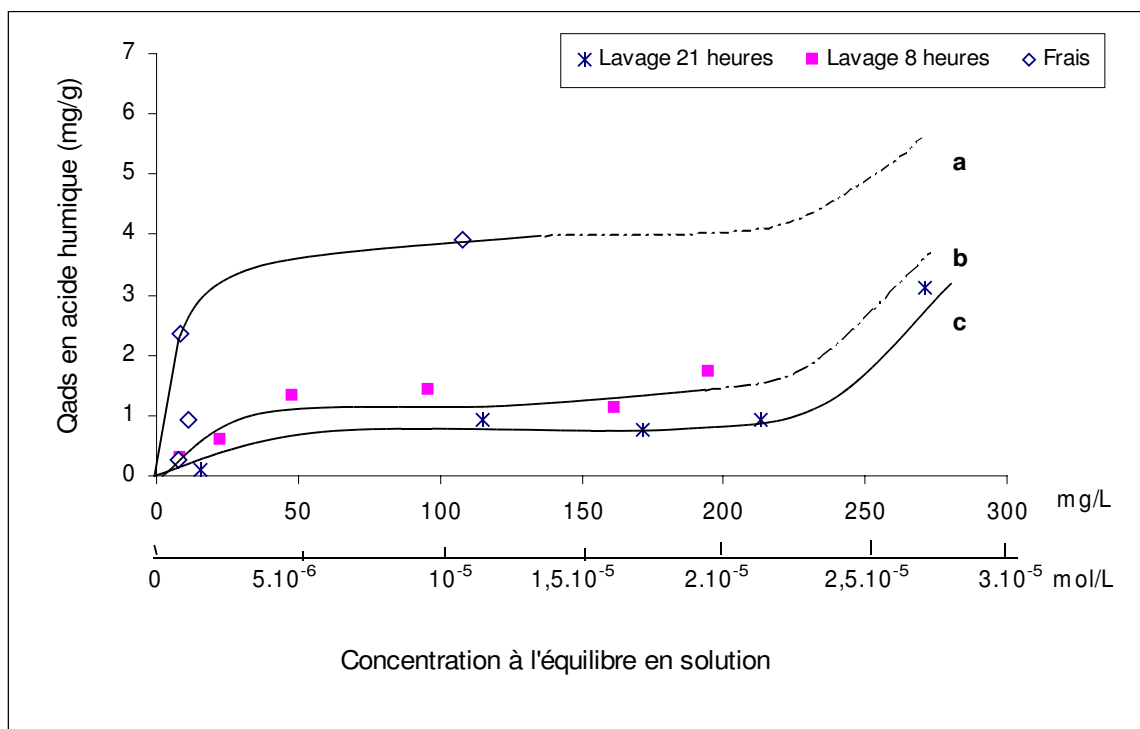


Figure 73: Isotherme d'adsorption de l'acide humique ($0 < C_{equilibre} < 300 \text{ mg/L}$) en batch sur la pyrite après broyage par voie sèche (a), conditionnée sous eau pendant 8 heures (b) ou 21 heures (c). Le temps de contact de la pyrite avec l'acide humique était de 30 minutes.

Tableau 32: Résultats d'adsorption en batch de l'acide humique sur la pyrite a) après broyage par voie sèche et b) conditionnée sous eau pendant 8 heures et c) conditionnée sous eau pendant 21 heures.

a) Pyrite fraîchement broyée à sec						
Concentration initiale (mg/L)	Concentration initiale (10^{-6} mol/L) MW= 11 kDa	Concentration à l'équilibre en solution (mg/L)	Concentration à l'équilibre en solution (10^{-6} mol/L)	qads d'acide humique (mg/g)	qads d'acide humique (10^{-8} mol/g)	θ recouvrement ($E=4,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$)
19,0	1,7	7,7	0,7	0,3	2,5	0,5
47,4	4,3	11,3	1,0	0,9	8,4	1,7
99,0	9,0	8,3	0,8	2,4	21	4,4
261,5	24	107,9	9,8	3,9	36	7,3
419,3	38	278,1	25	3,6	33	6,8

Volume des solutions d'acide humique: 50 ml; Masse de pyrite \approx 2 g; Temps de contact \approx 30 min; pH naturel [7,6 ; 8,2].

b) Pyrite broyée à sec et conditionnée sous eau pendant 8 heures						
Concentration initiale (mg/L)	Concentration initiale (10^{-6} mol/L) MW= 11 kDa	Concentration à l'équilibre en solution (mg/L)	Concentration à l'équilibre en solution (10^{-6} mol/L)	qads d'acide humique (mg/g)	qads d'acide humique (10^{-8} mol/g)	θ recouvrement ($E=4,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$)
19,0	1,7	8,3	0,8	0,3	2,6	0,5
47,4	4,3	22,5	2	0,6	5,5	1,1
99,0	9,0	48,0	4,4	1,3	12	2,5
154,2	18	96,1	8,7	1,4	13	2,7
203,4	24	161,9	15	1,1	10	2,1
261,5	38	195,1	18	1,7	16	3,2
419,3	1,7	265,7	24	3,7	34	7

Volume des solutions d'acide humique: 50 ml; Masse de pyrite \approx 2 g; Temps de contact \approx 30 min; pH naturel [7,6 ; 8,2].

c) Pyrite broyée à sec et conditionnée sous eau pendant 21 heures						
Concentration initiale (mg/L)	Concentration initiale (10^{-6} mol/L) MW= 11 kDa	Concentration à l'équilibre en solution (mg/L)	Concentration à l'équilibre en solution (10^{-6} mol/L)	qads d'acide humique (mg/g)	qads d'acide humique (10^{-8} mol/g)	θ recouvrement ($E=4,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$)
19,6	1,8	15,4	1,4	0,11	1,0	0,2
148,3	13	106,2	9,7	1,07	9,8	2,0
149,4	14	115,3	10	0,94	8,5	1,8
201,6	18	171,4	16	0,75	6,8	1,4
251,5	23	213,5	19	0,94	8,5	1,8
395,9	36	271,3	25	3,11	28	5,8

Volume des solutions d'acide humique: 50 ml; Masse de pyrite \approx 2 g; Temps de contact \approx 30 min; pH naturel [7,6 ; 8,2].

Conclusion: L'étude de l'adsorption de l'acide humique, du thymol et du silicate de sodium sur la pyrite a montré une très bonne affinité des agents chimiques avec la surface. Le tableau 33 rassemble les principaux paramètres du suivi de l'adsorption, il s'agit des quantités adsorbées (Qads), des taux de recouvrement statistiques (θ) et de la constante de Langmuir (K). Les isothermes d'adsorption de l'acide humique et du silicate de sodium obtenues en flacons agités sur une pyrite conditionnée au préalable sous eau pendant 8 heures ont montré que la quantité adsorbée de silicate de sodium est nettement supérieure à celle d'acide humique. Les isothermes d'adsorption de l'acide humique et du thymol obtenues en colonnes sur une pyrite lavée à l'eau pendant 1 heure ou 8 heures respectivement, ont montré

les taux de recouvrement statistiques maximum correspondant étaient de 0,2 pour l'acide humique et 1,4 pour le thymol. La quantité d'acide humique adsorbée est supérieure à celle en thymol après 8 heures de lavage de la surface. D'après le coefficient d'affinité (K), l'affinité du thymol avec la pyrite est meilleure que celle avec l'acide humique, malgré un aspect réversible quant à l'adsorption du thymol et irréversible pour l'acide humique. Quelle que soit l'expérimentation en colonne ou en flacons agités l'adsorption de l'acide humique à 20 mg/L sur une pyrite conditionnée ou non à l'eau pendant 8 heures ou 21 heures a montré que plus la surface est 'propre' plus la quantité adsorbée est faible.

Tableau 33: Principaux résultats obtenus lors de l'adsorption de l'acide humique, du thymol ou du silicate de sodium sur une pyrite avec différents états de surface.

		Acide humique			Thymol			Silicate de sodium
		q_{ads} (mg/g)	θ	K	q_{ads} (mg/g)	θ	K	q_{ads} (mg/g)
<i>Flacons agités</i>	Conditionnement de la pyrite							
	Fraîchement broyée à sec	4*	7,3	0,03				
	Lavée à l'eau pendant 8 heures	1,4*	2,7	0,01				5*
	Lavée à l'eau pendant 21 heures	0,9*	1,8	0,003 ^{NB}				
<i>Colonne</i>	Lavée à l'eau pendant 1 heure	0,2*	0,2	0,03				
	Lavée à l'eau pendant 8 heures	0,4**	0,8		0,05*	1,4	0,19	
	Lavée à l'eau pendant 21 heures	0,2**	0,5					

* au plateau de saturation de l'isotherme et ** à 20 mg/L. Avec $E = 4,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ pour l'acide humique et $E = 88,82 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour la thymol lors des calculs de θ .

NB: la valeur de K plus faible lors de l'adsorption d'AH sur la pyrite lavée 21 heures est entachée d'une imprécision dû au manque de points expérimentaux. L'allure de l'isotherme (figure 72) pour de faibles valeurs de $C_{\text{équilibre}}$ n'est alors pas positionnée exactement. On peut faire l'hypothèse qu'une valeur de K voisine de celle calculée sur une pyrite lavée 8 heures serait correcte.

La comparaison des résultats d'adsorption menés en colonne et en flacons agités est délicate, les conditions hydrodynamiques et le rapport solide/liquide sont différents. De même, en flacons agités la comparaison des quantités adsorbées entre l'acide humique et le silicate de sodium, si elle reste en faveur de l'ion inorganique ces valeurs sont à nuancer. En effet, compte tenu des conditions expérimentales différentes utilisées pour construire deux isothermes (acide humique: 2 g pour 50 ml et silicate de sodium: 30 mg pour 15 ml), la quantité de molécule rapportée au gramme dans le cas du silicate de sodium reste au moins 20 fois supérieure. On est donc toujours en excès d'adsorbat avec le silicate de sodium, ce qui peut expliquer les plus fortes valeurs des quantités adsorbées pour une même valeur de concentration à l'équilibre.

3.3. Étude de l'activité électrochimique de la pyrite avant et après adsorption d'acide humique, de thymol ou de silicate de sodium: approche par voltampérométrie cyclique.

3.3.1. Réponse électrochimique de la pyrite

La réactivité de la pyrite est induite par l'hétérogénéité chimique des phases superficielles. L'étude des propriétés physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte permet de mieux comprendre les processus associés aux transferts électroniques qui ont lieu entre les phases superficielles du sulfure et la solution.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de l'électrochimie n'a pas vocation à faire une étude des réactions électrochimiques à la surface de la pyrite, ce qui constituerait un travail de thèse en soi. Pour ce travail, elle a été utilisée sur un système rapide, permettant d'apprécier la réactivité d'une pyrite avant et après modification de sa surface.

Dans le cas de la pyrite, les réactions électrochimiques sont complexes et reposent souvent sur une combinaison de réactions impliquant des mécanismes de transferts électroniques. C'est pourquoi la voltampérométrie cyclique est une méthode adaptée pour mettre en évidence l'ensemble de ces réactions d'oxydo-réduction. Le système choisi: électrode à grains fixés (EGF), s'il est complexe d'un point de vue électrochimique, présente l'avantage d'une simplicité mécanique indéniable, ce qui constituerait un plus notamment pour une utilisation industrielle. L'absence de liant utilisé pour assurer soit le maintien des grains de pyrite, soit pour favoriser la circulation du courant permet d'éviter toute pollution de quelle que nature que ce soit de l'état de surface de la pyrite.

La voltampérométrie cyclique au moyen d'électrodes à grains fixés (EGF) permet d'amplifier les phénomènes de surface. Par simple comparaison, la surface de pyrite développée dans ce type d'électrode est voisine de $0,018 \text{ m}^2$ ($S_{sp} = 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$, $m_{pyrite} \approx 150 \text{ mg}$) contre $0,0002 \text{ m}^2$ pour une électrode massive de pyrite. Le gain de sensibilité vis à vis du phénomène de surface est voisin d'un facteur 100. Dans notre étude, les grains de pyrite ont été conditionnés ou non sous eau ce qui affecte la réponse électrochimique. Il en est de même si un traitement chimique de surface (ou passivation de la surface) est effectué par adsorption de molécules d'acide humique, de thymol ou de silicate de sodium. Suivant l'importance de l'atténuation des courants d'échanges, il sera alors possible de déterminer le taux d'inhibition ou de passivation de la pyrite par la molécule considérée. Les courants d'échanges de l'électrode de pyrite ont été mesurés à partir de la méthode des tangentes avant et après le pic (Bard et al., 2000).

3.3.1.1. Analyses qualitatives des réactions redox à la surface de la pyrite après broyage à sec

Le voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite pure fraîchement broyée par voie sèche, de granulométrie comprise entre $44\text{-}63 \mu\text{m}$, est présenté sur la figure 74. Les essais électrochimiques sont réalisés dans un milieu électrolytique inerte de KCl à $0,5\text{M}$; un tel milieu empêche l'accroissement de la résistivité et les variations de capacité d'électrode. Dans toutes les expériences, le pH est laissé libre et se situe aux alentours de $5,8\text{-}6,4$.

Nous avons travaillé sur la gamme de potentiels allant de 0 à 1120 mV , les signaux qui apparaissent en deçà de -300mV n'ont pas été interprétés. Dans la littérature, on ne

trouve pas non plus d'interprétations concernant ces signaux. Les balayages ont été effectués dans le sens des potentiels croissants avec $E_{\text{initial}} = E_{\text{final}} = 0$ mV entre -800 et 1120 mV, avec une vitesse de balayage de 97 mV/min. La gamme de potentiels a été rigoureusement sélectionnée car par exemple, un décalage à 1130 mV engendre une mesure altérée, ce phénomène est observable par l'existence du mur d'oxydation du solvant sur l'électrode de platine dans les potentiels élevés (voir en annexe N° 13).

Les densités de courants d'échanges électroniques mesurées sur l'EGF de pyrite se situent dans la gamme $]-25; 30[\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (fig.74). Trois pics anodiques (A_1 , A_2 et A_3) et deux pics cathodiques (C_1 et C_2) apparaissent clairement sur la figure 74, ils ont pour origine à la fois les phases superficielles de type sulfates de fer ou de type oxy-hydroxydes de fer ainsi que le minéral lui-même. Nous allons préciser au mieux au cours de ce chapitre l'origine exacte ou tout au moins la contribution majoritaire des différentes espèces chimiques dans les différents pics anodiques et cathodiques.

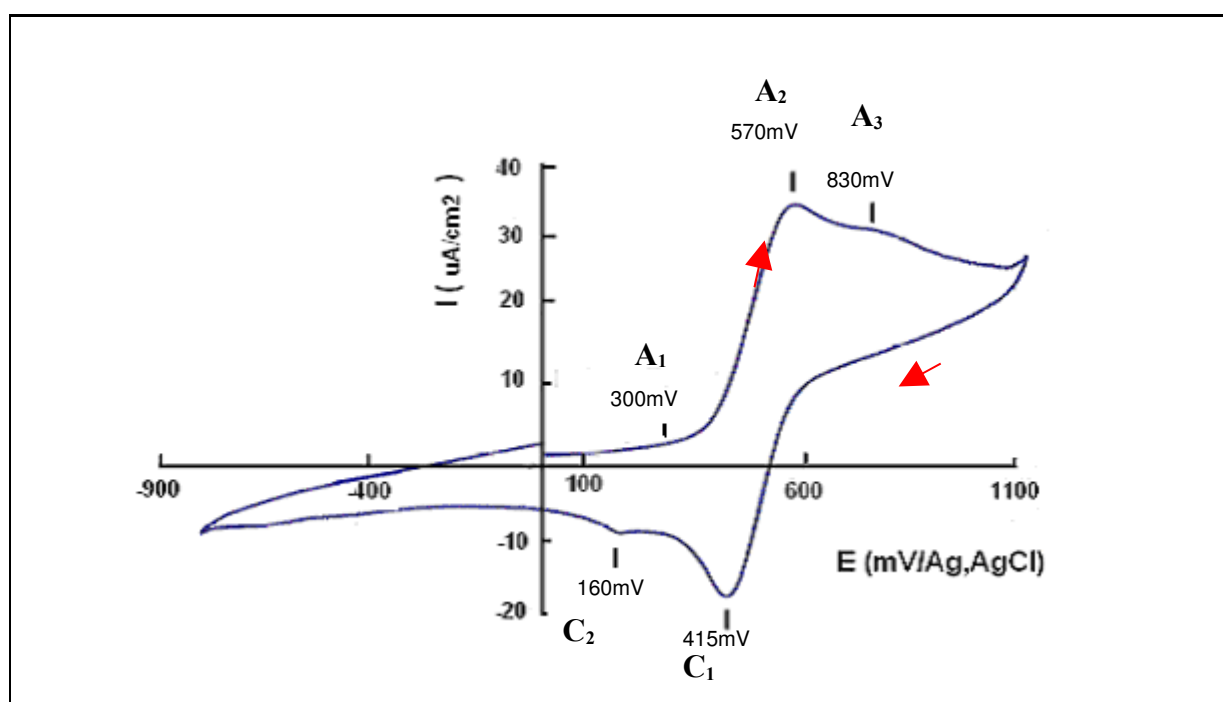


Figure 74: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite fraîchement broyée par voie sèche (granulométrie: $44\text{-}63 \mu\text{m}$, $v = 97$ mV/min, nombre de cycles: 1, milieu: KCl $0,5\text{M}$). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

Réactions d'oxydation

Le balayage dans le sens des potentiels croissants induit l'oxydation des espèces électrochimiquement actives présentes à la surface de la pyrite. L'attribution de réactions d'oxydation pour chaque pic (figure 74) n'est pas simple à définir, car l'hétérogénéité chimique de la surface d'une pyrite influence directement sa réponse électrochimique. De manière générale, les produits d'oxydation finaux sont des espèces superficielles telles que: S° , SO_4^{2-} , Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

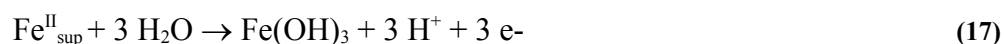
. A_1 à 300 mV: ce pic n'est pas clairement visible sur cette figure. Toutefois, des auteurs ont montré que ce pic était attribuable soit à la dissolution du sulfure (Urbano et al., 2007), soit à des phases oxydées superficielles (Mermillod-Blondin et al., 2005). On peut observer à ce potentiel une ébauche du premier pic en oxydation qui est à peine visible sur la courbe (fig. 70). Les produits résultant sont le fer ferreux $\text{Fe}(\text{II})$ et le soufre élémentaire S° (réaction 16).



Une telle réaction se traduit par le jaunissement de l'électrolyte (Marowchick et al., 1986).

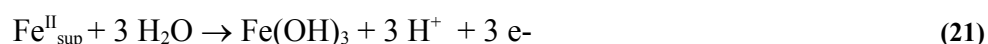
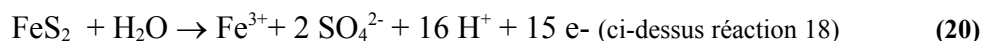
. A_2 à 570 mV: ce pic d'oxydation est le plus intense ($I_{A_2} = 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), il serait attribué à l'oxydation de systèmes de Fer (II) en Fer (III) de type sulfates ou oxy-hydroxydes, comme le décrivent les réactions 17 et 18 (Montalti et al., 1991; Zhu et al., 1994; Vaughan et al., 1997; Toniazzo, 1998; Giannetti et al., 2001 et 2006; Monte et al., 2002; Almeida et al., 2003, Mermillod-Blondin, 2005).

Toutefois, comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, les lavages à l'eau de la surface de la pyrite font chuter l'intensité du courant, ce qui laisse supposer une contribution préférentielle de la réaction 17 dans ce pic anodique A_2 .



. A_3 à 830 mV: ce pic d'oxydation a une intensité de courant nettement moins importante ($I_{A_3} = 0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) que celle du pic à 570 mV, elle reste toutefois délicate à estimer rigoureusement. Dans peu d'études il a été détecté car, rarement la gamme de potentiels de travail s'étendait jusqu'à 830 mV. Selon la littérature: Hamilton and Woods, (1981); Nicholson et al., (1990); Zhu et al., (1994); Evangelou, (1995); Kari et al., (1997); Vaughan et al., (1997), Cruz et al., (2000 et 2001 et 2005); Janzen et al., (2000); Benzazoua et al., (2001); Almeida et al., (2003); Mermillod-Blondin, (2005). Giannetti et al., (2001 et 2006), dans les potentiels élevés, il se produirait des combinaisons de réactions, mettant en jeu l'oxydation de la pyrite en Fe(III) et en sulfates SO_4^{2-} (réactions 19 et 20), ou encore l'oxydation du Fe(II) en hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (réaction 21), dont l'origine ne peut être que superficielle.

Nous verrons ci-après les conséquences du lavage à l'eau sur l'intensité du pic A_3 . Ceci nous permettra de préciser la contribution majoritaire des réactions 19, 20 et 21 dans ce pic A_3 .

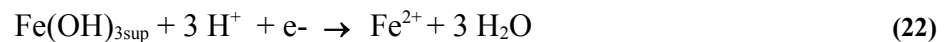


Les réactions 17 et 21 sont vraisemblablement différentes dans le sens où la forme chimique du Fer (II) n'est pas la même. Selon les données bibliographiques, il est fort probable que l'espèce majoritaire dans la réaction 17 soit l'espèce sulfatée plus ou moins hydratée et dans la réaction 21, l'espèce majoritaire serait sous forme d'hydroxyde de Fer (II) et de sulfate de fer II non hydraté, cette dernière espèce a été révélée notamment par des analyses de spectroscopie à photon X (XPS) (Brion et al., 1980 et de Donato et al., 1993).

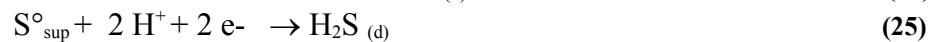
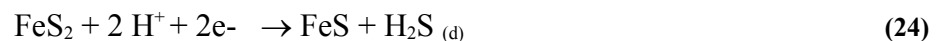
Réactions de réduction

Le balayage dans le sens des potentiels décroissants (ou balayage retour) induit la réduction possible des espèces électrochimiquement actives. Nous pouvons préciser que les espèces réduites sont celles qui avaient été produites soit au cours du broyage à sec de la pyrite, soit pendant l'application du potentiel initial. Il semble donc que les signaux cathodiques vont être de bons indicateurs permettant de préciser s'il y a ou non une réponse électrochimique des phases superficielles, et donc permettre d'apprécier la réactivité de la pyrite après un traitement éventuel.

. C_1 à 415 mV: ce signal est le plus important des pics dans le domaine des réactions de réduction électrochimique ($I_{C1} = -25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) observées sur le voltampérogramme de la figure 74. Il s'agit de la combinaison de plusieurs pics de réduction faisant intervenir différentes espèces oxydées du fer. Il pourrait correspondre au potentiel mixte du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ impliqué dans des composés de type sulfates et hydroxydes de fer, comme le décrivent les réactions 22 et 23. La première équation (réaction 22) correspond à la réaction inverse se produisant à 570mV (réaction 17). Suivant la teneur en eau de structure (x pouvant varier entre 9 et 0, réaction 23), la position du pic cathodique C_1 peut être décalée autour de la valeur observée à 415 mV. Ces résultats ont été interprétés à partir des travaux de Hamilton et al., (1981), Toniazzo, (1998); Giannetti et al., (2001 et 2006), Mermillod-Blondin, (2005).



. C_2 à 160 mV: il s'agit de la réduction de la pyrite en FeS et H_2S dissout dans l'électrolyte (réactions 24 et 25) de densité de courant $I_{C2} = -1,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, toutefois délicate à estimer rigoureusement (Hamilton et al., 1981, Adriamanana et Lamache, 1983; Toniazzo, 1998; Giannetti et al., 2001 et 2006). L'origine de ce pic n'est pas clairement identifiée dans la littérature. De plus, comme nous allons le voir, la lixiviation à l'eau semble affecter également ces phases superficielles.



3.3.1.2. Influence du conditionnement à l'eau en colonne

Ce paragraphe a pour objectif de préciser l'origine superficielle et/ou massique des différents pics anodiques et cathodiques observés sur la figure 75. On a montré au chapitre 3.1. au travers des analyses superficielles par spectroscopie infrarouge à la figure 56 que le lavage à l'eau affecte de préférence les espèces de type sulfates de Fer III hydratés et sulfates de Fer (II) plus ou moins hydratés, ainsi que les polysulfures. Les espèces chimiques superficielles de la pyrite étaient principalement du type sulfates de Fer (II) peu hydratés (n allant de 0 à 7) et des oxy-hydroxydes de fer.

Les premières expériences ont été réalisées sur une EGF de pyrite lavée à l'eau pendant 8 et 21 heures en colonne avec un débit de 0,5 ml/min. Les voltampérogrammes sont présentés sur la figure 75 (1,2). Les réponses électrochimiques obtenues à partir de la pyrite lixiviée ont des intensités de courants d'échanges électroniques anodiques et cathodiques plus faibles (figure 75-1,2) que celles d'une surface qui n'a pas été conditionnée sous eau (figure 74).

Une telle observation est importante et donne des informations intéressantes. En effet, au travers de cette simple mesure combinée aux résultats des analyses de surface par spectroscopie infrarouge, il apparaît évident que les signaux observables sur la figure 56 sont issus de l'électroactivité des phases superficielles. Sur la surface lavée pendant 8 heures ou 21 heures, on observe plus clairement le pic A_1 ($I_{A1} = 0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $I_{A1} = 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivement). Cette plus grande visibilité du signal A_1 plaide en faveur d'une origine massique telle que décrite dans la réaction 16. Le pic A_2 initialement à 570 mV est décalé à 545 mV et est réduit de plus de 90 % de son intensité initiale avec $I_{A2} = 0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ quelque soit la durée de lavage. Ceci permet de montrer que c'est la réaction 17 qui contribue

majoritairement à ce signal. L'oxydation de la pyrite en hydroxydes de Fer (III) ayant à ce moment une contribution minoritaire (réaction 18). Nous observons de façon plus nette le pic A_3 à 830 mV avec $I_{A3} = 2,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $I_{A3} = 2,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 8 et 21 heures de lavage, respectivement. Le nettoyage de la surface de la plus part des phases oxydées superficielles rend plus accessible les phases superficielles de type oxy-hydroxydes de Fer II et sulfates de Fer II non hydratés, principalement localisées au centre et à la base des piliers d'oxydation (figure 8).

Pour les réactions cathodiques, on observera une diminution très importante de l'intensité des pics C_1 et C_2 . Cette baisse plaide elle aussi, en faveur d'une origine superficielle de ces deux pics. Le pic cathodique C_1 à 415 mV est bien imputable à la réaction 23. En effet, sa disparition quasi totale est alors liée à l'élimination des espèces de types sulfates de Fer (III) hydratés dont le phénomène a effectivement été observé par les mesures infrarouge présentées sur la figure 56. Les signaux résiduels situés à 460 mV avec $I_{C1} = -2,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (fig.74-1) et à 440 mV avec $I_{C1} = -2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (fig.75-2) peuvent être attribués à la signature électrochimique des oxy-hydroxydes de fer présents en surface compte tenu de leurs faibles solubilités dans l'eau. Le pic cathodique C_2 à 160 mV, ne diminue presque pas.

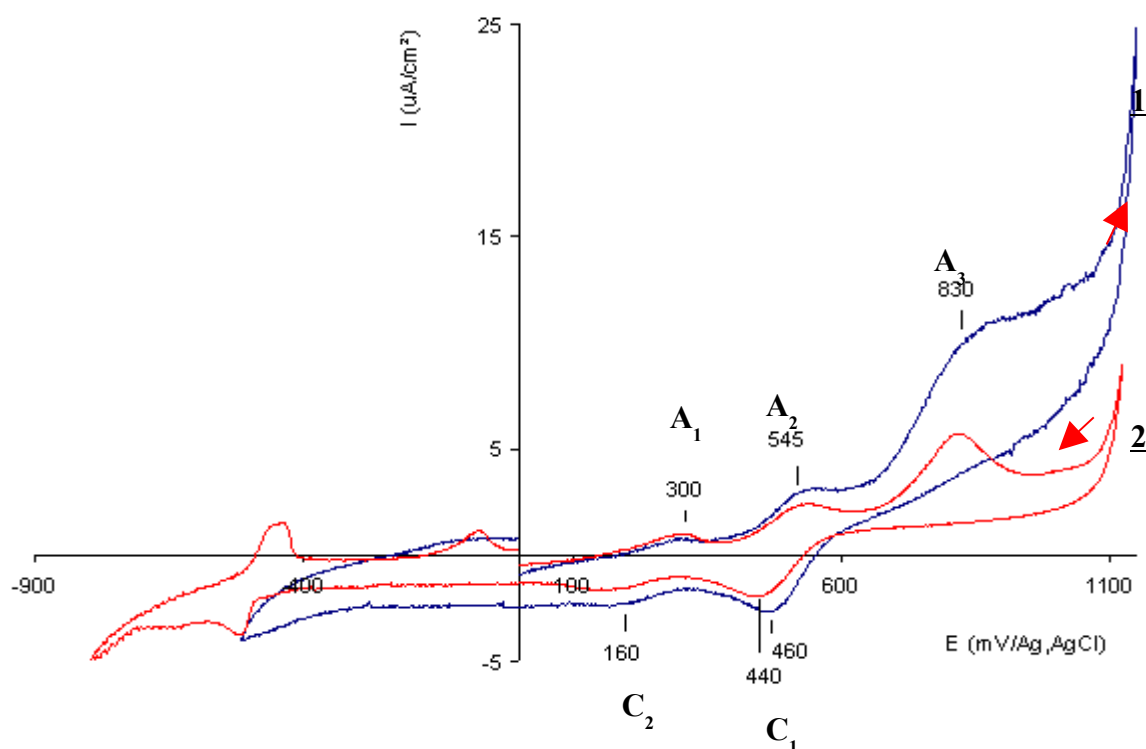


Figure 75: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite: 1) pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures et 2) pyrite lavée à l'eau pendant 21 heures. Les lavages sont effectués en colonne avec un débit de 0,5ml/min. (granulométrie: 44-63 μm , $v = 97 \text{ mV}/\text{min}$, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5M). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

La figure 76 permet d'avoir un aperçu global de la diminution notable des intensités de courants d'échanges électroniques sur une EGF de pyrite lorsque le solide est fraîchement broyé à sec (figure 76-1) et lorsqu'il a été lavé à l'eau pendant 8 heures et 21 heures (figures 76-2 et 76-3).

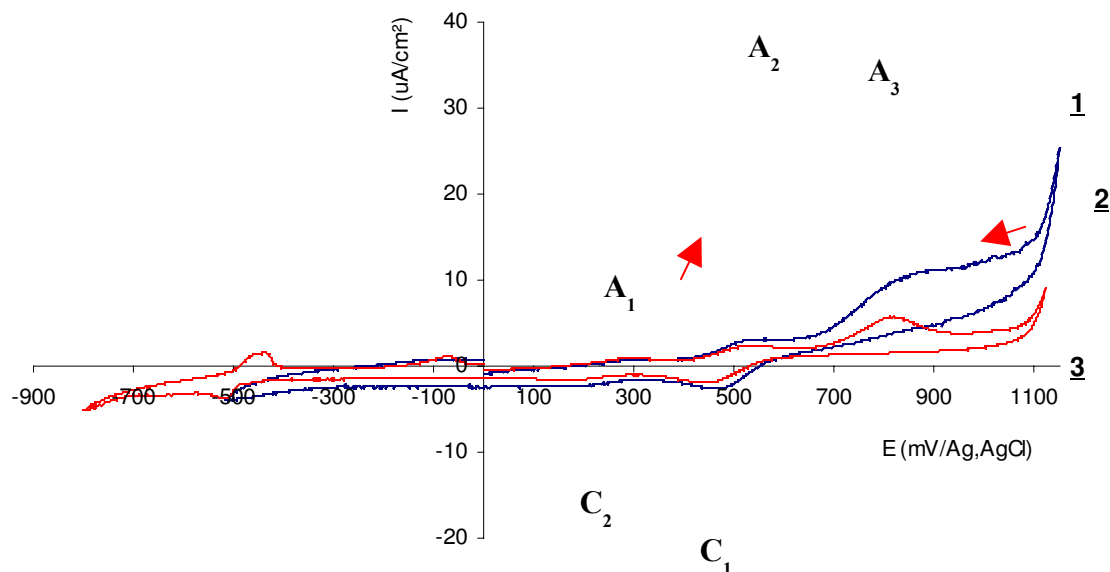


Figure 76: Voltampérométrie sur une électrode à grains fixés de pyrite 1) pyrite fraîchement broyée par voie sèche, 2) pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures et 3) lavée à l'eau pendant 21 heures. Les lavages sont effectués en colonne avec un débit de 0,5ml/min. (granulométrie: 44-63 µm, $v = 97$ mV/min, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5M). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

Le tableau 34 rassemble les principales attributions des différents pics anodiques et cathodiques observés sur la pyrite broyée à sec et conditionnée sous eau pendant 8 heures ou 21 heures. La réponse électrochimique de la pyrite étant directement proportionnelle à l'aire sous la courbe du voltampérométrie, le lavage à l'eau confirme bien l'élimination d'une grande partie des phases superficielles oxydées de fer et de soufre, porteurs essentiels de l'activité électrochimique de la pyrite. Cette réponse électrochimique est en parfaite adéquation avec les résultats issus de l'analyse infrarouge de surface (figure 56) qui identifie clairement les espèces restantes en surface avec les différents conditionnements à l'eau.

Tableau 34: Principales attributions des pics anodiques et cathodiques observés sur la pyrite broyée à sec et conditionnée sous eau pendant 8 et 21 heures.

	Broyée à sec	Conditionnement sous eau		Attributions
		8 heures	21 heures	
Réactions anodiques	A ₁ (300;-)	A ₁ (300;0,4)	A ₁ (300; 0,1)	$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{S}^0 + 2 \text{e}^-$ (16)
	A ₂ (570; 30)	A ₂ (545; 0,9)	A ₂ (545; 0,9)	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{sup}} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^-$ (17)
	A ₃ (830; 0,8)	A ₃ (830; 2,2)	A ₃ (830; 2,6)	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{sup}} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^-$ (21)
Réactions cathodiques	C ₁ (415; -25)	C ₁ (460; -2,6)	C ₁ (440; -)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3\text{sup}} + x \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + \text{SO}_4^{2-} + x \text{H}_2\text{O}$ (23)
	C ₂ (160; -1,3)	C ₂ (160;-)	C ₂ (160;-)	?

(position du pic en mV; densité de courant en µm/cm², -: le courant d'échange électronique n'a pas pu être calculé)

3.3.2. Évolution de la réponse électrochimique de la pyrite en fonction du type de molécules adsorbées

L'adsorption de molécules organiques ou minérales a toujours été réalisée sur une surface de pyrite préalablement lavée à l'eau soit en colonne dans le cas de l'adsorption de l'acide humique et du thymol, soit en « batch » dans le cas d'adsorption du silicate de sodium. Nous avons pris la précaution pour la méthode en batch d'éviter tout échange chimique avec le milieu extérieur.

Dans les paragraphes qui suivent, nous attachons un intérêt particulier à décrire les différents sites chimiques superficiels mis en jeu dans le système pyrite/molécule et à préciser dans chacun des cas, l'efficacité des traitements de passivation de la surface de pyrite. *La notion d'efficacité d'une molécule se définit comme suit: une molécule est d'autant plus efficace, qu'elle empêche toute réaction d'oxydation d'avoir lieu lorsqu'elle est adsorbée, ce qui se traduit par une inhibition du signal électrochimique ('voltampérogramme plat').*

3.3.2.1. Cas de l'acide humique

Les résultats électrochimiques présentés dans cette section sont ceux obtenus dans le cas de l'adsorption de l'acide humique à 20 mg/L sur la pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures et 21 heures. La réponse électrochimique dans ce cas de figure est optimale, c'est à dire qu'à 20 mg/L l'inhibition de la réponse électrochimique d'une EGF sur une pyrite lavée à l'eau est maximale. Pour des teneurs en acide humique de 50 mg/L et 5000 mg/L, les mesures électrochimiques ont montré également une diminution de la réponse électrochimique. Cependant, il ne faut pas oublier que cette étude s'insère dans le contexte industriel de traitement des rejets miniers, par conséquent les facteurs économiques sont à considérer. C'est pourquoi notre choix s'est orienté sur l'utilisation de la plus faible teneur en acide humique dont les résultats sont tout à fait corrects.

◆ *Adsorption de l'acide humique sur la surface de la pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures*

La réponse électrochimique obtenue sur une électrode à grains fixés de pyrite conditionnée sous eau pendant 8 heures en colonne à 0,5 ml/min est comparée à celle d'une pyrite dont la surface a été traitée avec une solution d'acide humique à 20 mg/L, la surface du solide est préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures. Les voltampérogrammes sont présentés sur la figure 77 (1,2).

Après adsorption d'acide humique (Fig.77-2), les courants d'échanges électroniques ont sensiblement diminué, ce qui se caractérise par un voltampérogramme quasiment plat. Les densités des courants anodiques et cathodiques sont réduites ($I_{A2} = 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), correspondant à une diminution globale du signal de plus de 90 % par rapport à celui obtenu sur l'état de référence (Fig.77-1). On voit donc que les pics anodiques et cathodiques attribuables à la réaction d'oxydoréduction entre le Fe(II) et les hydroxydes de Fe(III) (réactions 17, 21 et 23) sont affectés après adsorption de l'acide humique. Ceci tente à confirmer le rôle de cette espèce oxydée dans la fixation de l'acide humique. Ce site a été dénommé site A dans la modélisation de l'adsorption de l'acide humique (voir à la section 3.2.2.). Ce site est formé principalement par des espèces de type hydroxydes de Fe(III) immédiatement accessibles après la lixiviation des phases superficielles. On montre donc

clairement que l'adsorption de la molécule d'acide humique dans des quantités faibles, voisines de la monocouche ($0,4 < \theta < 0,8$) (tableau 25) suffit à inhiber la réactivité électrochimique de la pyrite à plus de 90 %.

Un pic est détectable à 326 mV d'intensité $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig.77-2) lorsque l'acide humique est présent. Les hypothèses que nous pouvons émettre résident dans le fait que ce signal correspond soit à la dissolution de la pyrite, comme nous l'avons observé à 300 mV sur le voltampérogramme de la figure 74, soit à la présence d'acide humique. Nous verrons à la section suivante que dans le cas de la présence du thymol, ce signal n'apparaît plus, la seconde hypothèse reste alors plus probable.

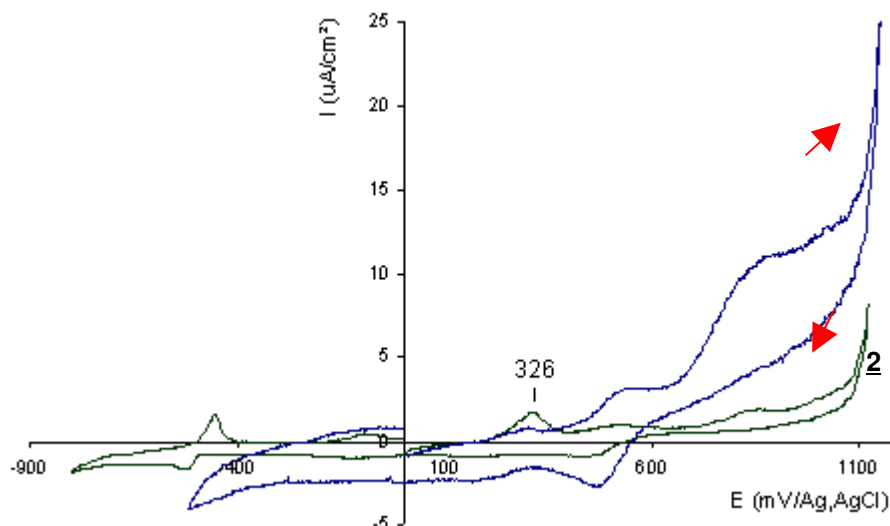


Figure 77: Voltampérogramme sur électrode à grains fixés de pyrite : 1) pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures et 2) pyrite après adsorption de l'acide humique ($C = 21,7 \text{ mg/L}$) sur la surface préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures. Le lavage est effectué en colonne avec un débit de $0,5 \text{ ml/min}$. (granulométrie: $44\text{-}63 \mu\text{m}$, $v = 97 \text{ mV/min}$, nombre de cycles: 1, milieu: $\text{KCl } 0,5\text{M}$). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

◆ *Adsorption de l'acide humique sur la surface de la pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 21 heures.*

Après 21 heures de lavage à l'eau de la surface et adsorption de l'acide humique, nous pouvons également observer une diminution importante de la réponse électrochimique de la pyrite, comme le montrent les voltampérogrammes de la figure 78 (1,2). Le signal électrochimique est pratiquement nul (Fig.78-2) par rapport à celui obtenu sur une EGF de pyrite de référence (Fig.78-1), on observe un affaiblissement du signal de plus de 90 % suite à l'adsorption de l'acide humique.

Cette observation confirme l'effet inhibiteur de l'acide humique, qui se traduit par une diminution encore plus importante du pic cathodique situé à 460 mV et imputable aux oxyhydroxydes de Fe(III) (les courants d'échanges électroniques très faibles n'ont pas pu être déterminés). Cette baisse est en accord avec les interprétations faites dans le Chapitre III - Modélisation qui mettent en avant la participation des sites C attribuables aux espèces de types oxy-hydroxydes de Fe(III) dont l'accessibilité a été rendue possible par la dissolution continue des espèces de type sulfates de Fe(II) peu hydratés, après 21 heures de lavage à l'eau.

Aucune distinction n'est apparente si l'on compare les voltampérogrammes sur une EGF de pyrite dont la surface a été passivée avec l'acide humique après 8 heures ou 21 heures de lavage à l'eau (figures 77-2 et 78-2, respectivement): le pic à 326 mV apparaît toujours lors du balayage dans le sens des potentiels croissants.

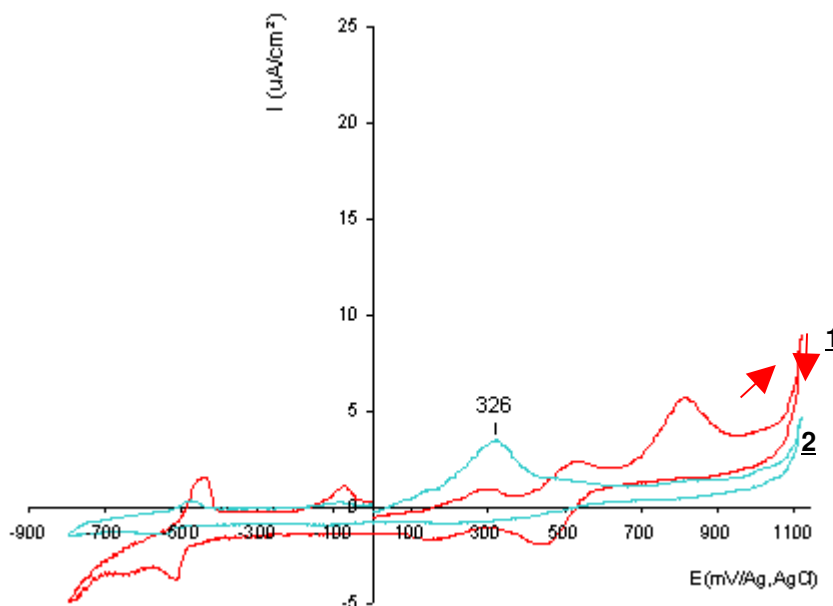


Figure 78: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite: 1) pyrite lavée à l'eau pendant 21 heures et 2) pyrite après adsorption de l'acide humique ($C = 21,3 \text{ mg/L}$) sur la surface préalablement lavée à l'eau pendant 21 heures. Le lavage est effectué en colonne avec un débit de $0,5 \text{ ml/min}$. (granulométrie: $44\text{-}63 \text{ }\mu\text{m}$, $v = 97 \text{ mV/min}$, nombre de cycles: 1, milieu: KCl $0,5\text{M}$). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

Même si les quantités d'acide humique adsorbé ($Q_{\text{ads}} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg/mg}$) sont inférieures à celles observées sur une pyrite conditionnée après 8 heures de lavage ($Q_{\text{ads}} = Q_{\text{ads}} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mg/mg}$) comme nous l'avons vu à la section 3.2.1., la figure 78 nous informe clairement que l'activité électrochimique de la pyrite reste toujours quasi nulle. *Ces observations illustrent bien le fait que les molécules d'acide humique ont été sélectivement adsorbées sur les différents sites actifs de la pyrite, c'est à dire là où sont localisés les phases superficielles qui sont des zones d'échanges des électrons.* Les mécanismes d'adsorption/rétention sont effectivement localisés sur les phases électroactives superficielles de la pyrite présentes après 8 heures ou 21 heures de lavage. Les sites actifs étant formés principalement par les espèces de types oxyhydroxydes de Fe(III) plus ou moins accessibles et sulfates de Fe(II) faiblement hydratés.

3.3.2.2. Cas du thymol

L'utilisation d'un bactéricide est habituellement proposée dans la littérature pour limiter les phénomènes de biolixiviation de la pyrite. Le thymol a été choisi pour inhiber l'activité des microorganismes (*Thiobacillus ferrooxidans*) et donc l'oxydation de la pyrite. Jusqu'à présent, les études portées sur le système pyrite/thymol ont démontré que la passivation de surface n'est possible que dans un milieu oxydant (voir à la section 1.3.1.). Cette application faisant suite aux travaux menés par Booth et Sefton, (1970), Mustin, (1991 et 1992); Méline, (1996), Sasaki, (1996), Grosselin, (1998); Geoffroy, (2000) et Perdicakis et al., (2001).

Pour nos essais, l'adsorption a été réalisée sur une surface de pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures en colonne à 0,5 ml/min. Le voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite passivée avec le thymol est présenté sur la figure 79 (2).

Le thymol inhibe la réactivité superficielle de la pyrite, la réponse électrochimique est nettement différente de l'état de référence (fig.79-1). Ce résultat est en accord avec ceux de Méline, (1996) où l'auteur montre une très forte diminution des courants d'échanges électroniques après adsorption du thymol sur la pyrite. Nous pouvons observer sur la figure 79 (2) que l'adsorption est localisée sur les sites d'origine superficielle d'oxydes de Fe(III) à 570, 830 et 460 mV correspondant aux équations 17, 21 et 23.

A 720 mV et $I = 0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, dans le domaine des courants anodiques, apparaît un pic décalé par rapport à ceux énoncés jusqu'à présent. Selon les travaux de Perdicakis et al., (2001), il s'agirait du produit d'oxydation du thymol sur la pyrite. Cette dernière observation sous-entend l'existence d'une possible réaction d'oxydation, par conséquent l'activité électrochimique en surface de la pyrite doit être prise en compte pour garantir la stabilité à long terme.

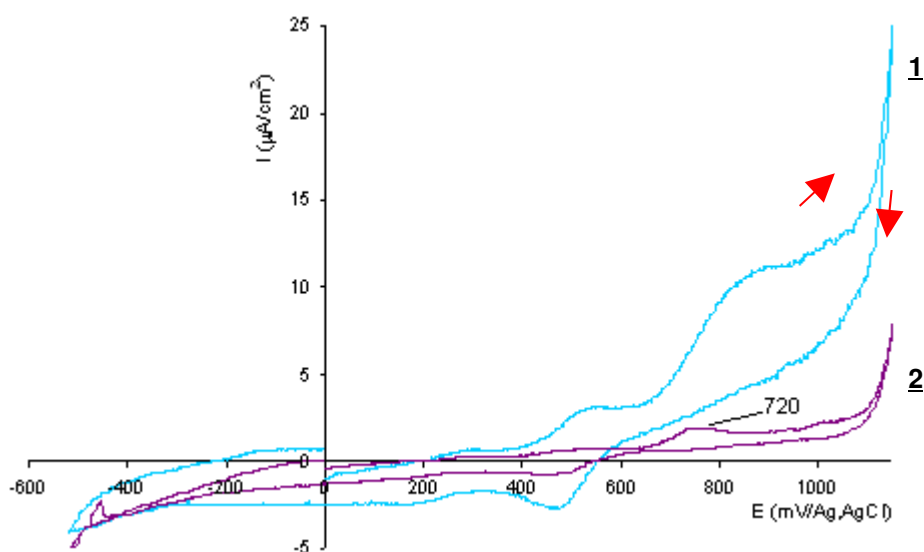


Figure 79: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite : 1) pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures et 2) pyrite après adsorption du thymol ($C = 150 \text{ mg/L}$) sur la surface préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures. Le lavage est effectué en colonne avec un débit de 0,5 ml/min. (granulométrie: 44-63 μm , $v = 97 \text{ mV/min}$, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5M). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

L'adsorption du thymol sur la surface de la pyrite a bien lieu. Les sites électrochimiquement actifs sur la surface de la pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures voient leurs densités de courant diminuer. Cependant, un pic électrochimique apparaît sur le voltampérogramme à 720 mV, il serait attribuable à des réactions d'oxydation du thymol présent à la surface de la pyrite lorsqu'un potentiel a été appliqué.

L'ensemble de ces résultats obtenus en utilisant une molécule organique comme agent inhibiteur de la réactivité de la pyrite sont rassemblés dans le tableau 35. Les deux molécules d'acide humique et de thymol sont efficaces vis à vis de l'inhibition de la réactivité superficielles de la pyrite. De manière générale, la diminution de la densité de courant d'échange électronique se situe entre 70 et 90 %. Au vue des signaux électrochimiques de la pyrite passivée avec l'acide humique après 8 et 21 heures de conditionnement sous eau, il semble que l'efficacité de l'inhibition soit comparable et que les quantités de molécules

d'acide humique adsorbées soient fondamentalement différentes (voir au chapitre III à la section 3.2.). En effet, il a clairement été montré que la quantité d'acide humique adsorbée sur une pyrite préalablement conditionnée sous eau pendant 21 heures est inférieure d'au moins 50 % par rapport aux quantités retenues sur une pyrite lavée au préalable pendant 8 heures. Ceci montre bien le lien qui existe entre les sites actifs vis à vis de l'adsorption et les phases oxydées et ceci confirme que la molécule d'acide humique agit comme un inhibiteur sélectif des zones électroactives (phases superficielles oxydées) de la pyrite.

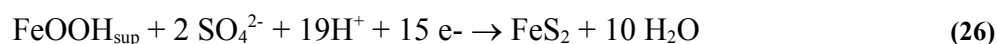
Tableau 35: Efficacité et diminution des densités de courant en fonction de la molécule organique passivant la surface de la pyrite préalablement conditionnée sous eau.

Adsorbat / Adsorbant	A ₂ à 545 mV	A ₃ à 830 mV	C ₁ à 460 mV	Diminution globale
Acide humique / Pyrite après 8 heures de lavage sous eau	-	+++ (> 90 %)	+++ (> 90 %)	> 90 %
Acide humique / Pyrite après 21 heures de lavage sous eau	-	-	-	> 90 %
Thymol / Pyrite après 8 heures de lavage sous eau	-	-	++ (> 75 %)	> 75 %

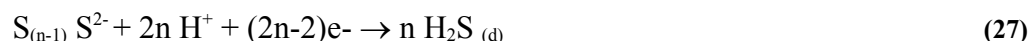
+ : degré d'efficacité, - : degré d'efficacité n'a pas pu être déterminé, (%) de la diminution de la densité de courant d'échange électronique.

3.3.2.3. Cas du silicate de sodium

Le conditionnement de la surface de la pyrite avec les silicates a été effectué en flacons agités sur une pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures. Le voltampérogramme obtenu (figure 80-1) est globalement plus élevé en densité de courant que celui après un même temps de conditionnement de la pyrite en colonne (figure 75-1). **Cette simple comparaison montre que l'efficacité de la dissolution des phases superficielles oxydées est nettement plus importante lorsque le minéral est conditionné en colonne, plutôt qu'en flacons agités.** Selon les travaux de Lawson, (1982) et de Toniazzo, (1998), on attribue le pic à 38 mV à la réduction des espèces superficielles de type oxy-hydroxydes de fer suivant la réaction 26:



Dans certaines données de littérature (Sévèque, 1982), le pic à -213 mV a été attribué à la réduction des polysulfures en sulfure d'hydrogène dissout (réaction 27) ou encore à la réduction du soufre élémentaire de surface en sulfure d'hydrogène dissout, selon la réaction 28 (Adriamanana et Lamache, 1982):



Ces résultats sont à prendre avec précaution dans la mesure où d'autres auteurs ont montré que les phases de type polysulfures sont rapidement désorbées à l'eau (de Donato et al., 1993).

La passivation de la surface de la pyrite avec les silicates a généralement été appliquée sur des surfaces préalablement oxydées. Ces traitements de préoxydation

superficielle se sont avérés efficaces (Evangelou, 1994; Belzile, 1997; Benzaazoua et al., 2001).

Dans notre étude, l'adsorption a été réalisée directement sur une surface de pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures dans un système fermé en batch. Le choix de la teneur en silicate de sodium de l'ordre 296 mg/L, fait référence aux travaux réalisés par Evangelou, (1995). Les voltampérogrammes sont présentés sur la figure 80 (1 et 2). On constate sur la pyrite passivée que les intensités de courant sont globalement affaiblies par rapport à celles mesurées sur une EGF de pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures. Le pic à 415 mV est particulièrement affaibli puisqu'il diminue de 70 % ($I_{\text{avant adsorption}} = -11,3$ et $I_{\text{après adsorption}} = 3,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

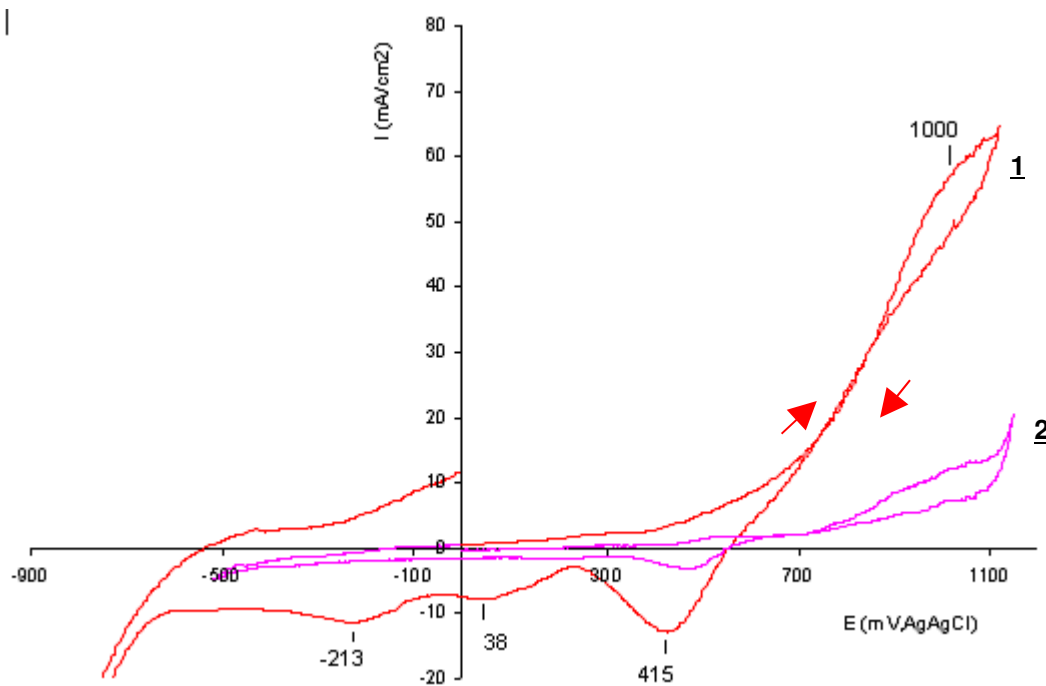


Figure 80: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite : 1) lavée à l'eau pendant 8 heures et 2) après adsorption de silicate de sodium ($C = 296 \text{ mg/L}$) sur la surface préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures. Le lavage est effectué en batch. (granulométrie: 44-63 μm , $v = 97 \text{ mV/min}$, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5M). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

Le tableau 36 rassemble les résultats obtenus sur l'inhibition de la réactivité de la pyrite avec le silicate de sodium. Sur une pyrite conditionnée après 8 heures, l'efficacité atteint 70 % d'inhibition avec le silicate de sodium, elle est supérieure à 75 % avec le thymol et supérieure à 90 % avec l'acide humique.

Tableau 36: Efficacité et diminution des densités de courant lors de la passivation avec le silicate de sodium de la surface de la pyrite préalablement conditionnée sous eau.

Adsorbat / Adsorbant	A ₂ à 545 mV	A ₃ à 1000 mV	C ₁ à 415 mV	Diminution globale
Silicate de sodium / Pyrite après 8 heures de lavage sous eau	-	-	+ (70 %)	70 %

+ : degré d'efficacité, - : degré d'efficacité n'a pas pu être déterminé, (%) de la diminution de la densité de courant d'échange électronique.

3.3.2.4. Efficacité en fonction de la molécule adsorbée

Toutes les molécules employées pour étudier la passivation de la surface de la pyrite, n'ont pas la même efficacité quant à l'inhibition de la réactivité superficielle du solide.

Sur la figure 81 (1,2,3), nous avons représenté les voltampérogrammes obtenus sur une EGF de pyrite après adsorption de l'acide humique à 20 mg/L (Fig.81-1), du thymol à 150 mg/L (Fig.81-2) et du silicate de sodium à 296 mg/L (Fig.81-3) sur une surface de pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures. Au vue de la diminution des signaux électrochimiques, on peut faire le classement suivant l'efficacité d'inhibition décroissante suivante: acide humique (> 90 % et $q_{ads} = 2,6 \cdot 10^{-8}$ mol/g) > thymol (> 75 % et $q_{ads} = 3 \cdot 10^{-7}$ mol/g) > silicate de sodium (≈ 70 % et $q_{ads} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/g). Le traitement en batch requiert d'importantes quantités d'agents passivants pour aboutir à une inhibition de réactivité efficace. Ceci est vraisemblablement lié à une plus grande quantité de phases superficielles oxydées présentes sur la pyrite au moment des traitements en batch. Les conditionnements et traitements chimiques en colonnes prouvent que cette méthode est la plus efficace et semble être le meilleur compromis entre un temps de lavage de la surface à l'eau pendant 8 heures et l'utilisation de faibles concentrations en agents passivants.

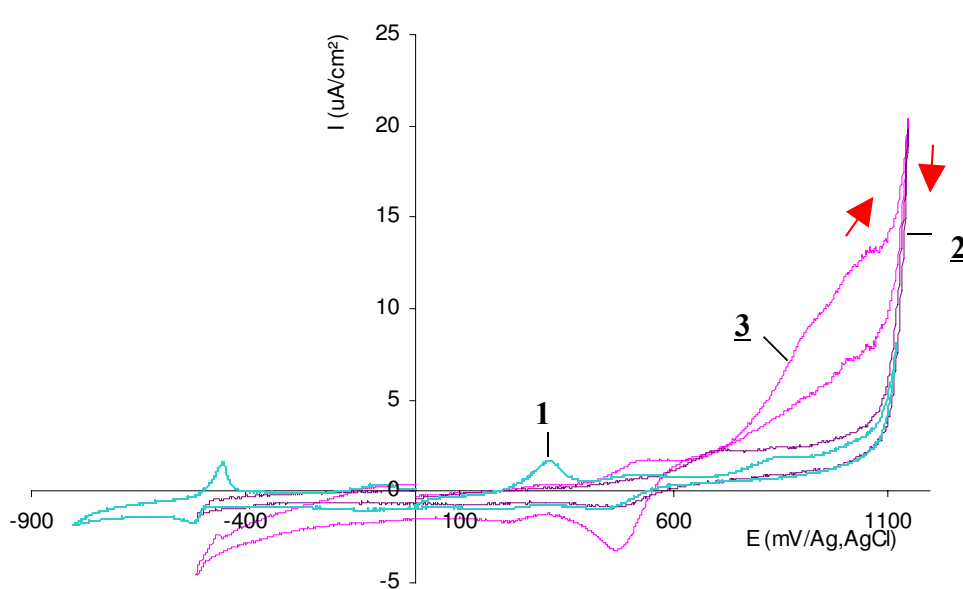


Figure 81: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés de pyrite préalablement lavée à l'eau pendant 8 heures : 1) après adsorption de l'acide humique ($C = 21,7$ mg/L), 2) après adsorption du thymol ($C = 150$ mg/L) et 3) après adsorption de silicate de sodium ($C = 296$ mg/L). 1) et 2) les lavages ont été effectués en colonne et 3) en batch. (granulométrie: 44-63 μm , $v = 97$ mV/min, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5M). Les flèches représentent le sens de balayage de la gamme de potentiels.

La voltampérométrie cyclique a confirmé que la réactivité superficielle de la pyrite est réduite lorsque sa surface est passivée avec l'acide humique, le thymol ou le silicate de sodium. La méthode a permis de localiser l'adsorption de ces molécules sur la surface du sulfure, par l'inhibition de la réactivité des espèces superficielles oxydées de type sulfates et oxyhydroxydes de $\text{Fe}(\text{III})$ à partir de leurs réactions électrochimiques. Il existe une autre électrode dite « électrode à cavité » qui permet d'approcher ces conditions de travail. Nous

n'avons pas eu l'opportunité de tester ce type d'électrode. Néanmoins, il serait intéressant de pouvoir comparer les signaux électrochimiques obtenus par ces deux différents types d'électrodes, afin d'aller plus loin dans l'analyse des signaux électrochimiques issus des phases superficielles de la pyrite.

Le couplage des méthodes de chromatographie inverse en phase liquide, de spectroscopie infrarouge (Drift) et d'électrochimie (EGF), nous a permis d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les mécanismes d'adsorption de ces molécules sur la pyrite pure (P). En vue d'une étude appliquée de laboratoire, nous avons sélectionné deux systèmes pyrite/molécule adsorbée. Notre choix s'est porté sur le système pyrite/acide humique qui s'est avéré être le plus efficace lors de nos essais en laboratoire et sur le système pyrite/silicate de sodium qui lui a fait l'objet de nombreuses études, et représente une référence pour nos travaux.

Dans la dernière section de ce chapitre, nous étudierons l'inhibition de la réactivité de surface de stériles miniers naturels avec l'acide humique et le silicate de sodium. Dans une première partie, il s'agira de transposer ces conditions expérimentales établies en laboratoire pour étudier l'efficacité de ces molécules vis à vis de la passivation de surface de stériles miniers. Ces essais seront conduits à l'échelle appliquée en laboratoire, c'est à dire dont les masses de solides utilisées sont de 12 à 400 fois plus importantes.

3.4. Application: étude du comportement d'un stérile minier sulfuré d'Abitibi Témiscamingue

La gestion des parcs à résidus et des haldes à stériles produits par l'exploitation de minerais sulfurés pose un véritable défi environnemental à l'industrie minière lié au phénomène de drainage minier acide (DMA). En effet, lorsque les minéraux sulfurés, principalement la pyrite et la pyrrhotite contenus dans les rejets miniers, sont exposés à l'air et à l'eau, leur oxydation produit de l'acide qui engendre la lixiviation des métaux lourds. Ces réactions sont catalysées et fortement amplifiées par la présence des bactéries. La conséquence directe du DMA sur le plan environnemental est la contamination des eaux de surface et souterraines.

Le rejet minier peut contenir également d'autres minéraux de la gangue (carbonates, hydroxydes et certains silicates), qui peuvent neutraliser en partie l'acidité produite par l'oxydation des minéraux sulfurés et ainsi retarder, voir même empêcher, la génération du DMA (SRK, 1991; Banks et al., 1997).

Il est important de pouvoir prédire les phénomènes intervenant au cours du DMA et son évolution dans le temps. Les principaux outils à notre disposition sont les essais statiques et cinétiques. La mise en place des essais cinétiques a lieu à partir du moment où les essais statiques permettant de faire un bilan chimique entre les minéraux producteurs d'acidité et les minéraux acidivores pouvant neutraliser l'acidité; informent que celui-ci est potentiellement générateur d'acidité. Parmi les essais cinétiques connus (voir à la section 1.5.2 du chapitre I), notre choix s'est porté sur les mini cellules d'altération et les cellules humides en tenant compte des appréciations du guide de la firme d'ingénierie SRK, (1989).

Les méthodes de contrôle de drainage minier acide sur le terrain sont nombreuses et chacune d'elles est différente et doit être analysée afin de choisir la solution la plus appropriée au DMA. Une des techniques qui permet de limiter les impacts environnementaux est le traitement chimique de surface. La passivation des stériles consiste à agir sur le problème à la base, lorsque l'inertage empêche toutes sortes d'échanges physico-chimiques avec le milieu ambiant. De plus, dans le cas où le processus serait déjà enclenché, cette technique est un bon compromis entre la prévention de la production de DMA et le faible coût pour satisfaire les normes environnementales.

Le stérile minier de la Mine LaRonde d'Abitibi Témiscamingue – Québec a été choisi comme phase solide de référence pour l'étude appliquée sur des tests de prédiction en laboratoire. Il se constitue d'une fraction riche en pyrite (SR) contenant 80 % de pyrite, d'une fraction pauvre en pyrite (SP) avec environ 1 % de pyrite. A partir de ces deux fractions (SR et SP) et de la pyrite pure (P), des reconstitutions entre solides ont été réalisées dans des proportions différentes.

Dans un premier temps, nous avons redéfini les conditions expérimentales pour les mesures à l'échelle des tests de prédiction en laboratoire à partir des résultats fondamentaux obtenus sur la pyrite pure (P) de référence (voir au chapitre III, à la section 3.2.). Ce travail permet de suivre le comportement des deux stériles reconstitués, à la fois par des expérimentations en mini cellules d'altération et en cellules humides. Les cycles de mouillage-séchage permettent de simuler le comportement naturel du stérile sur une halde. Comme nous l'avons déjà énoncé, un cycle représenterait « une année » de précipitations à l'échelle naturelle. En milieu Canadien, l'essentiel des précipitations est localisé à la période de fonte des neiges. C'est pour cette raison que dans la suite du texte, nous parlerons *d'équivalent-année* afin que le lecteur puisse bien visualiser la signification physique *d'un*

cycle de mouillage-séchage. Nous avons effectué des mesures sur des échantillons témoins (non traité chimiquement) et sur des échantillons préalablement traités en surface soit par l'acide humique, soit par le silicate de sodium. A partir de la composition physico-chimique des eaux de percolation et en utilisant des modèles thermodynamiques exposés à la section 3.4.3.3., nous avons comparé les réactivités de ces deux stériles. Ces résultats, nous ont permis d'apprécier leur comportement en terme de génération de drainage minier acide. Enfin, nous avons essayé d'estimer les coûts d'une potentielle utilisation de ce type de traitement sur une halde minière sur la base d'un volume de rejet de 50 000 tonnes.

3.4.1. Essais préliminaires de calibration

Avant de procéder à la mise en place des essais cinétiques, des tests dits préliminaires ont été effectués. Ils permettent de déterminer les conditions expérimentales pour la réalisation des essais cinétiques de prédiction. Il est alors indispensable de déterminer un protocole expérimental (composition solide, concentrations en agents chimiques). Le choix des concentrations d'acide humique et de silicate de sodium est effectué de telle sorte que celles-ci soient optimales pour passiver/inertier totalement la surface du minerais.

Détermination d'une phase solide de référence à partir de SP et SR

Les reconstitutions de stériles ont été effectuées en faisant varier les proportions massiques de SP et SR dans une masse totale de 100 g, comme décrit dans le tableau 37. Les essais appliqués seront conduits sur le stérile reconstitué de composition 90 % SP et 10 % SR.

Tableau 37: Reconstitutions de stériles à partir de différents rapports massiques entre le stérile pauvre (SP) et le stérile riche (SR) et leurs correspondances en pourcentage de pyrite.

% de stérile pauvre en pyrite (SP)	% de stérile riche en pyrite (SR)	% en pyrite du stérile reconstitué (SR-SP)
100	0	1
90	10	8,9*
80	20	16,8
70	30	24,7
50	50	40,5
30	70	56,3
0	100	80

**Composition minéralogique du stérile minier reconstitué utilisé uniquement pour les essais cinétiques.*

L'adsorption de l'acide humique a été réalisée en batch, sous agitation pendant une heure ($V = 100 \text{ ml}$ et $C_0 = 500 \text{ mg/L}$). La quantité d'acide humique retenue et le pourcentage correspondant, en fonction de la teneur en pyrite dans l'échantillon reconstitué sont présentées sur la figure 82. Un double axe des ordonnées à l'origine s'est avéré utile, il permet une lecture plus appréciable pour les chercheurs lorsque q_{ads} est exprimée en mg d'acide humique/ g de solide et plus habituelle pour les industriels lorsque q_{ads} est exprimée en % adsorbé par rapport à la solution initiale.

La première observation est que l'acide humique a une bonne affinité pour le stérile: le plateau de saturation est atteint rapidement (% ads = 100). L'adsorption a démarré pour

une composition solide d'environ 10 % en masse de SR et 90 % en masse de SP, à quoi correspond une quantité maximale retenue en acide humique $q_{\max \text{ adsorbée}} = 0,5 \text{ mg/g}$ de stérile (soit, environ 90 % de la solution a été retenue).

Ces essais montrent aussi que la concentration en acide humique est insuffisante pour saturer l'ensemble des sites réactifs présents dans un minéral dont la teneur en pyrite est voisin de 10 %.

Des travaux complémentaires effectués au laboratoire (Pabst, 2006) ont montré que la réponse électrochimique de la pyrite traitée avec 5000 mg/L d'acide humique était nettement plus faible que celle d'une pyrite traitée avec 20 mg/L d'acide humique en flacons agités. Nous avons donc volontairement choisi de nous placer dans une gamme de fortes concentrations en molécules passivantes pour nos essais cinétiques, c'est pourquoi nous avons utilisé 5000 mg/L pour la concentration initiale d'acide humique, c'est à dire 10 fois plus importante que le concentration utilisée précédemment (figure 82). Cet excès de concentration, nous permet en plus de palier à la consommation d'acide humique engendrée par les minéraux présents dans le stérile et d'éviter toute dégradation de la macromolécule.

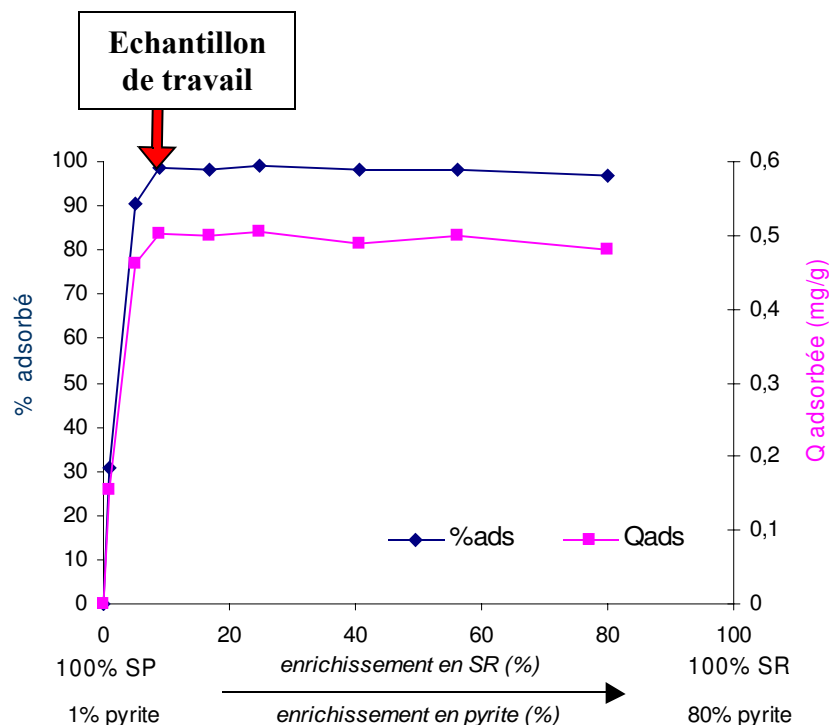


Figure 82: Rétention de l'acide humique ($C_0 = 500 \text{ mg/L}$) sur un stérile minier reconstitué à partir des stériles riche (SR) et pauvre en pyrite (SP).

Détermination d'une phase solide de référence à partir de SP et P

Un stérile d'essai est reconstitué à partir du stérile pauvre en pyrite (SP) et de la pyrite pure (P). Cette seconde phase permet de comparer le comportement des deux solides reconstitués à partir de minerais d'origine et de pureté différentes. Les essais appliqués seront conduits sur le stérile reconstitué de composition 90 % SP et 10 % P.

Nous avons procédé de la même manière que précédemment, en faisant varier les proportions massiques de SP et P dans une masse totale de 100 g (tableau 38), et ensuite la mise en contact avec une solution d'acide humique ($V = 100 \text{ ml}$ et $C_0 = 5000 \text{ mg/L}$), pendant une heure. La quantité retenue d'acide humique et le pourcentage associé en fonction du pourcentage en pyrite de l'échantillon reconstitué sont représentés sur la figure 82.

Comme on pouvait le supposer à partir des conclusions issues de la figure 83, on voit qu'avec 5000 mg/L, nous n'atteignons pas le plateau de saturation. On peut donc conclure que l'acide humique s'adsorbe sur l'ensemble des sites disponibles du stérile minier reconstitué même pour des teneurs voisines de 99 % en pyrite. La quantité d'acide humique maximale retenue est $q_{\max \text{ adsorbée}} = 0,3 \text{ mg/g}$ de stérile, représentant 50 % de la solution initiale. Notons, que la capacité de rétention SR-SP est environ 2 fois plus importante que celle de SP-P. Ceci s'explique par le fait que l'état de surface de SR-SP est plus oxydé que celui de SP-P, ce qui favorise la rétention des molécules (Evangelou et al., 1995).

Tableau 38: Reconstitutions de stériles à partir de différents rapports massiques entre le stérile pauvre (SP) et la pyrite pure (P) et leurs correspondances en pourcentage de pyrite.

% de stérile pauvre en pyrite (SP)	% de pyrite pure (P)	% en pyrite du stérile reconstitué (SP-P)
100	0	1
90	10	10,83*
80	20	20,66
70	30	30,49
50	50	50,15
30	70	69,81
0	100	99,3

*Composition minéralogique du stérile minier reconstitué utilisé uniquement pour les essais cinétiques.

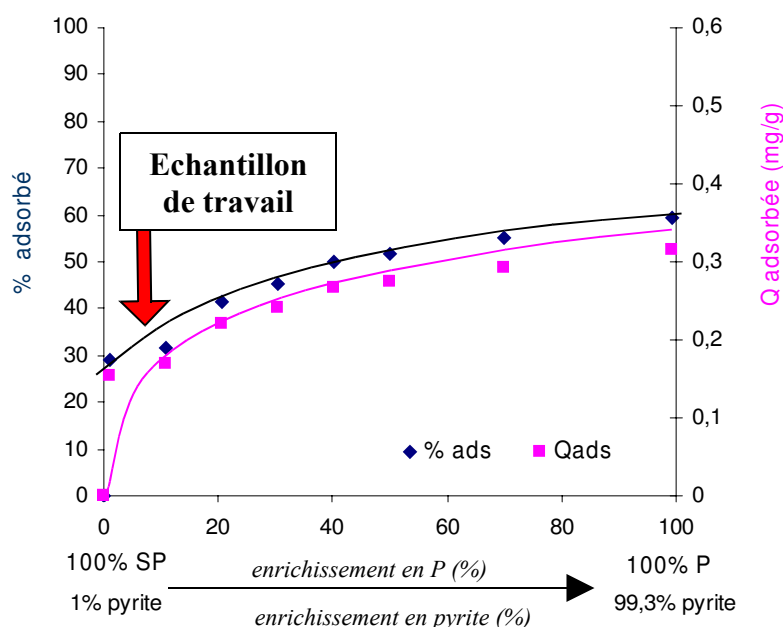
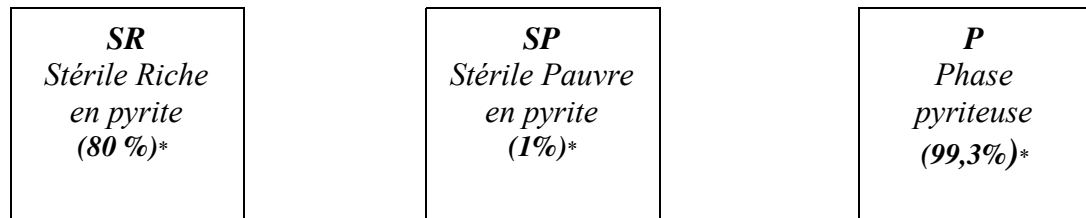


Figure 83: Rétention de l'acide humique ($C_0 = 5000 \text{ mg/L}$) sur un stérile minier reconstitué à partir du stérile pauvre en pyrite (SP) et de la pyrite pure (P).

A partir de ces essais préliminaires, nous avons sélectionné une composition solide représentative de celle d'une roche entreposée sur une halde, à travers les stériles miniers reconstitués SR-SP et SP-P. Cette concentration a été fixée à 5000 mg/L. La figure 84 fait la

synthèse de ces essais préliminaires, permettant de voir les matériaux et réactifs qui vont être utilisés pour la mise en place des essais cinétiques.

Matériaux de référence



Matériaux reconstitués



Réactifs: Acide humique à 5000 mg/L et silicate de sodium à 2900 mg/L.

Figure 84: Matériaux de référence et composites reconstitués. Réactifs chimiques de passivation de surface. *teneurs en pyrite déterminées à partir des analyses DRX.

3.4.2. Étude de la réponse électrochimique des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P)

Cette section présente les résultats de l'étude par voltampérométrie cyclique appliquée sur des électrodes à grains fixés de stériles miniers. Comme pour les essais réalisés en laboratoire sur une pyrite pure (à la section 3.3.), nous avons représenté la réponse électrochimique des stériles miniers reconstitués SR-SP et SP-P avant et après passivation de leur surface avec l'acide humique lors des essais préliminaires. Ceci nous a permis de confirmer l'effet inhibant sur la réponse électrochimique du stérile avant d'aborder les expérimentations en mini cellules d'altération et en cellules humides.

Les analyses ces stériles miniers reconstitués ont révélé qu'ils étaient plutôt riches en silicates (tab. 10 et 11) donc peu conducteurs, ce qui porte à croire qu'ils sont peu réactifs dès le départ.

L'étude électrochimique a été réalisée dans un milieu électrolytique inerte de KCl (0,5 M) avec une électrode à grains fixés de stériles finement broyés dans un mortier en agate. Le balayage a été effectué dans le sens des potentiels croissants avec $E_{\text{initial}} = E_{\text{final}} = 0$ mV entre $]-800;1000[$ mV/Ag,AgCl, avec une vitesse de balayage de 97 mV/min. La figure 85 présente les voltampérogrammes des stériles composites de référence: SR-SP et SP-P. La différence entre les deux solides repose sur l'origine des minerais et sur les proportions minérales (tab. 10 et 11). La réponse électrochimique des deux matériaux est toutefois similaire sur la gamme de potentiels étudiés (figure 85). Les teneurs en pyrite (sulfure majoritaire) des stériles composites SR-SP et SP-P sont de 8,9 % et 10,8 %, respectivement. Les teneurs étant faibles, c'est pourquoi les intensités de courants d'échanges électroniques sont plus faibles que celles enregistrées sur la pyrite pure conditionnée sous eau (figure 76). Elles sont de l'ordre de quelques microampères $]-1;2[\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

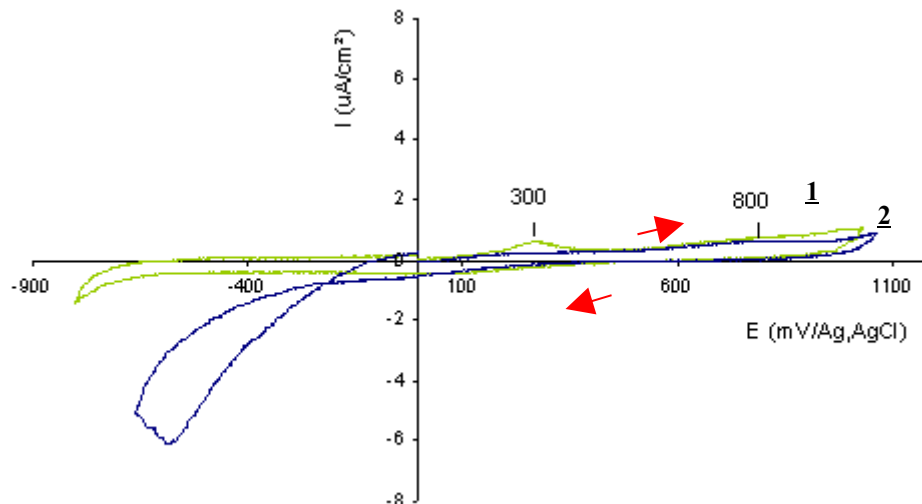


Figure 85: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés du stérile reconstitué SR-SP (1) et SP-P (2). ($v = 97$ mV/min, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5 M)

3.4.2.1. Réponse électrochimique des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P) après adsorption d'acide humique

Les réponses électrochimiques d'une électrode à grains fixés élaborées à partir des stériles reconstitués SR-SP et SP-P (figures 86 et 87) et passivés en surface avec l'acide humique ($C = 5000 \text{ mg/L}$) sont présentées sur la figure 86-2 et figure 87-2, respectivement. Nous avons fait figurer le voltampérogramme de SR-SP et de SP-P, pris comme référence (Fig.86-1 et 87-1). Malgré une réponse électrochimique des stériles au départ très faible, après adsorption de l'acide humique, la réponse s'en trouve encore affaiblie. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur la pyrite pure (figure 76).

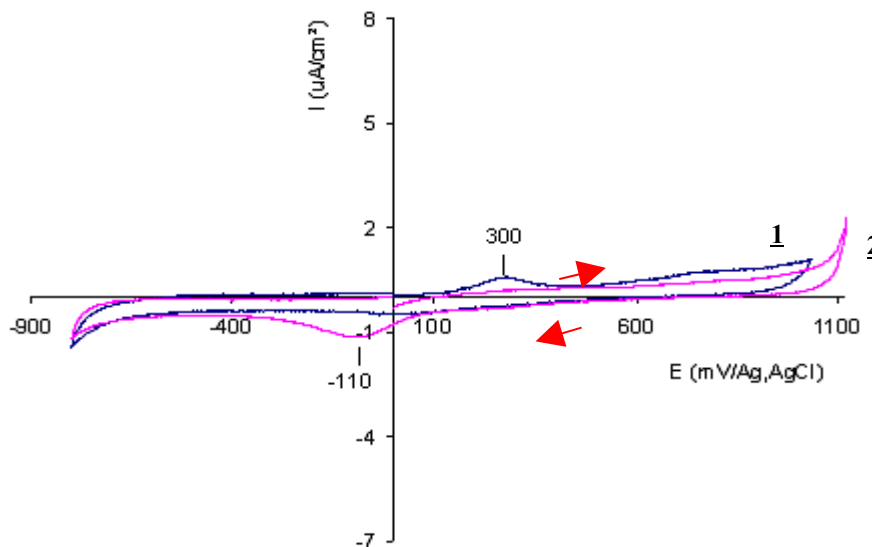


Figure 86: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés du stérile reconstitué SR-SP (1) et passivé avec l'acide humique à 5000 mg/L (2). ($v = 97 \text{ mV/min}$, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5 M)

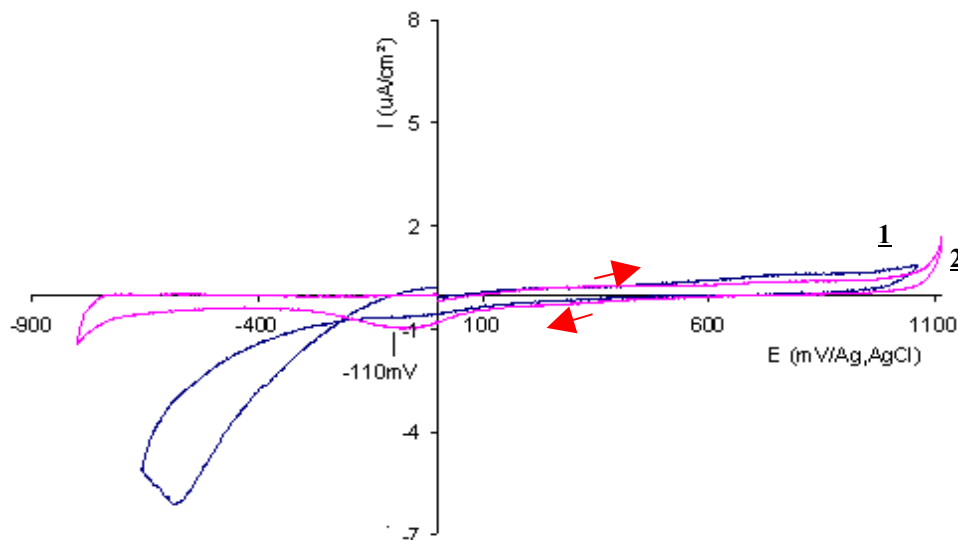


Figure 87: Voltampérogramme sur une électrode à grains fixés du stérile reconstitué SP-P (1) et passivé avec l'acide humique à 5000 mg/L (2). ($v = 97 \text{ mV/min}$, nombre de cycles: 1, milieu: KCl 0,5M)

Toutefois, il est difficile d'attribuer de manière précise les réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu sur un solide hétérogène comme les stériles miniers naturels. L'adsorption d'agent chimique est peu détectable sur les stériles SR-SP et SP-P.

3.4.3. Tests cinétiques de prédiction en laboratoire

La mise en place d'essais cinétiques est envisagée à partir du moment où l'on peut considérer un rejet minier comme potentiellement générateur d'acidité. Une méthode d'évaluation du potentiel de génération d'acide (PGA) à long terme selon la norme ASTM, (1998), consiste à déterminer le potentiel net de neutralisation d'acidité (PNN) d'un stérile minier à partir de son potentiel de génération d'acide (PA) et de son potentiel de neutralisation (PN). Pour évaluer le PNN des stériles miniers reconstitués SR-SP et SP-P, nous nous sommes basés sur les méthodes proposées par Lawrence, (1990) et Lawrence et Wang, (1997), les détails des calculs se trouvent en annexe N° 13. Il en résulte des valeurs de PNN justifiant que ces deux stériles sont potentiellement générateurs d'acidité à long terme, comme nous pouvons l'observer sur la figure 88.

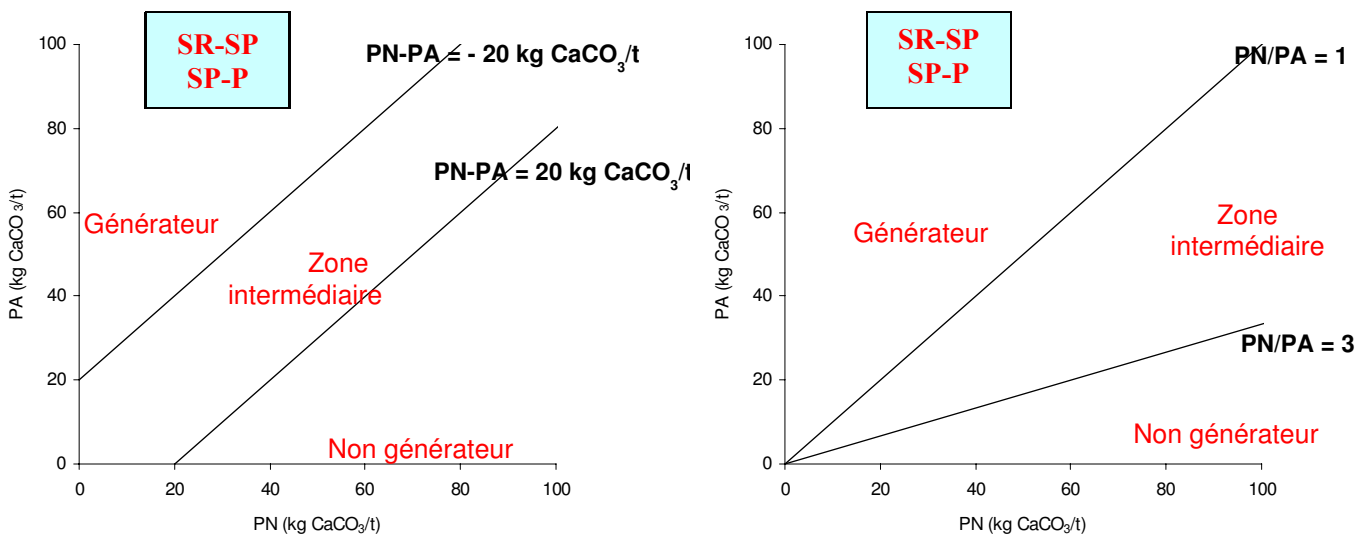


Figure 88: Schémas illustrant la classification environnementale de rejets miniers selon leur potentiel net de neutralisation PNN, à partir des critères a) PN-PA et b) PN/PA. SR-SP et SP-P sont potentiellement générateurs d'acidité à long terme (rectangles bleus).

Ainsi, dans un premier temps, nous avons effectué des mesures en mini cellules. Ce type d'expérimentation présente l'avantage de servir de guide pour comprendre le comportement d'un stérile minier, outre d'être:

1. rapide,
2. peu onéreux en terme de coûts.

Toutefois, ce n'est qu'au travers des expérimentations en cellules humides que nous pourrions apprécier un comportement du stérile minier proche de la réalité.

Ces tests de prédiction en laboratoire ont permis ainsi de mettre en évidence les capacités d'adsorption des acides humiques sur différents stériles miniers reconstitués. Nous avons montré précédemment que cette adsorption se traduisait par une baisse de l'activité

électrochimique du stérile. Quant est-il à l'échelle appliquée en laboratoire? Quel en est la tenue dans le temps de ce type de traitement? Les réponses à ces questions feront en partie l'objet des paragraphes suivants.

3.4.3.1. Étude en mini cellules d'altération du comportement à long terme des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P)

Le protocole expérimental des essais en mini cellule d'altération a été présenté au chapitre II, à la section 2.7.1. Le solide est déposé ($m \approx 66$ g) sur un entonnoir Buchner fixé sur un erlenmeyer, comme présenté à la figure 52. Il subi des cycles de mouillage-séchage qui vont modifier l'état de surface du solide. Des analyses chimiques par la mesure de: pH, Eh, conductivité et élémentaires sont réalisées en continue depuis la mise en place, jusqu'à terme des essais.

3.4.3.1.1. Passivation des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P) avec l'acide humique et le silicate de sodium

Quatre mini cellules d'altération ont été réalisées, nous rappelons dans le tableau 39 les données expérimentales correspondantes. Les mini cellules nommées: MC1, MC2 et MC3 ont été élaborées avec le stérile minier reconstitué SR-SP et MC4 avec le minerai SP-P. Le témoin nommé MC1 sert de référence aux mini cellules dont la surface des solides a été passivée avec l'acide humique comme MC2 et MC4 ou avec le silicate de sodium comme MC3.

Tableau 39: Les différents systèmes minerais/réactifs et les conditions opératoires des essais en mini cellules d'altération.

Nomenclature des mini cellules d'altération	Matériaux	% pyrite	Réactif de traitement chimique	Concentration du réactif (mg/L)	Volume d'eau de rinçage par cycle (ml)
MC1	SR-SP	8,9	Témoin	-	50
MC2	SR-SP	8,9	Acide humique	5000	
MC3	SR-SP	8,9	Silicate de sodium	2900	
MC4	SP-P	10,83	Acide humique	5000	

Tous les traitements de surface ont été effectués de façon identique, comme décrit à la section 2.7.1.2. pendant 3 à 5 jours avec la même solution de concentration fixe ($C = 5000$ mg/L pour l'acide humique et $C = 2900$ mg/L pour le silicate de sodium). Durant cette étape, à des intervalles de temps réguliers, nous avons effectué des prélèvements, afin de suivre la saturation de la surface avec l'acide humique ou avec le silicate de sodium, ce qui nous a permis de calculer les quantités d'agents chimiques retenues par le stérile minier. L'analyse des solutions d'acide humique se fait par spectroscopie UV-visible à 257 nm et celle du silicate de sodium se fait par dosage de Si par ICP-AES; les calculs sont basés sur la méthode des restes (équation 12). Les volumes prélevés pour l'analyse sont immédiatement réintroduit dans la mini cellule afin d'éviter toute erreur d'évaluation des quantités adsorbées.

a. Traitement chimique de surface avec l'acide humique

Les figures 89 et 90 présentent le suivi en continu de la quantité d'acide humique retenue sur les phases solides SR-SP et SP-P des mini cellules d'altération MC2 et MC4, respectivement.

La cinétique d'adsorption d'acide humique sur SR-SP est relativement rapide, on tend vers un plateau au bout de deux jours (figure 89). En effet, après 20 heures environ 80 % (8 mg/g) de la quantité maximale est retenue par le stérile. Il en est de même pour la cinétique d'adsorption sur SP-P (figure 90), où au bout de deux jours la quantité d'acide humique adsorbée est à 90 % (7 mg/g) de la quantité maximale retenue, qui est de 8,2 mg/g.

Toutefois, on observe entre les figures 89 et 90, une différence de comportement des deux stériles reconstitués. Dans tous les cas, on tend vers un plateau et ceci est plus marqué sur le stérile de la mini cellule MC4 (fig.90). Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que l'on travaille en circuit ouvert et donc en présence d'oxygène au sein de la solution percolante. Ceci entraînerait une possible oxydation de la surface du stérile et donc une contribution à faire apparaître des sites superficiels potentiellement actifs vis à vis de l'acide humique. Ce phénomène semble être plus important en ce qui concerne le stérile reconstitué SP-P. La raison de cette grande sensibilité peut venir du fait d'une différence de cristalochimie (Kongolo et al., 1991; de Donato et al., 1993 et 1999) entre la pyrite de l'échantillon (P) et la pyrite de l'échantillon (SR). Cette différence de cristalochimie se traduirait donc directement en terme de réactivité superficielle, qui semblerait donc être plus importante dans l'échantillon (P).

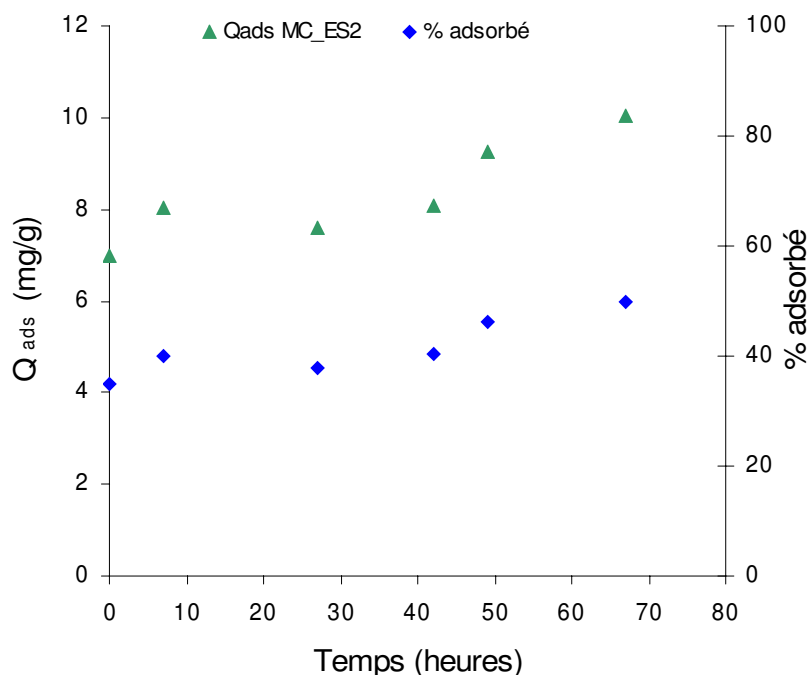


Figure 89: Quantification de l'adsorption d'acide humique ($C_0 = 5000$ mg/L) sur SR-SP pendant 66 h 30 dans MC2.

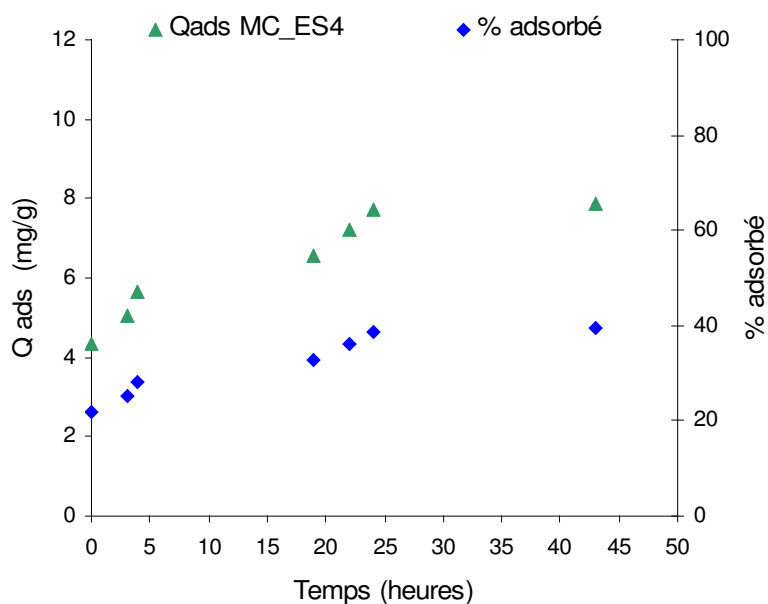


Figure 90: Suivi de l'adsorption d'acide humique ($C_0 = 5000$ mg/L) sur SP-P pendant 42 h 30 dans MC4.

b. Traitement chimique de surface avec le silicate de sodium

Comme le montre la figure 91, le silicate de sodium présente rapidement un plateau d'adsorption sur SR-SP. Ce comportement est à rapprocher à celui observé sur ce même stérile minier (figure 89). Le minerai retient une quantité de silicate de sodium moyenne de 8,8 mg/g. Malheureusement, il a été impossible d'effectuer ce même type d'expérimentation avec l'autre échantillon SP-P. En effet, il aurait été intéressant de regarder la cinétique d'adsorption dans la phase pyriteuse formée vraisemblablement à partir d'une pyrite présentant une cristalochimie différente de la pyrite présente dans l'échantillon (SR). Ceci aurait permis entre autre de voir si l'oxydabilité de la pyrite (P) influençait sur l'adsorption du silicate de sodium, c'est à dire si le mécanisme d'adsorption dépendait de l'importance et de la nature des phases oxydées superficielles.

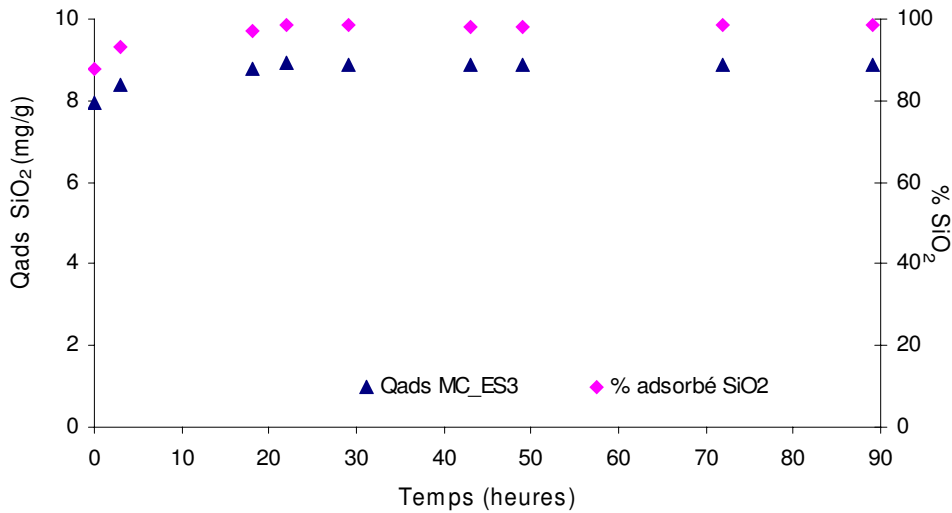


Figure 91: Suivi de l'adsorption du silicate de sodium adsorbé ($C_0 = 2900$ mg/L) sur SR-SP pendant 89 heures dans MC3.

c. Stabilité dans le temps des traitements chimiques de surface de SR-SP et SP-P

Des cycles de mouillage (lixiviation à l'eau) et de séchage sont effectués, comme indiqués dans la partie B des méthodes, à la section 2.7.1.3. Un cycle de mouillage correspond à l'échelle de temps réel à une année de précipitations. Ainsi, ces cycles nous ont permis dans un premier temps, de voir si l'acide humique ou le silicate de sodium étaient toujours présents à la surface du stérile et combien d'années ils pourraient rester. Mais aussi, ils permettent de suivre les facteurs physico-chimiques des eaux extraites des mini cellules d'altération reflétant la génération d'acidité dans les effluents.

La présence d'acide humique ou de silicate de sodium dans le lixiviat correspond à la quantité désorbée (éliminée dans l'eau) au cours des cycles de mouillage. Pour ce qui est de l'acide humique, la quantité restante relevée en continue sur 40 cycles appliqués soient, 40 équivalent-années pour MC2 est d'environ 97,9 % et pour MC4, elle est de 97,4 % (figure 92 a et b). Pour ce qui est du silicate de sodium, la quantité restante après 40 cycles appliqués soient, 40 équivalent-années pour MC3 est d'environ 97,5 % (figure 92 c).

Le degré de saturation de SR-SP que ce soit avec l'acide humique ou avec le silicate de sodium est du même ordre de grandeur. Tous les essais ont montré que l'acide humique et le silicate de sodium étaient toujours présents en surface des minerais SR-SP et SP-P, l'adsorption est alors pratiquement irréversible. Donc tous ces éléments permettent d'envisager l'utilisation de ces deux molécules dans une action de traitement durable d'un stérile minier.

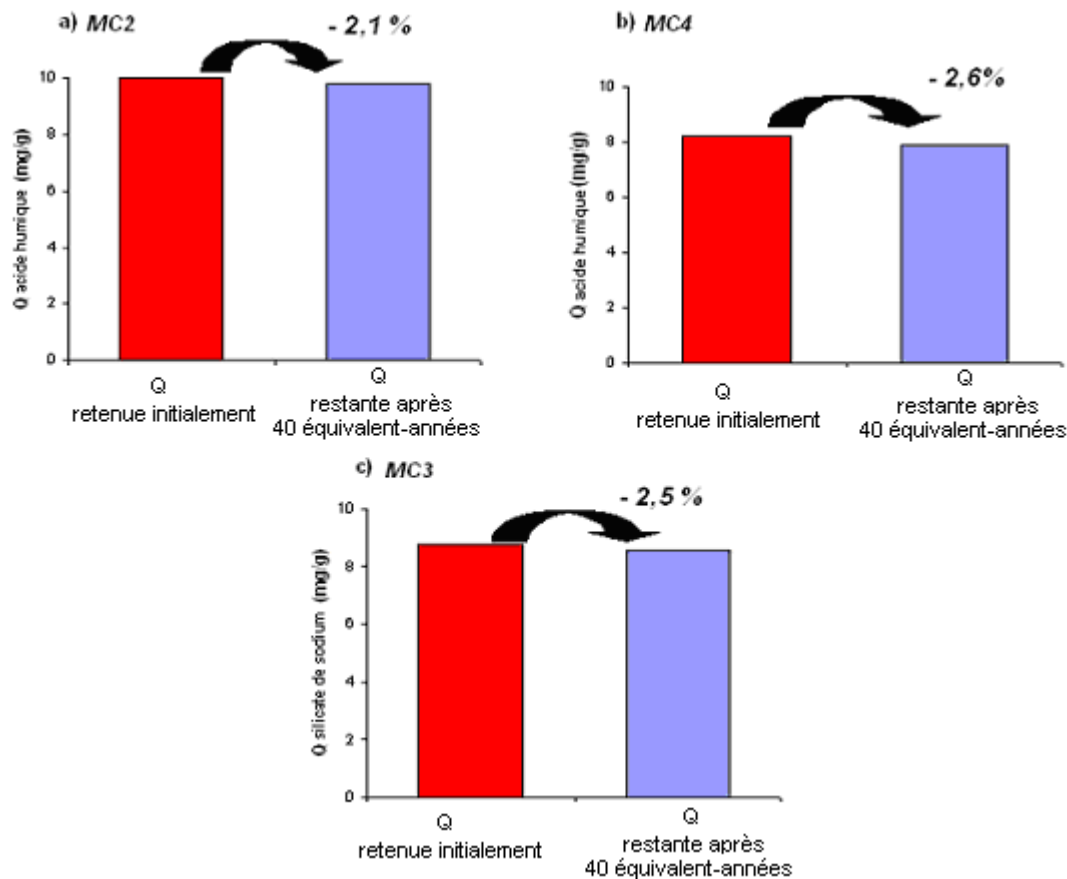


Figure 92: Stabilité après 40 équivalent-années (soient, 40 cycles de mouillage-séchage ce qui équivaut à 2 litres d'eau) des traitements chimiques sur SR- SP a) avec l'acide humique (MC2) et c) avec le silicate de sodium (MC3) et sur SP-P b) avec l'acide humique (MC4).

3.4.3.1.2. Simulation de comportement du stérile: composition physico-chimique des eaux de rinçage

Le contrôle de la nature acide d'une eau repose sur le suivi des facteurs chimiques les plus significatifs dont le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), la conductivité. Il repose également sur le suivi des teneurs élémentaires de traceurs d'acidité que sont le fer et le sulfate. Le paramètre d'acidification des eaux ne peut être énoncé sans pour autant parler du critère de sa neutralisation, relié aux teneurs élémentaires en calcium, magnésium et manganèse représentatifs des carbonates. Nous allons appliquer sur notre stérile une quarantaine de cycles de mouillage-séchage, ce qui représente 40 équivalent-années de stockage en milieu naturel et suivre de façon continue la composition physico-chimique des eaux en sortie des mini cellules d'altération.

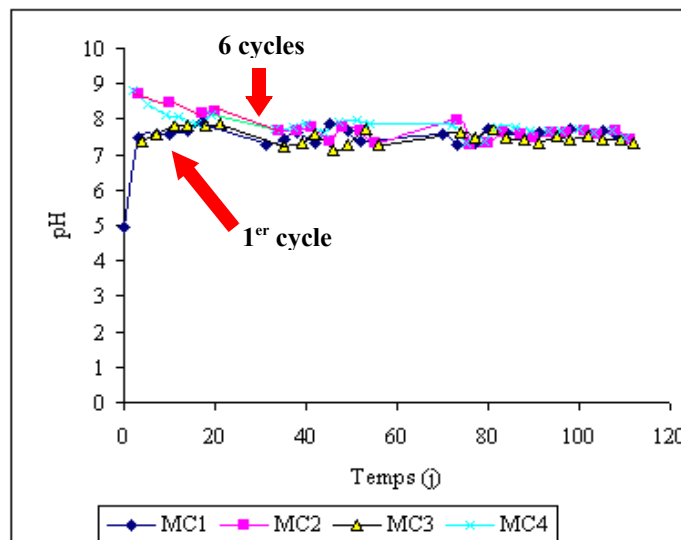
Les figures 93 (a, b et c) représentent le suivi des paramètres géochimiques les plus significatifs tels que pH, Eh, conductivité pour les quatre échantillons lixiviés MC1, MC2, MC3 et MC4. En ce qui concerne le pH (figure 93 a), on voit que l'échantillon n'ayant subi aucun traitement de surface (MC1) génère une acidité pendant le premier cycle (c'est à dire, un équivalent-année). A contrario, les échantillons ayant subi un traitement de surface (MC2, MC3 et MC4) ne présentent pas au démarrage, de production d'acidité. Le pH est voisin de 7,5 pour l'échantillon MC3 et voisin de 8,7 pour les échantillons MC2 et MC4. On constate que progressivement l'échantillon MC1 tend vers un pH moyen de 8, au bout de 6 cycles c'est à dire, 6 équivalent-années. C'est un phénomène d'autopassivation, notamment décrit par les modèles thermodynamiques (à la section 3.4.3.3., figure 102) et pour certains stériles

miniers (Aubertin et al., 2002). On voit donc qu'il faut attendre 6 équivalent-années pour que l'ensemble des échantillons ait un comportement similaire en terme d'acidité des eaux de drainage.

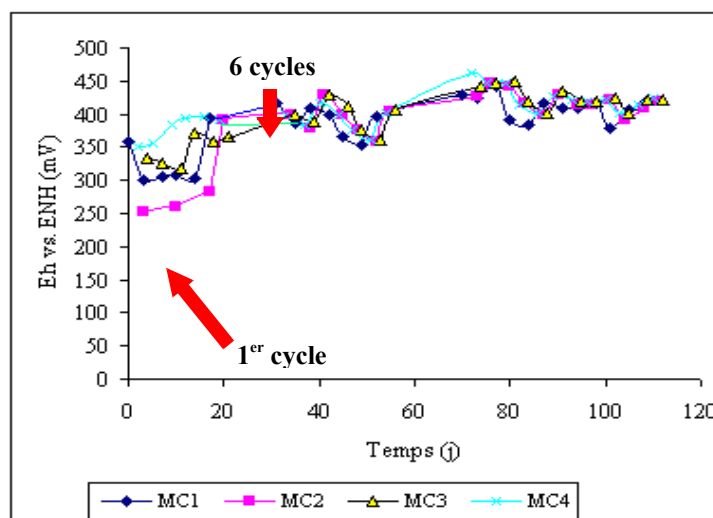
En ce qui concerne le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) (figure 93 b), l'évolution des différents échantillons est plus difficile à interpréter. En effet, après un cycle (un équivalent-année) les potentiels varient de 250 mV (MC2) à 460 mV (MC4) avec une valeur moyenne de 380 mV pour l'échantillon non traité (MC1). Quoi qu'il en soit, on constate pour ces différents échantillons une harmonisation des potentiels et de leur évolution, après 6 cycles. Ceci tente à argumenter la notion d'autopassivation du stérile minier non traité au bout d'un certain nombre de cycles (6 cycles, dans le cas présent).

En ce qui concerne la conductivité (figure 93 c), la valeur la plus importante est obtenue pour l'échantillon sans traitement (MC1). Après le premier cycle, tous les échantillons semblent présenter une similitude de comportement, se traduisant par une baisse de la conductivité, correspondant à la dissolution des produits préoxydés. Comme pour les valeurs de pH et Eh, on observe un comportement identique entre les quatre échantillons à partir de 6 cycles, c'est à dire 6 équivalent-années.

a /



b /



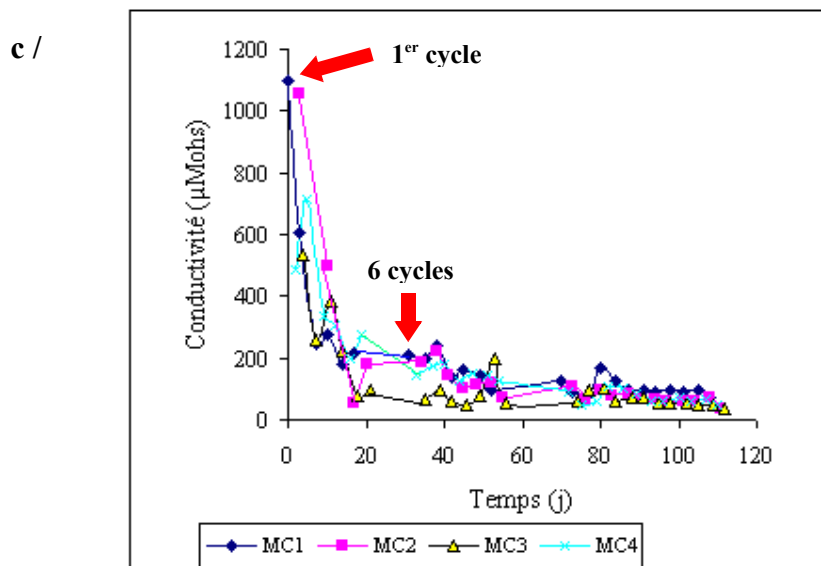


Figure 93: Evolution a/ du pH, b/ du Eh et c/ de la conductivité des eaux de rinçage des essais en mini cellules d'altération MC1, MC2, MC3 et MC4.

L'acidité d'une eau est directement reliée à la présence du soufre et du fer Tournier et Servant, (1983) dans les lixiviats, s'agissant des principaux éléments représentatifs de la production de l'acidité (oxydation des sulfures). Les analyses élémentaires des minerais reconstitués ont révélé que la quantité de soufre sous forme de sulfates est négligeable. En effet, la teneur en soufre sulfates dans SR-SP est de 0,04 % et dans SP-P, elle est de 0,027 %. Ce qui nous permet de faire l'approximation: $S_{total} = S_{sulfure}$.

La qualité de l'eau ne dépend pas seulement des réactions d'oxydation des minéraux sulfurés mais, elle dépend également des réactions de neutralisation. Parmi les minéraux neutralisant présents dans la gangue de nos stériles (voir leur composition dans les tableaux 10 et 11), on peut citer les carbonates, certains silicates et les oxydes et hydroxydes. Ces minéraux réagissent avec l'acide sulfurique pour produire du calcium, du magnésium et du manganèse, éléments retrouvés dans les lixiviats (Kwong, 1993; Jurjovec et al., 2002; Benzaazoua et al., 2003).

Les analyses élémentaires ont montré que l'évolution des teneurs en soufre, fer, calcium, magnésium et manganèse est en accord avec celle de la conductivité (Fig.93 c). Ces ions sont libérés dans les eaux de rinçage plus abondamment dans le cas du solide de la cellule témoin que pour les minerais passivés. Ces résultats montrent bien que les solides ayant subi un traitement de surface (MC2, MC3 et MC4) présentent des teneurs en S, Fe, Ca, Mg et Mn inférieures à celles du stérile non passivé (MC1). En ce qui concerne ce dernier, ce n'est qu'au bout de 6 cycles que les analyses élémentaires sont similaires à celle des trois autres échantillons traités. Ceci confirme le phénomène d'autopassivation de l'échantillon MC1. Ce phénomène permet de maintenir une valeur de pH entre 7-8 et une valeur de conductivité au voisinage de 100-200 µMhos.

La cinétique de production d'acidité et de neutralisation d'acidité du minerai peut être évaluée à partir des teneurs élémentaires normalisées. Cela revient à cumuler les teneurs ou charges en S d'une part et celles en Ca, Mg et Mn d'autre part, et ensuite de normaliser le total à la masse en kilogramme de l'échantillon initial sec.

Cette procédure peut inclure l'évaluation des pentes initiales, finales et le temps où l'inflexion de la courbe a lieu (point de cassure). La pente d'une courbe des charges cumulées en S (respectivement, en $\Sigma Ca+Mg+Mn$) informe sur la vitesse de production d'acidité (respectivement, la vitesse de neutralisation de l'acidité). La figure 94 est une représentation

schématisée du calcul des pentes initiales et finales ainsi que l'identification du point de cassure. Ce point sert à la détermination du point d'intersection (temps) entre les deux droites de régressions linéaires initiales et finales. Il permet de savoir si un changement de comportement géochimique a lieu aux cours de l'essai. Pour que la cassure soit considérée comme significative, les pentes initiales et finales déterminées doivent différer de plus d'un ordre de grandeur.

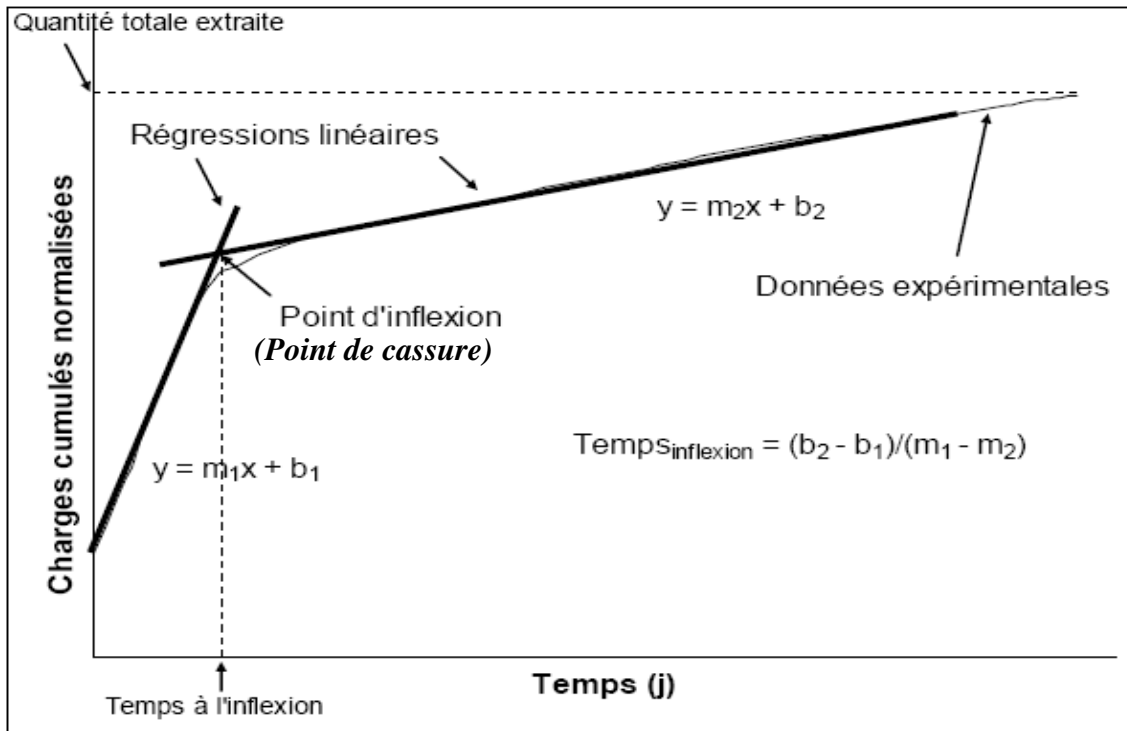


Figure 94: Exemple du calcul des taux d'accumulation pour la construction des graphiques des charges cumulées.

Les figures 95 (a et b) représentent l'évolution des teneurs normalisées en S et $\Sigma\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn}$ au cours des deux premiers mois de lancement des essais en mini cellules d'altération MC1, MC2, MC3, MC4. Les pentes ainsi que les temps de changement de réaction (temps de cassure) sont repris dans le tableau 40.

Les mini cellules d'altération peuvent être classées en fonction de la quantité de soufre produite initialement dans l'ordre suivant (figure 95 a): $\text{MC1} > \text{MC4} > \text{MC2} > \text{MC3}$. Les données en soufre informent que les trois échantillons passivés produisent des quantités de S nettement moins importantes que l'échantillon témoin. Ceci montre une importante diminution du potentiel de génération d'acidité des échantillons traités par rapport au témoins. De plus, le stérile SR-SP traité avec l'acide humique (MC2) ou avec le silicate (MC3) a une plus forte passivation de surface que le stérile SP-P traité avec l'acide humique (MC4). Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, cette différence peut être expliquée par la nature cristallogénétique des stériles miniers reconstitués, ce qui induit un comportement différent de leur réactivité.

La tendance se retrouve pour ce qui est du cumul $\Sigma\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn}$ (figure 95 b), avec une anomalie pour l'échantillon de MC3, qui s'expliquerait par le fait que nous avons rencontré des problèmes d'écoulements du lixiviat au cours du temps. Après 6 à 8 cycles, comme précédemment, on observe un changement de comportement physico-chimique qui se traduit par l'existence de point d'inflexion pour tous les essais en mini cellules d'altération.

L'ordre au-delà des deux mois, quant à la quantité de soufre produit (figure 96 a) reste le même que celui du départ (figure 95 a), tout comme celui de la production en éléments neutralisant l'acidité (figures 96 b et 95 b). Pour les quatre essais, il s'est produit un ralentissement de production et de neutralisation d'acidité (figure 96 a,b et tableau 40): après 7 cycles pour MC1, 18 cycles pour MC2, 17 cycles pour MC3 et après 56 cycles pour MC4. Ce ralentissement induit des pentes plus faibles (tableau 40) qui s'étendent entre 0,23 et 0,36 $\text{mg kg}^{-1} \text{j}^{-1}$ pour S et entre 1,26 et 2,39 $\text{mg kg}^{-1} \text{j}^{-1}$ pour les teneurs cumulées en Ca, Mg et Mn. Celui-ci étant relatif à la passivation artificielle, à de possibles troubles d'écoulement dû à une prévisible passivation naturelle de surface des grains de pyrite, à la précipitation des minéraux secondaires (Monroy, 2002) ou encore à l'épuisement des ultra fines.

Les essais de tenue dans le temps ont montré que les agents passivant (acide humique et silicate de sodium) sont adsorbés de façon irréversible à la surface du stérile. Leur action passivante est donc constante du début à la fin de l'expérimentation. Le fait que le comportement de l'échantillon MC1 demeure similaire au comportement des stériles passivés, montre qu'il se produit spécifiquement un phénomène d'autopassivation.

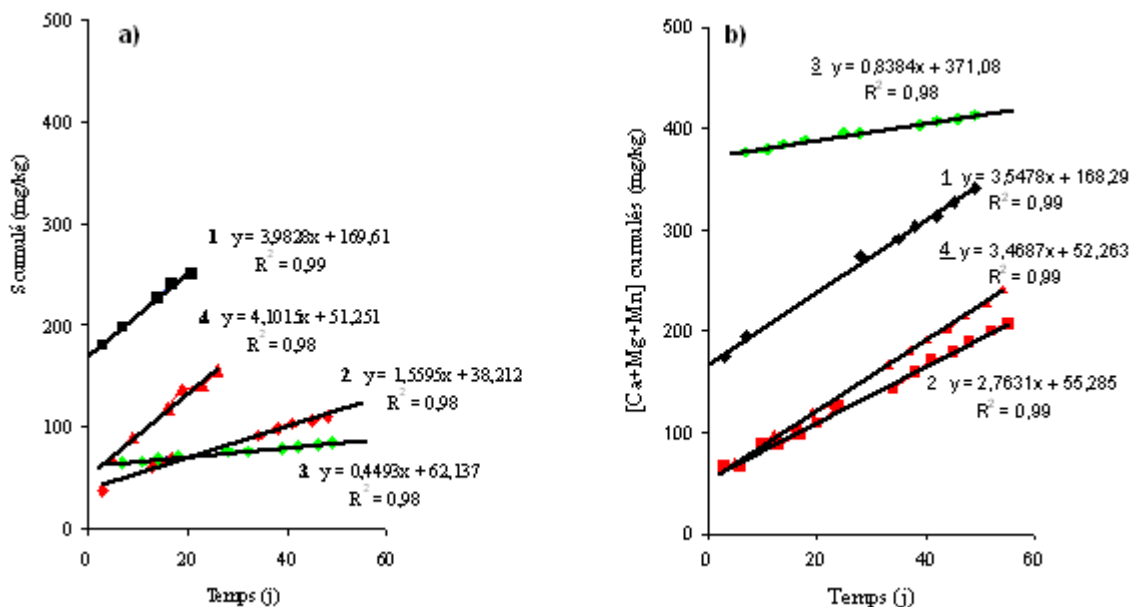


Figure 95: Évolution des teneurs normalisées: a)S et b)ΣCa+Mg+Mn. 1. MC1, 2. MC2, 3. MC3 et 4. MC4, au cours des deux premiers mois de lancement des essais en mini cellules d'altération.

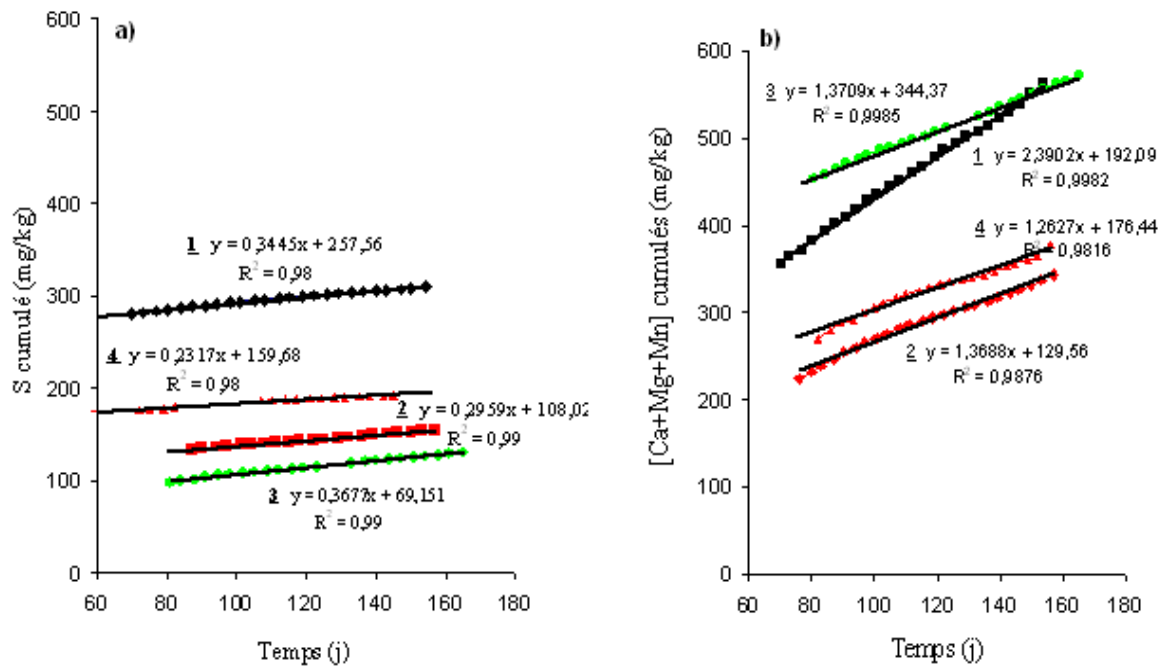


Figure 96: Évolution des teneurs normalisées a) S et b) Σ Ca+Mg+Mn. 1. MC1, 2. MC2, 3. MC3 et 4. MC4, au-delà de deux mois de lancement des essais en mini cellules d'altération.

Tableau 40: Données complémentaires sur l'évolution des charges cumulées en S et Σ Ca+Mg+Mn pour MC1, MC2, MC3 et MC4.

Pentes ($mg\ kg^{-1}\ j^{-1}$)	MC1		MC2		MC3		MC4	
	Σ Ca+Mg+Mn	S	Σ Ca+Mg+Mn	S	Σ Ca+Mg+Mn	S	Σ Ca+Mg+Mn	S
Initiale	3,54	3,98	2,76	1,55	0,83	0,44	3,46	4,10
Finale	2,39	0,34	1,36	0,29	1,37	0,36	1,26	0,23

Les expérimentations en mini cellules d'altération ont montré un comportement extrêmement différent entre le stérile non traité et traités chimiquement. Ils mettent en avant le rôle efficace des agents passivant du type acide humique et silicate de sodium. Ils montrent aussi que le stérile non traité s'autopassive pour avoir un comportement similaire au stérile traité après 6-8 cycles (soient, après 6-8 équivalent-années). Ces résultats nous permettent de dégager un guide de comportements des stériles traités.

Nous allons maintenant, confirmer ces guides par des essais en cellules humides. Nous limiterons pour une notion de coût les essais au nombre de deux. Ces derniers permettent d'asseoir définitivement notre compréhension vis à vis du comportement des solides traités. Nous travaillons sur le stérile minier SR-SP naturel et SR-SP traité avec l'acide humique à 5000 mg/L.

3.4.3.2. Étude en cellules humides du comportement à long terme d'un stérile minier reconstitué (SR-SP)

Les essais en cellules humides sont, tout comme les essais en mini cellules d'altération, des expérimentations à l'échelle du laboratoire. Les différences entre ces deux tests résident sans la masse de solide étudié (2 kg en cellule humide et 66 g en mini cellule d'altération) et le coût d'une expérimentation qui est voisin de 5000 dollars pour une cellule humide contre quelques centaines de dollars en mini cellule d'altération).

L'expérimentation en cellules humides est un reflet plus sûr et plus fidèle du comportement des stériles dans un futur site de stockage naturel (Bradham et al., 1991; Benzaazoua et al., 2001 et 2004).

On rappelle que le stérile reconstitué support pour l'élaboration des cellules humides est SR-SP et le traitement chimique de surface se fait avec une solution d'acide humique.

3.4.3.2.1. Passivation du stérile minier reconstitué SR-SP avec l'acide humique

Deux cellules humides ont été réalisées, nous rappelons dans le tableau 41 les données expérimentales qui s'y rapportent. La cellule humide CH_Témoin sert de référence à la cellule humide CH_Humique dont le solide a subi un traitement chimique avec l'acide humique (C = 5000 mg/L).

Tableau 41: Le système minerais / réactif et les conditions opératoires pour les essais en cellules humides.

Nomenclature des cellules humides	Matériau	% pyrite	Réactif de traitement chimique	Volume d'eau de rinçage par cycle (L)
CH_Témoin	SR-SP	8,9	-	1
CH_Humique (équivalent à MC2)			Acide humique (C= 5000mg/L)	1

Le traitement chimique a été effectué pendant 24 heures sur 2 kg de stérile minier, en faisant percoler la même solution d'acide humique (C = 5000 mg/L et V= 2L) en circuit fermé (voir au chapitre II, à la section 2.7.2.2.). Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers et les concentrations à l'équilibre d'acide humique restant dans les solutions ont été évaluées par spectroscopie UV-visible ($\lambda = 257$ nm), et les quantités d'acide humique retenues sur SR-SP ont été déduites par la méthode des restes (équation 12).

a) Traitement chimique de surface avec l'acide humique

Le suivi de la quantité d'acide humique retenue au cours du traitement de passivation de surface est présenté sur la figure 97. Nous observons qu'environ 30 % de la solution initiale d'acide humique est retenue en surface. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus avec les mini cellules d'altération (figures 89 et 90).

Cependant, la quantité maximale d'acide humique adsorbée de 2 mg/g (figure 97) est plus faible que celle dans MC2 (8 mg/g, respectivement). Ce résultat repose sur le fait que, dans le cas des essais en cellules humides, la percolation de la solution d'acide humique est réalisée dans un système fermé, il n'y a alors pas d'équilibre avec le milieu extérieur car PO₂ dissout est diminuée, contrairement aux essais en mini cellules où cette étape se produit en circuit ouvert. Ainsi, lors des expérimentations en cellules humides les phénomènes d'oxydation du solide sont limités, par conséquent cela vient directement influencer les

quantités maximales adsorbées. C'est pourquoi, on atteint une valeur limite en circuit fermé de 3 mg/g alors qu'on arrive à 8 mg/g en circuit ouvert, c'est à dire en présence d'oxygène dissout.

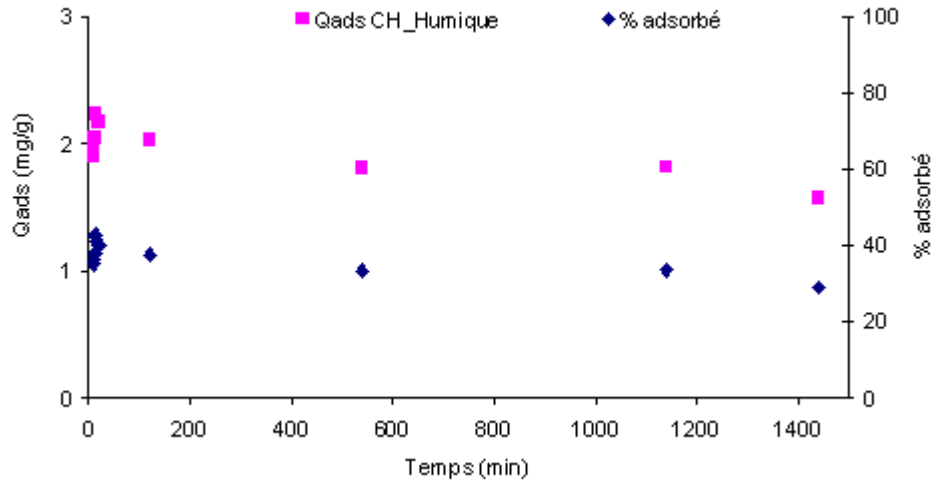


Figure 97: Quantification de l'adsorption d'acide humique ($C_0 = 5000$ mg/L) sur SR-SP pendant 24 heures.

De la même manière que pour les mini cellules d'altération, des cycles de mouillage-séchage sont effectués, comme le décrit la méthode à la section 2.7.2.3. Dans un premier temps, nous allons voir si l'acide humique est toujours présent en surface de SR-SP à terme de l'essai et ensuite nous suivons les teneurs en: Fe, S, Ca, Mg et Mn, représentant les principaux éléments traceurs de la production d'acidité produite et de sa neutralisation.

b) Stabilité dans le temps du traitement chimique de surface de SR-SP

La présence d'acide humique dans le lixiviat correspond à la quantité d'acide humique désorbée au cours des cycles de mouillage. La quantité d'acide humique restante après 30 cycles appliqués (soient, 30 équivalent-années) a été évaluée à environ 90 %, comme nous l'avons présenté sur la figure 98. L'adsorption de l'acide humique sur SR-SP est pratiquement irréversible. Alors que dans les essais en mini cellules d'altération, la quantité restante était de 97,7 %. Cette différence découle du protocole de percolation de la solution passivante qui dans le cas des essais en mini cellules d'altération s'est déroulé en circuit ouvert alors que dans le cas des essais en cellules humides, cette étape s'est déroulée en circuit fermé.

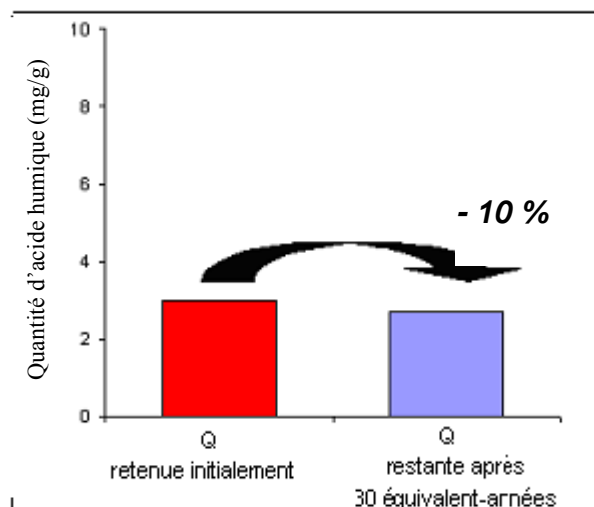


Figure 98: Stabilité après 30 équivalent-années (soient, 30 cycles de mouillage-séchage ce qui équivaut à 30 litres d'eau) du traitement chimique sur SR- SP avec l'acide humique.

3.4.3.2.2. Simulation du comportement du stérile: composition physico-chimique des eaux de rinçage

Cette section présente les principaux résultats obtenus à partir des analyses chimiques élémentaires effectuées sur les lixiviats issus des deux cellules humides. Tout comme pour les essais en mini cellules d'altération, nous attachons un intérêt particulier aux facteurs représentatifs du caractère acide des eaux de rinçage comme: le pH, le Eh, la conductivité, l'acidité et l'alcalinité. A ces derniers nous ajoutons, les principaux acteurs responsables de l'acidité des eaux représentés par le fer et le soufre et ceux qui neutralisent cette acidité sont représentés par Ca, Mg et Mn. L'ensemble de ces paramètres a été suivi sur 30 cycles de mouillage, c'est à dire 30 équivalent-années.

Les tableaux 42 et 43 rassemblent les valeurs initiales et finales de pH, Eh, conductivité, acidité et alcalinité. L'évolution du pH et de la conductivité sont présentées sur les figures 99 (a,b).

En ce qui concerne le pH (figure 99 a), on observe un comportement totalement différent entre le stérile traité avec l'acide humique et le stérile non traité. En effet, les valeurs de pH des eaux de rinçage au début des cycles sont égales à 4,33 pour le témoins et 8 pour la cellule passivée. On montre bien qu'il existe un phénomène de drainage sur le stérile minier non traité, alors qu'il est inexistant sur le stérile minier traité chimiquement. Il faut attendre 6 cycles, c'est à dire 6 équivalent-années pour voir une autopassivation du stérile non traité (à la section 3.4.3.3., figure 103).

Les résultats montrent que l'efficacité de la passivation avec l'acide humique est immédiate et stable pendant toute la durée de l'expérimentation: c'est à dire 30 cycles, soient 30 équivalent-années. Ce résultat est tout à fait probant pour une utilisation de l'acide humique dans un traitement durable d'un stérile minier.

Les valeurs de la conductivité confirment ces derniers résultats (figure 99 b). Aussi, on ne constate pas de variations extrêmement significatives quant au potentiel d'oxydo-réduction (Eh) qui se situe entre 355 mV et 490 mV (tableaux 42 et 43). Les analyses de l'acidité et de l'alcalinité des eaux de rinçage ont été recueillies (tableaux 42 et 43). Typiquement, l'acidité se maintient à des faibles valeurs, la plage de variation se trouve entre

4 et 7 mg CaCO₃/L. On observe, que l'acidité produite au départ par le stérile traité chimiquement est environ 1,5 fois moins importante que celle du stérile non traité. Ce qui est inversement le cas des valeurs d'alcalinité des eaux de rinçage, où l'on note un caractère plus alcalin au départ dans le cas du stérile passivé. Les valeurs s'étendant entre 29 à 86 mg CaCO₃/L.

Tableau 42: Valeurs initiales et finales des principaux facteurs physico-chimiques des lixiviats issus de la cellule humide témoin.

Valeurs	pH	Eh (mV vs. NHE)	Conductivité (μhoms)	Acidité (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinité (mg CaCO ₃ /L)
Initiale	4,33	424,9	2900	7	29
Finale	8,11	390,6	140	6	35

Tableau 43: Valeurs initiales et finales des principaux facteurs physico-chimiques des lixiviats issus de la cellule humide passivée.

Valeurs	pH	Eh (mV vs. NHE)	Conductivité (μhoms)	Acidité (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinité (mg CaCO ₃ /L)
Initiale	8,02	375,1	1080	4	86
Finale	8,04	411,5	144	5	33

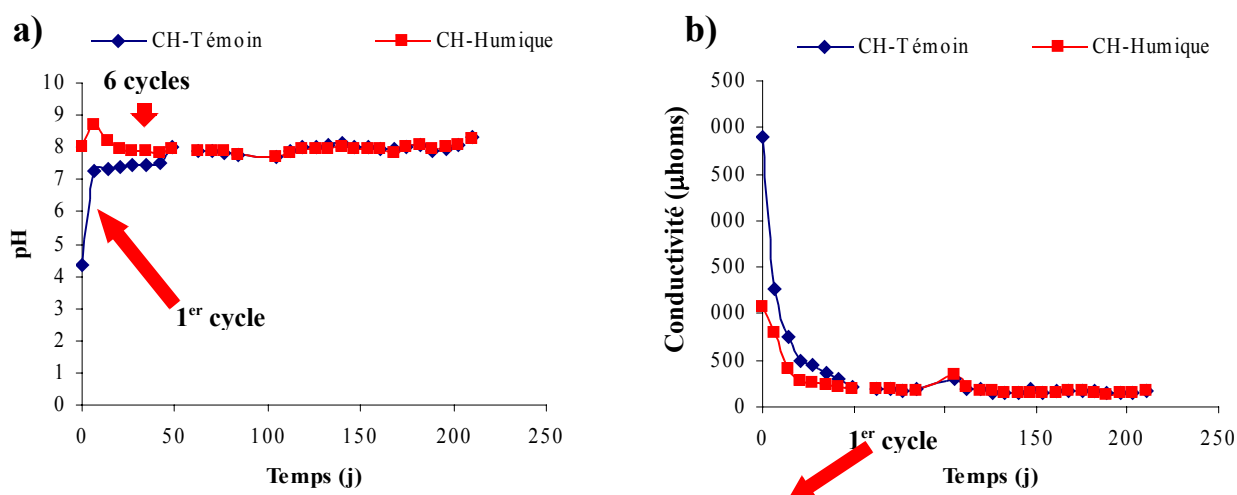


Figure 99: Évolution a/ du pH et b/ de la conductivité au cours des 6 cycles des humides.

Les éléments S et Fe témoignent de la production de l'acidité au travers de l'oxydation des sulfures et les éléments Ca, Mg et Mn témoignent de la neutralisation d'acidité par consommation des carbonates.

Les figures 100 et 101 représentent l'évolution des teneurs normalisées par rapport à la masse de la cellule humide de S et ΣCa+Mg+Mn. Pour chacune des courbes, les pentes ainsi que les informations complémentaires concernant les points d'inflexion, s'il y a lieu, sont fournies (Tab.44).

En ce qui concerne les teneurs cumulées en soufre (figure 100), on constate une différence de comportement très nette entre les deux échantillons. Avec une cinétique de production d'acidité plus importante pour l'échantillon témoin que pour l'échantillon ayant subi un traitement avec l'acide humique. Cette représentation permet de préciser l'évolution du comportement de l'échantillon témoin en terme de production d'acidité. En effet, on

constate une rupture de pente très nette au niveau du 6^{ème} cycle (6 équivalent-années). Cette observation n'est pratiquement pas perceptible sur le stérile traité chimiquement. Ceci confirme les conclusions faites précédemment suite à l'observation de l'évolution du pH et Eh qui montrent un comportement quasiment homogène du stérile traité tout au long des 30 équivalents années. Après 6 équivalent-années, les pentes des deux droites sont quasiment identiques voisine de 0,7. Ceci montre que le phénomène d'autopassivation du stérile non traité est bien réel et devrait s'effectuer en milieu naturel au cours des 6 premières années de stockage.

L'ensemble de ces observations sont corrélées avec l'évolution des teneurs cumulées en Ca, Mg et Mn (figure 101). Nous pouvons confirmer, la période d'autopassivation de 6 équivalent-années et la simulation du comportement après cette période de passivation. De même que, l'efficacité du traitement avec l'acide humique continu pendant toute la durée des 30 équivalent-années.

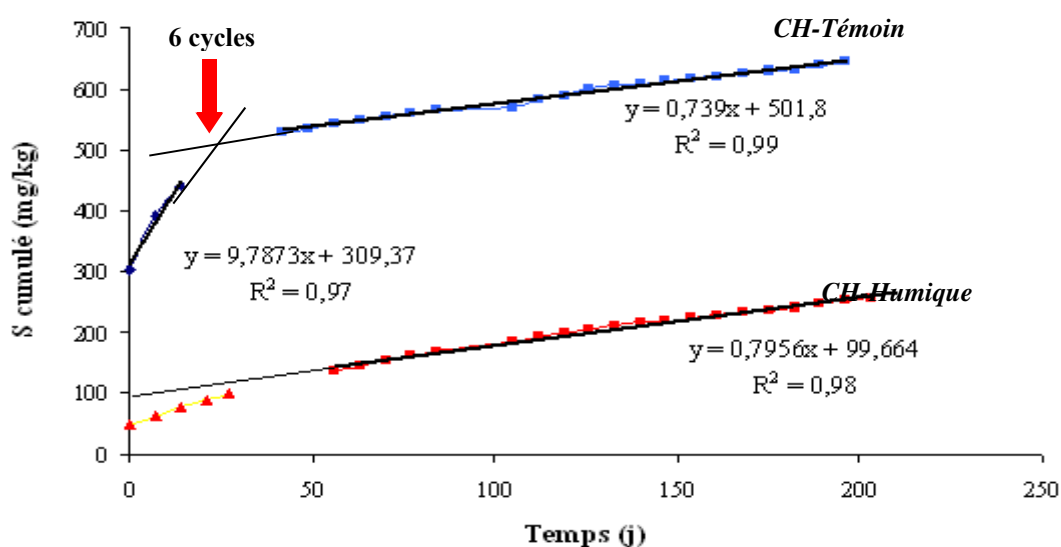


Figure 100: Évolution au cours du temps des teneurs normalisées en S des cellules humides.

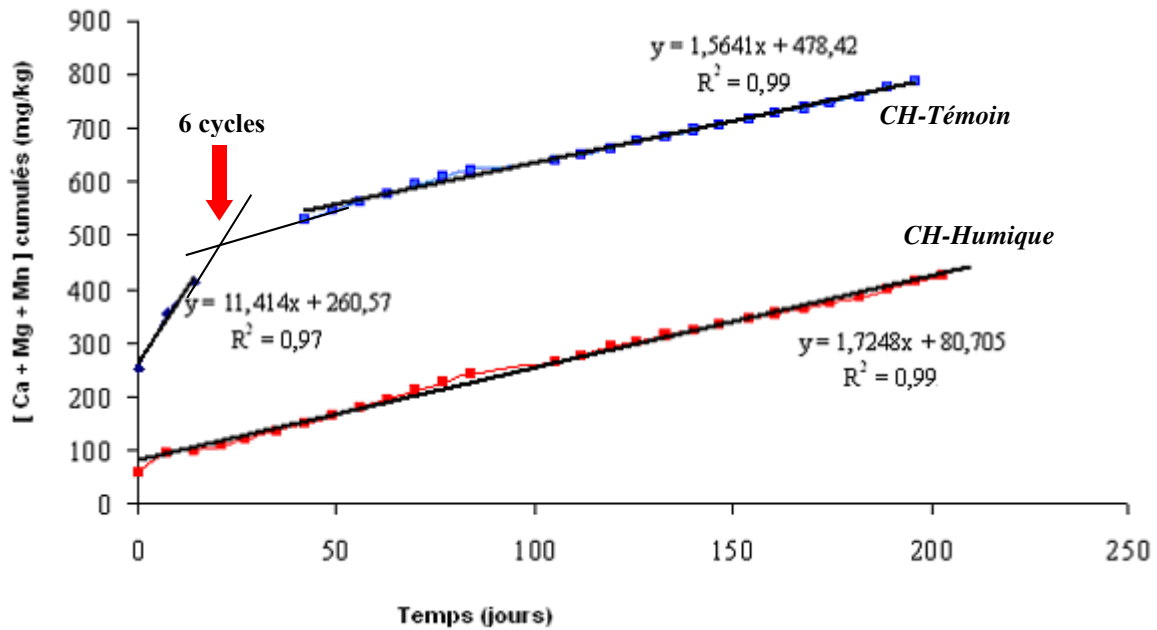


Figure 101: Évolution eu cours du temps des teneurs normalisées en [Ca + Mg + Mn] des cellules humides.

Tableau 44: Données complémentaires sur l'évolution des teneurs en S d'une part et en Ca, Mg et Mn d'autre part pour CH_Témoin et CH_Humique.

Pente ($mg\ kg^{-1}\ j^{-1}$)	CH-Témoin		CH-Humique	
	$\Sigma\ Ca+Mg+Mn$	S	$\Sigma\ Ca+Mg+Mn$	S
Initiale	11,41	9,78	1,72	0,79
Finale	1,56	0,73	1,72	0,79

3.4.3.3. Aspects thermodynamiques

Dans la présente section, il s'agit de décrire plus en détail l'état d'avancement des essais appliqués en laboratoire, c'est à dire quels sont les minéraux secondaires qui précipitent et comment se comportent globalement les stériles miniers reconstitués à long terme.

La construction de diagrammes pH-Eh permet de statuer le domaine de stabilité des espèces, au delà des 6 équivalent-années. Aussi, nous pouvons directement faire le lien avec les espèces susceptibles de précipiter. Malgré un rapport solide/liquide différent: égal à 1,33 pour les mini cellules d'altération et égal à 2 pour les cellules humides. Les deux types d'essais cinétiques peuvent être comparés sur une base commune, grâce aux calculs des teneurs cumuléees en S et en Ca, Mg et Mn. Ce calcul permet de réduire l'impact du rapport solide/liquide lors de l'interprétation des résultats (Morin et Hutt, 1997). C'est ainsi que des courbes d'oxydo-réduction ont pu être construites. Bien que ces stériles miniers soient considérés comme faiblement générateurs d'acidité à court terme, il en résulte que ces derniers sont potentiellement générateurs d'acidité à long terme.

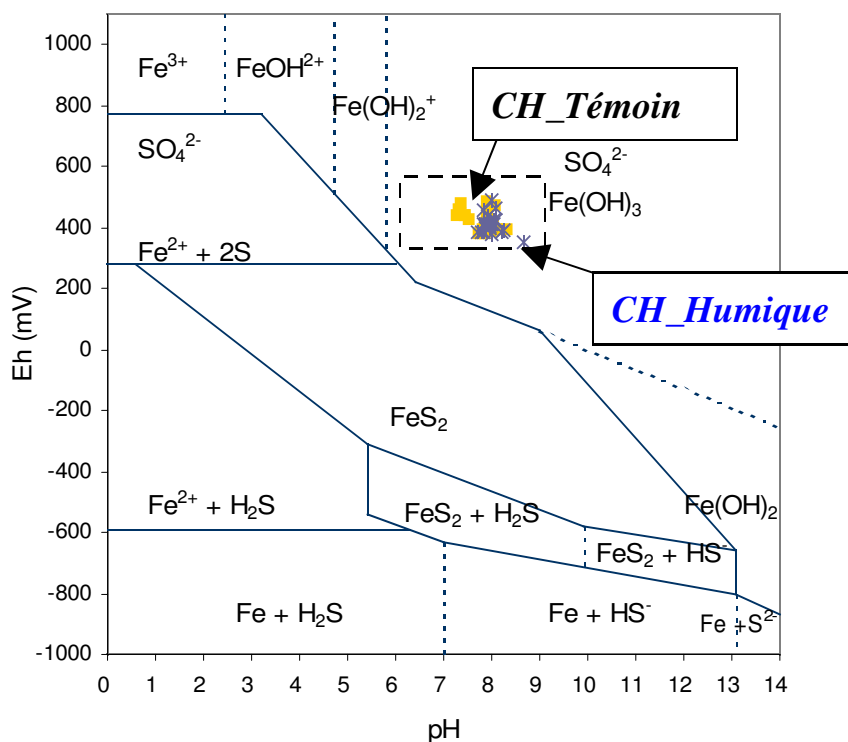


Figure 103: Valeurs thermodynamiques pH et Eh des lixiviats issus des essais en cellules humides. Diagramme Eh-pH pour le système $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 25 °C et pour des espèces en solution de concentrations égales 10^{-5} mol/L. (Mermillod-Blondin, 2005 sur la base de Kocabag et al., 1990)

b) Autopassivation et phases minérales précipitées

Jusqu'à présent, les résultats ont montré que l'évolution des teneurs cumulées en S et en Ca, Mg et Mn extraites dans les lixiviats des stériles miniers reconstitués n'étaient pas linéaires au cours du temps pour les deux essais appliqués en laboratoire. Différents facteurs viennent influencer le comportement géochimique des minerais, ce qui se traduit par l'existence de possible changement de cinétique de réaction (point d'inflexion). C'est ce phénomène qui expliquerait notamment les changements de cinétiques d'extraction des sous produits d'acidification et de neutralisation, attribué à d'éventuelles précipitations de phases minérales dans le solide, on parle alors de la formation de minéraux secondaires (passivation naturelle de surface).

La formation du DMA et sa neutralisation engendrent un grand nombre d'ions en solution. Lorsque la concentration de ces ions devient importante et selon les conditions de pH, Eh et température, il est possible qu'il y ait formation de minéraux secondaires. La liste des principales phases minérales ayant été observées sur des sites miniers générateurs de DMA, se trouve en annexe N° 15.

Dans cette étude, le choix des minéraux secondaires a été guidé par la littérature qui répertorie les principaux minéraux secondaires potentiels dans les parcs à rejets de concentrateur (Lowson, 1982; Jambor, 1994; Alpers et al., 1994; Morin et Hutt, 1997; Nordstrom et Alpers, 1999; Aubertin et al., 2002).

Les minéraux secondaires contenant du fer ayant été retenus sont les oxy-hydroxydes de fer (la goéthite, l'hématite et la maghémite). Ceux contenant Ca, Mg ou Mn sont la protlandite, la brucite et la pyrochroïte et finalement ceux contenant Al et Zn sont la boehmite, le gibbsite et la zincite. Les minéraux secondaires à partir du S n'ont pas été

déterminés par le logiciel, ce qui ne nuira pas aux interprétations car les teneurs en soufre dans SR-SP et SP-P sont faibles dans les eaux de rinçage. Les jarosites (potassique ou sodique) n'ont pas été retenues puisque les données expérimentales placent les eaux de rinçage en dehors des conditions de formation habituelle de ces dernières.

Dans cette étude, la modélisation géochimique de type équilibre thermodynamique a été utilisée pour calculer les indices de saturation qui renseignent sur les conditions favorisant la précipitation ou la dissolution des phases minérales. Une valeur de l'indice de saturation supérieure à 0 ($PAI > K_{ps}$) signifie que le minéral étudié (ex.: gypse) soit sursaturé et précipitera sous les conditions de l'étude. Si $IS < 0$ ($PAI < K_{ps}$), le minéral est soluble dans les conditions étudiées. Un $IS = 0$ ($PAI = K_{ps}$) représente l'équilibre thermodynamique; le gypse solide est en équilibre avec les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} en solution.

De nombreux logiciels de modélisation thermodynamique permettent de calculer les indices de saturation pour de nombreux minéraux secondaires en se basant sur les résultats des analyses de la qualité de l'eau (Perkins et al., 1995). Le logiciel utilisé est Visual MINTEQ ver. 2.5 basé sur le code MINTEQA2 ver. 4.0 (Felmy et al., 1984; Allison et al., 1991), disponible sur le site www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq/#download. Il s'agit d'un modèle de type équilibre thermodynamique (Perkins et al., 1995; Aubertin et al., 2002). Les résultats obtenus avec ce type de modèle sont grandement dépendant de la qualité des analyses chimiques. Dans les cas d'essais cinétiques où la précipitation a lieu à l'intérieur même du montage expérimental, les charges en métaux dans les eaux de rinçage seront celles de l'équilibre; les indices de saturation obtenus devraient théoriquement être proche de zéro.

Les modélisations thermodynamiques ont été effectuées à partir des résultats d'analyses des eaux de rinçage des cellules humides. Le tableau 45 rassemble les domaines des indices de saturation (IS) des phases minérales sélectionnées à partir des éléments chimiques correspondant.

De manière générale, les indices de saturation sont similaires dans les deux cellules humides. Quelque soit l'élément, tout au long de l'essai, les phases minérales qui en découlent se présentent toujours soit sous la même forme soluble ($IS < 0$), soit précipitée ($IS > 0$). Les valeurs des IS sont généralement faibles et proches de la valeur d'équilibre, elles se situent dans l'intervalle $]-20;3[$ sauf, pour Fe où le maximum est de l'ordre de 50. Les analyses du fer avait révélées qu'il était présent en faibles quantités dans les eaux de rinçage, nous en déduisons alors qu'il précipite sous forme de minéraux secondaires. Les autres phases minérales qui précipitent sont des oxydes et hydroxydes: la boehmite, gibbsite, goethite, hématite et maghémite et les espèces qui se solubilisent sont également de la même famille minéralogique. Ce sont des phases minérales constituées à partir des sous produits de neutralisation de l'acidité (Mg, Ca et Mn). Pour la zincite, l'indice de saturation est relativement proche de zéro tout au long de l'essai, nous sommes dans le cas où il y a un équilibre entre la forme précipité et soluble du minéral.

La précipitation des minéraux secondaires entraîne la diminution des concentrations en ions analysés dans les lixiviats. Les charges mesurées des eaux de rinçage ne représenteraient pas la totalité des produits de réaction. Ces résultats démontrent que les deux cellules humides sont dans une phase d'autopassivation, la couche d'oxy-hydroxydes empêche toutes réactions d'oxydation de surface.

Dans le tableau 45 figure également les teneurs cumulées des éléments considérés. Globalement, les teneurs issues de la cellule humide passivée avec l'acide humique sont inférieures à celle de la cellule humide témoin, sauf pour l'aluminium que l'on explique pas.

Tableau 45: Domaine des indices de saturation après le changement de taux de réaction et teneurs élémentaires à la fin des essais en cellules humides.

	Indice de saturation		Teneur cumulée (mg/kg)	
	CH-Témoin	CH-Humique	CH-Témoin	CH-Humique
Al	>0	>0	1	7
Fe	>0	>0	50	42
Mg	<0	<0	25	20
Zn	≈0	≈0	35	5
Ca	<0	<0	800	500
Mn	<0	<0	11	10

En résumé, les modélisations thermodynamiques montrent que la précipitation des minéraux secondaires à base d'aluminium et de fer comme la boehmite, le gibbsite, la goethite, l'hématite et la maghémite est fortement probable. Les phénomènes de précipitation des minéraux secondaires ont un impact sur les concentrations des charges des métaux en plus d'affecter la réactivité de surfaces.

c) Courbes d'oxydo-neutralisation

Après s'être intéressé aux principaux phénomènes qui influencent le comportement géochimique des solides, on s'intéresse plus particulièrement à la détermination du potentiel de génération d'acide (PGA) à court et à long terme des stériles miniers reconstitués (SR-SP et SP-P).

Dans un premier temps, *i)* la génération d'acidité à court terme peut être déterminée à partir d'une méthode qualitative. A partir des essais en cellules humides, on peut avoir des guides d'interprétations qualitatives pour statuer sur le potentiel de génération d'acidité à court terme des échantillons sur la base de l'observation du pH, de la conductivité, du potentiel d'oxydo-réduction ainsi que sur l'évolution des charges en métaux. Des critères d'interprétation sont proposés par SRK, (1989) et dans le rapport MEND 1.16.1b, (1991), mais d'autres critères peuvent être utilisés telle la Directive 019 sur les effluents finaux des exploitations minières.

La figure 104 (Aubertin et al., 2002) montre une classification des drainages miniers basée sur les mesures de pH, d'acidité et d'alcalinité. On y retrouve également le type d'exploitation minière généralement responsable pour chaque classe de drainage.

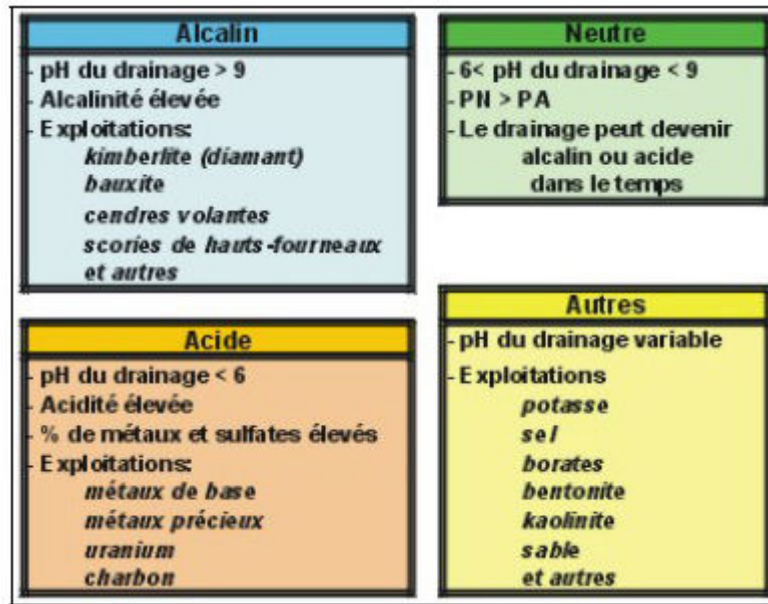


Figure 104: Classification des drainages miniers selon le pH, l'acidité et l'alcalinité.

En général, pour un échantillon générateur d'acidité à court terme, on observe les phénomènes suivants au cours d'un essai cinétique (MEND 1.16.1b, 1991):

- Baisse du pH :
 - pH > 5-5,5 : la production d'acidité est faible ou est dominée par la neutralisation des carbonates,
 - pH ≤ 5-5,5 : la production d'acidité est forte et la catalyse bactériologique devient possible,
- Augmentation de la conductivité,
- Augmentation du potentiel d'oxydoréduction (Eh):
 - Eh < 640 mV : généralement retrouvé dans les premiers stades du DMA,
 - Eh > 690 mV : dénote des conditions d'oxydation vigoureuses et la possibilité de l'influence des bactéries ferroxydantes,
 - Eh > 740 mV : l'oxydation du soufre par le fer ferrique (Fe³⁺) devient significative,
- Augmentation de l'acidité,
- Diminution de l'alcalinité,
- Augmentation des concentrations en sulfates et en métaux en solution.

Si l'on applique la règle que nous venons d'énoncer, le stérile minier SR-SP non traité est générateur d'acidité à court terme, comme nous l'avons vu au cours des 6 premiers équivalent-années (voir au tableau 43).

Aussi, ii) une deuxième méthode d'évaluation du PGA à long terme est proposée à partir de l'étude des courbes d'oxydation-neutralisation (Benzaazoua et al., 2001 et 2004). L'utilisation des courbes d'oxydation-neutralisation a été proposée par Benzaazoua et al., (2001 et 2004). Ces courbes représentent les charges cumulatives en Ca, Mg et Mn additionnées en fonction des charges cumulées en sulfates. Le terme $\Sigma\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$ représente les produits de la neutralisation de l'acidité alors que les producteurs d'acidité dû à l'oxydation des sulfures sont représentés par le soufre.

Ces courbes sont principalement utilisées pour comparer les essais cinétiques entre eux et déterminer le potentiel de génération d'acidité à long terme des matériaux. Si deux essais maintiennent le même rapport oxydation/neutralisation (linéarité), leurs courbes d'oxydation-neutralisation auront la même pente. Ces courbes sont illustrées sur les figures 105 pour les cellules humides et 106 pour les mini cellules d'altération.

Quelle que soit l'expérimentation, les cinétiques d'oxydation et de neutralisation sont différentes, les courbes d'oxydo-neutralisation ne sont pas linéaires. Le rapport naturel entre la production et la neutralisation d'acidité n'est pas conservé (fig.105 et 106).

Si l'on distingue les états de surface de référence (CH_Témoin et MC1), des états de surface traités chimiquement (CH_Humique, MC2, MC3 et MC4), la tendance des courbes d'oxydation-neutralisation est similaire.

Une déviation de la courbe d'oxydo-neutralisation est très marquée pour MC1 pour des teneurs cumulées en soufre de l'ordre de 280 mg/kg alors que pour CH_Témoin la déviation intervient plus tard, elle est moins marquée et correspond à des teneurs cumulées en soufre de l'ordre de 550 mg/kg. Ce qui revient à comparer les essais en cellules humides avec les essais en mini cellules d'altération: on observe préférentiellement une déviation des courbes d'oxydo-neutralisation pour les mini cellules d'altération. Ce comportement serait dû à la seule différence entre les essais qui est le rapport liquide/solide, qui est plus faible dans le cas des mini cellules d'altération; de ce fait la quantité d'espèces est plus faible et par voie de conséquence leurs consommations sont plus rapides.

L'existence de déviation traduisant une importante consommation préférentielle en éléments neutralisant peut s'expliquer à partir de l'existence des points d'inflexion dans les courbes cumulées en Ca+Mg+Mn et en S prises séparément (figures 95, 96, 100 et 101). L'atténuation de la production d'acidité est accompagnée d'un ralentissement des cinétiques de production de (Ca+Mg+Mn). Ces derniers continuent à se dissoudre avec une cinétique d'extraction plus lente, qui n'est plus proportionnelle à la production d'acidité. Une autre hypothèse qui pourrait expliquer ces déviations à partir de la précipitation des sulfates qui prend plus d'importance à la fin des essais et qui est responsable de la disproportion en faveur des produits de neutralisation. Cette hypothèse est en accord avec les résultats obtenus à la section 3.4.3.3 (b) sur la production de minerais secondaires, qui ont montré que la production des minerais secondaires augmente avec l'avancement des essais.

Si l'on compare à présent, l'état des stériles traités chimiquement (CH_Humique, MC2, MC3 et MC4), le rapport entre la production et la neutralisation de l'acidité n'est pas conservé et la neutralisation d'acidité est atteinte pour des teneurs cumulées en soufre de l'ordre de 100-150 mg/kg. Aussi, il paraît cohérent que les essais CH_Humique et MC2 constitués à partir de SR-SP se comportent de la même manière vis à vis de l'acide humique. Notons cependant que, les matériaux SR-SP et SP-P semblent se comporter de la même manière avec ce même traitement (MC2 et MC4).

Quel que soit le traitement chimique, l'atténuation de la production d'acidité a lieu avant celle du témoin, ce qui confirme que le traitement de passivation est efficace dès le début du lancement des essais cinétiques. Les figures 105 et 106 confirment bien de nouveau, que les stériles témoins SR-SP des deux essais seront générateurs d'acidité avant les stériles traités chimiquement. On retrouve une efficacité en matière d'inhibition très peu différente entre les agents chimiques acide humique et silicate de sodium.

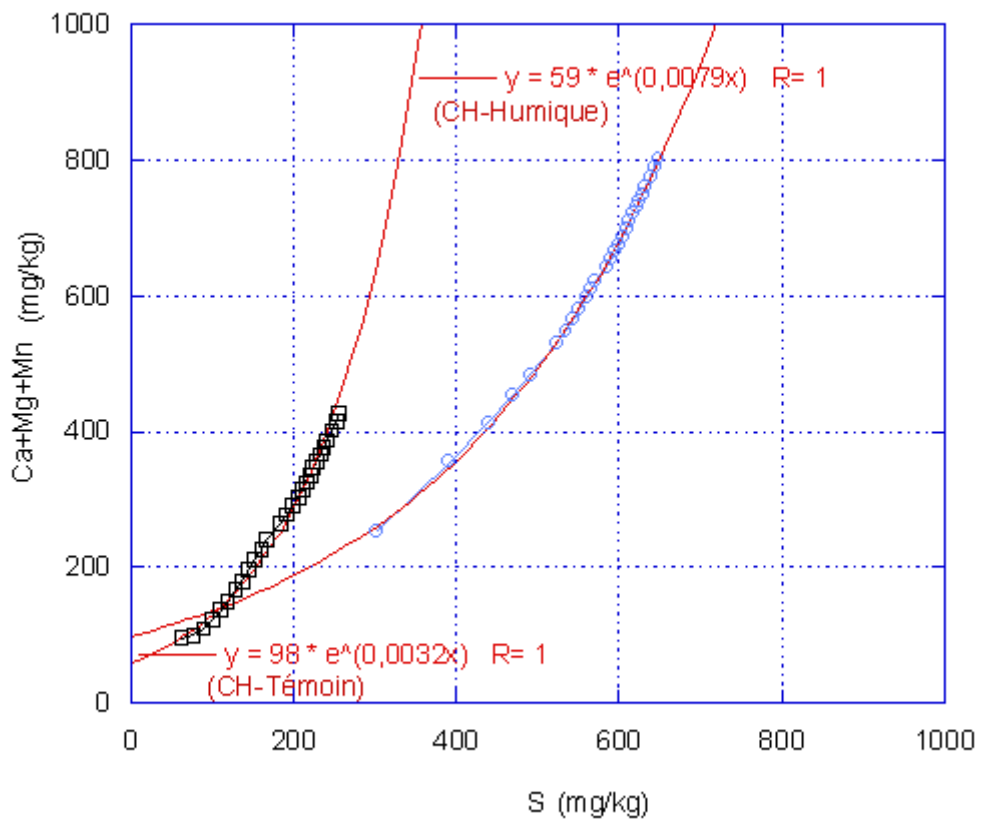


Figure 105: Courbes d'oxydation-neutralisation des cellules humides.

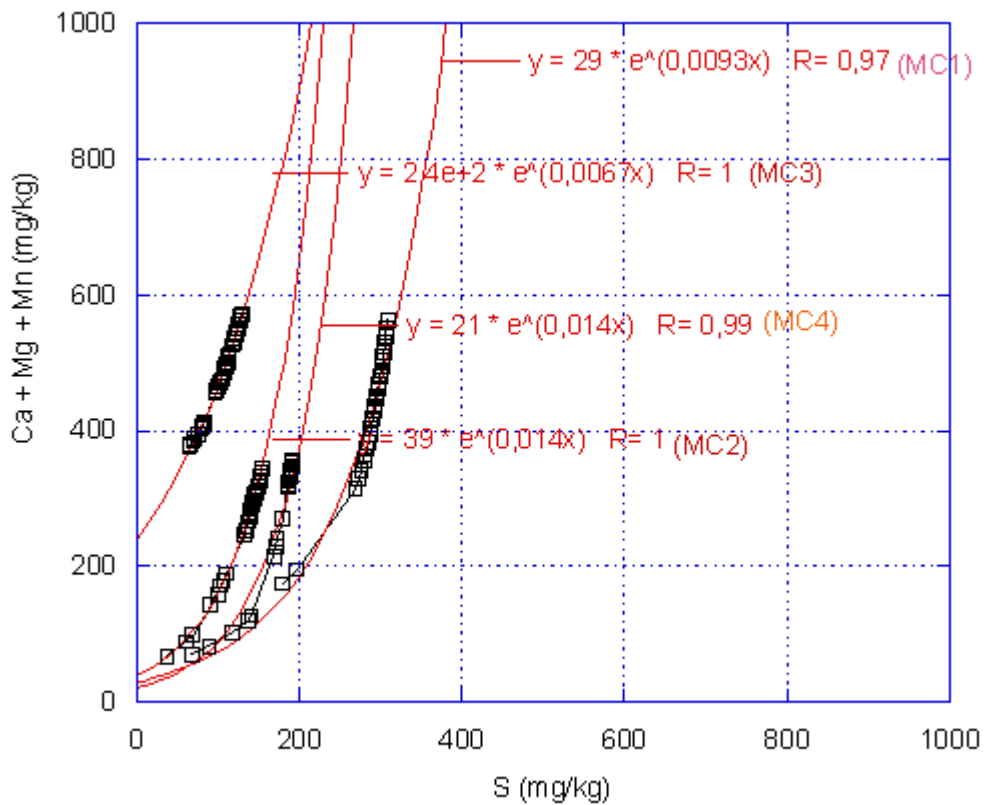


Figure 106: Courbes d'oxydation-neutralisation des mini cellules d'altération

3.4.4. Simulation de l'atténuation de la production d'acidité des eaux de la mine LaRonde

Le stérile minier de la halde de la mine LaRonde a été choisi comme solide de référence pour notre étude. L'usine traite un peu plus de 2 millions de mètres cubes d'eau, comprenant les eaux souterraines et de surface. Un logiciel de traitement de données ABATES v.1.1., (2005), nous a permis d'estimer les coûts si un traitement alcalin est envisagé. Les calculs ont été effectués à partir de la section: «Estimate the Acidity of Your Water and the Mass and Cost of Reagent Required for Treatment».

3.4.4.1. Evaluation des coûts pour des traitements de chaulage de SR-SP

L'acidité produite par le stérile SR-SP des essais en cellules humides a été relevée en continue au cours des 30 cycles de mouillage-séchage, c'est à dire pendant 30 équivalent-années. Les résultats ont montré que dès la mise en place de l'expérimentation, le stérile minier SR-SP non traité extrait des eaux plus acides que celles du stérile minier traité chimiquement (tableau 43). Nous avons vu que l'adsorption d'acide humique est pratiquement irréversible, par conséquent si un traitement de chaulage est réalisé il sera appliqué bien évidemment sur le stérile non traité. Nos essais ont montré que ce n'est qu'après 6 cycles, c'est à dire 6 équivalent-années que SR-SP rentre dans une phase d'autopassivation. C'est pourquoi, nous avons évalué les coûts des traitements de chaulage sur une période de 6 équivalent-années, qui correspondraient alors à la période de production d'acidité.

Simulation: On considère une telle application sur une parcelle d'essai sur terrain où la masse de stérile minier est d'environ 50 000 tonnes:

- Estimation des coûts sur le stérile non traité: On établit le coût d'un traitement annuel par la chaux à 50 millions de dollars (1000 dollars / tonnes). Nous avons vu au cours de l'essais en cellules humides que la durée de traitement nécessaire est de 6 équivalent-années, ce qui équivaut à un coût total de **57 millions de dollars**, en tenant compte de l'inflation du coût de la chaux qui est de 2 % par an. Le traitement se fait par arrosage du stérile minier car il est difficilement envisageable de faire ce traitement directement en sortie d'usine.
- Estimation des coûts sur le stérile traité: Le calcul qui suit a été effectué à partir d'un produit commercial, ce qui conduit inévitablement à une estimation exagérée du coût d'un tel traitement. En effet, dans le cas d'une application industrielle il serait envisageable d'utiliser du matériel humique d'origine naturelle. En l'absence de données financières, nous allons estimer les coûts avec l'acide humique Aldrich utilisé dans cette étude. Nous avons travaillé avec une solution d'acide humique de concentration voisine de 5000 mg/L pour 2 kg de stériles miniers et un volume de 2 litres. Ceci montre qu'il faut 10 g d'acide humique pour $2 \cdot 10^{-3}$ tonnes de stériles miniers, c'est à dire 5 kg d'acide humique pour une tonne de stérile minier. En considérant un produit de laboratoire (acide humique Aldrich n° du lot: S15539-104, avec un prix moyen de 150 euros par kg), cela représente un coût de 750 euros par tonne de stérile minier. *Sur 50 000 tonnes, le coût total s'élève à 37 millions d'euros (soient, 50 millions de dollars) pour 6 équivalent-années.* Bien que nous avons montré que l'action passivante de l'acide humique sur le stérile est efficace sur 30 équivalent-années, nous avons fait ce calcul sur 6 équivalent-années. La technique

utilisée sera un arrosage direct du stérile minier. Toutefois, cette technique peut directement se transposer en fin de ligne de flottation, ce qui représenterait un plus économique indéniable pour le traitement des rejets miniers sulfurés. Dans ce cas, le rejet sera inerté déjà en fin de circuit de flottation et pourra directement aller soit en décharge, soit en remblais.

D'un point de vue économique, on voit que ce traitement apporte un plus. En terme de traitement durable, il apporte une sécurité importante. En effet, le stérile non traité reste potentiellement à risque, notamment vis à vis d'éléments perturbateurs extérieurs particulièrement vis à vis d'aléas climatiques (fortes variations de température, mouvements de terrains). Le stérile non traité est un système anthropique libre en pseudo-équilibre d'autopassivation. Le stérile traité quant à lui, est un système anthropique contraint en passivation forcée et durable. Cet aspect des choses a un impact écologique important notamment lorsque l'activité minière cesse sur un site qui a été exploité. Les exemples sont nombreux (Southern Trail qui est une halde de la mine Equity Silver en Colombie-Britannique (Canada); bassin de houillères du Nord Pas-de-Calais; bassin ferrifère Lorrain (France),etc) où l'on montre que l'on a perdu la mémoire géologique du site sous l'effet d'une revégétalisation ou d'une urbanisation.

De plus, le passage à un stérile minier ou à un résidu minier présentant une proportion plus importante en minerais pyriteux pourrait éventuellement entraîner une sur consommation d'acide humique. Il conviendra alors de contrôler cette possibilité en laboratoire. On rappelle, qu'il s'agit d'une possibilité, car comme nous avons vu dans le chapitre précédent, il n'est pas nécessaire de couvrir la totalité de la surface de la pyrite pour bloquer son activité électrochimique.

Enfin, dans le contexte actuel du traitement des minerais sulfurés au Canada, la dernière étape du circuit serait l'étape de désulfuration. Cette opération vise éventuellement à retirer en majorité, la totalité de la partie sulfurée du rejet minier. En envisageant une application de la passivation par des composés de type acide humique, il n'apparaît plus nécessaire d'optimiser cette étape de désulfuration (si elle est maintenue), on pourrait se contenter d'une désulfuration à 80-90 %. La partie désulfurée et la partie restante pourraient toutes les deux subir, en fonction de leur utilisation un traitement de passivation à l'acide humique. En poussant le raisonnement plus loin, on peut se demander quelle est l'utilité de maintenir une étape de désulfuration? Cependant, nous n'avons pas à l'heure actuelle toutes les données économiques nécessaires, ni réalisé toutes les expériences pour nous permettre d'apporter des réponses définitives à la configuration finale d'un circuit industriel avec ou non une étape de désulfuration et une étape de passivation ou encore un compromis entre les deux.

CHAPITRE IV: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'ensemble de ce travail de recherche a porté principalement sur l'étude de la chimie de surface de minéraux sulfurés (minéral pur, stériles miniers), en vue de mieux comprendre leur réactivité. Ce travail s'inscrit dans les grandes problématiques environnementales actuelles, touchant la gestion des stériles/rejets solides inhérents à toute activité minière. De par la définition même du sujet, il est manifeste que cette thèse allie de façon continue les aspects fondamentaux et appliqués.

D'un point de vue fondamental.

Nous avons essayé de mieux comprendre la réactivité des minéraux sulfurés afin de les passiver/inert, en essayant de bloquer sélectivement les sites actifs par des molécules organiques (acide humique et thymol) et inorganique (silicate de sodium). Ces molécules ont été choisies au vue de travaux antérieurs qui ont montré leur potentialité comme inhibiteurs de l'activité électrochimique de la pyrite, c'est à dire comme inhibiteurs de sa réactivité, notamment en termes de phénomène de drainage minier acide (DMA). Nous avons dans un premier temps travaillé sur un minéral pur d'origine hydrothermal (pyrite pure à plus de 99%). Les principales conclusions sont:

- la confirmation des modèles de distribution par piliers, des phases oxydées superficielles présentes en surface de la pyrite,
- l'augmentation du rapport Fer II/Fer III au sein des piliers d'oxydation au fur et à mesure du temps de conditionnement de la pyrite à l'eau. Avant lavage et broyage à sec, le rapport Fer II/Fer III voisin de 0,01 augmente jusqu'à des valeurs voisines de 2 après l'étape de lavage. Ceci montre qu'un simple conditionnement à l'eau peut orienter de façon importante la chimie de surface de la pyrite. L'analyse des spectres infrarouge avant et après lavage a montré que les phases superficielles oxydées les plus labiles sont de type sulfates de fer III ($n \rightarrow 9$) et polysulfures (S_nS^{2-}). Par exemple après 8 heures de lavage, la quasi totalité des phases solubles sont éliminées soient environ 86 % des espèces superficielles. Dans ces conditions, les piliers d'oxydation ne sont plus formés que par des espèces de type oxy-hydroxydes de fer III, sulfates de fer II et III peu et pas hydratés ($0 < n < 1,5$) et du soufre élémentaire,
- la mise en évidence de l'influence du conditionnement de la pyrite sur ses capacités et sa dynamique d'adsorption. Dans le cas du système pyrite/acide humique, les expérimentations d'adsorption conduites en colonne (chromatographie inverse) ont montré que l'hétérogénéité superficielle du minéral induit des phénomènes d'adsorption complexes se produisant de façon dynamique et simultanée. La combinaison des connaissances sur la chimie de surface de la pyrite et la modélisation des fronts d'adsorption par une approche trimodale (trois sites d'adsorption) dynamique (sites évolutifs) a permis de mettre en évidence l'existence de trois sites d'adsorption de nature chimique différentes:
 - **Sites A** de forte affinité, ils sont principalement constitués par des oxy-hydroxydes de fer III libres, directement accessibles après un conditionnement à l'eau. Ces sites sont localisés en périphérie des piliers tridimensionnelles des phases oxydées superficielles,
 - **Sites B** d'affinité moyenne, ils sont principalement constitués par des phases superficielles de type sulfates de fer III faiblement hydratés. Un lavage à l'eau peut dans un premier temps favoriser leur accessibilité (augmentation du nombre de sites) et dans un deuxième temps, si le lavage est très prolongé (21 heures) ceci peut

contribuer à éliminer les sites les plus solubles ($1,5 < n < 7,5$) et donc à diminuer partiellement le nombre de sites.

• **Sites C** d'affinité moyenne, ils sont constitués par les espèces superficielles de type oxy-hydroxydes de fer III localisés au sein du pilier des phases oxydées. L'accessibilité de ces sites est favorisée avec un lavage à l'eau,

- la confirmation de la forte énergie d'interaction entre les molécules d'acide humique et les phases oxydées de la pyrite aboutissant ainsi à une quasi irréversibilité de l'adsorption. Pour des valeurs de concentrations à l'équilibre comprises entre 20 et 50 mg/L ($\theta \approx 0,2$), moins de 13 % de la quantité adsorbée est désorbée à l'eau. Les résultats établis à partir de l'étude des isothermes d'adsorption construites en flacons agités montrent que pour des concentrations à l'équilibre de l'ordre de 10^{-8} et 10^{-6} mol/L, le taux de recouvrement statistique (θ) de la pyrite se situe dans le domaine de la monocouche,
- l'impossibilité de déterminer la nature exacte des liaisons chimiques impliquées dans l'adsorption des molécules d'acide humique. En effet, compte tenu des faibles valeurs de taux de recouvrement statistique ($\theta < 0,8$), nous étions en deçà de la limite de sensibilité des outils de spectroscopie moléculaire utilisée dans le cadre de ce travail,
- la possibilité de suivre la réponse électrochimique de la pyrite avant et après adsorption par voltampérométrie cyclique sur une électrode spécifique à grains fixés de pyrite. Ces résultats ont montré que même pour des faibles valeurs de θ voisin de 0,5 (qads = 0,2 mg/g soit $2 \cdot 10^{-8}$ mol/g), la réponse électrochimique du sulfure est totalement inhibée. Dans ces conditions, la valeur moyenne de courant d'échange mesuré à 570 mV passe de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (sur une pyrite sans traitement chimique) à $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (sur une pyrite traitée avec l'acide humique), soit une diminution de courant de plus de 90 %. Si l'on moyenne la totalité des courants d'échanges, on obtient une diminution globale de plus de 90 %.
- l'utilisation de l'étude électrochimique afin d'établir un classement dans l'efficacité de passivation/inhibition des différentes molécules utilisées. Dans les conditions expérimentales définies dans cette thèse, le classement par ordre d'efficacité décroissante s'établit comme suit: acide humique (> 90 % de diminution) > thymol (> 75 % de diminution) > silicate de sodium (≈ 70 % de diminution) et si l'on pondère par le nombre de molécule, le classement devient: acide humique > thymol > silicate de sodium.

D'un point de vue appliqué.

L'ensemble des résultats obtenus sur un minéral pur a été transposé à des stériles miniers en partie oxydés. Nous avons pu ainsi définir et conduire des essais en mini cellules d'altération et en cellules humides. Ces expérimentations ont permis de simuler le comportement à long terme de ces stériles miniers reconstitués, avant et après traitement soit par l'acide humique, soit par le silicate de sodium. Les principales conclusions suivantes peuvent être dégagées:

- les résultats obtenus en mini cellules d'altération semblent montrer une efficacité identique entre les deux types de molécules passivantes (acide humique et silicate de sodium),
- le stérile témoin non traité est immédiatement générateur d'acidité sur plus de 6 équivalent-années, au cours des quelles le stérile libérera dans les effluents un cocktail de cations (Fe, Cu, Zn, Pb,...) et d'éléments traces (Hg, Se, As,...) très écotoxiques.

Au-delà on assiste à une auto-passivation et donc à une forte limitation du drainage minier acide (diminution de la porosité intergranulaire et des écoulements interstitiels),

- les analyses physico-chimiques des solutions après percolation ont montré qu'après le traitement à l'acide humique, le stérile ne présentait plus de génération d'acidité sur plus de 40 équivalent-années,
- le contrôle des solutions après percolation a mis en évidence l'absence d'acide humique relargué, confirmant ainsi l'irréversibilité de l'adsorption en y ajoutant une notion de durabilité du traitement,
- les simulations économiques conduites en prenant comme référence un traitement classique de chaulage ont montré un bilan économique nettement en faveur d'un traitement par acide humique.

Ces résultats sont très prometteurs car s'ils permettent d'envisager sur place à la fois le traitement des stériles miniers et des parcs à résidus. Ils autorisent aussi la mise en place de cette étape de passivation directement en bout de chaîne du procédé industriel de flottation. Les rejets miniers ainsi produits pourront être utilisés de façon plus sécurisée directement dans des parcs à résidus et il serait même possible d'envisager leur utilisation directement sous forme de remblais.

Les perspectives.

Dans le cadre de cette thèse, la quasi totalité des informations relatives à la chimie de surface de la pyrite ont été obtenues à partir de l'étude des isothermes d'adsorption ou des fronts d'adsorption, combinée à l'analyse de la surface à l'échelle moléculaire par des outils d'électrochimie ou d'infrarouge par réflexion diffuse. Cette démarche, nous a conduit à préciser l'état de surface de la pyrite, son évolution après différents types de conditionnements et son comportement au cours de l'adsorption des molécules passivantes.

Toutefois, de par les faibles quantités de phases résiduelles et de part les faibles taux de recouvrement statistiques des molécules, la spectroscopie infrarouge était en limite de sensibilité. C'est pourquoi, il serait intéressant de compléter l'étude des phases superficielles de la pyrite en utilisant des outils de sensibilité plus importante, permettant entre autres de se placer à l'échelle atomique. On peut citer par exemple la spectroscopie de photon X (XPS), dont le signal provient des premières couches atomiques du sulfure. La confrontation de ces différents outils de profondeurs d'investigation différentes permettrait d'avoir accès à la distribution spatiale des phases observées (phases superficielles ou couches adsorbées). Il devrait être possible dans ce cas de:

- préciser la nature chimique exacte des phases superficielles du fer et du soufre présentes sur la pyrite après un conditionnement à l'eau,
- valider le modèle dynamique d'adsorption à trois sites,
- préciser la nature exacte du complexe de chimie de surface entre les molécules d'acide humique et les phases oxydées superficielles de la pyrite, en spécifiant notamment les types de liaisons engagées dans le complexe. Il serait même intéressant de confirmer les hypothèses faites dans la littérature à partir de l'étude du système thymol/pyrite, qui tendraient à montrer l'implication directe des structures aromatiques dans l'inhibition du signal électrochimique,
- pouvoir étudier des systèmes pyrite/molécule passivante 1/molécule passivante 2, afin d'apprécier l'effet combiné de deux molécules sur la

réactivité finale du sulfure. *Existerait-il un effet synergique?* De la même manière, on pourrait aussi envisager l'utilisation d'autres molécules passivantes, par exemple de type thiocarbamate, qui ont déjà montré une certaine aptitude à modifier la surface de la pyrite,

- étudier également par électrochimie au niveau du laboratoire, la stabilité des molécules adsorbées, notamment en imposant des conditions Eh-pH variées sur des durées de temps relativement importantes. *Cette méthode permet-elle de simuler en laboratoire des conditions de stress telles qu'elles pourraient se produire en milieu naturel?*
- Etudier comparativement la réponse électrochimique de la pyrite en utilisant des électrodes à cavité (quelques micromètres cubes). Ceci permettrait de limiter les phénomènes de dissolution des phases superficielles au sein de l'électrode, afin d'atténuer l'influence de ces phases dissoutes sur le signal électrochimique. Les différences de forces ioniques (susceptibles de modifier les intensités de courant) entre la solution et le cœur de l'électrode s'en trouveront aussi diminuées.
- pour ce qui est de l'étude appliquée, nous nous sommes maintenus dans les débuts des expérimentations. En effet, nous avons montré que les systèmes fonctionnent et semblent stables sur une durée relativement longue. Il est donc possible à présent d'envisager un changement d'échelle et de valider sur un cas réel, la mise en place d'un tel traitement. Ce changement de dimension est un réel challenge, nécessitant encore un certain nombre d'aller/retour entre le laboratoire et le pilote. On peut aussi inclure dans cette démarche, l'optimisation de l'ensemble des aspects géotechniques relatifs à la mise en place du traitement.

ANNEXES

Annexe N°1 LÉGISLATIONS DES DIX DERNIÈRES ANNÉES DE LA COMMUNAUTÉ ÉCONOMIQUE EUROPÉENNE, DU CANADA ET DES ÉTATS UNIS

1. Communauté Economique Européenne (CEE)

- Directive 91/156/CEE du conseil du 18 mars 1991: **art.1:** [inclut la définition des déchets] « (...) les résidus d'extraction et de préparation des matières premières (par exemple résidus d'exploitation minière ou pétrolière, etc.); **Art.7:** Pour réaliser les objectifs visés aux articles 3, 4 et 5, les autorités compétentes visées à l'article 6 sont tenues d'établir dès que possible un ou plusieurs plans de gestion des déchets (...). Par conséquent sur un site minier, les rejets de laverie, les déblais, les stériles sont considérés comme des déchets dont 'il importe de favoriser la prévention et le recyclage sans créer de risque pour l'eau, l'air ou le sol' ».

- Directive 1999/31/CE du conseil du 26 avril 1999: relative à la mise en décharge des déchets : **art.1:** « 1.(...), par des exigences techniques et opérationnelles strictes applicables aux déchets et aux décharges, de prévoir des mesures, procédures et orientations visant à prévenir ou à réduire autant que possible les effets négatifs de la mise en décharge des déchets sur l'environnement, et notamment la pollution des eaux souterraines, du sol et de l'air (...) ».

- Directive 2001/42/CE du conseil du 27 juin 2001: relative à l'évaluation des incidences de certains plans et programmes sur l'environnement. Art 3.: champ d'application: « (...) 2. sous réserve du paragraphe 3, une évaluation environnementale est effectuée pour tous les plans et programmes: a) qui sont élaborés pour les secteurs de l'agriculture, de la sylviculture, de la pêche, de l'énergie, de l'industrie, des transports, de la gestion des déchets, de la gestion de l'eau, des télécommunications, du tourisme, de l'aménagement du territoire urbain et rural ou de l'affectation des sols et qui définissent le cadre dans lequel la mise en oeuvre des projets énumérés aux annexes I et II de la directive 85/337/CEE pourra être autorisée à l'avenir ; ou (...) ».

Sources: <http://www2.brgm.fr> ; <http://www.europa.eu.int> et JOC du 16.7.1999

2. Canada

1. Lois provinciales

- Projet de loi N°.90 de nov. 1999 et N°.156 de nov.2000: (...) concernant la gestion des matières résiduelles, la protection et la réhabilitation des terrains .

- Plan d'action Québécois (1998-2008): L'objectif est de réduire les quantités de matières résiduelles destinées à l'élimination.

- Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (26 février 2003) : **Loi sur la qualité de l'environnement (L.R.Q., c.Q-2,r.18.1.01)**: « 1. (...), les valeurs limites fixées à l'annexe I relativement aux contaminants qui y sont énumérés (...). 4. L'exercice sur un terrain d'une activité industrielle ou commerciale appartenant à l'une des catégories énumérées à l'annexe IV est subordonné au contrôle de la qualité des eaux souterraines (...) ».

- Règlement sur les carrières et sablières (14 juin 2006) : **Loi sur la qualité de l'environnement (L.R.Q., c. Q-2, r.2)**: section IV sur la prévention de la pollution des eaux ; section V sur la prévention de la pollution atmosphérique et section VII sur la restauration du sol.

-Règlement sur les déchets solides (14 juin 2006): **Loi sur la qualité de l'environnement (L.R.Q., c. Q-2, r.3.2)**: section IV sur l'enfouissement sanitaire, section IX sur le dépôt de matériaux secs.

2. Lois fédérales

- Loi appliquée par le Ministère de l'environnement: **Loi Canadienne sur la protection de l'environnement C-15.31 (1999)** : « *Partie 7 : Contrôle de la pollution et gestion des déchets (...)* ».

- Règlement et directives sur les effluents liquides des mines de métaux (EPS 1-WP-77-1) et Environnement Canada mettent en place: **Règlement sur les effluents liquides des mines de métaux (RELMM,1977)** en vertu à la *Loi sur les pêches*: principal fondement législatif des programmes fédéraux de dépollution des eaux, **AQUAMIN (1993)** : (...)*surveillance des incidences environnementales de l'exploitation minière ayant pour but de relever les effet dans le milieu aquatique (...)*,**Règlement sur les effluents des mines de métaux (REMM, 2002)**: nouveau règlement qui remplace RELMM de 1997.

Sources: <http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca> / <http://www2.brgm.fr/>
Environnement Québec: Lois et règlements, section 3A-21 du oct.2003 / Gazette officielle du Québec, 30/09/00, 132^{ème} année, n°39 partie1 et Front Commun du Québec pour une gestion écologique des déchets, déc.1998 / Gazette officielles du 30/08/2006.

3. Etats Unis

- **Clean Water Act (CWA) en 1972**: « *L'Administrateur de l'EPA (Environment Protection Agency), les agences fédérales et la commission régionale des Appalaches sont encouragés à favoriser la recherche et le traitement des DMA* ». **En 1987, CWA s'est reconcentré sur les substances toxiques (...)**.

- **Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) en 1984**: donne à l'EPA « *l'autorité pour contrôler les déchets dangereux. Il ne prend pas en compte les sites abandonnés. Les amendements au RCRA, Federal Hazardous and Solid Waste Amendments, requièrent la suppression des stocks de produits dangereux dans le milieu naturel* ».

- **United state code, 2000 edition**: title 30: mineral lands and mining / chapter 25: surface mining control and reclamation / subchapter V : control of the environmental impacts of surface coal mining. Sec. 1265 : Environmental protection performance standards : “ (...)*4. stabilize and protect all surface area including spoil piles affected by the surface coal mining and reclamation operation to effectively control erosion and attendant air and water pollution; (...)*”.

Source : <http://www2.brgm.fr/> / Clean Water Act. Titre 3.Chap.26. Sub. Chap.I. Sec 1257.

- **Législation Canadienne / Etats Unis MEND report 4.2.1 (sept.1993)**: Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier (NEDEM) aux LMSM-CANMET (Les Laboratoires des mines et des sciences minérales- Centre Canadien de la Technologie des Minéraux et de l'Energie: le but est de fournir aux organismes gouvernementaux, aux représentant de l'industrie et aux autres organismes et aux personnes, une vue d'ensemble du cadre de réglementation actuel, canadien et américain, qui touche la fermeture des sites à DMA. Mise à jour en janvier 2005: report 5.10F.

1. Phase 2006-2011

- . [Agnico Eagle - division LaRonde](#)
- . [Barrick Gold Corporation](#)
- . [BHP-Billiton](#)
- . [Falconbridge](#)
- . [Golder associés limitée](#)
- . [OIT Rio Tinto](#)
- . [SNC-Lavallin](#)

2. Phase 2001-2006

- . [Ministère des Ressources naturelles, de la Faune et des Parcs](#)
- . [Ministère de l'Environnement](#)
- . [Ministère du Développement économique et régional](#)

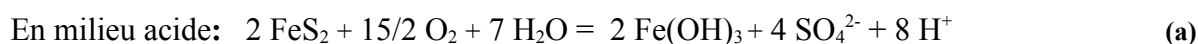
- . [Conseil régional de développement de l'Abitibi-Témiscamingue](#)

- . [Barrick Gold Corporation](#)
- . [Noranda](#)
- . [Agnico Eagle - division Laronde](#)
- . [Dessau-Soprin](#)
- . [SNC-Lavallin](#)
- . [Golder associés limitée](#)
- . [ICM](#)
- . [Inmet Mining](#)
- . [Mines McWatters](#)
- . [Ressources Aur - mine Louvicourt](#)

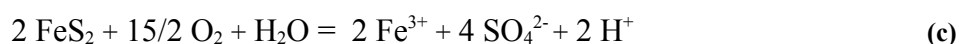
Dans la littérature, les résultats relatifs aux processus d'oxydation électrochimique qui ont lieu à la surface de la pyrite sont abondants en raison de la diversité des protocoles expérimentaux d'une étude à l'autre. La présence de zones anodiques et cathodiques sur la surface de la pyrite induit les réactions suivantes:

Sites anodiques lieu des réactions d'oxydation

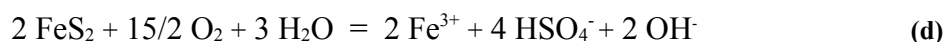
L'ensemble des réactions d'oxydation par l'oxygène dissout qui sont susceptibles de se produire sur la surface de la pyrite en milieu acide sont représentées par les mécanismes globaux, selon les équations a-c (Lowson, 1982; Moses et Herman, 1991, Thoulhoat, 1996). La présence d'oxygène est nécessaire et suffisante à l'oxydation du minéral, mais la présence d'eau renforce la dissolution, le transport des métaux et la précipitation de l'hydroxyde de fer.



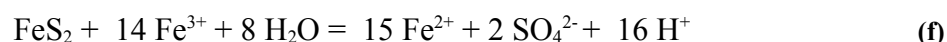
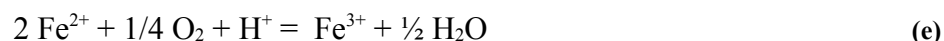
En milieu de plus en plus acide:



avec protonation des sulfates lorsque le pH < 2 (équation d):



L'**oxydation par le Fer III** en milieu anaérobie ou aérobie, dans des conditions acides, induit la formation d'acide sulfurique. L'ion ferrique est le principal agent oxydant, même à de faibles concentrations (équations e-f).



Sites cathodiques lieu des réactions de réduction

Les électrons libérés issus des sites anodiques sont alors transférés vers les sites cathodiques à la surface du minéral. La plupart des auteurs s'accordent pour dire que le principal site cathodique est constitué par la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau selon l'équation g:



L'ensemble de ces réactions donne le mécanisme général: L'oxydation de la pyrite a lieu en présence ou non de bactéries, elle varie en fonction du pH. Lorsque l'acidité est faible, les mécanismes qui se déroulent préférentiellement se produisent selon les équations a, e et f. La cinétique de ces réactions pour un pH proche de 5 est rapide mais elle est lente pour un pH entre 2 - 3 (équations b à d). La réaction déterminante est l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique (équation e) car ce dernier va être capable de réagir en chaîne sur la pyrite (équation f). Le fer est alternativement oxydé et réduit, selon l'équation f et se comporte comme un conduit transférant les électrons de la pyrite à l'oxygène dissout. Le cycle d'oxydo-réduction

du fer et l'addition de l'oxygène sur la pyrite se poursuit jusqu'à ce qu'un anion sulfoxyde stable se libère de la surface (sulfates, thiosulfates ou polythionates).

Lowson, (1982) propose un modèle où l'oxydation de la pyrite est la somme de réactions d'oxydo-réduction se produisant sur des sites anodiques et cathodiques à la surface du minéral. Le processus anodique est une suite complexe d'étapes d'oxydation au cours desquelles la pyrite réagit principalement avec l'eau pour produire des ions ferriques, des sulfates et des protons, selon l'équation h:

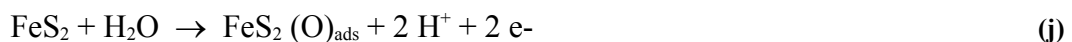


Notons qu'à de faibles pH, l'apparition du soufre élémentaire est favorisée, comme le démontre l'équation i:

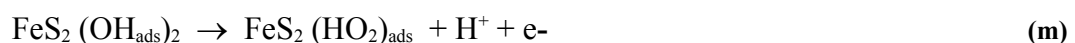
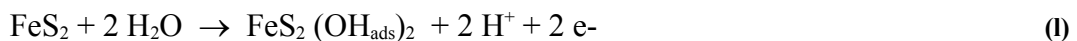


La plupart des modèles montrent que les réactions électrochimiques élémentaires qui ont lieu à la surface de la pyrite ne suivent pas un processus stoechiométrique impliquant une espèce à la fois: soufre ou fer, qui se désolidarise de la surface et passe en solution sous une forme oxydée. Cela se traduit, à la surface du minéral, par l'apparition de *produits intermédiaires* enrichis en soufre ou en fer. Les mécanismes électrochimiques sont soit la solubilisation préférentielle des espèces oxydées du fer, laissant à la surface une couche enrichie en soufre plus ou moins bien structurée (Chanderand et al., 1987), soit la solubilisation préférentielle d'espèces oxydées du soufre. La surface étant recouverte d'une couche d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer (Mc Kibben et al., 1986; Moses et al., 1987 et 1991).

L'analyse des réactions intermédiaires qui précèdent la dissolution de la pyrite consiste en la formation du soufre élémentaire. Andriamanana et al., (1983) envisagent l'adsorption préliminaire de l'ion hydroxyle et de l'atome d'oxygène par déprotonisation des molécules d'eau selon les mécanismes représentés par les équations j-m (Bieglerand et al., 1979). Ce schéma de transformation a été proposé après une analyse des courbes intensité-potentiel obtenues à partir d'électrodes massives de pyrite plongeant dans un milieu 1 M H₂SO₄ à 25 °C.



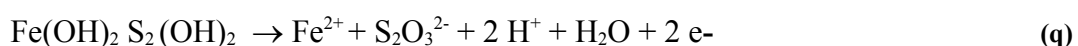
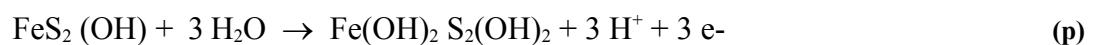
Ou



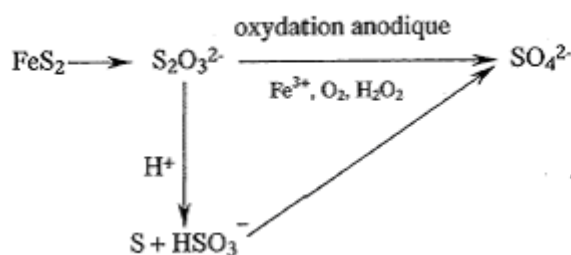
Mishra et Osseo-Asare, (1988) ont supposé un autre mécanisme en se basant sur des résultats de voltampérométrie cyclique dans un milieu HCl (pH = 2,1). Le résultat est le transfert des anions OH⁻ à la place du soufre dans le réseau cristallin (équations n-o):



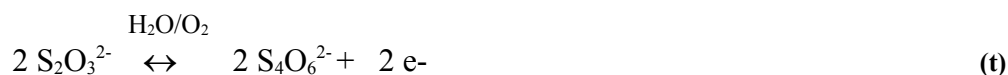
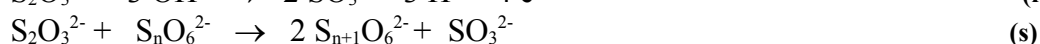
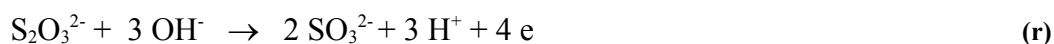
Une hydroxylation complète est accompagnée par l'oxydation de S²⁻ en thiosulfate (équations p-q):



Le thiosulfate s'oxyde ensuite en sulfate par une série de transformations de sulfoxyanions ou se décompose en donnant du soufre élémentaire et du bisulfite selon le schéma suivant de l'oxydation anodique de la pyrite (Mishra et al., 1988).



L'ion thiosulfate peut être oxydé électrochimiquement ou chimiquement en présence de Fe^{3+} , O_2 ou H_2O_2 avec la formation de polythionates: HSO_3^- ou SO_4^{2-} , en fonction du pH et du Eh. Les transformations du soufre peuvent être présentées comme suit selon les équations r-t:



Certains mécanismes sont en discussion notamment sur la transformation de S_2^{2-} dans la structure de la pyrite en ion sulfate. L'oxydation complète de composés soufrés ne peut avoir lieu qu'en présence de bactéries (Bruynestey et Hakl, 1985; Toniazzo et al., 1998). Certains résultats montrent que la formation du soufre élémentaire est la première phase de l'oxydation de la pyrite (Baiely et Peters, 1976; Peters, 1986; Raduchkina et al., 1986). La couche formée peut passiver la surface de la pyrite et empêcher les éventuelles réactions d'oxydation. La présence de composés intermédiaires d'oxydation tels que les oxysulfures est envisageable, mais leur identification est peu documentée (Kelsall et al., 1999).

En résumé, on peut dire que le film superficiel présent sur les minéraux sulfurés formé suite à des réactions d'oxydo-réduction est composé de produits amorphes du fer, du soufre et de l'oxygène. Il est poreux et ne ralentit pas les processus d'échanges électroniques (Chanturiya, 1993).

Des diagrammes de potentiel-pH peuvent être établis à partir de données thermodynamiques des réactifs et des produits de réactions. Ils permettent de définir les domaines de stabilité pour les différentes espèces, aux frontières desquelles le système est thermodynamiquement stable. Ces diagrammes sont utiles pour prévoir le comportement d'un système, à condition de prendre en compte les paramètres cinétiques et les énergies d'activation des réactions. Un grand nombre de diagrammes Eh - pH ont été réalisés pour le système fer-soufre-eau à 25 °C. La figure (a) représente l'évolution de ce diagramme Eh-pH pour le système $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ établit par Mermillod-Blondin, (2005) sur la base des travaux de Kocabag et al., (1990).

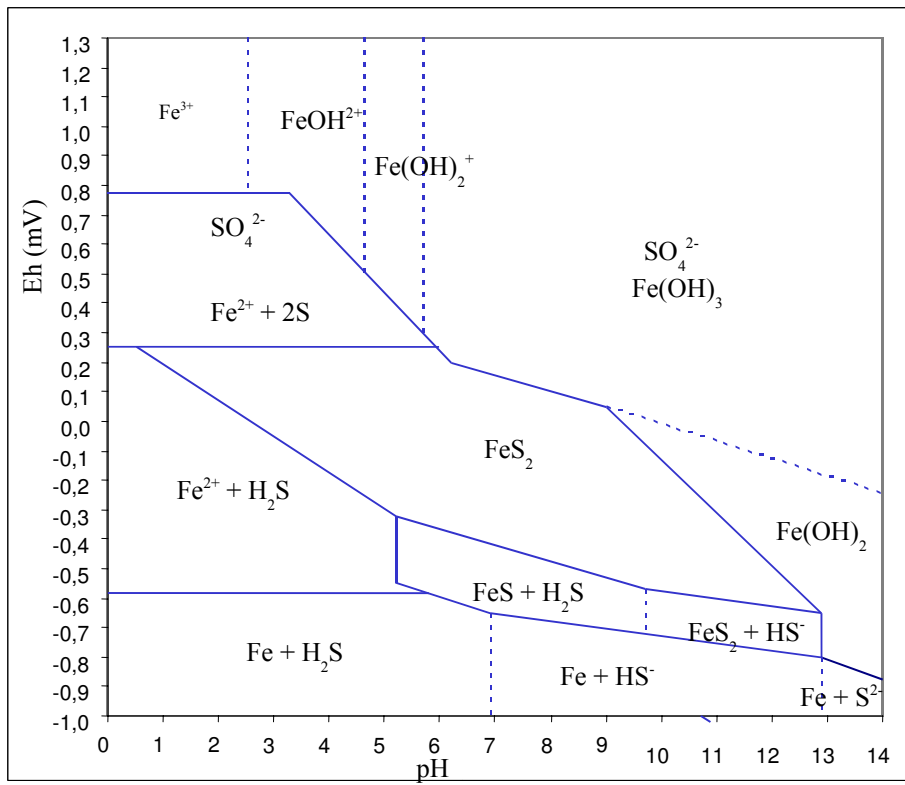
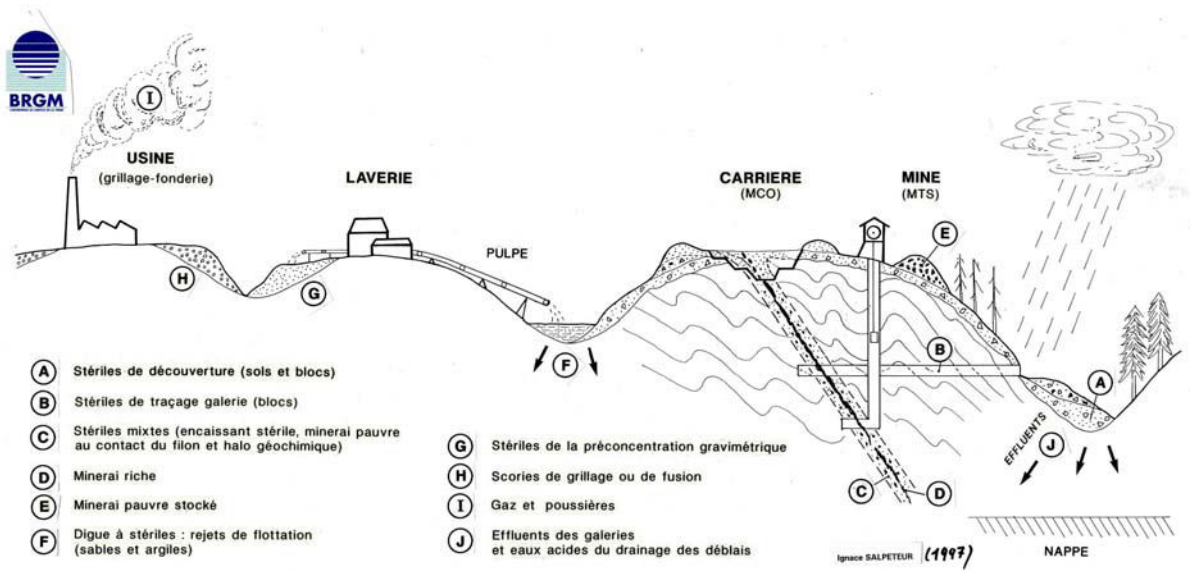


Figure (a): Diagramme Eh - pH pour le système $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 25 °C et pour des espèces en solution de concentrations égales 10^{-5} mol/L. (Kocabag et al., 1990)



I.Salpeteur et al. (1997)

Cette méthode permet d'évaluer la masse volumique des stériles miniers. La mesure de la densité relative des grains d'un échantillon solide est réalisée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330.

Le principe de l'appareil repose sur la mesure de la différence de volume entre une chambre d'analyse vide et une chambre remplie par l'échantillon dont la masse est comprise entre 10 et 15 g. On obtient ainsi le volume de l'échantillon. La connaissance de la masse de l'échantillon déposée dans la cuve permet de calculer la masse volumique de l'échantillon en déterminant le rapport masse/volume. La mesure du volume de la chambre d'analyse est réalisée par remplissage d'hélium. La mesure d'une pression de gaz est plus aisée que celle d'un volume. La chambre est alors pressurisée jusqu'à une pression prédéterminée P_c . L'appareil permet ensuite à l'hélium de traverser une chambre d'expansion de volume connu et de mesurer la pression d'équilibre P_e . En utilisant la loi des gaz parfaits, il est possible de mesurer très précisément le volume de la chambre d'analyse décrit par l'équation u.

$$V_{ech} = V_c \frac{V_e}{P_c / P_e - 1} \quad (u)$$

Où :

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

La mesure du volume de la chambre d'échantillon V_c vide se fait par calibration avec deux billes d'acier de volume connu et invariant. Le rapport d'analyse comprend le détail de cinq mesures prises pendant l'acquisition de données, la masse volumique moyenne obtenue (en g/cm^3) et la déviation standard. La précision de l'analyse avoisine $0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$. De plus amples informations sur les pycnomètres à hélium peuvent être trouvées sur le site <http://www.micromeritics.com/density.html>.



SIGMA-ALDRICH

Certificate of Analysis

Product Name Humic acid sodium salt
Product Number H1,675-2
Product Brand ALDRICH
CAS Number 68131-04-4
Molecular Formula
Molecular Weight

TEST	SPECIFICATION	LOT S15539 RESULTS
QC Acceptance date		26-FEB-2003
APPEARANCE - COLOUR	BLACK GRANULES	BLACK
APPEARANCE - STATE		POWDER
ELEMENTAL ANALYSIS - CARBON		39.03%
ELEMENTAL ANALYSIS - HYDROGEN		4.60%
ELEMENTAL ANALYSIS - NITROGEN		0.61%
EMISSION SPECTR. - ALUMINIUM		0.352%
EMISSION SPECTR. - BARIUM		0.011%
EMISSION SPECTR. - CALCIUM		1.40%
EMISSION SPECTR. - CHROMIUM		0.0008%
EMISSION SPECTR. - COPPER		<0.002%
EMISSION SPECTR. - GALLIUM		<0.005%
EMISSION SPECTR. - IRON		0.557%
EMISSION SPECTR. - LITHIUM		<0.0005%
EMISSION SPECTR. - MAGNESIUM		0.252%
EMISSION SPECTR. - MANGANESE		0.0174%
EMISSION SPECTR. - POTASSIUM		0.0720%
EMISSION SPECTR. - SILICON		0.803%
EMISSION SPECTR. - SODIUM		8.70%
EMISSION SPECTR. - STRONTIUM		0.0246%
EMISSION SPECTR. - SULFUR		0.957%
EMISSION SPECTR. - TITANIUM		0.0435%
EMISSION SPECTR. - VANADIUM		0.0010%
EMISSION SPECTR. - ZIRCONIUM		<0.002%

Claudia Mayer

Claudia Mayer
 QC Manager, Steinheim

Dans le tableau (a) figure les données expérimentales relatives à l'étalonnage des solutions d'acide humique à 257 nm sur la gamme de concentrations]5;90[mg/L et le coefficient d'extinction molaire (ϵ_{mol}) qui en est issu (dernière colonne, à droite).

Tableau a: Gamme étalon des solutions d'acide humique entre 5 et 90 mg/L. Mesures expérimentales effectuées avec le spectrophotomètre Uv-visible shimadzu à 257 nm.

Concentration (mg/L)	Absorbance (mAu)	ϵ_{mol} $A = \epsilon_{\text{mol}} * l * C$
0	0	-
5	95,2	19,04
10	240,2	24,02
20	376,2	18,81
50	820,8	16,42
70	1150,1	16,43
90	1536,3	17,07

l: longueur de la cuve (1 cm) et *C*: concentration (mg/L)

La figure (b) représente la droite d'étalonnage associée aux mesures expérimentales rassemblées dans le tableau a.

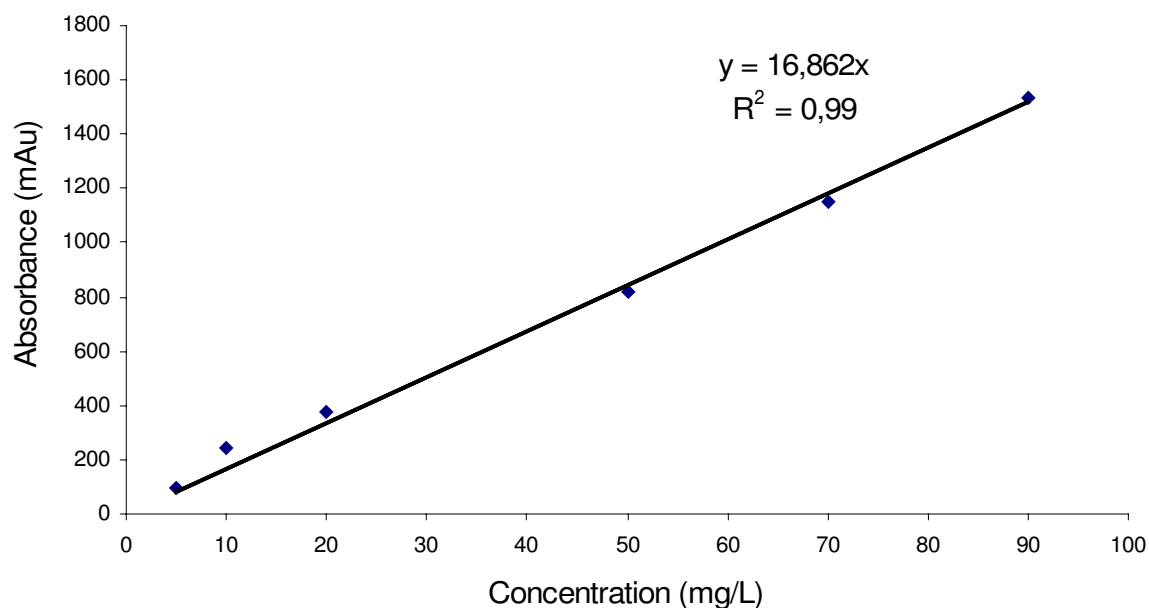


Figure b: Droite d'étalonnage de l'acide humique Aldrich entre 5 et 90 mg/L à 257 nm. Mesures expérimentales réalisées avec le spectrophotomètre Uv-visible shimadzu.

***DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE
DE TROIS ACIDES HUMIQUES***

La figure c (1, 2 et 3) rassemble les pics chromatographiques obtenus par chromatographie d'exclusion lors de la détermination du masse molaire de trois acides humiques. Mise en évidence des temps de rétention.

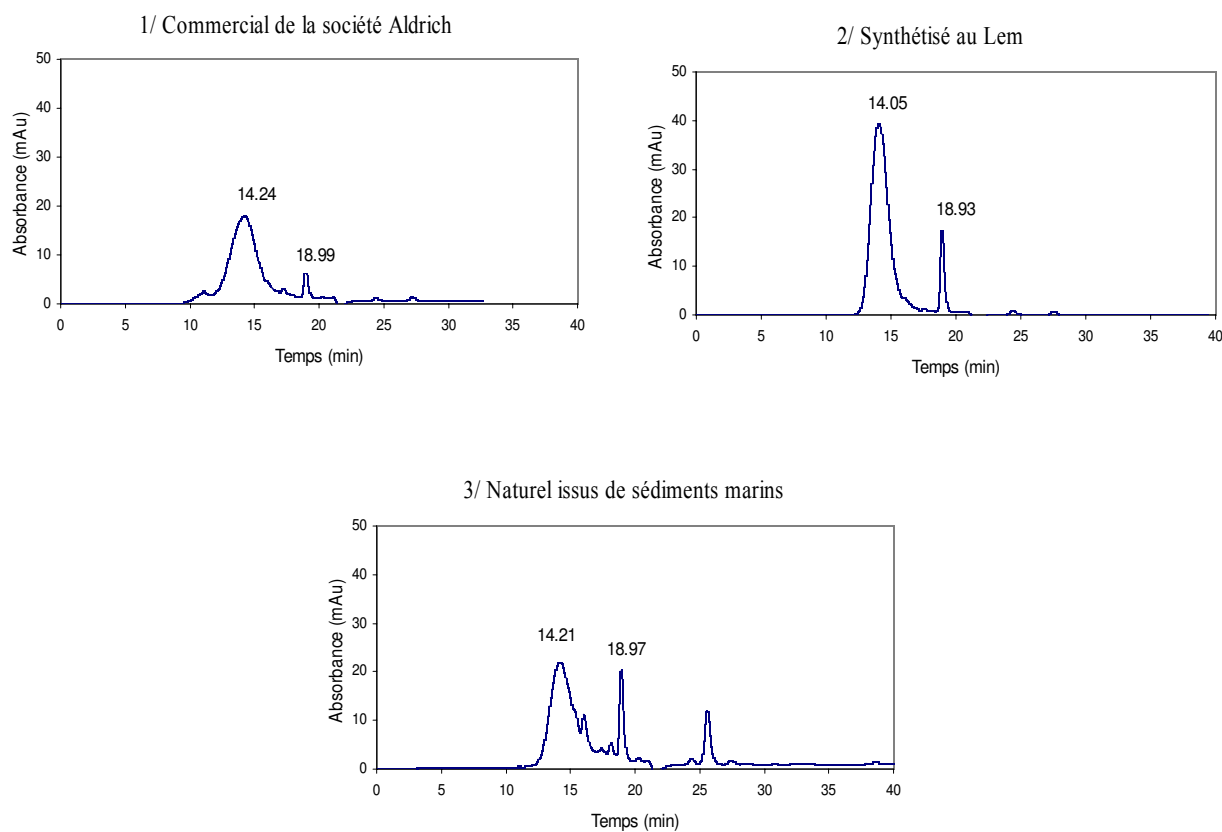


Figure c: Pics de rétention obtenue par chromatographie d'exclusion de trois acides humiques: 1/ acide humique Aldrich, 2/ acide humique de synthèse (LEM) et 3/ acide humique naturel issus de sédiments marins.

Dans le tableau b figure les données expérimentales relatives à l'étalonnage des solutions de thymol sur la gamme de concentrations] 10^{-5} ; 10^{-3} [mol/L et le coefficient d'extinction molaire (ϵ_{mol}) qui en est issu (dernière colonne, à droite).

Tableau b: Gamme étalon des solutions de thymol entre 10^{-5} et 10^{-3} mol/L. Mesures expérimentales effectuées avec le spectrophotomètre Uv-visible shimadzu à 277 nm.

Concentration (mol/L)	Concentration (mg/L)	Absorbance (mAU)	ϵ_{mol} $A = \epsilon_{\text{mol}} * l * C$
1,E-05	1,50	16,4	10,9
5,E-05	7,51	89,9	11,9
7,E-05	10,51	132,5	12,6
1,E-04	15,02	185,7	12,3
2,E-04	30,04	377,0	12,6
5,E-04	75,10	944,8	12,6
7,E-04	105,14	1319,8	12,6
1,E-03	150	1874	12,5

l: longueur de la cuve (1 cm) et C: concentration (mg/L)

La figure d représente la droite d'étalonnage associée aux mesures expérimentales rassemblées dans le tableau B.

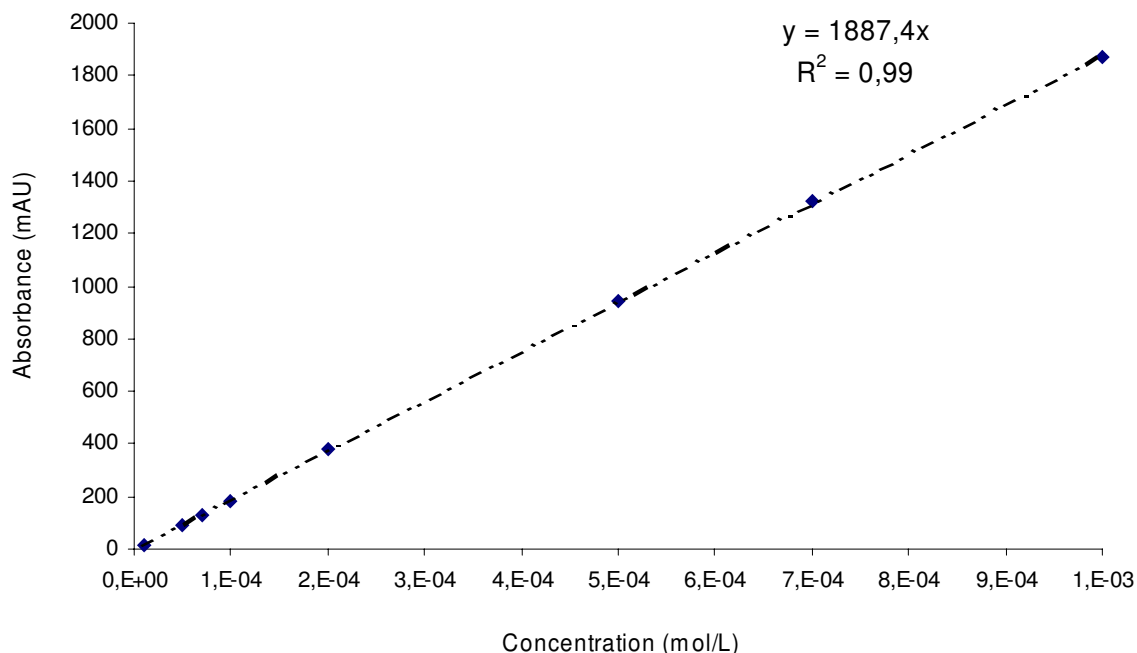


Figure d: Droite d'étalonnage du thymol entre 10^{-5} et 10^{-3} mol/L à 277 nm. Mesures expérimentales réalisées avec le spectrophotomètre Uv-visible shimadzu.

**Annexe N°10 PROTOCOLE D'EVANGÉLOU (1994) POUR LA PRÉPARATION
D'UNE SOLUTION DE SILICATE DE SODIUM A 10^{-2} M.**

Essai sur mini cellules d'altération (26/10/2005)

Concentration visée en SiO₂ : **10⁻²** **mol/L**

SiO ₂ pour 100 g	29,1g
Masse molaire SiO ₂ (g/mol)	60,085
Masse de SiO ₂ visée (g)	0,6009
<i>Masse de la solution à prélever (g)</i>	<i>2,9</i>

Masse molaire de 3 SiO₂,Na₂O,3H₂O (g): 296,3

Volume final de la solution de traitement (mL): 1000

Préparation Tampon pH 5 : 6,3 mL CH₃COOH glacial
2,825 g NaOH à 98,5 %
0,040 mol/l CH₃COOH
0,070 mol/l CH₃COONa
5,00 pH estimé

Volume du H₂O₂ à 33% : 13,2 mL
Concentration H₂O₂ dans le
Milieu réactionnel : 0,145 mol/L

Conditions expérimentales des essais en mini cellules d'altération

Masse de résidu (g) : 66,7
Température (°C) : 20 à 23

Méthode adaptée aux solutions de silicate de sodium d'après la méthode M.L. BLANCHET et L. MALAPRADE d'une roche silicatée C.R.P.G

Principe :

Formation du complexe silicomolybdique jaune et réduction de ce dernier en complexe bleu estimé au photocolorimètre

Réactifs:

1-Solution de molybdate d'ammonium 7.5g + 75 ml H₂O dissoudre à chaud. Enfioler dans une fiole de 100ml.

Laisser refroidir+5 ml H₂SO₄ R.P

2-Solution d'acide tartrique à 10%

3-Acide ascorbique pur en poudre

Etalonnage:

Faire une solution mère Si à 100mg/l (10 ml solution standard à 1000 mg/l Si dans 100 ml + H₂O)

Blanc: 1.5 ml NaOH à 15% + 2.5 ml HCl 6N dans 100 ml+ H₂O

Et 5 mg/l Si : 5 ml sol mère à 100 mg/l +1.5 ml NaOH 15% + 2.5 ml HCl 6N dans 100 ml + H₂O

Et 10 mg/l Si : 10 ml sol mère à 100 mg/l +1.5 ml NaOH 15% + 2.5 ml HCl 6N dans 100 ml + H₂O

Et 15 mg/l Si : 15 ml sol mère à 100 mg/l +1.5 ml NaOH 15% + 2.5 ml HCl 6N dans 100 ml + H₂O

Colorimétrie:

Dans des fioles de 100 ml:

10 ml BI

10 ml Et 5mg/lSi

10 ml Et 10mg/lSi

10 ml Et 15mg/lSi

10 ml solutions à doser(faire des dilutions intermédiaires en ajoutant NaOH 15% et HCl 6N dans les mêmes conditions que le BI et l'étalonnage)

Ajouter :1 ml de la solution de **molybdate d'ammonium**, attendre 10 minutes, formation du complexe jaune

4 ml de la solution d'acide tartrique

300 mg environ d'acide ascorbique

Ajuster à 100 ml, agiter et attendre 30 minutes avant de passer au colorimètre

Effectuer la colorimétrie à 650nm avec une cuve de 2 cm d'épaisseur

Dans le tableau c figure les données expérimentales relatives à l'étalonnage des solutions de silicate de sodium par colorimétrie sur la gamme de concentrations] $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-3} [mol/L. Au-delà de cette gamme de concentrations, nous sommes dans les limites de solubilités des solutions.

Tableau c: Gamme étalon des solutions de silicate de sodium entre $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-3} mol/L (\Leftrightarrow 10 et 300 mg/L) . Mesures expérimentales effectuées par colorimétrie.

$3 \text{ SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	$3 \text{ SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$ (mg/l)*	Si (mg/l)**
$5 \cdot 10^{-5}$	14,81	3,4
10^{-4}	29,6	12,2
$5 \cdot 10^{-4}$	148,1	41
10^{-3}	296,3	83

*abscisses x et ** ordonnées à l'origine y de la figure D.

La figure e représente la droite d'étalonnage associée aux mesures expérimentales rassemblées dans le tableau C.

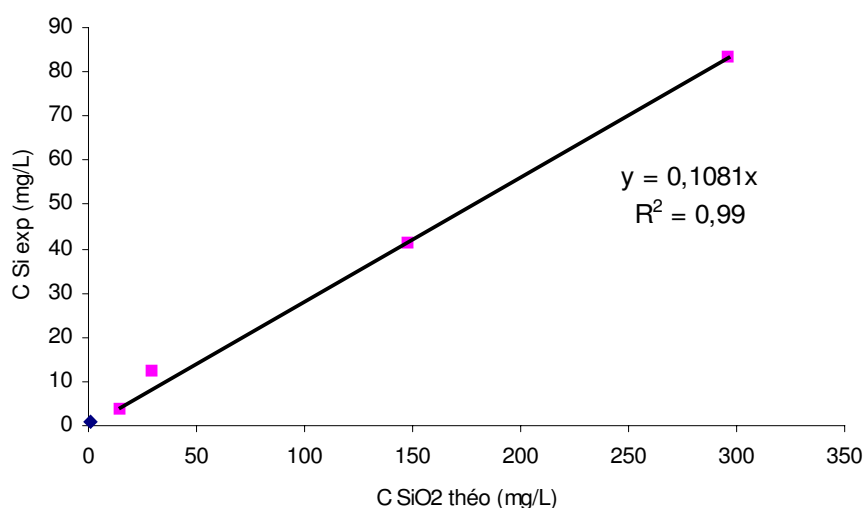


Figure e: Droite d'étalonnage du silicate de sodium entre $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-3} mol/L (\Leftrightarrow 10 et 300 mg/L). Mesures expérimentales réalisées par colorimétrie.

Annexe N°12

ISOTHERMES D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE. ESSAIS REALISES EN BATCH.

Isotherme d'adsorption de l'acide humique sur la pyrite (44-63µm) en batch

1. Sur la pyrite après broyage par voie sèche

Masse de pyrite par flacon (g) : [1,94;2,09]

Volume d'eau (L): 0

Volume d'acide humique (ml): 50

Les solutions d'acide humique ont été mises en contact avec la pyrite pendant 30 minutes

Masse de pyrite (g)	Concentration (mg/L)	Masse d'acide humique pesée (mg)	Masse d'acide humique initiale (mg)	Conditions initiales						Conditions finales						Masse d'acide humique adsorbée (mg)	Masse d'acide humique adsorbée (mol)	Qads d'acide humique (mg/g)	Qads d'acide humique (mol/g)	θ recouvrement (E=4.1.10 ⁻¹⁸ m ²)
				Abs. (Au)	Dilution	Concentration initiale * (mg/L)	Concentration initiale (mol/L)	Masse d'acide humique initiale (mg)	Masse d'acide humique initiale (mol)	Abs. (Au)	Dilution	Concentration à l'équilibre en solution (mg/L)	Concentration à l'équilibre en solution (mol/L)	Masse d'acide humique finale (mg)	Masse d'acide humique finale (mol)					
2,09	20	dilution de C=100mg/L	1	0,32	I	19,0	1,7E-06	0,9	8,6E-08	0,13	I	7,7	7,0E-07	3,9E-01	3,5E-08	0,6	5,1E-08	0,3	2,5E-08	0,5
1,95	50		2,5	0,8	I	47,4	4,3E-06	2,4	2,2E-07	0,19	I	11,3	1,0E-06	5,6E-01	5,1E-08	1,8	1,6E-07	0,9	8,4E-08	1,7
1,92	100	50	5	1,67	I	99,0	9,0E-06	5,0	4,5E-07	0,14	I	8,3	7,5E-07	4,2E-01	3,8E-08	4,5	4,1E-07	2,4	2,1E-07	4,4
1,94	200	40	10	0,49	7	203,4	1,8E-05	10,2	9,2E-07	0,17	I	10,1	9,2E-07	5,0E-01	4,6E-08	9,7	8,8E-07	5,0	4,5E-07	9,3
1,96	250	62,5	12,5	0,63	7	261,5	2,4E-05	13,1	1,2E-06	0,26	7	107,9	9,8E-06	5,4E+00	4,9E-07	7,7	7,0E-07	3,9	3,6E-07	7,3
1,94	400	80	20	1,01	7	419,3	3,8E-05	21,0	1,9E-06	0,67	7	278,1	2,5E-05	1,4E+01	1,3E-06	7,1	6,4E-07	3,6	3,3E-07	6,8

* Droite étalonnage: Abs = 0,01686 C

2. Sur la pyrite lavée à l'eau pendant 8 heures

Masse de pyrite par flacon (g) : [1,87;2,05]

Volume d'eau (L): 1,9

Volume d'acide humique (ml): 50

Les solutions d'acide humique ont été mises en contact avec la pyrite pendant 30 minutes

Masse de pyrite (g)	Concentration (mg/L)	Volume de fiole (ml)	Masse d'acide humique pesée (mg)	Masse d'acide humique initiale (mg)	Conditions initiales						Conditions finales										
					Abs. (Au)	Dilution	Concentration initiale * (mg/L)	Concentration initiale (mol/L)	Masse d'acide humique initiale (mg)	Masse d'acide humique initiale (mol)	Abs. (Au)	Dilution	Concentration à l'équilibre en solution (mg/L)	Concentration à l'équilibre en solution (mol/L)	Masse d'acide humique finale (mg)	Masse d'acide humique finale (mol)	Masse d'acide humique adsorbée (mg)	Masse d'acide humique adsorbée (mol)	Qads d'acide humique (mg/g)	Qads d'acide humique (mol/g)	θ recouvrement ($E=4,1 \cdot 10^{-18} m^2$)
1,87	20	100	dilution de C=100mg/L	1,0	0,32	I	19,0	1,7E-06	0,9	8,6E-08	0,14	I	8,3	7,5E-07	0,4	3,8E-08	0,5	4,9E-08	0,3	2,6E-08	0,5
2,04	50	100		2,5	0,8	I	47,4	4,3E-06	2,4	2,2E-07	0,38	I	22,5	2,0E-06	1,1	1,0E-07	1,2	1,1E-07	0,6	5,5E-08	1,1
1,94	100	500	50	5,0	1,67	I	99,0	9,0E-06	5,0	4,5E-07	0,81	I	48,0	4,4E-06	2,4	2,2E-07	2,6	2,3E-07	1,3	1,2E-07	2,5
2,04	150	200	30	7,5	0,4	6,5	154,2	1,4E-05	7,7	7,0E-07	1,62	I	96,1	8,7E-06	4,8	4,4E-07	2,9	2,6E-07	1,4	1,3E-07	2,7
1,85	200	200	40	10,0	0,49	7	203,4	1,8E-05	10,2	9,2E-07	0,39	7	161,9	1,5E-05	8,1	7,4E-07	2,1	1,9E-07	1,1	1,0E-07	2,1
1,92	250	250	62,5	12,5	0,63	7	261,5	2,4E-05	13,1	1,2E-06	0,47	7	195,1	1,8E-05	9,8	8,9E-07	3,3	3,0E-07	1,7	1,6E-07	3,2
2,05	400	200	80	20,0	1,01	7	419,3	3,8E-05	21,0	1,9E-06	0,64	7	265,7	2,4E-05	13,3	1,2E-06	7,7	7,0E-07	3,7	3,4E-07	7,0

* Droite étalonnage: Abs = 0,01686 C

3. Sur la pyrite lavée à l'eau pendant 21 heures

Masse de pyrite par flacon (g) : [1,82;2,04]

Volume d'eau (L): 1,9

Volume d'acide humique (ml): 50

Les solutions d'acide humique ont été mises en contact avec la pyrite pendant 30 minutes

Masse de pyrite (g)	Concentration (mg/L)	Volume de fiole (ml)	Masse d'acide humique pesée (mg)	Masse d'acide humique initiale (mg)	Conditions initiales						Conditions finales						Masse d'acide humique adsorbée (mg)	Masse d'acide humique adsorbée (mol)	Qads d'acide humique (mg/g)	Qads d'acide humique (mol/g)	θ recouvrement ($E=4,1 \cdot 10^{18} n^2$)
					Abs. (Au)	Dilution	Concentration initiale * (mg/L)	Concentration initiale (mol/L)	Masse d'acide humique initiale (mg)	Masse d'acide humique initiale (mol)	Abs. (Au)	Dilution	Concentration à l'équilibre en solution (mg/L)	Concentration à l'équilibre en solution (mol/L)	Masse d'acide humique finale (mg)	Masse d'acide humique finale (mol)					
1,93	20	100	dilution de C=100mg/L	1,0	0,3	1	19,6	1,8E-06	1,0	8,9E-08	0,26	1	15,4	1,4E-06	0,8	7,0E-08	0,2	1,9E-08	0,11	9,8E-09	0,2
1,96	100	500	50	5,0	2,5	1	148,3	1,3E-05	7,4	6,7E-07	1,79	1	106,2	9,7E-06	5,3	4,8E-07	2,1	1,9E-07	1,1	9,8E-08	2,0
1,82	150	200	30	7,5	0,4	7,2	149,4	1,4E-05	7,5	6,8E-07	0,27	7,2	115,3	1,0E-05	5,8	5,2E-07	1,7	1,6E-07	0,9	8,5E-08	1,8
2,02	200	200	40	10,0	0,4	8,5	201,6	1,8E-05	10,1	9,2E-07	0,34	8,5	171,4	1,6E-05	8,6	7,8E-07	1,5	1,4E-07	0,7	6,8E-08	1,4
2,02	250	250	62,5	12,5	0,5	8	251,5	2,3E-05	12,6	1,1E-06	0,45	8	213,5	1,9E-05	10,7	9,7E-07	1,9	1,7E-07	0,9	8,5E-08	1,8
2,02	300	200	60	15,0	0,7	7,5	298,0	2,7E-05	14,9	1,4E-06	0,6	7,5	266,9	2,4E-05	13,3	1,2E-06	1,6	1,4E-07	0,8	7,0E-08	1,4
2,00	400	200	80	20,0	0,9	7,5	395,9	3,6E-05	19,8	1,8E-06	0,61	7,5	271,3	2,5E-05	13,6	1,2E-06	6,2	5,7E-07	3,1	2,8E-07	5,8

* Droite étalonnage: Abs = 0,01686 C

Le mur d'oxydation du solvant (KCL à 0,5 M) sur une électrode de platine dans les potentiels élevés à 1350 mV est facilement reconnaissable de par son ampleur: il forme, comme on peut le voir sur la figure f, une demi-droite de forte pente et ne présente aucune inflexion. La position de la vague de réduction étant située vers 900 mV.

Lorsque l'on effectue des mesures expérimentales par voltampérométrie cyclique sur une électrode à grains fixés de pyrite, si l'on atteint le mur d'oxydation du solvant sur une électrode de platine ceci indique clairement que nous sommes au-delà de la série des pics d'oxydation de la pyrite, par conséquent cela modifie la lisibilité globale. On cherche donc à s'en affranchir, en modifiant le potentiel supérieur de la gamme, dans le cas présent de nos essais nous sommes allés jusque 1120 mV.

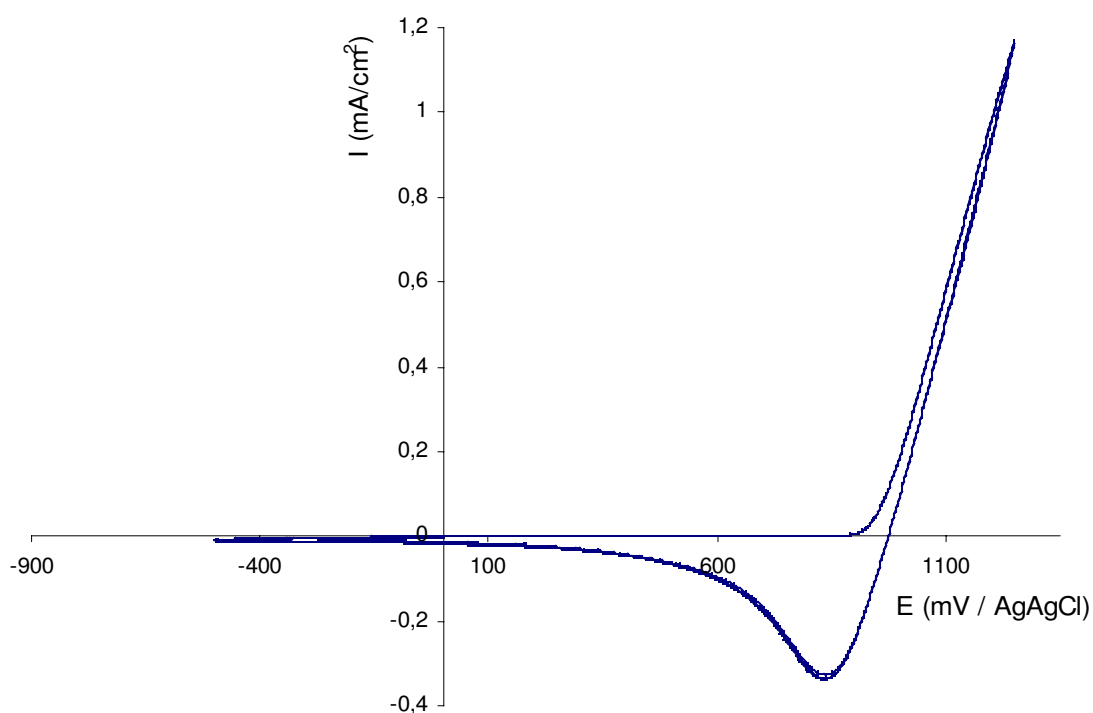


Figure f: Mur d'oxydation du solvant KCl (0,5 M) sur une électrode de platine.

Selon la classification environnementale des PA et PN

La détermination du potentiel de génération d'acide (PA) et de neutralisation de l'acidité (PN) d'un solide se fait à l'aide d'un bilan acide-base. Il existe différentes relations qui permettent de prédire la génération d'acide d'un matériau, nos calculs ont été effectués à partir de la méthode proposée par Lawrence, (1990) et Lawrence et Wang, (1997).

1. Détermination du Potentiel d'Acidification (PA): On considère que la totalité du soufre d'un matériau va réagir pour former de l'acide sulfurique. Le soufre dans un minéral sulfuré existe sous deux formes principales: le soufre sulfure (S^{2-}) et le soufre sulfate (SO_4^{2-}). Or, seule la forme sulfure peut produire de l'acidité. Lawrence, (1990) propose donc de n'utiliser que la teneur en sulfure dans le calcul du potentiel de génération d'acide. L'équation (v) décrit le calcul de PA lorsque la teneur en sulfure est connue.

$$PA = 31,25 * S_{\text{sulfure}} \quad (v)$$

Où :

- PA est le potentiel d'acidification (kg $CaCO_3$ /t);

- 31,25 est un facteur de conversion stoechiométrique et d'unités, il est égale à

$$\left(\frac{1000 \text{ kg} \cdot M_{CaCO_3} (g/mol)}{t \cdot 100 \% \cdot M_s (g/mol)} \right)$$

- S_{sulfure} : teneur en sulfure ($S_{\text{sulfure}} = S_{\text{total}} - S_{\text{sulfate}}$ en % p/p),

- S_{total} : teneur totale en soufre (% p/p),

- S_{sulfate} : teneur en sulfate (% p/p),

En ne considérant que l'apport du soufre sulfure au PA, on évite de le surestimer. L'erreur relative sur les valeurs du PA est de l'ordre de 7 %.

2. Détermination du Potentiel de Neutralisation (PN): Le PN est déterminé en ajoutant à 2 g de solide à une quantité connue de HCl 1N sous agitation continue à température ambiante pendant 24 heures (Sobek et al., 1978). La quantité excédentaire d'acide est titrée en retour par une solution de NaOH 0,1 N ou 0,5 N jusqu'à pH 8,3. La quantité et la concentration de HCl à ajouter sont déterminées par un test de fizz.

Nous avons utilisé la méthode de Lawrence et Wang, (1997) qui est la méthode modifiée de Sobek et al., (1978) dans laquelle on utilise une quantité de HCL moins élevée (0,1 N ou 0,5 N) au lieu de 1N. Dans notre cas, le traitement n'est pas agressif car l'échantillon n'est pas soumis au chauffage et à l'ébullition. Dans un traitement trop agressif (Sobek et al., 1978), on risque de faire réagir des minéraux neutralisants, qui ne réagiraient pas dans les conditions réelles sur une halde à stériles. Par exemple on risque de faire réagir des silicates, ce qui entraînerait une surestimation du PN. En n'ayant pas recours au chauffage, la méthode vise à ne faire réagir que les carbonates intervenant normalement dans la neutralisation de l'acide formé dans les haldes à stériles. La formule du calcul du PN selon Sobek et al., (1978) est décrite par l'équation (w):

$$PN = \frac{50a[x - y(b/a)]}{c} \quad (w)$$

Où :

-PN est le potentiel de neutralisation (kg $CaCO_3$ /t de matériel),

- 50 est un facteur de conversion ($M_{CaCO_3}/2$ car 2 moles de calcite par mole de pyrite),
- a et b correspondent aux normalités du HCl et du NaOH respectivement (N),
- x et y correspondent aux volumes des solutions de HCl et NaOH respectivement (mL),
- c est la masse de l'échantillon (g).

La quantité de HCl (paramètre x dans l'équation b) à ajouter pour la réalisation du test est déterminée par une simple manipulation que l'on nomme « test de fizz ». Il s'agit de prendre une petite quantité du matériel, de lui ajouter quelques gouttes de HCl 33 % (une partie HCl concentré pour deux parties d'eau) et d'observer si des bulles de $CO_{2(g)}$ sont dégagées. Les valeurs de PN sont déterminées avec une erreur absolue de ± 2 kg $CaCO_3/t$ pour un échantillon de contrôle de qualité ayant un PN d'environ 39 kg $CaCO_3/t$.

3. Détermination du Potentiel Net de Neutralisation (PNN) est une valeur utilisée pour mettre en évidence la nature globale d'un échantillon face à sa tendance à générer de l'acidité. Le PNN peut être calculé à partir des valeurs du PA et du PN comme le décrivent les équations x et y.

$$PNN = PN - PA \quad (x)$$

$$PNN = PN / PA \quad (y)$$

Des intervalles de PNN proposés par Miller et al., (1991) permettent de préciser la nature d'un matériau:

- dans le cas de la différence (équation c), pour $PNN < -20$ kg $CaCO_3/t$, le solide est générateur d'acidité et pour $PNN > 20$ kg $CaCO_3/t$ le solide n'est pas générateur d'acidité; entre ces deux valeurs de PNN il y a la zone d'incertitude.
- dans le cas du ratio (équation d), qui est aussi un critère permettant de statuer sur le potentiel de génération d'acide d'un échantillon. Les critères utilisés sont: pour $PN/PA < 1$ le solide est générateur d'acidité et pour $PN/PA > 3$ le solide n'est pas générateur d'acidité; entre ces deux valeurs de PN/PA il y a la zone d'incertitude.

Les critères de classification environnementale de rejets miniers en matière de génération d'acidité ont été appliqués sur les deux phases stériles miniers reconstitués de notre études (SR-SP et SP-P). A partir des analyses élémentaires des solides, les PA et PN sont évalués avant toute modification de surface. Quelque soit le critère de classification les minerais composites reconstitués sont générateurs d'acidité à long terme.

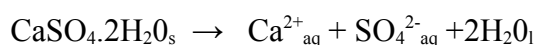
Annexe N°15 LES PRINCIPALES PHASES MINÉRALES OBSERVEES SUR DES SITES MINIERES GENERATEURS DE DMA

L'ensemble des phases minérales susceptibles d'être observées sur des sites miniers générateurs d'acidité sont reportées dans le tableau d. Les minéraux sont classés selon principalement quatre familles de minéraux, il s'agit des carbonates, des hydroxydes, des oxydes et des sulfates.

Tableau d: Minéraux secondaires observés sur des sites générateurs de drainage minier acide.

Carbonates				Hydroxydes		Oxydes					
Ariférite	CaFe,Mg(CO ₃) ₂	Kutnohorite	CaMn(CO ₃) ₂	Gibbsite	Al(OH) ₃	Hématite	Fe ₂ O ₃				
Aragonite	CaCO ₃	Magnésite	MgCO ₃	Baeyerite	Al(OH) ₃	Maghémite	Fe ₂ O ₃				
Azurite	Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	Malachite	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Doyelite	Al(OH) ₃	Magnétite	Fe ₃ O ₄				
Calcite	CaCO ₃	Minécorndrite	CaZn(CO ₃) ₂	Manganite	MnOOH	Tenorite	CuO				
Céruosite	PbCO ₃	Rhodochrosite	MnCO ₃	Goethite	FeOOH	Zincite	ZnO				
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	Sidérite	FeCO ₃	Brucite	Mg(OH) ₂	Cuprite	Cu ₂ O				
Gaspéite	NiCO ₃	Smithsonite	ZnCO ₃	Boehmite	AlO(OH)	Delafossite	CuFeO ₂				
Hydrocéruosite	Pb ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	Strontianite	SrCO ₃	Pychroite	Mn(OH) ₂	Bunsenite	NiO				
Hydrozincite	Zn ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	Withérite	BaCO ₃	Diaspore	AlO(OH)	Hausmannite	Mn ₂ O ₄				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Silicates</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Kaolinite</td> <td>Al₂Si₂O₅(OH)₄</td> </tr> </tbody> </table>				Silicates		Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Theophrastite	Ni(OH) ₂	Pyrolusite	MnO ₂
				Silicates							
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄										
				Jamborite	(Ni,Fe)(OH) ₂ (OH,S,H ₂ O)						
				Sulfates							
				Gypse	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Rozérite	FeSO ₄ · 4H ₂ O				
				Bassanite	CaSO ₄ · ½H ₂ O	Chalcanthite	CuSO ₄ · 5H ₂ O				
				Anhydrite	CaSO ₄	Alunogène	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O				
				Malantrite	FeSO ₄ · 7H ₂ O	Schweidamannite	Fe ₃ O ₈ (SO ₄)(OH) ₅				
				Hexahydrate	MgSO ₄ · 6H ₂ O	Goslarite	ZnSO ₄ · 7H ₂ O				
				Epsomite	MgSO ₄ · 7H ₂ O	Brochantite	Cu ₂ (OH) ₆ SO ₄				
				Barite	BaSO ₄	Anglésite	PbSO ₄				
				Alunite	K ₂ Al ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Morenosite	NiSO ₄ · 7H ₂ O				
				Jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Sidértil	FeSO ₄ · 5H ₂ O				
Autres											
Atacamite	Cu ₂ Cl ₂ (OH) ₂	Scorodite	Fe ³⁺ AsO ₄ · 2H ₂ O								
Vivianite	Fe ₂ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	Mansfieldite	AlAsO ₄ · 2H ₂ O								
Strengite	Fe(PO ₄) · 2H ₂ O	Soufre natif	S								
Variscite	AlPO ₄ · 2H ₂ O	Cuivre natif	Cu								
Barite	AlPO ₄	Argent natif	Ag								
Pyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃	Or natif	Au								
Chlorargyrite	Ag(Cl,Br,I)	Bromargyrite	AgBr								

Il est à noter qu'une fois formés, certains de ces minéraux secondaires sont partiellement solubles (cas du gypse) alors que d'autres sont hautement insolubles (cas de la baryte). En effet, il existe un équilibre entre la forme solide et la forme dissoute (ionique) de chacun de ces minéraux avec l'eau. Par exemple, l'équilibre du gypse avec l'eau peut s'écrire (Alpers et Nordstrom, 1999):



La constante d'équilibre (K_{ps}) de cette réaction, aussi appelée constante du produit de solubilité, et est présentée par l'équation (z) :

$$K_{ps, \text{ gypse}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}\text{aq}} a_{\text{SO}_4^{2-}\text{aq}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{gypse}}} = 10^{-4,58} \quad (z)$$

Où :

-a_i : activité ionique de l'ion « i » en solution

Dans cette équation, l'activité ionique (a) est fixée à la valeur unitaire (1) pour les liquides (H₂O) et les solides purs (par exemple le gypse). L'activité des autres espèces (ou forme) est obtenue à l'aide de la concentration de l'espèce en solution. La constante du produit de solubilité du gypse représenté par l'équation (aa) devient donc:

$$K_{ps, \text{ gypse}}^{25^\circ\text{C}} = a_{\text{Ca}^{2+}\text{aq}} a_{\text{SO}_4^{2-}\text{aq}} = 10^{-4,58} \quad (\text{aa})$$

Où :

$-a_{\text{Ca}^{2+}}$ et $a_{\text{SO}_4^{2-}}$: activités ioniques à l'équilibre de Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

La valeur de cette constante dicte les concentrations d'équilibre maximales en calcium et sulfates possibles à tout moment dans la solution, avant que le gypse ne commence à précipiter. Pour chacune des eaux de rinçage, il est possible de calculer, pour les conditions élémentaires mesurées, une valeur du produit d'activité ionique (PAI) selon l'équation (bb):

$$\text{PAI} = a_{\text{Ca}^{2+}\text{aq}} a_{\text{SO}_4^{2-}\text{aq}} \quad (\text{bb})$$

Où :

$-a_{\text{Ca}^{2+}}$ et $a_{\text{SO}_4^{2-}}$: activités ioniques ponctuelles mesurées de Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

L'indice de saturation (IS) est calculé en comparant le PAI au K_{ps} par l'équation (cc):

$$\text{IS} = \log \text{PAI} / K_{ps, \text{ gypse}}^{25^\circ\text{C}} \quad (\text{cc})$$

Pavel Ačai*◆, Estelle Sorrenti, Tatiana Gorner , Milan Polakovič*, Mukendi Kongolo and Philippe de Donato

Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 75-69 CNRS-INPL, Nancy –Université, 15 Avenue de Charmois, 54500 Vandoeuvre, France

* Chemical Engineering Department, Slovak Technical University, Radlinského 12 , Bratislava, Slovak Republic

◆ corresponding author

To avoid the acid release from sulphur-containing mining residues, the adsorption of humic acid as passivating molecule on pyrite mineral was studied in laboratory conditions. The adsorption was almost irreversible and blocked the electrochemical activity of pyrite. The adsorption was investigated in dynamic column experiments using the method of inverse liquid chromatography. Small columns were packed with pyrite and were fed with humic acid solutions at different conditions. The breakthrough curves had an unusual, two-wave shape in some cases. The experimental adsorption curves of a number of differently treated samples were successfully described by modelling: the mathematical model assumed the existence of three kinds of active sites and permanent evolution of pyrite surface (changing access to different sites) during the column adsorption.

Introduction

Pyrite, the cubic polymorph of FeS_2 , is the most abundant sulphide in the earth's crust (Craig and Vokes, 1993) and constitutes the principal gangue of sulphide minerals. Mining conditions often exposes the pyrite to an aerobic oxidizing environment. Many reactions can occur abiotically but bacteria may hasten or catalyse the reactions (Belzile et al., 1997). The weathering of sulphide rich mine dumps and the flooding of underground mines leads to a well known phenomenon called "acid mine drainage" (AMD). This severe environmental pollution problem generates very acidic effluents (pH as low as 2), which are also enriched with iron, aluminium, sulphate and heavy metals.

Numerous techniques were tried to remedy the acid mine drainage by designing a specific cover to prevent acid generation (Aubertin et al., 2002) or by neutralising acid solution at the exit of the mine park (Bernier et al., 2002) by the use of lime containing CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Another waste management solution called desulphurization has been tested applying the mineral processing technique of froth flotation to the tailings (Leppinen and Palosaari, 1995, Benzaazoua and Kongolo, 2003).

Another approach to prevent the AMD, referred to as passivation, involves coating the pyrite particles with a substance which protects them against oxidative attacks. Some commonly used coating agents are humic acids, lignin, oxalic acid, sodium silicate and other substances (Meline et al., 1996, de Donato et al., 1999). The objective is to block the electrochemical activity of pyrite responsible for AMD. Effectiveness of several passivating agents under different conditions for a field application was studied by Belzile et al., 1997: Some of coating compounds as sodium silicate or acetylacetone diminished pyrite oxidation by up to 50 %. Nevertheless coating had to be preceded by an oxidation step with hydrogen

peroxide yielding a source of ferric ions facilitating an adhesion and creating a more stable and less oxidizable system. However when coating procedure is of toxic nature, the field application is restricted. Coating by oxalic acid requires a temperature control at 65 °C which makes it also a difficult option for field application.

Among organic molecules, lignin and humic acids are especially interesting because of their occurrence in nature. They less likely cause damage in the environment. Both have been proven to have high affinity interactions with oxide surfaces inhibiting oxidation (Sposito, 1984). The interaction is expected to occur by multiple points between oxygen containing functional groups of these macromolecules and the iron surface, either through ligand exchange or H-bonding. So even in the absence of pre-oxidation, the macromolecule can adhere to the pyrite surface. However, the systematic study of humic acid and lignin as pyrite coating agent (Belzile et al., 1997) without and with chemical and air pre-oxidation gave results qualified by the authors as obscure, because of complexity of system depending on many parameters. Yet these natural compounds are of great interest for AMD control.

The chemical surface state of pyrite plays a major role in adsorption phenomena. However, the pyrite surface depends on various parameters as grinding or physicochemical properties of medium (pH, Eh...) which was intensively investigated (Cases et al., 1992, 1993, Finkelstein, 1997, Monte et al., 2002, Rimstidt and Vaughan, 2003, Todd et al., 2003). Pyrite surface was often studied at molecular or atomic scale (Karthe et al., 1993, Zhu et al., 1994, Abratis et al., 2000, Nesbitt et al., 2000, Borda et al., 2004). The diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy showed heterogeneous spatial distribution of pyrite mixed three-dimensional piles of oxidized phases (de Donato et al., 1993, 1999) whereas some regions were not oxidized. Yet, the existing piles of oxidized species do not protect the mineral against future oxidation (Mermillod-Blondin et al., 2005). So a good knowledge of pyrite surface properties and behaviour towards natural passivation agents would be necessary to match better industrial and environmental problems.

In this study, the chromatographic investigation of passivation of pyrite particles was chosen as a tool that could bring a better insight into the surface adsorption phenomena. Column adsorption and desorption experiments allow to test the reversibility of the process. Obtained chromatographic curves combined with the mathematical modelling tools were expected to provide the information about equilibrium and kinetic phenomena. Moreover, column dynamic approach corresponds better to real situations in the environment where mining pyrite wastes are stocked in the open areas and exposed to raining and runoff waters carrying along a dissolved organic matter.

Theoretical section

Pyrite chemical surface state highlight

The pyrite oxidized heterogeneous surface described by a model of piles (de Donato et al., 1993, 1999, Abratis et al., 2000, Mermillod-Blondin et al., 2005) is partially and randomly covered with a three-dimensional heterogeneous oxidized phases (Fig.1), containing various species. In a simplified approach (see Table 1 and Figure1) the pyrite surface presents at least five ferric and ferrous main species: I) highly hydrated $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ where n approaches to 9, II) intermediate and low hydrates ferric species $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ where n is from 7.5 to 0, III) ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ or oxide-hydroxide FeOOH and IV) ferrous hydrated species FeSO_4 . These species are in equilibrium with V) polysulphide FeS_5S^- and VI) elemental sulphur S_8 . Hydrated iron species are mainly located at the top of the piles, iron hydroxide and oxide inside and sulphur species at the bottom of the piles in contact with the pyrite surface. Such species are in equilibrium each other and with the

surrounding medium.

Pyrite surface after dry grinding and stored under room conditions is covered with a high amount of highly hydrated ferric sulphate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. It has been demonstrated (de Donato et al., 1999, Mermillod-Blondin et al., 2005) that washing of pyrite removes from the surface preferentially iron species with high amount of structural water (I) and polysulphides (V). Oxide iron species (III) and elemental sulphur (VI) are quite stable in water solution because of their low solubility or highly hydrophobic character respectively. Because of their location inside the oxidized pile (see Fig. 1), the accessibility to species III will be favoured as soluble species are removed. Less hydrated species (II) are more or less stable on the surface depending on their amount of structural water (n). So they can be removed progressively also during a chromatographic adsorption experiment if the experiment is lasting enough time (several hours), what was our case.

Table 1: Chemical identification of main species present on pyrite surface after dry grinding.

(Adapted from Brion, 1980, Buckley and Woods, 1987, de Donato et al., 1993, Cases et al., 1993, de Donato et al., 1999, Abraitis et al., 2000, Mermillod-Blondin et al., 2005).

Species	Chemical description	Chemical formula	Behaviour under water washing
I	Highly hydrated ferric sulphate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Soluble and easily washed out from the pyrite surface
II	Intermediate hydrated ferric sulphate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (n varies from 7.5 to 0)	More or less soluble according to the n
III	Ferric oxide and hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ and FeOOH	Non soluble and remaining on the pyrite surface
IV	Hydrated ferrous sulphate	$\text{FeSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (n varies from 7 to 0)	More or less soluble according to the n
V	Polysulphide	FeS_5S	Easily washed out
VI	Elemental sulphur	S_8	Non soluble and remaining on the surface

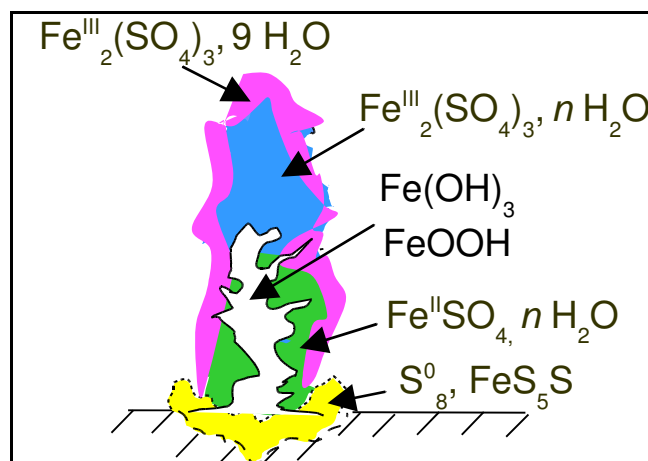


Fig. 1: Schema of pyrite oxidised surface: pile model. (from Mermillod-Blondin et al., 2005 modified)

On the base of bibliographical data only iron species II, III and IV can be considered as potentially chemical adsorption sites. However, literature does not report any strong affinity of iron species IV for organic molecules contrary to the species II and III (Edwards and Amirtharajah, 1985, Cathalifaud et al., 1993, Buffle et al., 1998). By consequences, the adsorption properties of pyrite towards HA can be attributed mainly to species II and III.

Inverse liquid chromatography

Most industrial or natural adsorbents are heterogeneous. The study and description of a heterogeneous surface is quite difficult but necessary for a better control of solids reactivity. The nowadays computing tools enable to obtain a chromatographic curve with several hundreds or thousands points. These curves can be used to study and understand better the surface properties, e.g., the calculated multi-point global isotherms can be then mathematically treated by concept of local isotherms to describe the surface heterogeneity in term of distribution of adsorption energies (Villiéras et al., 1992). This method was used for study of activated carbons (Gorner et al., 2002, Garnier et al., 2007). The properties of commercial chromatographic stationary phases were also described by the distribution of affinity energies (Gritti et al., 2003; Pyda and Guiochon, 1997). Adsorption mechanisms can be also studied by curve fitting procedures applying different models and confronting them with different hypotheses and independent physical values: Polakovič, et al., 2005, used this approach in a study of the adsorption of salicylic acid on activated carbon and showed that it was driven by the kinetics of pore surface adsorption.

Therefore, the inverse chromatography has a potential to bring new information about adsorption behaviour of a such complex system as pyrite. In our study, a pure pyrite was used as model material for adsorption of humic acids on small (100 x 4.6 mm) columns. It was observed that the duration of preliminary washing of pyrite surface influenced the pyrite behaviour towards humic acid adsorption (two or one wave chromatographic curves) and also the adsorption capacity. Mathematical modelling was applied in our study to asses the possible phenomena during the adsorption process in the column.

Mathematical modelling: A chromatographic curve (peak or front according to the inlet conditions) is a result of several phenomena contributing in more or less important extent (Guiochon et al., 1994):

- equilibrium distribution isotherm
- hydrodynamics of the mobile phase flowing through the particle bed (axial dispersion)
- mass transfer of the solute between the solid and liquid phase (inter and intra-particulate diffusion of solute)
- *intrinsic kinetics of solute adsorption.*

The general rate model of chromatography is based on the mass balance equation of a solute in the fluid mobile phase (in extraparticle volume) and in inside the adsorbent particles (in the pores). This complex model includes molecular axial diffusion and eddy diffusion, external mass transfer, intraparticle diffusion and the kinetics of the adsorption/desorption mechanism.

In our study, pyrite particles were nonporous so no intraparticle diffusion could occur. Humic acids were retained on the heterogeneous pyrite surface quasi irreversibly by chemisorption. On the basis of chemical surface state highlight mentioned above the existence of three active sites was considered as potentially possible for HA adsorption.

A sites: were assigned to previously described ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ or oxidehydroxide FeOOH (species III) which are directly accessible after washing procedure and have no steric hindrance to be reached by HA molecules.

B sites: were assigned to species II with low hydratation number. There are several medium

hydrated species II, those with a higher water content ($n \rightarrow 7.5$), rather soluble and still removable by the water flux during adsorption chromatographic experiment and those with low water content ($n \rightarrow 0$), adsorbing HA.

C sites: They are located at species III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ or FeOOH located inside the piles). They become accessible after the removal of soluble species II from the top of the piles. Due to steric hindrances they have a lower accessibility than A sites.

This dynamic trimodal kinetic model (DTKM) reflects the heterogeneous surface properties of pyrite and the dynamic changes of number of adsorption sites. It was used to describe the breakthrough adsorption curves of the adsorption process (irreversible, chemisorption) with a limited adsorption capacity depending on the pyrite surface state. No diffusional effects were considered in the model since a preliminary parameter analysis showed that neither liquid-film diffusion nor axial dispersion could significantly influence the dynamics fixed-bed adsorption.

The material balances defining the model formed a system of partial differential equations with the corresponding initial and boundary conditions (Eq. 1 and 2):

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_B}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_C}{\partial t} = -\varepsilon u \frac{\partial c}{\partial t} + \varepsilon D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1a)$$

$$t = 0 \quad c = 0 \quad q_A = 0 \quad q_B = 0 \quad q_C = 0 \quad (1b)$$

$$z = 0 \quad u(c - c_0) = D_L \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1c)$$

$$z = L \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (1d)$$

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = k_A c (q_{cA} - q_A) \quad (2a)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_B c (q_{cB} - q_B) \quad (2b)$$

where ε is bed voidage, c is liquid phase concentration of HA, t is time, ρ_b is bed density, u is interstitial velocity, D_L is apparent axial dispersion coefficient, z is axial distance, c_0 is initial inlet concentration of HA and q_A , q_B , q_C are adsorbate concentrations per mass of adsorbent on sites A, B, and C. k_A , k_B , k_C are adsorption rate constants of HA on individual adsorption sites A, B, and C, respectively. q_{cA} , q_{cB} , q_{cC} are the concentrations of individual active sites per mass of adsorbent multiplied by the mean molar weight of HA. k_{fB} is the overall formation rate constant of B sites.

Parameter estimation and simulations of the model were carried out using a commercial process engineering software, Athena Visual Workbench (Stewart & Associates Engineering Software, Inc., Madison, U.S.A).

Experimental section

Column preparation and chromatographic experiments

Pure pyrite (FeS_2) crystals were grinded in agate mortar, sieved in a dry form and the 44-63 μm size fraction (mean $d_p = 53.5 \mu\text{m}$) was used in adsorption studies. The pyrite specific weight ρ_p was 5 g/cm^3 , the pyrite porosity ϵ_p , was practically zero.

Stainless steel chromatographic microcolumns had a length of 10 cm and inner diameter of 2 or 4.6 mm. The columns were packed manually with a dry powder by taping. The average mass of dry pyrite in the column was 1000 or 4390 mg respectively, the bed density, ρ_B , 2.6 g/cm^3 , the bed voidage, ϵ , was in the range 0.48 to 0.61.

Chromatographic experiments were carried out at 25°C with a Hewlett Packard 1100 Series chromatograph equipped with diode array UV detector (Agilent 1100 Series) calibrated by HA solutions. Several wavelengths (mainly at 257 nm) were monitored. The packed column was systematically washed with degassed ultra pure water during 1 hour before adsorption experiments with a flow rate 1 mL/min until any presence of impurities could be detected by UV detector at various wavelengths. The washing duration was then increased to 8 or 21 hours as it will be explained later.

The simple one-step frontal analysis method was used for adsorption experiments: solutions of humic acids in the range of inlet concentrations of about 20 – 90 mg/L were used to feed the column in the adsorption phase (the upper concentration 90 mg/L was given by the linearity limit of detector). Each adsorption experiment was performed using a new virgin pyrite. Flow rates of 0.5 and 1 ml/min were checked. After adsorption, a pure water was used for desorption to check the reversibility. The final HA concentration adsorbed on pyrite surface, q^{exp} , was evaluated by integrating the breakthrough curve.

Humic acid characterisation

Humic acid, a commercial product (Aldrich, N° S15539-104) was characterized by elementary chemical analysis: ratio H/C equal to 1.41 indicated a high amount of aromatic functionalities. Humidification index determined by the ratio e_{465}/e_{665} (where e is the absorbance at the considered wavelength) was equal to 2.8 at 20 mg/L concentration. Molecular weight was determined to be about 11 kDa by size exclusion chromatography on Ultrahydrogel column (Waters, Milford, USA) using a tetraborate buffer (Varga et al., 2000).

Results and discussion

Adsorption of humic acid on pyrite and reversibility

Experimental chromatographic adsorption curves at different inlet concentrations showed that pyrite surface adsorbed the humic acid in the studied range from 20 to 90 mg/L (Figure 2). Desorption experiments by pure water showed that the HA was retained very strongly on the pyrite surface. The adsorption was practically irreversible at low HA concentrations (20-30 mg/L) where less than 10 % of HA could be desorbed by water. This indicates the existence of a strong interaction energy between the pyrite surface and humic acid. The calculation of statistical surface coverage θ (equation 3) was about 0.2 (within the range of a monolayer). This observation strongly argues in favour of the formation of a chemical surface complex at low HA concentrations. At 90 mg/L HA concentration, the desorbed amount rose to 25 % (results not shown); when considering the HA remaining on the surface, the calculated coverage θ was also about 0.2. This indicates a mixed (chemical and physical) adsorption mechanism at higher HA concentrations.

$$\theta = q_{ads} \cdot P \cdot N / S \quad (3)$$

where q_{ads} (mol/g) was adsorbed HA concentration, S the pyrite specific surface ($0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ measured by BET), N the Avogadro number ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) and P the HA molecule steric hindrance equal to $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. The steric hindrance was estimated according to Baigorrie et al. (2007): the HA molecule approximated to a sphere with a hydrodynamic radius depending on the molecular weight (11kDa) giving value $r_h \sim 1,14 \text{ nm}$.

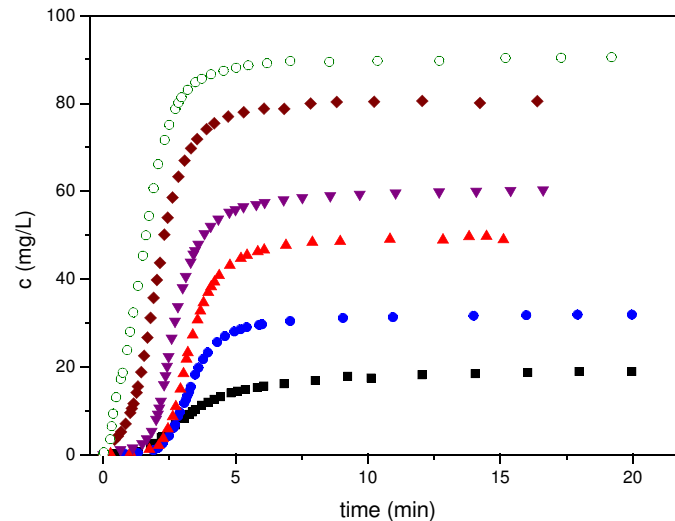


Fig. 2 Breakthrough curves of humic acid on pyrite preliminary washed during 1 hour at different inlet concentrations of HA and flow rate 1 mL/min. The points are selected experimental values for individual inlet humic acid concentrations:

- 19 mg /L
- 32 mg/L
- ▲ 49 mg/L
- ▼ 60 mg/L
- ◆ 80 mg/L
- 90 mg/L

Breakthrough curves on 8 and 21 hour – washed pyrite

The reproducibility of above presented curves was very good when the preliminary pyrite washing took exactly one hour, when the washing was prolonged, the reproducibility of the measurements was not satisfying. For that reason, the pyrite column washing was extended to 8 and 21 hours to prepare a more stable standard surface. All following investigations were performed with 20 mg/L HA solution (this concentration was sufficient to achieve the objective: to block the electrochemical activity of pyrite surface as it will be demonstrated later).

Very surprising shapes of breakthrough curves with two waves were obtained when HA was adsorbed on pyrite washed previously for 8 hours, while on 21 hour-washed pyrite a normal, one-wave form was observed (Figure 3a). However, the two-wave form occurred on 8 hour-washed pyrite only at lower flow rate (0.5 mL/min). When the 1 mL/min flow rate was applied to the same pyrite sample, only a one-wave form breakthrough curve was observed (Figure 3b). This implied that the two-wave form could be a demonstration of phenomena of kinetic nature.

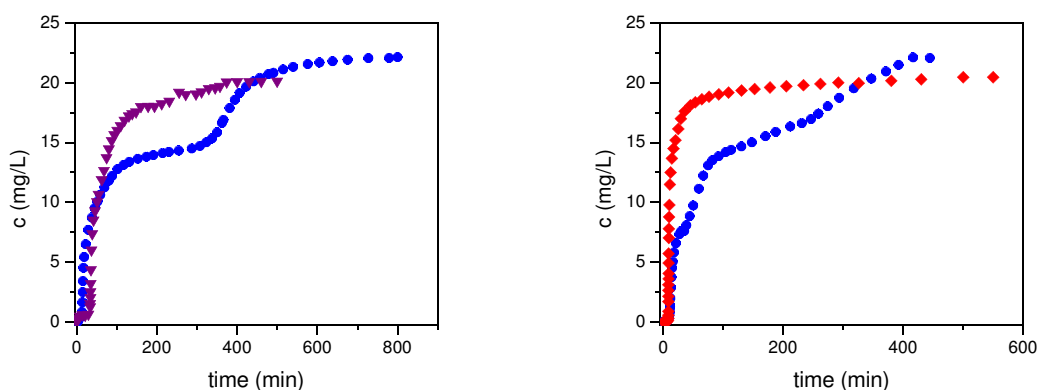


Fig. 3: Breakthrough curves of humic acid on pyrite for the inlet concentration of about 20 mg/L.

a) Points are selected experimental values at flow rate of 0.5 mL/min on:

- 8 hours washed pyrite
- ▼ 21 hours washed pyrite

b) Points are selected experimental values on 8 hour-washed pyrite at different flow rates:

- Flow rate $F = 0.5$ mL/min
- ▲ Flow rate $F = 1.0$ mL/min

The two wave profile is not very usual in chromatographic experiments and thus a very interesting phenomenon. The humic acids are not very well defined chemical species and the commercial HA could be a mixture of several possible forms. To check the possibility of selective adsorption of one part of HA, or the HA transformation during adsorption, we checked the HA solutions before adsorption, and at the column outlet during the first and the second plateau duration. The analysis was made by UV, IR spectra and size exclusion chromatography. No difference in HA chemical nature was observed. In total, ten columns were prepared with 8 hours-washed pyrite and the same experiment was repeated (with 20 mg/L HA solution at 0.5 mL/min flow rate). Two-waves curves with a shorter or longer intermediate plateaux were always observed. The pyrite preparation (grinding and sieving) is very laborious, therefore larger quantities of pyrite were prepared and stored, sometimes over several weeks under ambient conditions before chromatographic experiment. However the storing duration had no correlation neither with the plateau duration nor with the adsorption capacity (results not shown).

Four column experiments on 21 hours-washed pyrite gave systematically only one-wave curves and the adsorbed amounts of HA were always lower than on 8 hour-washed pyrite (see q_m^{exp} in Table 2).

Modelling of column adsorption experiments

As seen above, the experimental chromatographic curves indicated that the adsorption process in the column was very complex. In the first modelling attempts, we assumed the existence of two or three types of active sites on the pyrite surface available for HA adsorption. The concentration of the individual active sites was considered constant during the whole adsorption process. However such models were not able to predict the existence of two plateaus on breakthrough curves at any combination of parameters.

The inadequate fitting of the experimental breakthrough curves with these static models led to a proposal of the dynamic tri-modal kinetic model (DTKM) (Eqs. (1) and (2)). This approach supposed a dynamic transformation of active sites during the adsorption

process under the flux of HA. The physical meaning of sites called A, B, C was described above: The parameter estimation and simulations led to a following image of pyrite surface behaviour:

A sites (FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$), directly accessible on the pyrite surface after washing were present at a constant concentration

B sites, relatives to intermediate hydrated species of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, which are both removed and formed according to their hydration number. The depletion of one part of soluble species II gives access to more sites B, formed thus “in situ” and immediately occupied by HA. The total formation rate of B sites was assumed to be positive and expressed through first-order kinetics with respect to the concentration of B sites.

C sites: The depletion of rather soluble B sites from the top of piles can make more accessible C sites $\text{Fe}(\text{OH})_3$ or FeOOH species located inside piles but mathematical modelling showed that their total rate of formation was practically negligible.

Of course, the formation of the sites must be stopped after the piles are washed out from pyrite surface. This was treated in the mathematical modelling by manual setting of the formation rates to zero at the end of the intermediate plateau.

The DTKM provided an excellent agreement between the experimental and calculated values of HA liquid-phase concentrations for both one-wave and two-wave curves (Figures 4 – 6). This is confirmed explicitly in Table 2 where the final adsorbed amounts of HA obtained by the integration of breakthrough curves, q^{exp} , and calculated from the DTKM, q^{cal} , are compared. Table 2 also shows that the adsorbed amounts were always smaller for the 21 hour-washed pyrite.

Table 2 presents also the estimated parameters of the DTKM. Due to the cross-correlation of the parameters, it is meaningful to carry out only an order-of-magnitude comparison of the parameter values. It can be seen that the binding rate constant k_A was by 1-2 orders of magnitude larger than the corresponding k_C . Since the sites A and C are of the same chemical nature, the different rates may be attributed mainly to a much better accessibility of sites A. The rate constant k_B was even several times lower than k_C value. This difference may be caused by interaction energies of sites B and C.

After 8h washing the initial concentration of sites B, $q_{\text{cB}0}$, on the pyrite surface was larger than the sum of the initial concentrations of sites A and C, $q_{\text{cA}0}$ and $q_{\text{cC}0}$. The $q_{\text{cB}0}$ value decreased significantly on 21h washed surface. The prolonged 21hours washing removed almost all hydrophilic species (including most B sites) from a pile top layer and consequently only a smaller amount of HA could be bound to the remaining sites. The estimated rates of formation of B sites were by 1–2 orders of magnitude lower on the 21 hour-washed pyrite than on the 8 hour-washed pyrite.

A significant formation of B sites during adsorption process on the 8 hour-washed pyrite was responsible for the not very usual two-wave shape of breakthrough curves (Figures 4 and 5). On the other hand, the quasi stationary state of the pyrite surface after 21h washing (practically no formation of B sites) explains a classical one-wave form of the breakthrough curves (Fig. 6).

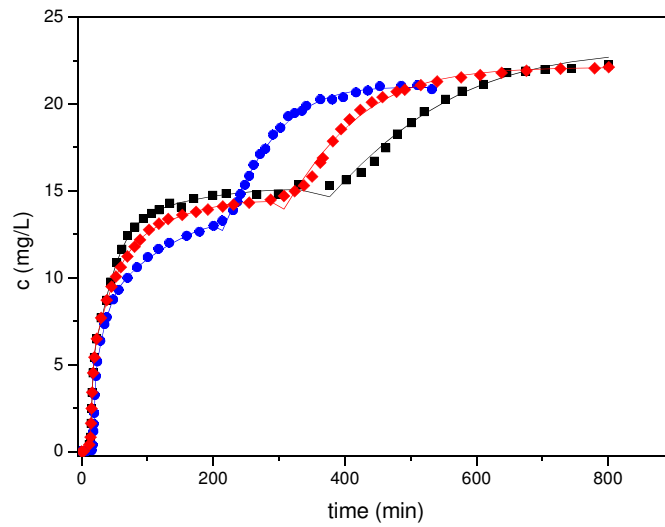


Fig. 4: Breakthrough curves of humic acid on 8 hour-washed pyrite at a flow rate 0.5 ml/min. The symbols denote the pyrite with period of storing:
 ■ 5 days
 ● 12 days
 ◆ 13 days
 The curves are calculated values from the DTKM.

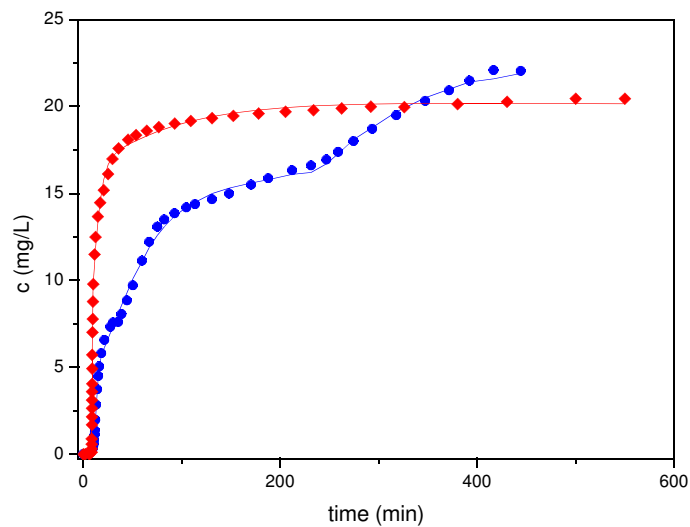


Fig. 5: Breakthrough curves of humic acid on 8 hour-washed pyrite at different flow rates:
 ● 0.50 mL/min
 ◆ 1.00 mL/min
 The curves are calculated values from the DTKM.

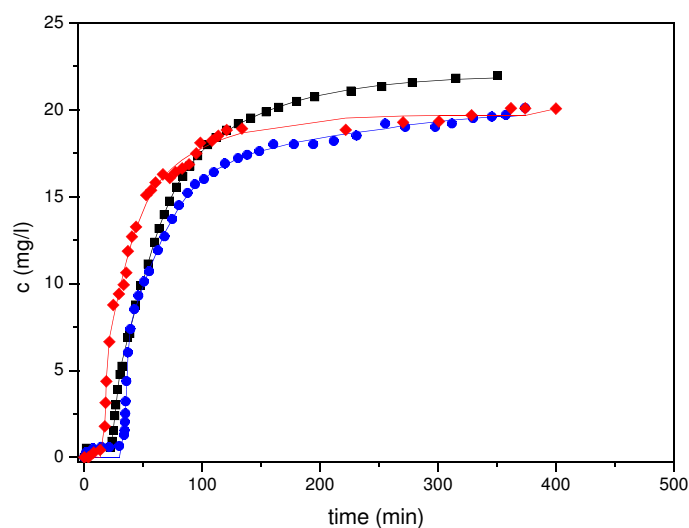


Fig. 6: Breakthrough curves of humic acid on 8 hour-washed pyrite at a flow rate 0.5 ml/min. The symbols denote the pyrite with period of storing:

- 1 day
- 47 days
- ◆ 58 days

The curves are calculated values from the DTKM.

The influence of the heterogeneous pyrite surface on the column dynamics is visualized by the simulated column outlet concentrations for two cases (Figures 7a and 7b). Figure 7a shows a significant increase of the concentration of B sites on 8-hour-washed pyrite during first 200 min which coincides with the period of duration of the intermediate plateau. B sites are dominant on 8-hour washed pyrite. The fraction of unoccupied B sites decreased steadily during the adsorption process which is illustrated by the difference between the curves of the concentration of B sites and adsorbed HA. At about 500 min, a saturation of B sites was achieved on 8 hour-washed pyrite. On 21-hour-washed pyrite where the concentration of all sites was practically constant (Figure 7b), A sites were saturated here in 50 min whereas C sites in about 150 min and B sites in 450 min.

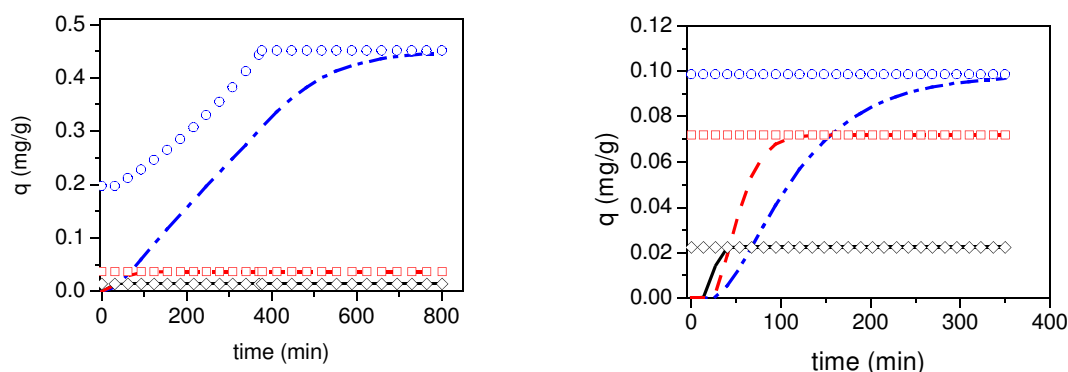


Fig. 7: Predicted column outlet concentrations of individual adsorption sites and concentrations of HA adsorbed on the A, B, and C sites. Concentrations of HA adsorbed on A sites (straight line), B sites (dash-dot line) and C sites (dash line). Concentration of A sites (\diamond), B sites (\circ) and C sites (\square). a) For 8-hour washed pyrite (8W- 5D, Table 2), b) For 21-hour washed pyrite (21W-1D, Table 2)

When the flow rate 1 mL/min was used (Figure 5), no intermediate plateau was observed. This can be explained by kinetic factors. The higher influx of HA to the column overweighed the slower kinetics of dissolution of the intermediate hydrated ferric sulphate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (species II). Thus a lower amount of B sites was available and the final adsorbed amount of HA was then lower than at 0.5 mL/min flow rate (Table 2).

The storage duration is noted on the HA breakthrough curves in Figures 4 and 6.

Although the storage duration was reported to modify chemical surface state of pyrite (Todd et al., 2003), no influence on the adsorption capacity was observed on the 21 hour-washed pyrite (Fig. 6). All obtained chromatographic curves were practically identical. Some differences (more or less pronounced intermediate plateaux) can be seen (Fig.4) among the breakthrough curves on 8 hour-washed pyrite stored for different periods (for better visibility only some curves are shown). However there was no correlation with the storage period. The differences may probably reflect the natural heterogeneity of pyrite surface still present after the 8-hour washing. On the contrary, the 21-hour washing procedure eliminated the most instable species from the pyrite surface so the adsorption properties were independent of the material history.

Table 2: Results of parameter estimation using the dynamic trimodal kinetic model.

Experiment	8W-5D	8W-12D	8W-13D	21W-1D	21W-47D	2W-58D	1.0VF	0.5VF
k_A (L/mg/s)	$2.83 \cdot 10^{-3}$	$5.84 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-3}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$
k_B (L/mg/s)	$7.03 \cdot 10^{-6}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$8.10 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-5}$	$6.45 \cdot 10^{-6}$	$8.86 \cdot 10^{-6}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-5}$
k_C (L/mg/s)	$6.59 \cdot 10^{-5}$	$2.85 \cdot 10^{-4}$	$5.15 \cdot 10^{-5}$	$5.94 \cdot 10^{-5}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$	$6.68 \cdot 10^{-5}$	$2.46 \cdot 10^{-4}$	$4.43 \cdot 10^{-5}$
k_{iB} (1/s)	$3.99 \cdot 10^{-5}$	$5.59 \cdot 10^{-5}$	$4.87 \cdot 10^{-5}$	0	0	0	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$
q_{cA0} (mg/g)	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$4.71 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$2.17 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$
q_{cB0} (mg/g)	$1.83 \cdot 10^{-1}$	$1.59 \cdot 10^{-1}$	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$9.85 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$6.48 \cdot 10^{-2}$	$6.91 \cdot 10^{-2}$	$1.29 \cdot 10^{-1}$
q_{cC0} (mg/g)	$3.68 \cdot 10^{-2}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	$3.40 \cdot 10^{-2}$	$7.19 \cdot 10^{-2}$	$7.45 \cdot 10^{-2}$	$4.66 \cdot 10^{-2}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$	$4.52 \cdot 10^{-2}$
q_{cA} (mg/g)	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$4.71 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$2.17 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$
q_{cB} (mg/g)	$4.52 \cdot 10^{-1}$	$3.26 \cdot 10^{-1}$	$4.03 \cdot 10^{-1}$	$9.85 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$6.48 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$	$2.50 \cdot 10^{-1}$
q_{cC} (mg/g)	$3.68 \cdot 10^{-2}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	$3.40 \cdot 10^{-2}$	$7.19 \cdot 10^{-2}$	$7.45 \cdot 10^{-2}$	$4.66 \cdot 10^{-2}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$	$4.52 \cdot 10^{-2}$
q_m^{exp} (mg/g)	$4.80 \cdot 10^{-1}$	$3.50 \cdot 10^{-1}$	$4.00 \cdot 10^{-1}$	$1.60 \cdot 10^{-1}$	$2.40 \cdot 10^{-1}$	$1.38 \cdot 10^{-1}$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$3.27 \cdot 10^{-1}$
q_m^{cal} (mg/g)	$5.03 \cdot 10^{-1}$	$3.58 \cdot 10^{-1}$	$4.53 \cdot 10^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{-1}$	$2.31 \cdot 10^{-1}$	$1.31 \cdot 10^{-1}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$3.07 \cdot 10^{-1}$
q_{m0}^{cal} (mg/g)	$2.34 \cdot 10^{-1}$	$1.91 \cdot 10^{-1}$	$2.23 \cdot 10^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{-1}$	$2.31 \cdot 10^{-1}$	$1.31 \cdot 10^{-1}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$1.87 \cdot 10^{-1}$

8W-5D, 8W-13D, 8W-12D are adsorption experiments using 8 hour-washed pyrite stored for 5, 13 and 12 days. 21W-1D, 21W-47D, 21W-58D are adsorption experiments using 21 hour-washed pyrite stored for 1, 47 and 58 days. 1.0 VF, 0.5 VF are adsorption experiments using 8 hour-washed pyrite at the volumetric flow rate 1.0 mL/min and 0.5 mL/min.

Surface analysis

Infrared spectroscopy. The surface analysis of pyrite was made by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). The presence of strongly oxidised ferrous (1086 cm^{-1}) and ferric sulphate species (1195 cm^{-1}) on freshly grinded pyrite are clearly visible on infrared spectra (Fig.8). The intensity of these characteristic peaks was considerably decreased after 1, 8 and 21 hours of washing as consequence of surface species elimination. When considering the ratio of $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$ which was equal to about 1 on fresh pyrite, the ratio decreased up to about 0.6 after several hours washing indicating that water flux eliminated more ferric surface species. However, the DRIFT method was not enough sensible to distinguish the high and low hydrated sulphates, neither to put in evidence the presence of adsorbed HA on pyrite surface.

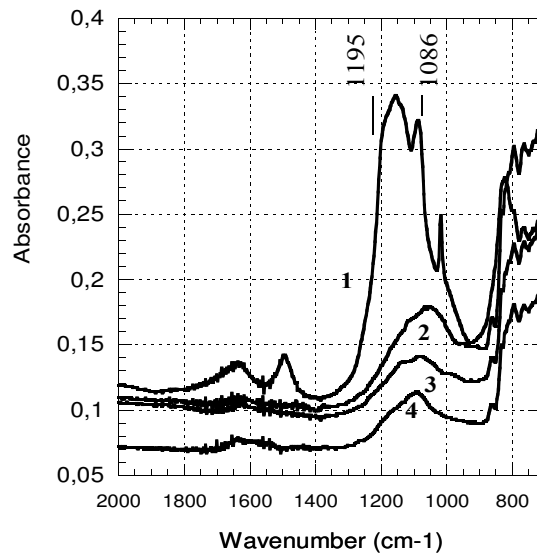


Fig. 8: DRIFT spectra of 1) fresh pyrite surface, 2) pyrite washed 1hour, 3) pyrite washed 8 hours and d) pyrite washed 21 hours.

Voltammetry of pyrite surface. The electrochemical activity of active pyrite surface can be followed by cyclic voltammetry. The active pyrite releases H^+ ions (responsible for AMD) during oxidation reactions accompanied by electron production. The evidence of pyrite surface modification by washing and HA adsorption was made by measuring its electrochemical activity. The electrochemical activity of fresh pyrite was clearly evidenced (Fig.9). The presence of important anodic waves at 570 and 830 mV and cathodic wave at 415 mV would correspond according literature (Evangelou 1995, Toniazzo 1998, Mermillod-Blondin et al., 2005) to reactions of oxidation of ferrous sulphates and reduction of ferric sulphate respectively. The electrochemical activity of pyrite decreases with washing duration due to the elimination of surface hydrated species. The pyrite surface after 8 hours washing had still an important electrochemical response, but after HA adsorption with 20 mg/L HA a

completely flat cyclic voltamperogram was obtained (grey zone in Fig.9). This proved that no electrochemical activity takes place on the surface of pyrite after HA adsorption and the passivation was successful.

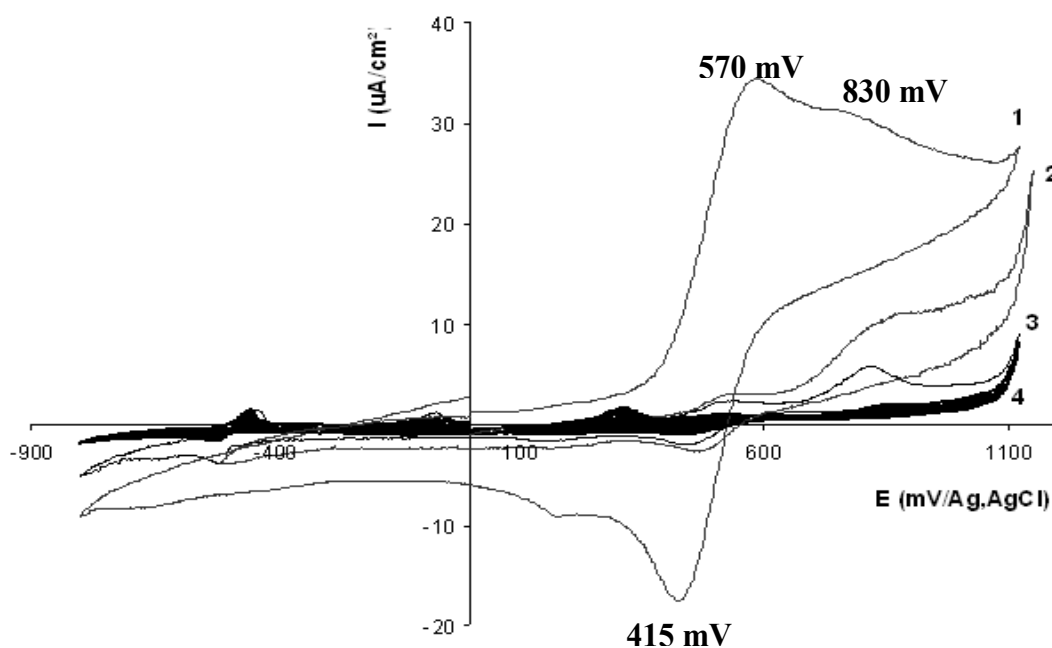


Fig. 9: Voltamperogram of pyrite obtained on electrode with fixed pyrite grains (44-63 μm): 1) freshly grinded pyrite, 2) pyrite washed 8 hours, 3) pyrite washed 21 hours and 4) 8 hour-washed pyrite after adsorption of 20 mg/L humic acid solution. Potential evolution: 0.97 mV/min, 1 cycle, KCl 0.5 mol/L.

Conclusion

Column adsorption experiments of humic acids on pyrite combined with cyclic voltammetry measurements showed that humic acids have a good potential to be used as passivation agent for AMD control. The pyrite surface adsorbed in dynamic conditions quasi irreversibly humic acids and its surface electrochemical activity was practically completely inhibited.

The heterogeneous pyrite surface containing various superficial oxidized phases was the place of complex adsorption phenomena revealed by complex forms of breakthrough curves. It was showed that pyrite conditioning (surface contact with water) and the flow rate of HA solution through the pyrite bed influenced the forms of adsorption curves and pyrite adsorption capacity.

The description of chromatographic curves was successful using a trimodal dynamic model. This model, issued from the chemical surface state knowledge supposed that the adsorption of HA molecules would take place on pyrite surface through three different sites (A, B and C) involving two chemical families: low hydrated ferric sulphate (species II, sites B) and ferric oxides and hydroxides (species III: A and C sites). Differences between A and C sites are recognized in terms of kinetics due to the accessibility of sites.

Modelling showed possible phenomena: adsorption and surface modifications, occurring in dynamic process simultaneously. The applied dynamic model took into account the surface modification during the adsorption process under a water flux : elimination of some adsorbing and non adsorbing species and enabling access to new adsorbing sites. Depending on the pyrite surface state, experimental measurements clearly showed that the

adsorption capacity of pyrite towards humic acid was in constant evolution. The complexity of phenomena taking place on pyrite surface may explain the “obscure” results obtained by Belzile et al., 1997 with humic acid in batch experiments. The inverse chromatography approach is the only direct method able to bring a deeper insight into a complex adsorption process.

It was showed that pyrite coating by humic acids is a promising technique and it is worth to be investigated. Consequently humic acids can be used as natural environmentally friendly material for coating mining wastes. This coating can be done before impoundment on air oxidized surface without any previous oxidizing treatment. The compost, already used as oxygen barrier contains humic acids which will with infiltrating water contribute to coating “in situ”. This treatment can be also potentially suitable as a secondary remediation technique in case of leaching dumped waste.

Acknowledgements

This work was supported by Project Štefánik, French – Slovak cooperation 30.

Nomenclature

c	concentration (mg/L)
D_L	apparent axial dispersion coefficient (dm ² /s)
D_c	microcolumn diameter (dm)
d_p	particle diameter (dm)
F	volumetric flow rate (L/s)
k	adsorption rate constant (L/mg/s)
k_f	formation rate constant of adsorption sites (1/s)
q	adsorbate concentration per mass of adsorbent (mg/g)
q_{ads}	adsorbed HA concentration in Eq. (3) (mol/g)
q_c	concentration of active sites per mass of adsorbent multiplied by the mean molar weight of HA (mg/g)
N	Avogadro number ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
P	HA molecule steric hindrance (m ²)
S	pyrite specific surface (m ² /g)
t	time (s)
u	interstitial velocity (dm/s)
z	axial distance (dm)

Greek Letters

ε	bed voidage
ρ_b	bed density (mass of dry adsorbent per bed volume) (mg/dm ³)
ρ_p	particle density (mass of dry adsorbent per particle volume) (mg/dm ³)
θ	statistical surface coverage (-)

Subscripts

A	adsorption sites A
B	adsorption sites B
C	adsorption sites C
0	inlet

Subscripts

cal	calculated
exp	experimental

References

ABRAITIS P.K., BRANDON N.P., ENGLAND K.E.R., KELSALL G.H., LENNIE A.R., PATTRICK R.A.D., VAUGHAN D.J. and YIN Q. (2000). Electrochemical oxidation of pyrite in alkaline electrolytes: an investigation employing cyclic voltammetry, in situ scanning probe microscopy and ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy. International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V., In Woods and Doyle, Electrochemical Society, 206-216.

AUBERTIN M., BUSSIÈRE B. and BERNIER L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal.

BAIGORRI R., FUENTES M. GONZALEZ-GAITANO G. and GARCIA-MINA J. (2007). Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 302, (1), 301-306.

BELZILE N., MAKI S., CHEN Y. W. and GOLDSACK D. (1997). Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. The science of the total environment, 196, 177-186.

BENZAOUA M. and KONGOLO M. (2003). Physico-chemical properties of tailings slurries during environmental desulfurization by froth flotation. Minerals Engineering, 69, 221-234.

BERNIER L.R., AUBERTIN M., POIRIER C. and BUSSIÈRE B. (2002). On the use of limestone drains in the passive treatment of acid mine drainage. Les mines et l'environnement, Rouyn-Noranda.

BORDA M.J., STRONGUN D.R. and SCHOONEN M.A. (2004). A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. Geochimica and Cosmochimica Acta, 68, 1807-1813.

BRION D. (1980). Étude par spectroscopie de photoX de la dégradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau. Applied Surface Science, 133-152.

BUCKLEY A.N. and WOODS R. (1987). The surface oxidation of pyrite. Applied Surface Science, 27, (4), 437-452.

BUFFLE J., WILKINSON K.J., STOLL S., FILELLA M. and ZHANG J. (1998). A generalized description of aquatic colloidal interactions: three-colloidal component approach. Environmental Science and Technology, 32, (19), 2887-2899.

CASES J.M., KONGOLO M., DE DONATO Ph. and MICHOT L. (1992). Interaction between finely ground galena and potassium amylxanthate in relation to flotation: Influence of pH, grinding and collector concentration. Mines et Carrières "Les Techniques", 74, 80-86.

CASES J.M., KONGOLO M., DE DONATO Ph., MICHOT L. and ERRE R. (1993). Interaction between finely ground pyrite and potassium amylxanthate in flotation: 1. Influence of alkaline grinding. International Journal of Mineral Processing, 38, 267-299.

- CATHALIFAUD G., WAIS MOSSA M.T. and MAZET M.** (1993). Preformed ferric hydroxide flocs as adsorbents of humic substances. *Environmental Science and Technology*, 27, (11), 55-60.
- CRAIG J. and VOKES F.** (1993). The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *Mineralogical Magazine*, 57, 3-18.
- DE DONATO Ph., MUSTIN C., BENOIT R. and ERRE R.** (1993). Spatial distribution of iron and sulphur species on the pyrite surface. *Applied Surface Science*, 68, 81-93.
- DE DONATO Ph., KONGOLO M., BARRES O., YVON J., ENDERLÉ F., BOUQUET E., ALNOT M. and CASES J.M.** (1999). Chemical surface modification of sulphide minerals after comminution. *Powder Technology*, 105, 141-148.
- EDWARDS G.A. and AMIRTHARAJAH A.** (1985). Removing color caused by humic acids. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*, 77, 50-57.
- EVANGELOU V.P.** (1995). *Pyrite oxidation and its control*; CRC Press. 285p.
- FINKELSTEIN N.P.** (1997). The activation of sulphide minerals for flotation: A review. *International Journal of Mineral Processing*, 51, 81-120.
- GARNIER C., GORNER T., VILLIÉRAS F., DE DONATO Ph., POLAKOVIC M., BERSILLON J.L. and MICHOT L.** (2007). Activated carbon surface heterogeneity seen by parallel probing by inverse liquid chromatography at the solid/liquid interface and by gas adsorption analysis at the solid/gas interface. *Carbon*, 45, 240-247.
- GORNER T., VILLIÉRAS F., POLAKOVIC M., DE DONATO Ph., GARNIER C., PAIVA-CABRAL M. and BERSILLON J.L.** (2002). Inverse liquid chromatography investigation of adsorption on heterogeneous solid surface: phenylalanine on activated carbon. *Langmuir*, 18, 8546-8552.
- GUIOCHON G, SHIRAZI S.G. and KATTI A. M.** (1994). *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Academic press.
- GRITTI F., GOTMAR G., STANLEY B.J. and GUIOCHON G.** (2003). Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography. *Journal of Chromatography A*, 988, 185-202.
- KARTHE S., SZARGAN R. and SUONINIEN E.** (1993). Oxidation of pyrite surfaces: A photoelectron spectroscopic study. *Applied Surface Science*, 72, 157-170.
- LEPPINEN J.O. and PALOSAARI V.** (1995). Control of acid mine drainage by flotation treatment of tailings. *Proceedings of the 34th Annual Conference of Metallurgists, Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa*, 377-386.
- MELINE F., MUSTIN C. and DE DONATO Ph.** (1996). Inhibition de l'oxydation bactérienne de la pyrite par adsorption de thymol. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Série II, Sciences de la Terre et des planètes*, 322, (11), 959-964.
- MERMILLOD-BLONDIN R., KONGOLO M., DE DONATO Ph., BENZAAZOUA M., BUSSIÉRE B. and AUBERTIN M.** (2005). Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions: application to environmental desulfurization. *Proceeding Centenary of Flotation Symposium*, 683-692.
- MONTE M.B.M., DUTRA A.J.B., ALBUQUERQUE C.R.F.J., TONDO L.A. and LINS F.F.** (2002). The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. *Minerals Engineering*, 15, 1113-1120.
- NESBITT H.W., SCAINI M.J., HOCHST H., BANCROFT G.M., SCHAUFUB A.G. and SZARGAN R.** (2000). Synchrotron XPS evidence for Fe²⁺-S and Fe³⁺-S surface species on pyrite fracture surfaces and their 3D electronic states. *American Mineralogist*, 85, 850-857.

- POLAKOVIC M., GORNER T., VILIÉRAS F., DE DONATO Ph. and BERSILLON J.C.** (2005). Kinetics of salicylic acid adsorption on activated carbon. *Langmuir*, 21, 2988-2996.
- PYDA M. and GUIOCHON G.** (1997). Surface properties of silica based adsorbents measured by inverse gas-solid chromatography at finite concentration. *Langmuir*, 13, 1020-1025.
- RIMSTIDT J.D. and VAUGHAN D.J.** (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67, (5), 873-880.
- SPOSITO G.** (1984). *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York. 234p.
- TODD E.C., SHERMAN D.M. and PURTON J.A.** (2003). Surface oxidation of pyrite. Mineralogy and electronic structure from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67, (5), 881-893.
- TONIAZZO V.** (1998) . Approche des mécanismes d'oxydation de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* grâce à la modélisation morpho-chimique de la surface minérale: rôle fondamental des phase superficielles oxydées. PhD Thesis, University of Nancy I, 195p.
- VARGA B., KISSG., GALAMBOS I., GELENCSEAR A., HLAVAY J. and KRIVAACSZY Z.** (2000). Secondary Structure of humic acids. Can Micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography. *Environmental Science and Technology*, 34, (15), 3303-3306.
- VILLIÉRAS F., CASES J.M., FRANÇOIS M., MICHOT L. and THOMAS F.** (1992). Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir*, 8, 1789-1795.
- ZHU X., LI J. and WADSWORTH M.E.** (1994). Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93: 201-210.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: VUE DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL LIÉ AU DRAINAGE MINIER ACIDE (CANADA).....	11
FIGURE 2: EVOLUTION DE LA DEMANDE EN CUIVRE DEPUIS 1970 ET PRÉVISIONS À 2015.....	11
FIGURE 3: ÉVOLUTION DU PRIX DE FER SUR LE MARCHÉ MONDIAL.....	12
FIGURE 4: ILLUSTRATION DU MODÈLE PAR PILIERS OBTENU PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM) D'UNE GALÈNE EXPOSÉE 4 HEURES À L'AIR AMBIANT. MISE EN ÉVIDENCE DE LA DISTRIBUTION DES PHASES OXYDÉES PAR PILIER À LA SURFACE. (KARI ET AL., 1993).....	22
FIGURE 5: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES PHASES OXYDÉES À PARTIR DU COUPLAGE DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (DRIFT), MICROSCOPIE DE PHOTON X (XPS) ET DE LESSIVAGE À L'EAU DE LA SURFACE DE LA PYRITE PLACÉE DANS UN ÉQUIPEMENT CHROMATOGRAPHIQUE. SCHÉMATISATION DES PILIERS LOCALISÉS SUR LA SURFACE D'UNE PYRITE AVEC MISE EN ÉVIDENCE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ DE LA DISTRIBUTION DES ESPÈCES SUPERFICIELLES ET DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ DES ESPÈCES SUPERFICIELLES.(DE DONATO ET AL., 1993 ET 1999).....	23
FIGURE 6: SPECTRES INFRAROUGE EN RÉFLEXION DIFFUSE DE LA PYRITE <32-37 µM DU PÉROU DE PURETÉ SUPÉRIEURE À 99 %, BROYÉE À SEC DANS UN MORTIER EN AGATE. A) PYRITE EXPOSÉE À L'AIR AMBIANT PENDANT 400 JOURS, B) MÊME PYRITE, APRÈS DÉSORPTION À L'EAU ET C) APRÈS DÉSORPTION AU MÉTHANOL. (DE DONATO ET AL., 1999).....	23
FIGURE 7: OBSERVATION DIRECTE PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM) DE LA SURFACE D'UNE PYRITE EN ÉVOLUTION (NOTION DYNAMIQUE) CARACTÉRISANT LA FORMATION D'ESPÈCES SUPERFICIELLES DÛ AUX INTERACTIONS AVEC LE MILIEU AMBIANT. (ABRAITIS ET AL., 2000)	24
FIGURE 8: REPRÉSENTATION DE L'ORGANISATION CHIMIQUE D'UN PILIER LOCALISÉ EN SURFACE DE LA PYRITE APRÈS BROYAGE À SEC. (MERMILLOD-BLONDIN, 2005).....	26
FIGURE 9: EVOLUTION DE LA NATURE DES PHASES SUPERFICIELLES DE LA PYRITE EN FONCTION DU POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION IMPOSÉ (EH) ET DU PH. (MERMILLOD-BLONDIN, 2005 MODIFIÉ).....	27
FIGURE 10: DISTRIBUTION DES ÉNERGIES D'ADSORPTION DE L'ILLITE ET DE LA KAOLINITE APRÈS ADSORPTION DE MOLÉCULES SONDÉS (PROPAN-2-OL ET PYRIDINE), DANS UN MILIEU SEC OU SATURÉ EN EAU 0°C ET 28°C, SOUS 0,2 MPA. MESURES OBTENUES PAR LA CHROMATOGRAPHIE INVERSE EN PHASE GAZEUSE. (BALARD ET AL., 1997).....	31
FIGURE 11: COMPARAISON DE DIFFÉRENTS CHARBONS: APPLICATION DE LA MÉTHODE DIS AUX ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LA PHÉNYLALANINE SUR QUATRE CHARBONS ACTIFS: A) MAXSORB, B) F400, C) TANAC 4500 ET D) TANAC 7500. MISE EN ÉVIDENCE DES DIFFÉRENTES ISOTHERMES D'ADSORPTIONS LOCALES. (GARNIER ET AL., 2007).....	32
FIGURE 12: SÉPARATION D'UN MÉLANGE DE DEUX COMPOSANTS DANS UNE COLONNE: A) IMMÉDIATEMENT À L'ENTRÉE DE LA COLONNE, B) ET	

C) MONTRENT L'AVANCEMENT DES BANDES DANS LA COLONNE ET LEURS ÉLARGISSEMENTS. (CONDER ET YOUNG, 1974).....	33
FIGURE 13: RELATION ENTRE L'ISOTHERME D'ADSORPTION D'UN COMPOSÉ ET LA FORME DE SON PIC CHROMATOGRAPHIQUE. 1ER RANG: ISOTHERME; 2E RANG: DÉRIVÉE DE L'ISOTHERME; 3E RANG: LA MÊME DÉRIVÉE QU'AU 2E RANG AVEC ROTATION DES AXES XY; 4E RANG: PIC CORRESPONDANT AU MODÈLE IDÉAL (INFLUENCE DE L'ISOTHERME SEULEMENT); 5E RANG: PIC CORRESPONDANT AU MODÈLE NON-IDÉAL. (GUIOCHON ET AL., 1994).....	34
FIGURE 14: INFLUENCE DE LA DIFFUSION INTER ET INTRA PARTICULAIRE (SURFACE POREUSE) SUR LE FRONT CHROMATOGRAPHIQUE. (MA ET AL., 1994).....	35
FIGURE 15: DIFFÉRENTES MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES UTILISÉES POUR OBTENIR UNE ISOTHERME.....	36
FIGURE 16: COMPLEXE DE SURFACE PYRITE / SILICATE EN MILIEU OXYDANT (H₂O₂) À PH=5. (EVANGELOU, 1994).....	38
FIGURE 17: PRINCIPAUX PARAMÈTRES CONTRÔLANT LE PROCESSUS DE BIOLIXIVIATION DE LA PYRITE PAR THIOBACILLUS FERROOXIDANS. (TONIAZZO, 1998).....	39
FIGURE 18: REPRÉSENTATION D'UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS. (ENDERLE, 1997 ET TONIAZZO, 1998).....	40
FIGURE 19: MISE EN ÉVIDENCE DES PRINCIPALES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES ASSOCIÉES AUX DIFFÉRENTS PICS ANODIQUES ET CATHODIQUES D'UN VOLTAMPÉROGRAMME EFFECTUÉ AVEC UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE BROYÉE À SEC.....	41
FIGURE 20: ILLUSTRATION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU DRAINAGE MINIER ACIDE DMA. (AUBERTIN, 2002 D'APRÈS KLEINMANN ET AL., 1981)..	44
FIGURE 21: ILLUSTRATION DES PHÉNOMÈNES DE NEUTRALISATION DE L'ACIDITÉ EN PROFONDEUR ET À DIFFÉRENTES ÉTAPES D'AVANCEMENT DU DMA. (BLOWES ET AL., 2003).....	44
FIGURE 22: CRITÈRES DE CLASSEMENT D'UN REJET MINIER POTENTIELLEMENT GÉNÉRATEUR D'ACIDITÉ. (AUBERTIN ET AL., 2002)....	45
FIGURE 23: SPECTRES INFRAROUGE DE LA PYRITE P (44-63 µM) APRÈS BROYAGE À SEC, A) EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE ET B) EN MODE TRANSMISSION. (SI:SILICATE, O: OXYGÈNE, Q: QUARTZ, S: SULFATES)....	53
FIGURE 24: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DE LA PHASE PURE P (D₉₀ = 97 µM; D₅₀ = 65 µM ET D₁₀ = 44 µM).	53
FIGURE 25: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DU STÉRILE RICHE EN PYRITE.....	56
FIGURE 26: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DU STÉRILE RICHE EN PYRITE SR.....	57
FIGURE 27: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DU STÉRILE RICHE EN PYRITE SR POUR LA FRACTION INFÉRIEURE À 106 µM (D₉₀ = 153 µM, D₅₀ = 70 µM ET D₁₀ = 10 µM). MESURES OBTENUES PAR GRANULOMÉTRIE LASER.	57
FIGURE 28: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DU STÉRILE PAUVRE EN PYRITE.	58
FIGURE 29: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DU STÉRILE PAUVRE EN PYRITE.....	59

FIGURE 30: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DU STÉRILE PAUVRE EN PYRITE POUR LA FRACTION INFÉRIEURE À 106 μM ($D_{90} = 114 \mu\text{M}$, $D_{50} = 37 \mu\text{M}$ ET $D_{10} = 5 \mu\text{M}$). MESURES OBTENUES PAR GRANULOMÉTRIE LASER.....	59
FIGURE 31: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DE SR-SP.	61
FIGURE 32 : SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DE SP-P.	62
FIGURE 33: A) MODÈLE STRUCTURAL DE L'ACIDE HUMIQUE (STEVENSON, 1982) ET B) REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE MICELLE D'ACIDE HUMIQUE (WERSHAM, 1986).....	63
FIGURE 34: SPECTRE UV-VISIBLE DE L'ACIDE HUMIQUE ALDRICH (C= 10 MG/L).....	65
FIGURE 35 : SPECTRE INFRAROUGE EN MODE TRANSMISSION DE L'ACIDE HUMIQUE ALDRICH.....	67
FIGURE 36: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DE L'ACIDE HUMIQUE ALDRICH.....	67
FIGURE 37: STRUCTURE MOLÉCULAIRE DU THYMOL.....	69
FIGURE 38: SPECTRE UV-VISIBLE DU THYMOL (C=10⁻⁴ MOL/L).....	70
FIGURE 39: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE TRANSMISSION DU THYMOL.	71
FIGURE 40: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DU THYMOL.....	71
FIGURE 41: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE TRANSMISSION DU SILICATE DE SODIUM.....	73
FIGURE 42: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DU SILICATE DE SODIUM.....	73
FIGURE 43: SCHÉMA DU DISPOSITIF INFRAROUGE DE RÉFLEXION DIFFUSE.	77
FIGURE 44: SCHÉMA DU PARCOURS D'UNE ONDE INFRAROUGE AU TRAVERS UN ÉCHANTILLON PENDANT UNE ANALYSE DRIFT.....	77
FIGURE 45: SCHÉMA DU DISPOSITIF CHROMATOGRAPHIQUE.....	78
FIGURE 46: MÉCANISME DE SÉPARATION AYANT LIEU DANS UNE COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE D'EXCLUSION PAR TAILLE.....	79
FIGURE 47: ÉTALONNAGE DE LA COLONNE ULTRAHYDROGEL250 AVEC LES POLYSACCHARIDES (PSS).....	79
FIGURE 48: FRONTS D'ADSORPTION (A) ET FRONTS DE DÉSORPTION (B). .	81
FIGURE 49: MONTAGE EN FLACONS AGITÉS.....	82
FIGURE 50: SCHÉMA DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE LA VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE.....	83
FIGURE 51: MONTAGE DE L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL.....	84
FIGURE 52: MONTAGE DE MINI CELLULES D'ALTÉRATION.....	86
FIGURE 53: MONTAGE DES CELLULES D'HUMIDITÉ AVEC LE STÉRILE LARONDE (2005).....	90
FIGURE 54: SPECTRES INFRAROUGE EN MODE DRIFT DE DIFFÉRENTS MÉLANGES DE SULFATES DE FER FERRIQUES ET DE SULFATES DE FER FERREUX PURS (MERMILLOD-BLONDIN, 2005) DU BAS VERS LE HAUT 100 %, 90 %, 75 %, 50 %, 40 %, ET 25 % EN POIDS DE $\text{FeHSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ET 100 % EN POIDS DE $\text{FeH}_2(\text{SO}_4)_3$.....	95
FIGURE 55: CALIBRAGE DE LA PROPORTION FER FERREUX/FER FERRIQUE DANS LES SULFATES SUPERFICIELLES DE LA PYRITE: RAPPORT DES	

ABSORBANCES DES BANDES DE VIBRATION DE VALENCE À 1086 CM-1 ET 1055 CM-1. (MERMILLOD-BLONDIN, 2005).....	95
FIGURE 56: SPECTRES INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE DE LA PYRITE (44-63 μM): 1) FRAÎCHEMENT BROYÉE, 2) LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 3) LAVÉE À L'EAU PENDANT 21 HEURES.	96
FIGURE 57: CALIBRAGE DE LA PROPORTION FERREUX/FERRIQUE DANS LES SULFATES SUPERFICIELLES: RAPPORT DES ABSORBANCES DES BANDES DE VIBRATION DE VALENCE À 1086 ET 1195 CM-1.....	96
FIGURE 58: FRONTS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS (20 < C < 90 MG/L) INTRODUITES SUR LES COLONNES. (PYRITE LAVÉE PRÉALABLEMENT À L'EAU PENDANT UNE HEURE). DÉBIT DE LA PHASE MOBILE = 1 ML/MIN.....	99
FIGURE 59: ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C= 20-90 MG/L) SUR UNE SURFACE DE PYRITE LAVÉE UNE HEURE. (DÉBIT DE LA PHASE MOBILE LORS DE L'ADSORPTION :1 ML/MIN).	100
FIGURE 60: COMPARAISON DES FRONTS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C ≈ 20 MG/L ET DÉBIT DE LA PHASE MOBILE =0,5 ML/MIN) SUR LA PYRITE LAVÉE À L'EAU 8 HEURES ET 21 HEURES.....	102
FIGURE 61: FRONTS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C≈20 MG/L) À DIFFÉRENTS DÉBITS (0,25 / 0,5 ET 1 ML/MIN). SUR LA PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES.	102
FIGURE 62: FRONTS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C≈80 MG/L ET DÉBIT DE LA PHASE MOBILE =0,5 ML/MIN) SUR LA PYRITE LAVÉE À L'EAU 8 HEURES.....	102
FIGURE 63: FRONTS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C≈20 MG/L ET DÉBIT DE LA PHASE MOBILE =0,5 ML/MIN) SUR LA PYRITE ÂGÉES DE 1 À 71 JOURS ET LAVÉES À L'EAU PENDANT 8 HEURES.....	103
FIGURE 64: FRONTS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C≈20 MG/L ET DÉBIT DE LA PHASE MOBILE =0,5 ML/MIN) SUR LES PYRITES ÂGÉES DE 1, 47 ET 58 JOURS ET LAVÉES À L'EAU PENDANT 21 HEURES.....	103
FIGURE 65: ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (CÉQUILIBRE ≈ 20 MG/L ET DÉBIT DE LA PHASE MOBILE= 0,5 ML/MIN) APRÈS 8 HEURES OU 21 HEURES DE LAVAGE DE LA PYRITE.....	105
FIGURE 66: ISOTHERME D'ADSORPTION ET TAUX DE RECOUVREMENT STATISTIQUES DU THYMOL SUR LA PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES. ESSAIS RÉALISÉS EN COLONNE PAR LA MÉTHODE STEP UP. (DÉBIT DE LA PHASE MOBILE=0,5 ML/MIN)	106
FIGURE 67: SCHÉMA DU MODÈLE EN PILIER DE LA PYRITE APRÈS LAVAGE À L'EAU. (MERMILLOD-BLONDIN ET AL., 2005 MODIFIÉ).....	109
FIGURE 68: MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION (LORS DE LA DURÉE DE L'ADSORPTION EN COLONNE) DE LA CONCENTRATION DE CHAQUE SITE D'ADSORPTION ET DE LA CONCENTRATION D'ACIDE HUMIQUE ADSORBÉE SUR CHACUN DES SITES A, B ET C.	111
FIGURE 69: PROFILS CHROMATOGRAPHIQUES DE L'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE, EXPÉRIMENTAUX ET CALCULÉS, SUR LA PYRITE LAVÉE 8 HEURES. POINTS : VALEURS EXPÉRIMENTALES OBTENUES SUR DES PYRITES AVEC DURÉES DE STOCKAGES DE 5 JOURS (■), 12 JOURS (●) ET 13 JOURS (◆). LIGNES : VALEURS MODÉLISÉES.....	111
FIGURE 70: PROFILS CHROMATOGRAPHIQUES DE L'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE, EXPÉRIMENTAUX ET CALCULÉS, SUR LA PYRITE	

LAVÉE 21 HEURES. POINTS : VALEURS EXPÉRIMENTALES OBTENUES SUR DES PYRITES AVEC DURÉES DE STOCKAGES DE 1 JOUR (■), 47 JOURS (●) ET 58 JOURS (◆). LIGNES : VALEURS MODÉLISÉES.....	112
FIGURE 71: ISOTHERME D'ADSORPTION DU SILICATE DE SODIUM SUR LA PYRITE PRÉALABLEMENT CONDITIONNÉE SOUS EAU PENDANT 8 HEURES. ESSAIS RÉALISÉS EN BATCH, LE TEMPS DE CONTACT ÉTAIT DE 30 MINUTES.....	115
FIGURE 72: SPECTRE INFRAROUGE EN MODE RÉFLEXION DIFFUSE 1) DE LA PYRITE (44-63 µM) LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 2) LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES SUIVI DE L'ADSORPTION DU SILICATE DE SODIUM (CÉQ = 4,28*10 ⁻⁴ MOL/L, QADS SILICATE DE SODIUM= 2,77.10 ⁻⁶ MOL/G) ET 3) DU SILICATE DE SODIUM.....	115
FIGURE 73: ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (0< CÉQUILIBRE < 300 MG/L) EN BATCH SUR LA PYRITE APRÈS BROYAGE PAR VOIE SÈCHE (A), CONDITIONNÉE SOUS EAU PENDANT 8 HEURES (B) OU 21 HEURES (C). LE TEMPS DE CONTACT DE LA PYRITE AVEC L'ACIDE HUMIQUE ÉTAIT DE 30 MINUTES.....	117
FIGURE 74: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE FRAÎCHEMENT BROYÉE PAR VOIE SÈCHE (GRANULOMÉTRIE: 44-63 µM, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	121
FIGURE 75: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE: 1) PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 2) PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 21 HEURES. LES LAVAGES SONT EFFECTUÉS EN COLONNE AVEC UN DÉBIT DE 0,5ML/MIN. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 µM, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.	124
FIGURE 76: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE 1) PYRITE FRAÎCHEMENT BROYÉE PAR VOIE SÈCHE, 2) PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 3) LAVÉE À L'EAU PENDANT 21 HEURES. LES LAVAGES SONT EFFECTUÉS EN COLONNE AVEC UN DÉBIT DE 0,5ML/MIN. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 µM, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	125
FIGURE 77: VOLTAMPÉROGRAMME SUR ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE : 1) PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 2) PYRITE APRÈS ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C = 21,7 MG/L) SUR LA SURFACE PRÉALABLEMENT LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES. LE LAVAGE EST EFFECTUÉ EN COLONNE AVEC UN DÉBIT DE 0,5 ML/MIN. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 µM, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	127
FIGURE 78: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE: 1) PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 21 HEURES ET 2) PYRITE APRÈS ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C = 21,3 MG/L) SUR LA SURFACE PRÉALABLEMENT LAVÉE À L'EAU PENDANT 21 HEURES. LE LAVAGE EST EFFECTUÉ EN COLONNE AVEC UN DÉBIT DE 0,5 ML/MIN. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 µM, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1,	

MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	128
FIGURE 79: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE : 1) PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 2) PYRITE APRÈS ADSORPTION DU THYMOL (C = 150 MG/L) SUR LA SURFACE PRÉALABLEMENT LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES. LE LAVAGE EST EFFECTUÉ EN COLONNE AVEC UN DÉBIT DE 0,5 ML/MIN. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 μ M, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	129
FIGURE 80: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE : 1) LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET 2) APRÈS ADSORPTION DE SILICATE DE SODIUM (C = 296 MG/L) SUR LA SURFACE PRÉALABLEMENT LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES. LE LAVAGE EST EFFECTUÉ EN BATCH. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 μ M, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	131
FIGURE 81: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE PRÉALABLEMENT LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES : 1) APRÈS ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C = 21,7 MG/L), 2) APRÈS ADSORPTION DU THYMOL (C = 150 MG/L) ET 3) APRÈS ADSORPTION DE SILICATE DE SODIUM (C = 296 MG/L). 1) ET 2) LES LAVAGES ONT ÉTÉ EFFECTUÉS EN COLONNE ET 3) EN BATCH. (GRANULOMÉTRIE: 44-63 μ M, V= 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M). LES FLÈCHES REPRÉSENTENT LE SENS DE BALAYAGE DE LA GAMME DE POTENTIELS.....	132
FIGURE 82: RÉTENTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C0= 500 MG/L) SUR UN STÉRILE MINIER RECONSTITUÉ À PARTIR DES STÉRILES RICHE (SR) ET PAUVRE EN PYRITE (SP).....	136
FIGURE 83: RÉTENTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C0 = 5000 MG/L) SUR UN STÉRILE MINIER RECONSTITUÉ À PARTIR DU STÉRILE PAUVRE EN PYRITE (SP) ET DE LA PYRITE PURE (P).....	137
FIGURE 84: MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE ET COMPOSITES RECONSTITUÉS. RÉACTIFS CHIMIQUES DE PASSIVATION DE SURFACE. *TENEURS EN PYRITE DÉTERMINÉES À PARTIR DES ANALYSES DRX.....	138
FIGURE 85: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DU STÉRILE RECONSTITUÉ SR-SP (1) ET SP-P (2). (V = 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5 M).....	139
FIGURE 86: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DU STÉRILE RECONSTITUÉ SR-SP (1) ET PASSIVÉ AVEC L'ACIDE HUMIQUE À 5000 MG/L (2). (V = 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5 M).....	140
FIGURE 87: VOLTAMPÉROGRAMME SUR UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DU STÉRILE RECONSTITUÉ SP-P (1) ET PASSIVÉ AVEC L'ACIDE HUMIQUE À 5000 MG/L (2). (V = 97 MV/MIN, NOMBRE DE CYCLES: 1, MILIEU: KCL 0,5M).....	140
FIGURE 88: SCHÉMAS ILLUSTRANT LA CLASSIFICATION ENVIRONNEMENTALE DE REJETS MINIERS SELON LEUR POTENTIEL NET DE NEUTRALISATION PNN, À PARTIR DES CRITÈRES A) PN-PA ET B) PN/PA. SR-SP ET SP-P SONT POTENTIELLEMENT GÉNÉTEURS D'ACIDITÉ À LONG TERME (RECTANGLES BLEUS).....	141

FIGURE 89: QUANTIFICATION DE L'ADSORPTION D'ACIDE HUMIQUE (C0 = 5000 MG/L) SUR SR-SP PENDANT 66 H 30 DANS MC2.....	143
FIGURE 90: SUIVI DE L'ADSORPTION D'ACIDE HUMIQUE (C0 = 5000 MG/L) SUR SP-P PENDANT 42 H 30 DANS MC4.....	144
FIGURE 91: SUIVI DE L'ADSORPTION DU SILICATE DE SODIUM ADSORBÉ (C0 = 2900 MG/L) SUR SR-SP PENDANT 89 HEURES DANS MC3.....	145
FIGURE 92: STABILITÉ APRÈS 40 ÉQUIVALENT-ANNÉES (SOIENT, 40 CYCLES DE MOUILLAGE-SÉCHAGE CE QUI ÉQUIVAUT À 2 LITRES D'EAU) DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR SR- SP A) AVEC L'ACIDE HUMIQUE (MC2) ET C) AVEC LE SILICATE DE SODIUM (MC3) ET SUR SP-P B) AVEC L'ACIDE HUMIQUE (MC4).....	146
FIGURE 93: ÉVOLUTION A/ DU PH, B/ DU EH ET C/ DE LA CONDUCTIVITÉ DES EAUX DE RINÇAGE DES ESSAIS EN MINI CELLULES D'ALTÉRATION MC1, MC2, MC3 ET MC4.....	148
FIGURE 94: EXEMPLE DU CALCUL DES TAUX D'ACCUMULATION POUR LA CONSTRUCTION DES GRAPHIQUES DES CHARGES CUMULÉES.....	149
FIGURE 95: ÉVOLUTION DES TENEURS NORMALISÉES: A)S ET B)ΣCA+MG +MN. 1. MC1, 2. MC2, 3. MC3 ET 4. MC4, AU COURS DES DEUX PREMIERS MOIS DE LANCÉMENT DES ESSAIS EN MINI CELLULES D'ALTÉRATION....	150
FIGURE 96: ÉVOLUTION DES TENEURS NORMALISÉES A) S ET B) ΣCA+MG +MN. 1. MC1, 2. MC2, 3. MC3 ET 4. MC4, AU-DELÀ DE DEUX MOIS DE LANCÉMENT DES ESSAIS EN MINI CELLULES D'ALTÉRATION.....	151
FIGURE 97: QUANTIFICATION DE L'ADSORPTION D'ACIDE HUMIQUE (C0= 5000 MG/L) SUR SR-SP PENDANT 24 HEURES.....	153
FIGURE 98: STABILITÉ APRÈS 30 ÉQUIVALENT-ANNÉES (SOIENT, 30 CYCLES DE MOUILLAGE-SÉCHAGE CE QUI ÉQUIVAUT À 30 LITRES D'EAU) DU TRAITEMENT CHIMIQUE SUR SR- SP AVEC L'ACIDE HUMIQUE.....	154
FIGURE 99: ÉVOLUTION A/ DU PH ET B/ DE LA CONDUCTIVITÉ AU COURS DES ESSAIS EN CELLULES HUMIDES.....	155
FIGURE 100: ÉVOLUTION EU COURS DU TEMPS DES TENEURS NORMALISÉES EN S DES CELLULES HUMIDES.....	156
FIGURE 101: ÉVOLUTION EU COURS DU TEMPS DES TENEURS NORMALISÉES EN [CA + MG + MN] DES CELLULES HUMIDES.....	157
FIGURE 102: VALEURS THERMODYNAMIQUES PH ET EH DES LIXIVIATS ISSUS DES ESSAIS EN MINI CELLULES D'ALTÉRATION. DIAGRAMME PH-EH POUR LE SYSTÈME FES2 – H2O À 25 °C ET POUR DES ESPÈCES EN SOLUTION DE CONCENTRATIONS ÉGALES 10-5 MOL/L. (MERMILLOD-BLONDIN, 2005 SUR LA BASE DE KOCABAG ET AL., 1990).....	158
FIGURE 103: VALEURS THERMODYNAMIQUES PH ET EH DES LIXIVIATS ISSUS DES ESSAIS EN CELLULES HUMIDES. DIAGRAMME EH-PH POUR LE SYSTÈME FES2 – H2O À 25 °C ET POUR DES ESPÈCES EN SOLUTION DE CONCENTRATIONS ÉGALES 10-5 MOL/L. (MERMILLOD-BLONDIN, 2005 SUR LA BASE DE KOCABAG ET AL., 1990).....	159
FIGURE 104: CLASSIFICATION DES DRAINAGES MINIERS SELON LE PH, L'ACIDITÉ ET L'ALCALINITÉ.....	162
FIGURE 105: COURBES D'OXYDATION-NEUTRALISATION DES CELLULES HUMIDES.....	164
FIGURE 106: COURBES D'OXYDATION-NEUTRALISATION DES MINI CELLULES D'ALTÉRATION.....	164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Classement des techniques expérimentales principalement utilisées pour effectuer des observations en mode direct et indirect de la surface des sulfures	20
TABLEAU 1: CLASSEMENT DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES PRINCIPALEMENT UTILISÉES POUR EFFECTUER DES OBSERVATIONS EN MODE DIRECT ET INDIRECT DE LA SURFACE DES SULFURES.....	20
TABLEAU 2: NATURE DES PHASES SUPERFICIELLES OBSERVÉES SUR LA PYRITE APRÈS BROYAGE À SEC.....	25
TABLEAU 3: ATTRIBUTION DES PICS ANODIQUES ET CATHODIQUES DU VOLTAMPÉROGRAMME OBTENU AVEC UNE ÉLECTRODE À GRAINS FIXÉS DE PYRITE FINEMENT BROYÉE PAR VOIE SÈCHE.....	42
TABLEAU 4: QUELQUES TRAVAUX EFFECTUÉS SUR LA PASSIVATION DES SULFURES AVEC	49
TABLEAU 5: ÉLÉMENTS MAJEURS DE LA PYRITE P.	50
TABLEAU 6: ÉLÉMENTS MINEURS DE LA PYRITE P. ANALYSES EFFECTUÉES PAR ICP-AES.....	51
TABLEAU 7: COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE L'ÉCHANTILLON DE PYRITE P (TENEUR A : À PARTIR DES ANALYSES CHIMIQUES ÉLÉMENTAIRES, TENEUR B : À PARTIR DES ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DRX).....	51
TABLEAU 8: COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DU STÉRILE MINIER RICHE EN PYRITE SR.....	54
TABLEAU 9: COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DU STÉRILE MINIER PAUVRE EN PYRITE SP.....	58
TABLEAU 10: COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE SR-SP.....	60
TABLEAU 11: COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE SP-P.....	61
TABLEAU 12: COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE L'ACIDE HUMIQUE SODIQUE ALDRICH.....	64
TABLEAU 13: INDEX D'HUMIFICATION E4/E6 DE L'ACIDE HUMIQUE ALDRICH.....	65
TABLEAU 14: NOMBRES D'ONDES CARACTÉRISTIQUES ET AFFECTATION DES PRINCIPALES VIBRATIONS INFRAROUGE	66
TABLEAU 15: MASSE MOLAIRE MESURÉ EXPÉRIMENTALEMENT DE TROIS ACIDES HUMIQUES.....	68
TABLEAU 16: NOMBRES D'ONDES CARACTÉRISTIQUES ET AFFECTATION DES PRINCIPALES VIBRATIONS INFRAROUGE.....	72
TABLEAU 17: NOMBRE D'ONDE CARACTÉRISTIQUES ET AFFECTATION DES PRINCIPALES VIBRATIONS INFRAROUGE.....	74
TABLEAU 18: LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES ADSORBANT/ADSORBAT ÉTUDIÉS ET LES TYPES D'EXPÉRIMENTATIONS ASSOCIÉES. (LA GRANULOMÉTRIE DU SUPPORT SOLIDE ET LES GAMMES DE CONCENTRATIONS DES ADSORBATS SONT MENTIONNÉES).....	75
TABLEAU 19: VIBRATIONS INDUITES PAR RAYONNEMENT INFRAROUGE ..	76
TABLEAU 20: DOMAINE SPECTRAL DES RAYONNEMENTS ULTRAVIOLET À INFRAROUGE.....	76
TABLEAU 21: CONDITIONS OPÉRATOIRES DES EXPÉRIMENTATIONS EN FLACONS AGITÉS.....	83

TABLEAU 22 :DESCRIPTIF GLOBAL DES ESSAIS EN MINI CELLULES D'ALTÉRATION SUR LES STÉRILES MINIERES LARONDE COMPOSITES RECONSTITUÉS SR-SP ET SP-P.....	87
TABLEAU 23: DESCRIPTIF GLOBAL DES ESSAIS EN CELLULE HUMIDE APPLIQUÉS	91
TABLEAU 24: ANALYSES DU PROFIL INFRAROUGE DES PHASES OXYDÉES DE TYPE SULFATES DE FER PRÉSENTES EN SURFACE DE LA PYRITE: QUANTIFICATION ET RAPPORTS FEII/FEIII.....	97
TABLEAU 25:CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES (100 X 2 MM) DE PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 1 HEURE ET	100
TABLEAU 26: CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES (100 X 4,6 MM) DE PYRITE D'ÂGES DIFFÉRENTS ET APRÈS LAVAGE À L'EAU PENDANT 8 HEURES ET RÉSULTATS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE.....	104
TABLEAU 27: CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES (100 X 4,6 MM) DE PYRITE D'ÂGES DIFFÉRENTS ET APRÈS LAVAGE À L'EAU PENDANT 21 HEURES ET RÉSULTATS D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE.....	104
TABLEAU 28: CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES DE PYRITE LAVÉE À L'EAU PENDANT 8 HEURES	106
TABLEAU 29: RÉSULTAS D'ESTIMATION DES PARAMÈTRES PAR LE MODÈLE TRIMODAL DYNAMIQUE CINÉTIQUE.....	113
TABLEAU 30: SUIVI DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU SILICATE DE SODIUM (CINITIALE ≈ 300 MG/L ET PH = 11,4)	114
TABLEAU 31: SUIVI DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE (C ≈ 50 MG/L) SUR LA PYRITE CONDITIONNÉE SOUS EAU PENDANT 8 HEURES. ESSAIS RÉALISÉS EN FLACONS AGITÉS.....	116
TABLEAU 32: RÉSULTATS D'ADSORPTION EN BATCH DE L'ACIDE HUMIQUE SUR LA PYRITE A) APRÈS BROYAGE PAR VOIE SÈCHE ET B) CONDITIONNÉE SOUS EAU PENDANT 8 HEURES ET C) CONDITIONNÉE SOUS EAU PENDANT 21 HEURES.....	118
TABLEAU 33: PRINCIPAUX RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE, DU THYMOL OU DU SILICATE DE SODIUM SUR UNE PYRITE AVEC DIFFÉRENTS ÉTATS DE SURFACE.....	119
TABLEAU 34: PRINCIPALES ATTRIBUTIONS DES PICS ANODIQUES ET CATHODIQUES OBSERVÉS SUR LA PYRITE.....	125
TABLEAU 35: EFFICACITÉ ET DIMINUTION DES DENSITÉS DE COURANT EN FONCTION DE LA MOLÉCULE ORGANIQUE PASSIVANT LA SURFACE DE LA PYRITE PRÉALABLEMENT CONDITIONNÉE SOUS EAU.....	130
TABLEAU 36: EFFICACITÉ ET DIMINUTION DES DENSITÉS DE COURANT LORS DE LA PASSIVATION AVEC LE SILICATE DE SODIUM DE LA SURFACE DE LA PYRITE PRÉALABLEMENT CONDITIONNÉE SOUS EAU.....	131
TABLEAU 37: RECONSTITUTIONS DE STÉRILES À PARTIR DE DIFFÉRENTS RAPPORTS MASSIQUES ENTRE LE STÉRILE PAUVRE (SP) ET LE STÉRILE RICHE (SR) ET LEURS CORRESPONDANCES EN POURCENTAGE DE PYRITE.	135
TABLEAU 38: RECONSTITUTIONS DE STÉRILES À PARTIR DE DIFFÉRENTS RAPPORTS MASSIQUES ENTRE LE STÉRILE PAUVRE (SP) ET LA PYRITE PURE (P) ET LEURS CORRESPONDANCES EN POURCENTAGE DE PYRITE..	137
TABLEAU 39: LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES MINÉRAIS/RÉACTIFS ET LES CONDITIONS OPÉRATOIRES.....	142

TABLEAU 40: DONNÉES COMPLÉMENTAIRES SUR L'ÉVOLUTION DES CHARGES CUMULÉES EN S ET ΣCA+MG+MN.....	151
TABLEAU 41: LE SYSTÈME MINÉRAIS / RÉACTIF ET LES CONDITIONS OPÉRATOIRES POUR LES ESSAIS EN CELLULES HUMIDES.....	152
TABLEAU 42: VALEURS INITIALES ET FINALES DES PRINCIPAUX FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES LIXIVIATS.....	155
TABLEAU 43: VALEURS INITIALES ET FINALES DES PRINCIPAUX FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES LIXIVIATS.....	155
TABLEAU 44: DONNÉES COMPLÉMENTAIRES SUR L'ÉVOLUTION DES TENEURS EN S D'UNE PART.....	157
TABLEAU 45: DOMAINE DES INDICES DE SATURATION APRÈS LE CHANGEMENT DE TAUX DE RÉACTION.....	161

LISTES DES EQUATIONS

	FES2-FE2+ (SURF) + ¼ O2 (AQ) + 2 ½ H2O = FES2-FE(OH)3 (SURF) + 2 H+(AQ)	(1).....28
	Q= 1 /M [CI (VF - V0) [C DV]	
(2).....		35
	FEIISUP+ 3 H2O → FE(OH)3 + 3 H+ + 3 E -	
(3).....		42
	FES2 + H2O ↔ FE3+ + 2 SO42- + 16 H+ + 15 E-	
(4).....		42
	FE(OH)3SUP + 3 H+ + E- → FE2+ + 3 H2O	
(5).....		42
	FE2(SO4)3SUP + X H2O + 2 E- → 2 FESO4 + SO42- + X H2O	
(6).....		42
	FE2+ + 3 OL- ↔ FE(OL)3 (S) + E-	
(7).....		48
	FE(OH)3 (S) + 3 OL- ↔ FE(OL)3 (S) + 3 OH-	
(8).....		48
(9).....		56
	θ = QADS .E . N / SSP	
(10).....		68
	ε = VOLUME DE PORES / VOLUME GÉOMÉTRIQUE DE LA COLONNE	
	(11).....80	
	QADS= V (C0 - C) / M	
(12).....		81
	SSP = 6 / ρ * D	(13).....84
	QADS = 0,3 {0,03 C / (1 + 0,03 C)}	(14).....100
	QADS = 0,05 {0,19C / (1 + 0,19 C)}	(15).....105
	FES2 → FE2+ + 2 S° + 2 E-	(16).....121
(17).....	FEIISUP + 3 H2O → FE(OH)3 + 3 H+ + 3 E-	122
(18).....	FES2 + 3 H2O → FE3+ + 2 SO42- + 16 H+ + 15 E-	122
(19).....	FES2 → FE3+ + 2 S° + 3 E-	122
	FES2 + H2O → FE3++ 2 SO42- + 16 H+ + 15 E- (CI-DESSUS	
RÉACTION 18) (20).....		122
	FEIISUP + 3 H2O → FE(OH)3 + 3 H+ + 3 E-	
(21).....		122
	FE(OH)3SUP + 3 H+ + E- → FE2+ + 3 H2O	
(22).....		123
	FE2(SO4)3SUP + X H2O + 2 E- → 2 FESO4 + SO42- + X H2O	
(23).....		123
	FES2 + 2 H+ + 2E- → FES + H2S (D)	
(24).....		123
	S°SUP + 2 H+ + 2 E- → H2S (D)	
(25).....		123

	FEOOHSUP + 2 SO₄²⁻ + 19H⁺ + 15 E⁻ → FES₂ + 10 H₂O	
(26)		130
	S(N-1) S₂⁻ + 2N H⁺ + (2N-2)E⁻ → N H₂S (D)	
(27)		130
	S⁰ + 2H⁺ + 2E⁻ → H₂S (D)	
(28)		130

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABRAITIS P.K., BRANDON N.P., ENGLAND K.E.R., KELSALL G.H., LENNIE A.R., PATTRICK R.A.D., VAUGHAN D.J. and YIN Q. (2000). Electrochemical oxidation of pyrite in alkaline electrolytes: an investing employing cyclic voltammetry, in situ scanning probe microscopy and ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy. International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V., In Woods and Doyle, Electrochemical Society, 206-216.

ADAM K., KOURTIS A., GAZEA B. and KONTOPOULOS A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. Trans. Inst. Min. Metall. sect. A : min. industry. 106, january-april :A1-A8.

ADAMS F., ADRIAENS A. and BOGAERTS A. (2002). Can plasma spectroscopy assists in improving the accuracy of chemical analysis? Anal. Chim. Acta. Vol.456: 63-75.

ADAMSON A.W. and A.P. GAST. (1997) . Physical chemistry of surfaces. Wiley Interscience Publication, New York, Chichester, Weinheim,Brisbane, Singapore,Toronto.

A. DEL V. TURINA, M.V. NOLAN, J.A. ZYGADLO and M.A. PERILLO. (2006). Natural terpenes: Self-assembly and membrane partitioning. Biophysical Chemistry. Vol. 122: (2):101-113.

ADRIAMANANA A. and LAMACHE M. (1983). Etude électrochimique de la pyrite en milieu acide. Electrochim. Acta. Vol. 28: 177-183.

ALLAN T. (1997). Particle Size Measurement, Powder sampling and particle size measurement. Volume 1, Fifth Edition, Chapman &Hall, Londres.

ALLAN T. (1997). Particle Size Measurement, Surface area and pore size determination. Volume 2, Fifth Edition, Chapman &Hall, Londres.

ALLISON J. D., BROWN D. S., et NOVO-GRADAC K. J. (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.0, User's Manual, EPA/600/3-91/021, U.S. Environmental Protection Agency. 105p.

ALMEIDA and GIANNETTI. (2003). The electrochemical behavior of pyrite–pyrrhotite mixtures. Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 553: 27-34.

ALPERS C.N. and BLOWES D.W. (1994). Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society, Washington, DC.

AMMOU-CHOKROUM M. (1975). Aspect électrochimique de la dissolution des sulfures et des minerais sulfurés. Bull.Soc.Fr.Min.Crista. Vol.98 : 121-129.

AMMOU-CHOKROUM M. (1979). Electrochemical properties of sulfide minerals—use in the leaching of complex. sulfide minerals. Bull. Mineral. Vol.102: (5–6): 708–732.

ANDREW R.L. (1984). The geochemistry of selected base-metal gossans, southern Africa. J. Geochem. Expl., Vol.22: 161-192.

ARIAN VAN ASTEN, NICO VAN VEENENDAAL and SANDER KOSTER, (2000). Journal of chromatography A, p. 175-196.

AUBERTIN M., CHAPUIS R.P., AACHIB M., BUSSIÈRE B., RICHARD J-F. and TREMBLAY L. (1995). Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers. Rapport MEND/NEDEM 2.22.2a.

- AUBERTIN M., BUSSIÈRE B. and CHAPUIS R.P.** (1996). Hydraulic conductivity of homogenized tailings from hard rock mines. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 33: 470-482.
- AUBERTIN M., BUSSIÈRE B. and BERNIER L.** (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers*. Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- AVENA M.J. and KOOPAL L.K.** (1999). Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces. *Environ. Sci. Technol.* Vol.33: 2739–2744.
- BACKES C. A., PULFORD I. D. and DUNCAN J.H.** (1987). *Reclam. Reveg. Res.* Vol. 6: (1): 1-11.
- BAIGORRI R., FUENTES M. GONZALEZ-GAITANO G. and GARCIA-MINA J.** (2007). Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302, (1), 301-306.
- BAILEY L.K. and E. PETERS.** (1976). *Can. Metall. Quart.* Vol.15: 333.
- BAKAEV V.A, BAKAEVA T.I. and PANTANO C.G.** (2002). *J.Chrom. A*, Vol.69: 153-165.
- BALARD H., SAADE A., SEIFFERT B. and PAPIRER E.** (1997). *Clays Clay Miner.* Vol. 45: 489-495.
- BALAZ P.** (2000). *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Amsterdam: Elsevier, 278.
- BALTRUS J.P., RODNEY DIEHL J., D'ESTE J. R. and LADNER E. P.** (1990). Surface characterization of alkali-treated coals. *Fuel*. Vol. 69: (1):117-121.
- BARD and FAULKNER.** (2000). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd edition, Wiley and Sons: New York.
- BASE A.U. and BLOUM. P.R.** (1989). Diffuse reflectance and transmission fourier transform infrared. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol.53: 695-700.
- BEBIE J., SCHOONEN M.A.A. STRONGIN D.R. and FUHRMANN M.** (1998). *Geochim.Cosmochim.* Vol.62: 633-642.
- BECKER and HOCELLA.** (1996) The calculation of STM images, STS spectra, and XPS peak shifts for galena: New tools for understanding mineral surface chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.60: 2413–2426.
- BELZILE N., GOLDSACK D., MAKI S. and MCDONALD A.** (1997a). Acid mine drainage in the Sudbury area, Ontario. In: Eyles, N. (Ed.), *Environmental Geology of Urban Areas*. Geological Association of Canada, St. Johns Canada, p. 223–226.
- BELZILE N., MAKI S., CHEN Y.-W. and GOLDSACK D.** (1997b). Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *The Science of the Total Environment*. Vol.196: 177–186.
- BENZA AZOUA M, BUSSIÈRE B. and LELIEVRE J.** (1998). Non-selective Froth flotation of sulfide minerals for environmental tailings management. *Processings of the Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, Ottawa: The Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum. 969a-696k.
- BENZA AZOUA M, BUSSIÈRE B, KONGOLO M, MCLAUGHLIN J and MARION P.** (2000). Environmental desulfurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*. Vol.6: 57-74.
- BENZA AZOUA M., BUSSIÈRE B. and DAGENAIS A. M.** (2001). Comparison of kinetic tests for sulphide mine tailings. *Tailings and Mine Waste '01*, Balkema, Rotterdam.
- BENZA AZOUA M. and KONGOLO M.** (2003). Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*. Vol.69: 221-234.

- BERTHELIN J.** (1988). Physical and chemical weathering in géochemical cycles. In: A. Lerman and M. Meybeck (Eds.) Kluwer Academic Publisher. p. 33-59.
- BIEGLERAND T. and A.D. SWIFT.** (1979). *Electrochim. Acta.* Vol.24: 415.
- BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., CARLSON L. and MURAD E.** (1990). *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol.54: 2743-2758.
- BLACK L.D., McQUAY M.Q. and BONIN M.P.** (1996). Laser-based techniques for particle-size measurement: a review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science.* Vol.22: 267-306.
- BLOOM P.R. and LEENHEER J.A.** (1989). *Humic Substances II in search of structure*, Wiley, New York : p 409-446.
- BLOWES D.W. and PTACEK C.J.** (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Jambor, J.L., Blowes, D.W. (eds.). Mineralogical Association of Canada. Special Vol. 22: 272-292.
- BLOWES D.W., PTACEK C.J. and JURJOVEC J.** (1994). Chapter 5. Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. Environmental aspects of mine wastes. J.L. Jambor, D.W. Blowes et A.I.M. Ritchie, series editors. Vancouver, B.C., Mineral Association of Canada. 31.
- BOLT G.H. and BRUGGENWERT M.G.M.** (1976). *Soil chemistry- A. Basic elements.* Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York.
- BONNISSEL-GISSINGER, ALNOT, EHRHARDT AND BEHRA.** (1998). Surface Oxidation of Pyrite as a Function of Ph. *Environ. Sci. Technol.* Vol.32: (19): 2839 -2845
- BORDA M.J., ELSETINOW A.R., STRONGIN D.R. and SCHOONEN M.A.A.** (2003). A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol.67: 935-939
- BORDA M.J., STRONGUN D.R. and SCHOONEN M.A.** (2004). A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.68: 1807-1813.
- BOULTON A., FORNASIERO D. AND RALSTON J.** (2003). Characterization of sphalerite and pyrite flotation samples by XPS and TOF-SIMS, *International Journal of Mineral Processing.* Vol.70 : 205-219.
- BRGM.** (1997). Rejets d'eaux acides en carrières de roches massives. Synthèse et recommandations. Rap. BRGM R 39806, 47p.
- BRICKETT L.A., HAMMACK R.W. and EDENBORN H.M.** (1995). Comparison of methods used to inhibit bacterial activity in sulphide ore bio leaching studies. *Hydrometallurgy.* Vol.39: 293-305.
- BRIERLEY C.L.** (1982). *Microbiological Mining.* Scientific american. Vol.247: (2): 42-51.
- BRION D.** (1980). Étude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂. ZnS et PbS à l'air et dans l'eau. *Applications Surface Sci.* Vol.5: 133-152.
- BROWN H., SKOUSEN J. and RENTON J.** (1994). Volume and composition of flocs from chemical neutralization of acid mine drainage. *Green Lands.* Vol. 24: (2): 30-35.
- BRUNESTEYN.** (1985). *Biogeochemistry of metals.* Center for international project, Moscou. 326-338.
- BRUNET J.-F. et COSTE B.** (2000). Drainage Miniers Acides –Contraintes et Remèdes- Etats des connaissances. Rapport BRGM/RP-50504-FR, 299p.
- BUCKLEY A.N., R. WOODS, IN: P.E. RICHARDSON, S. SRINIVASAN and R. Woods** (1984). *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 286-302.

- BUCKLEY and WOODS.** (1987). The surface oxidation of pyrite. Applications of surface science. Vol.27: 437-452.
- BUCKLEY A.N., GOH S.W., LAMB R.N. and WOODS R.** (2003). Interaction of thiols collectors with pre-oxidised sulfide minerals. International Journal of Mineral. Processing. Vol.72: 163-174.
- BUFFLE J.** (1990). The analytical challenge posed by humic and fulvic compounds. Anal. Chim. Acta. Vol. 232: 1-2.
- BUFFLE J., WILKINSON K.J., STOLL S., FILELLA M. and ZHANG J.** (1998). A generalized description of aquatic colloidal interactions: three-colloidal approach. Environ. Sci. Tech.. Vol.32: (19): 2887-2899.
- BULUT G. and ATAK S.** (2002). Role of dioxanthogène on pyrite flotation : solubility, adsorption studies and Eh, FTIR measurements. Minerals & Metallurgical Processing, 19: 2 : 81-86.
- BULUT G., ARSLAN F. and ATAK S.** (2004). Flotation behaviours of pyrites with different chemical compositions. Minerals and Metallurgical Processing. Vol.21: (2): 86-92.
- BUSSIÈRE B., MAQSOU D. A., AUBERTIN M., MARTSCHUK J., McMULLEN J. and JULIEN M.** (2003). Results from the monitoring program at the LTA site: hydraulic behaviour of the cover. CIM Mining industry conference & exhibition, Montréal 2003. Montréal, Québec, Canada.
- CABRAL T. and IGNATIADIS I.** (2001). Mechanistic study of the pyrite-solution interface during the oxidative bacterial dissolution of pyrite FeS by using electrochemical techniques, Int. J. Miner. Process. Vol.62: 41-64.
- CALDEIRA K., A.K. JAIN and M.I. HOFFERT.** (2003). Climate sensitivity uncertainty and the need for energy without CO2 emission. Science. Vol.299 : 2052-2054.
- CALVET R.** (2003). Le sols. Propriétés et fonctions. Tome1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces.
- CARUCCIO F.T., HOSSNER L.R. and GEIDAL G.** (1988). Pyrite materials: Acid drainage, soil acidity and liming. In: Hossner, L.R. (Ed.), Reclamation of surface—mined lands. CRC Press, pp. 158- 189.
- CASES J.M., DE DONATO P., KONGOLO M. and MICHOT L.** (1989a). An infrared investigation of amylnanthate adsorption by pyrite after wet grinding at natural and acid pH. Colloids and Surfaces. Vol.36: 323-338.
- CASES J.M., DE DONATO P., KONGOLO M. and MICHOT L.** (1989b). K- amylnanthate adsorption on finely ground and pyrite related to grinding pretreatment and flotation. Proceeding of the 118th Annual Meeting of AIME, Las Vegas : Society of Mining Engineers. Vol.19: 62-89.
- CASES J.M., DE DONATO P., KONGOLO M., MICHOT L. and ERRE R.** (1990). Interaction between finely grinding galena and pyrite with potassium amylnanthate in relation to flotation : 2. Influence of grinding media and natural pH. International Journal of Mineral Processing. Vol.30: 35-67.
- CASES J.M., DE DONATO P. and KONGOLO M.** (1991). Mécanismes de fixation de l'amylnanthate de potassium sur la galène et la pyrite:Journal de Chimie Physique. Vol.86: (2): 409-429.
- CASES J.M. and DE DONATO P.** (1991). FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: Galena. Int.Jour.Min.Proc.Vol.33: 49-65.
- CASES J.M., KONGOLO M., de DONATO Ph. and MICHOT L.** (1992). Interaction between finely ground galena and k-amylnanthate in relation to flotation: Influence of pH, grinding and collector concentration. Rev. Ind. Min., Mines et Carrières "Les Techniques". Vol.74: 80-86.

CASES J.M., DE DONATO P., KONGOLO M., MICHOT L. and ERRE R. (1993). Interaction between finely pyrite and potassium amylxanthate in flotation : 1. Influence of alkaline grinding. *International Journal of Mineral Processing*. Vol.38: 267-299.

CASES J.M., VILLIERAS F. et MICHOT L.J. (2000). Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissances des propriétés structurales, texturales et superficielles des solide. *Geochemistry*. Vol.331: 763-773.

CATHALIFAUD G., WAIS MOSSA M.T. and MAZET M. (1993). Preformed ferric hydroxide flocs as adsorbents of humic substances. *Environ. Sci. Tech.* Vol.27: (11): 55-60.

CECILIA B. ALMEIDA BIAGIO and GIANNETTI. (2003). The electrochemical behaviour of pyrite-pyrrhotite mixtures. *J. Electrochemical Chemistry*. Vol.553: 25-34.

CHANDER S. and A. BRICENO. (1987). *Miner. Metall. Process.* Vol.4: 171.

CHANDERAND S. and A. BRICENO. (1987). *Miner. Metall. Process.* Vol. 4: 171.

CHANTYRIYA. (1993). *Electrochemistry of sulfides*. Moscow: Nauka. 206 p.

CHAO and ZHOU. (1986). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments, *Journal of Soil Science Society of American Proceedings*. Vol. 47: 225-232.

CHARLOT G. (1966). *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*. Ed. Masson et Cie. Paris, cinquième édition. 1023p.

CHEN Y. (Ed.), (2002). I. Kogel-Knabner, H. Knicker and M. Hemminga (Symposium Organizers). Second European Symposium on NMR in Soil Science. *Journal of Environ. Qual., Special Issue*. Vol.31: 375-514.

CHEN Y.W., LI Y., CAI M.F., BELZILE N. and DANG Z. (2006). Preventing oxidation of iron sulphide minerals by polyethylene polyamines, *Minerals Engineering* . Vol.19: 19-27.

CHERNYSHOVA. (2003) An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol.558: 83-98.

CONDER JR and YOUNG CL. (1979). *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*. New York, NY: John Wiley & Sons.

CONWAY B.E., KU J.C.H and HO F.C. (1980). The electrochemical surface reactivity of iron sulfide FeS . J. 2, *Colloid Interface Sci.* Vol.2: 357-372.

COSENTINO, TUBEROSO, PISANO, SATTA, MASCIA and ARZEDI. (1999). In vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils Letters in Applied Microbiology. Vol. 29: 130-135.

COX, MANN, MARKHAM, BELL, GUSTAFSON and WARMINGTON. (2000). The mode of antimicrobial action of the essential oil of *Malaleuca alternifolia* (tea tree oil). *Journal of Applied Microbiology*. Vol. 88: 170-175.

CRAIG J. and VOKES F. (1993). The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *Mineralogical Magazine*. Vol.57: 3-18.

CRUZ R., MÉNDEZ B.A., MONROY M. and GONZALEZ I. (2001). Cyclic voltametry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry*. Vol.16: 1631-1640.

DAGENAIS A.M., AUBERTIN M., BUSSIÈRE B., BERNIER L.R. and CYR J. (2001). Monitoring at the Lorraine mine site: a follow up on the remediation plan. National Association of Abandoned Mine Lands Annual Conference, Athens, Ohio.

DAGENAIS A.M., AUBERTIN M., BUSSIÈRE B., CYR J. and FONTAINE R. (2003). Auscultation et suivi du recouvrement multicouche construit au site minier Lorraine, Latulipe, Québec. Symposium sur l'environnement et les mines, Rouyn- Noranda, Québec, Canada.

DE DONATO P., MUSTIN C., BERTHELIN J., and MARION P. (1991). Spectroscopie infra rouge des phases pelliculaires observées au Microscope Electronique à Balayage sur une pyrite, au cours de son oxydation bactérienne. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*. Vol.312: (II): 241-248.

DE DONATO P., MUSTIN C., BENOIT R. and ERRE R. (1993). Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite". *Applied Surface Science*. Vol.68: 81-93.

DE DONATO P., KONGOLO M., YVON J., BARRES O., CASES J.M. and BENOIT R. (1998). Effet de la fragmentation mécanique sur la composition superficielle des sulfures. *Industrie Minérale Mines et Carrières - les techniques*. p. 27-31.

DE DONATO P., KONGOLO M., BARRES O., YVON J., ENDERLE F., BOUQUET E., ALNOT M. and CASES J.M. (1999). Chemical surface modifications of sulfide minerals after commition. *Powder Technology*. Vol.105: 141-148.

DESCOSTES M., MERCIER F., BEAUCAIRE C., ZUDDAS P. and TROCELLIER P. (2001). Nature and nuclear microbe analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. Vol.181: 603-609.

DE WIT C.M. VAN RIEMSDIJK and K.KOOPAL L. (1993). Proton binding to humic substances. 1. electrostatic effects. *Environment Science Technology*. Vol.27: (10): 2005-2014.

DI LUCCIO T., PISCOPIELLO E., LAERA A.M. and ANTISARI M.V. (2006). Structural studies of thin films of semiconducting nanoparticles in polymer matrices. *Materials Science and Engineering: C*. In Press, Corrected Proof, Available online 30 August 2006.

DODONY I., POSFAI M. and BUSECK P.R. (1996). *Am Mineralogist*. Vol.81: 119-125.

DROUET B., KONGOLO M. and DE DONATO P. (1999). Oxydation de la pyrite. Inhibition par des molécules organiques. Projet de 3^{ème} année. Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Vandoeuvre-lès-Nancy, France. 42p.

DUDKA S. and ADRIANO D.C. (1997). Environmental impacts of Metal Ore Mining and Processing : a Review, *Journal of Environmental Quality*. Vol.26: 590-602.

DUNN J.G., GONG W. and SHI D. (1992). A fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. *Thermochimica Acta*. Vol.108: 193-303.

EDWARDS G.A. and AMIRTHARAJAH A. (1985) Removing color caused by humic acids. *J. Am. Water Work Assoc*. Vol.77: 50-57

EGGLESTON M., EHRHARDT J.J. and STUMM W. (1996). *Am. Mineralogist*. Vol.81:1036-1056.

ELSETINOW A., SHOONEN M.A.A. and STRONGIN D. (2001). Aqueous geochemical and surface science investigation of the effect of phosphate on pyrite oxidation. *Env.Sci.Technol*. Vol.35: 2252-2257.

ELSETINOW A., BORDA M.J., SHOONEN M.A.A. and STRONGIN D. (2003). Suppression of pyrite oxidation in acidic aqueous environments using lipids having two hydrophobic tails. *A.Eng.. Research*. Vol.7: 969-974.

ENDERLE F. (1999). Influence de a composition chimique de la surface de grains de pyrite sur leurs propriétés électrochimiques. Stage DEA: Géoscience de l'environnement.

ENVIRONNEMENT CANADA. (2002). Guide pour l'étude du suivi des effets sur l'environnement aquatique par les mines de métaux. Ministère de l'environnement du Canada, 638 p.

ETTRE L.S. (1980). Relative retention expressions in chromatography. *J.of Chromato*. Vol.198: (3): 229-234.

EVANGELOU V. P. (1994). Oxidation Proof Silicate Surface Coating on Iron Sulfides. United States Patent: 54,94,703. U.S.A.: 1-14.

EVANGELOU V.P. (1995). Pyrite Oxidation and Its Control. CRC Press. 285p.

EVANGELOU, V.P. (1995). Potential Microencapsulation of Pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings. J. Environ. Qual. Vol.24 :535-542.

EVANGELOU V.P. and ZHANG Y.L. (1995). Cr.R. in Env.Sc.And Techn. Vol.25: 141-199.

EVANS M.B. and SMITH J.F. (1961) . Gas—liquid chromatography in qualitative analysis. Part I. An interpolation method for the prediction of retention data. J. of Chromato. A. Vol.5: 300-307.

EYMERY J.P. (1999). On a phase transformation produced by mechanical activation in iron pyrite. The European Physical Journal-Applied Physics. Vol.5: 155-121.

EYMERY J.P. and YLLI F. (2000). Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite. Journal of Alloys and compounds. Vol.298: 306-309.

FARMER V.C. (1974). The infrared spectra of minerals: Mineralogical Society of London, Dorking, Surrey, Adlard and Son Ltd., Monograph 4, 539 p.

FAVOROV V.A., KRASNIKOV V.J. and SYCHUGOV V.S. (1974). Variations in semiconductor properties of pyrite and arsenopyrite and their determinants. International Geology Review. Vol.16:185-394.

FELMY, GRIVEN and JENNE (1984). MINTEQA: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. National Technical Information. Services, Springfield, Virginia.

FERGUSON K.D. and MORIN K.A. (1991). The prediction of acid rock drainage – Lessons from the data base. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Canada. Vol.3: 83-106.

FINKELSTEIN N.P. and ALLISON S.A. (1976). The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfides: review. Flotation, A.M. Gaudin Memorial volume, M.C. Fuerstenau. Vol.1: 415-457.

FINKELSTEIN, N.P. (1997). The activation of sulphide minerals for flotation: a review. International Journal of Mineral Processing. Vol.52 : 81-120.

FORNASIERO D. and RALSTON J. (1992). The interaction of ethyl xanthate with pyrite. In: Woods, R., Richardson, P., (Eds), Proceedings electrochemistry in mineral and metal processing, vol. II. The Electrochemistry Society. p.191-220.

FORNASIERO D., LI F., RALSTON J. and STUMM W. (1994). Oxidation of galena surfaces, I. X-ray photoelectron spectroscopic and dissolution kinetics studies. J.Colloid Interface Sci. Vol.164: (2): 333-344.

FORNASIERO D., MONTALTI M. and RALSTON J. (1995). Kinetics of Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrrhotite: In Situ UV and Infrared Spectroscopic Studies. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 172: (2): 467-478.

FUERSTENAU M.C. and ELGILLANI D.A. (1968). The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. Society of Mining Engineers.

FUERSTENAU M.C. (1978). The physical chemistry of mineral-reagent interactions in sulfide flotation. Proceedings of Symposium Held at College Park. P.E. Richardson, G.R. Hyde et M.S. Ojalvo, Bureau of Mines Information Circular/1980, IC-8818 : 7-24.

FUERSTENAU M.C., MILLER J.D. and KUHN M.C. (1985). Chemistry of flotation. Amer.Inst.Min.Metall.Pet.Eng. New York.

FYTAS K., BORDELEAU D., SOTO H. and EVANGELOU V. P. (1996). enrobage de la pyrite par le phosphate ferrique. colloque nedem 1996, neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier, vol. 2: 191 - 213.

FYTAS K., BOUSQUET P. and EVANGELOU B. (2000). Silicate Coating Technology to Prevent Acid Mine Drainage. Icard 2000. Proceedings from the 5th International Conference on Acid Rock Drainage. Vol.1: 87-95.

GALLINGER R. and NICHOLSON R.V. (1999). Water Covers Workshop – Wrap-Up. Summary. Notes from the MEND 2000 Workshop – Case Studies on Wet and Dry Covers for Tailings and Waste Rock. Sudbury, Ontario.

GAMACHE-ROCHETTE A. (2004). Une étude de caractérisation en laboratoire et sur le terrain des écoulements de l'eau dans les roches stériles. Mémoire de maîtrise en génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 140 p.

GARNIER C., GORNER T., RAZAFITIANAMAHARAVO A. and VILLIÉRAS F. (2005) - Investigation of Activated Carbon Surface Heterogeneity by Argon and Nitrogen Low-Pressure Quasi-Equilibrium Volumetry, Langmuir. Vol.21: 2838-2846.

GAUDIN, A.M. and CHARLES, W.D. (1953). Adsorption of calcium and sodium on pyrite. Transactions AIME - Mining Engineering: 195-200.

GAUDIN A.M., DE BRUYN P.L. and MELLGREN O. (1956). Adsorption of ethyl xanthate on pyrite. Transactions AIME- Mining Engineering, January: p.65-70.

GEOFFROY S. (2000). Mise en évidence des phénomènes galvaniques engageant la pyrite FeS₂ par microscopie de sonde SRET. Étude de son oxydation et de son aptitude à fixer les métaux lourds comme l'argent et le mercure. Thèse 2000, Université de Nancy Henri Poincaré, Nancy I.

GEORGOPOULOU Z.J., FYTAS K., SOTO H. and EVANGELOU B. (1996). Feasibility and cost of creating an iron-phosphate coating on the pyrrhotite to prevent oxidation. Environmental Geology. Vol.28: 61–69.

GIANNETTI B.F., BONILLA S.H., ZINOLA C.F. and RAB'OCZKAY T. (2001). Hydrometallurgy. Vol. 60: 41.

GIANNETTI B.F., AMEIDA C.M. and BONILLA S.H. (2006). Electrochemical kinetic study surface layer growth on natural pyrite acid medium. Colloids and surfaces. Vol.272: 130-138.

GLEISNER M. (2001). Sulfide Mineral Oxidation in Freshly Processed Tailings from Boliden. International conference on mining and the environment, Skellefteå. Vol.1: 241-249.

GODOCIKOVA E., BALAZ P., BASTL Z. and BRABEC L. (2002). Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulfides. Applied Surface Science, Vol.200: (1-4): 34-47.

GOKTEPE F. (2002). Effect of pH on pulp potential and sulfide mineral flotation. Turkish J. Eng. ENV; Sci. Vol.26: 309-318.

GOLDHABER M.B. (1983), Am. J.Sci. Vol.283: 193.

GORNER T., VILLIÉRAS F., POLAKOVIC M., DE DONATO PH., GARNIER CH., PAIVA-CABRAL M. and BERSILLON J.L. (2002): Inverse liquid chromatography investigation of adsorption on heterogeneous solid surface: phenylalanine on activated carbon. Langmuir. Vol.18: 8546-8552.

GORNER T., DE DONATO P., AMEIL M.H., MONTARGÈS-PELLETIER E. and LARTIGES B.S. (2003) - Activated sludge exopolymers : Separation and identification using size exclusion chromatography and infrared micro spectroscopy, Water Res. Vol.37: 2388-2393

GORRE I. (2005). Des bagues de diamants ou le bien être de la population ? Comment le commerce international des minéraux nuit aux communautés et à l'environnement. *Les amis de la Terre*. <http://www.foei.org/fr>.

GOSH K. and SCHNITZER M. (1980). Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.* Vol.129: 266–276.

GOULD W. D. and KAPOOR A. (2003). Environmental aspects of mine wastes. Chapter 10. The microbiology of acid mine drainage, Jambor, J. L., Blowes, D. W et Ritchie, A. I. M. (eds), Vancouver, B.C., Mineral Association of Canada. 31.

GRITTI F., GOTMAR G., STANLEY B.J. and GIOCHON G. (2003). Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography . *J. Chromatogr. A.*; Vol.988: 185-202.

GRITTI F. and GUIOCHON G. (2003). Reproducibility of low and high concentration data in reversed-phase liquid chromatography: II. Overloaded band profiles on Chromolith-C₁₈. *J. of Chromato. A*, Vol.1021: (1-2): 25-53.

GROSSELIN N. (1998). Mise au point d'une technique voltamétrique par caractérisation de particules individuelles conductrices de quelques dizaines de microns. Application à l'étude de l'adsorption des ions argents et mercure ainsi que du thymol sur la pyrite. Thèse 1998, Université de Nancy Henri Poincaré, Nancy I.

GUEVREMONT J.M., STRONGIN D.R., AND SCHOONEN M.A.A. (1998). Photoemission of adsorbed xenon, x-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed desorption studies of H₂O on FeS₂ (100). *Langmuir*. Vol.14: 1361–1366.

GUIOCHON G., SHIRAZI S. and KATTI A.M. (1994). Fundamentals of preparative and Nonlinear Chromatography ;. Academic Press: Boston.

HACQUARD E. (1997). Interactions des cations métalliques avec les sulfures divisés en milieu basique. Application à la fixation du Ni(II) sur la pyrite et l'arsénopyrite. PhD Thesis University of Henri Poincaré, Nancy I: 236p.

HAMILTON and WOODS (1981). An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanal. Chem.* 118: 327-343.

HAMMARSTROM J.M. and SMITH, K.S. (2000). Basics of solids Geochemistry and characterization. Chapter 2 In *Geoenvironmental Analysis of Ore Deposits*, notes from Short Course at the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, May 21, 2000, Denver, CO. 63 p.

HANSEN, JENSEN, WEDEL AND JOHANSEN. (2003). Decomposition and oxidation of pyrite in a fixed-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.42: (19): 4290 –4295.

HEGEDUS and KAMEL. (1993). *Coatings Technol.* Vol.650: 31-43.

HELANDER L.M.; ALAKOMI H.L. and LATVA-KALA K. (1998). Characterization of the action of selected essential oil components on gram-positive bacteria. *J. Agric. Food Chem.* Columbus, Vol. 46: 3590-3595.

HU H., CHEN Q., YIN Z., ZHANG P. and WANG G. (2004). Effect of grinding atmosphere on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite. *Hydrometallurgy*, Vol.72: 79-86.

HUMPHRIES M. (2003). Mining on Federal Land. *Congr.Res.Serv. Issue Brief Congr.* Wshington, D.C: Congr.Res.Serv. dans Bridge, G. (2004), *Contested Terrain : Mining and the Environement*, Annual Review of Environment and Resources., Vol.29 : 213.

JAMBOR J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Jambor J.L., Blowes, D.W. (eds.). Mineralogical Association of Canada. Special. Vol.22: 59-102.

- JANZEN, NICHOLSON and SCHARER.** (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.64: Issue 9: 1511-1522.
- JIANG C.L., WANG X.-H., PAREKH B.K. and LEONARD J.W.** (1998). The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol.136: 51-62.
- JIANG, WANG and PAREKH.** (2000). Effect of sodium oleate on inhibiting **pyrite** oxidation. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 58: (1-4): 305-318.
- JONES D. A. and AMY P. S.** (2000). Related Electrochemical Characteristics of Microbial Metabolism and Iron Corrosion. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.39: (3): 575-582.
- JUNG A.-V., CHANUDET V., GHANBAJO J., LARTIGES B.S. and BERSILLON J.-L.** (2005). Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with ferric salt: an electron energy loss spectroscopy investigation. *Water Res.* Vol.39: 3849–3862.
- KAKOVSKY I.A. and KOSIKOV Ye. M.** (1975). Study of the kinetics of oxidation of some sulfide minerals. *Obogashch. Rud.* Vol.20: 18-21.
- KALIN M. and VAN EVERDINGEN R.O.** (1990). Ecological engineering: biological and geochemical aspects. Phase I: Experiments. In: Salomons, W., Fostner, U. (Eds.), *Environmental management of solid waste*. Springer-Verlag, p. 115–128.
- KAR S. G. P and CHAUDHURI S.** (2004). *Appl. Phys. Lett.* 85 3851.
- KARI L., SMART R. ST. C., RALSTON J. and SUONINEN** (1993). *E. Appl.* Vol.64: 29.
- KARBO D., ATALLAH G. and CHATTERJEE S.** (2004). Inhibition of pyrite by a phospholipid in the presence of silicate. *Env.Sci. Technol.* Vol.38: 3432-3441.
- KARI LAAJALEHTO, ROGER ST. C. SMART, JOHN RALSTON and EERO SUONINEN.** (1993). STM and XPS investigation of reaction of galena in air. *Applied Surface Science*. Vol.64: (1): 29-39.
- KARTHE S., SZARGAN R. and SUONINEN E.** (1993). Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study. *Applied Surface Science*. Vol.72: 157-170.
- KAWAHIGASHI M., SUMIDA H. and YAMAMOTO K.** (2005). Size and shape of humic acids estimated by viscosity and molecular weight. *J.Col. and Int.Sc.* Vol.284: 463-469.
- KAYE B.H., JUNKALA J. and CLARK G.G.** (1998). Domain plotting as a technique for summarizing fine particle shape, texture and size information. *Particle & Particle Systems Characterization*. Vol.15: 180-190.
- KAYE B.H., ALLIET D., SWITZER L. and TURBITT-DAOUST C.** (1999). The effect of shape on intermethod correlation of techniques for characterizing the size distribution of powder. *Particle & Particle Systems Characterization*. Vol.16: 266-273.
- KELSALL G.H., YIN Q., VAUHHAN D.J., ENGLAND K.E.R. and BRANDON N.P.** (1999). Electrochemical oxidation of pyrite (FeS₂) in aqueous electrolytes. *J.Electroanalytical Chemistry*. Vol.471: 116-123.
- KILBORN** (1999). Review of passive system for treatment of acid mine drainage, MEND Secretariat CANMET, Ottawa, Ontario. MEND Report 3.14.1, May 1996 (revised 1999).
- KISHI K. and IKEDA S.** (1980). *Application of surface science*. Vol.5: 37-40.
- KLEINMANN R.L.P.** (1979). *The Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation*. PhD dissertation, Princeton University, Princeton, NJ.

- KLEINMANN R.L.P., CRERAR, D.A. and PACELLI, R.R.** (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*. p. 300-304.
- KLEINMANN R.L.P.** (1985). Treatment of Acid Mine Water by Wetlands, in *Control of Acid Mine drainage*, U.S. Bureau of Mines. Report of Investigation No. 9027, Pittsburgh, PA. p. 48–52.
- KONGOLO** (1991). Interaction de l'amyloxanthate de potassium avec la galène et la pyrite finement broyées: conséquence sur la flottation. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Institut National Polytechnique de Lorraine, 407p.
- KONGOLO M., BENZAAZOUA M., DE DONATO P., DROUET B., BARRES O.** (2004). The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. *Minerals Engineering*. Vol.17: 505–515.
- KONTOPOULOS K, ADAM K., MONHEMIUS M., KOKKONIS D., CAMBRIDGE M.** (1996). Prediction, Preventive and Remedial Action against Acid Mine Drainage (PRAMID). Synthesis Report- CEE-Projet BE 6132. p.19.
- KOOYMAN P.J., BUGLASS J.G., REINHOUDT H.R., LANGEVELD A.D. VAN, HENSEN E.J.M., ZANDBERGEN H.W. and VEEN J.A.R. VAN.** (2002). Quasi in situ sulphidation of CoMo/Al₂O₃ studied using high resolution electron microscopy, *J. Phys. Chem. B*. Vol.106: 11795-11799.
- KUWATSUKA S., WATANABE K., ITOH K. and ARAI S.** (1992). *Soil Sci.Plant Nutr.* Vol.38: (1): 23.
- KWONG Y.T.J. and FERGUSON K.D.** (1990). Water chemistry and mineralogy at Mount Washington : Implications to acid generation and metal leaching. Dans *Acid Mine Drainage: Designing for closure*. (J.W. Gadsby, J.A. Malick & S.J. Day, eds.). Bitech Publishers, Vancouver, BC, p. 217-230.
- KYDROS K., MATIS K.E and STALIDIS G.** (1993). Cationic Flotation of Pyrites. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.155: (2): 409-414.
- LALVANI SHASHI B., DENEVE BARBARA A. and WESTON ALAN.** (1990). Passivation of pyrite due to surface treatment. *Fuel*. Vol.69: (12): 1567-1569.
- LALVANI S.B. ; DENEVE B.A. ; WESTON A.** (1991). Prevention of pyrite dissolution in acidic media. *Corrosion*. vol. 47, 1, 55-61. *Concentrate. Canadian Metallurgical Quarterly*. Vol.36: (4): 225-230.
- LALVANI, S.B. and DENEVE B.A.** (1991). Weston A.: Prevention of pyrite dissolution in acidic media. *Corrosion*. Vol.47: 55-61
- LALVANI S.B. and ZHANG G.** (1994). *Fuel Sci.Technol.Intl.* Vol.12: 963.
- LALVANI S. B., ZHANG G. and LALVANI L. S.** (1996). *Fuel Sci. Technol. Int.* Vol.14: (9): 1291-1313.
- LAMBERT, SKANDAMIS, COOTE and NYCHAS.** (2001). A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol, *Journal of Applied Microbiology*. Vol. 91: 453–462.
- LAWRENCE.** (1990). Prediction of the behaviour of mining and processing wastes in the environment, dans Doyle (ed), *Proc. Western Regional Symposium on mining and mineral processing wastes*. Society for mining, metallurgy and exploration, Inc., Littleton.C.O. 115-121.
- LAWRENCE and WANG.** (1997). Determination of the neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. *Proc. 4th ICARD*, Vancouver, BC, 449-464.
- LAZARO I., MARTINEZ-MEDINA N., RODRIGUEZ I., ARCE E. and GONZALEZ I.** (1995). The use of carbon paste electrode with non conducting binder for the study of minerals: chalcopyrite. *Hydrometallurgy*. Vol.38: 277-287.

- LEFÈVRE G.** (2004). In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloids and Interface Science*. Vol.107: 109-123.
- LEPPINEN, J.O. and PALOSAARI, V.** (1995). Control of acid mine drainage by flotation treatment of tailings. *Proceedings of the 34th Annual Conference of Metallurgists, Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II*. S.R. Rao, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, 377-386.
- LEWIS B.A. and GALLINGER R.D.** (1999). Poirier Site Reclamation. Program. *Mining and the Environment II*, Sudbury '99 Conference Proceedings. D. Goldsack, N. Belzile, Yearwood et G. Hall (eds). (2): 439-448.
- LI M.G., AUBÉ B. and ST-ARNAUD L.** (1997). Considerations in the use of shallow water covers for decommissioning reactive tailings. *4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, pp. 117-130.
- LI and ST-ARNAUD.** (1997). Hydrogeochemistry of secondary mineral dissolution : column leaching experiment using oxidized waste rocks. *Fourth ICARD*, May 31 – June 6, Vancouver, BC, p. 465-477.
- LICHTFOUSE E., CHENU C., BAUDIN F., LENBLOND C., DA SILVA M., BEHAR F., DERENNE S. and LARGEAU C.** (1998) Preservation of resistant straight-chain biopolymers : chemical and isotope evidence. *Organic Geochemistry*. Vol.28: 411-415.
- LIU H.L., CHEN B.Y., LAN Y.W. and CHENG Y.C.** (2003). SEM and AFM images of pyrite surfaces after bioleaching by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol.62: 414-420.
- LOPEZ VALDIVIERO A., SANCHEZ LOPEZ A.A. and SONG S.** (2005). On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. *International Journal of Mineral Processing*. Vol.77: 154-164.
- LOWSON R.T.** (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*. Vol.82: 461-497.
- LUTHER III G.W.** (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol.51: 3193.
- LUTHER III G.W.** (1990). In *Aquatic Chemical Kinetics*. STUMM, W., Ed., JOHN WILEY & SONS: New York: 173-178.
- LYKLEMA J.** (2000). *Fundamentals of interface and colloid science*. Vol III: Liquid-fluid Interfaces. Academic Press Inc., London.
- MA Y., ITO Y., SOKOLOSKY E. and FALES H.M.** (1994). Separation of alkaloids by pH-zone-refining counter-current chromatography. *J.I of Chromato. A*. Vol.685: (2): 259-262.
- MAC CARTY P. and RICE J.A.** (1985). *Humics Substances in soil, sediment and water*, John Wiley, New York. p. 527-559.
- MAC GUIRE M.M., EDWARDS K.J., BANFIELD J.F. and HAMERS R.J.** (2001). *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol.65: 1243.
- MAC KIBBEN and BARNES H.** (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol.50: 1509-1520.
- MADHUCHHANDA, DEVI, RAO, RATH and PARAMGURU.** (2000). Galvanic interaction between sulfide minerals and pyrolusite, *J. Solid State Electrochem.* 4: 189-198.
- MARTIN A.J.P. and SYNGE R.L.M.** (1941). A new form of chromatogram employing two liquid phases. 1. A theory of chromatography. 2. Application of the microdetermination of the higher monoaminoacids in proteins. - *Biochemistry Journal*. Vol.35: 1358-1368

- MATLOCK M.M., HOWERTON B.S. and ATWOOD D.A.** (2002). Covalent coating of coal refuse to inhibit leaching. *Advances in Environmental Research*. Vol.7: 495-501.
- MATTILA S., LEIRO J. A. and HEINONEN M.** (2004). XPS study of the oxidized pyrite surface. *Surface Science*. Vol.566-568, Part 2: 1097-1101.
- MAURICE R.** (2002). Restauration du site minier Poirier (Joutel) – Expériences acquises et suivi des travaux. Symposium sur l'environnement et les mines, Rouyn- Noranda, Québec, Canada.
- MEEK A.** (1991). "Assessment of acid preventative techniques at the island creek mining co. tenmile site," In proceedings twelfth annual west virginia surface mine drainage task force symposium , Morgantown, west virginia.
- MELINE F., MUSTIN C. and DE DONATO PH.** (1996). Inhibition de l'oxydation bactérienne de la pyrite par adsorption de thymol. *C.R. Acad. Sci. Paris*, Vol.322: série II a, 959-964.
- MEND.** (2001a). MEND Manual vol. 4, Prevention and Control. G.A. Tremblay et C.M. Hogan (eds.) CANMET.
- MENDIRATTA N. K.** (2000). Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption. Thèse décernée par l'Institut Polytechnique de Virginie (Blacksburg).
- MERMILLOD-BLONDIN R.** (Thèse,2005). Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la rétention de molécules de type xanthate. Application à la désulfuration des résidus miniers. Institut National Polytechnique de Lorraine et Ecole Polytechnique de Montréal. 314p.
- MERMILLOD-BLONDIN, R., KONGOLO, M., DE DONATO, P., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B. and AUBERTIN, M.** (2005). Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions: application to environmental desulphurization. *Proceedings Centenary of Flotation Symposium, Brisbane*. 683-692.
- METHA and MURR** (1983). Fundamental studies of the contribution of galvanic interactions to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*. **9**: 235–256.
- MEYER R.E.** (1979). Electrochemistry of iron sulfide, FeS . *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* Vol.101: (2): 59–70.
- MICHAUD, L.H.** (1994). Recent Technology Related to the Treatment of Acid Drainage, Earth and Mineral Science. Pennsylvania State University. Vol.63: 53.
- MIELCZARSKI J.M., MIELCZARSKI E. and CASES J.M.** (1996). Interaction of amyloxanthate with chalcopyrite, tetrahedrite and tennantite at controlled potentials. Simulation and spectroelectrochemical results for two-component adsorption layers. *Langmuir*. Vol.12: 6521-6529.
- MIELCZARSKI J.M., XU Z. and CASES J.M.** (1996). Qualitative and quantitative evaluation of heterogeneous adsorbed monolayers on mineral electrodes by infrared reflection spectroscopy. *J.Phys. Chem.* Vol.100: 181-7184.
- MIELCZARSKI E., MIELCZARSKI J.A. and CASES J.M.** (1998). Molecular recognition effect in monolayer formation of oleate on fluorite, *Langmuir*. Vol.14: 1739–1747.
- MIELCZARSKI J.A. and MIELCZARSKI E.** (1999) . Infrared external reflection spectroscopy of adsorbed monolayers in a region of strong absorption of substrate, *J. Phys. Chem.* Vol.103: 5852–5859.
- MILLER S.D., JEFFERY J.J. and WONG J.W.C.** (1991). Use and misuse of the acidbase account for "AMD" prediction. *Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Montreal, Canada, Vol.3: 489-506.
- MILLER J.D., DU PLESSIS R., KOTYLAR D.G., ZHU X. et SIMMONS G.L.** (2002). The low- potential hydrophobic state of pyrite in amyloxanthate flotation with nitrogen. *International Journal of Mineral Processing*. Vol.67: (1-4):1-15.

MILLS A.L. (1999). The role of bacteria in environmental geochemistry. The environmental geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issue, Plumlee, Geoffrey S. and Logsdon, Mark J. (eds), Society of Economic Geologists, 125- 132.

MILNE C.J., KINNIBURGH D.G., VAN RIEMSDIJK W.H. and TIPPING E. (2003). Generic NICA Donnan model parameters for metal-ion binding by humics substances. *Environ. Sci. Technol.* Vol.37: 958–971.

MISHRA K.K. and K. OSSEO-ASARE (1988). *J. Electrochem. Soc.* Vol.135: 2502.

MON ROY FERNANDEZ M.G., MUSTIN C., DE DONATO PH., BARRES O., MARION PH. and BERTHELIN J. (1995). Occurencies at mineral-bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by thiobacillus ferrooxidans. *Biotech. and Bioeng.* Vol.46, 13-21.

MONTALTI, FORNASIERO and RALSTON. (1991). Ultraviolet-visible spectroscopic study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 143: (2): 440-450.

MONTE, M.B.M., DUTRA, A.J.B., ALBUQUERQUE, C.R.F.J., TONDO, L.A. and LINS, F.F. (2002). The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. *Minerals Engineering.* Vol.15: 1113-1120.

MORIN, K.A. and HUTT, N.M. (1994). Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests : site-specific criteria for safe NP/AP ratios. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburg, USA. 148-156.

MORIN K.A. and HUTT N.M. (1997). *Environmental Geochemistry of Minesite Drainage : Practical Theory and Case Studies.* MDAG Publishing, Vancouver.

MOSES C.O., NORDSTROM D.K., HERMAN J.S and MILLS A.L. (1987) *Geo.Act.Cosmo.* Vol.51: 1561-1571.

MOSES C.O. and HERMAN J.S. (1991). *Geochim.Cosmochim. Acta.* Vol.55: 471.

MUSTIN C., MARION, PH., BERTHELIN, J., DE DONATO, PH., and MONROY, M. (1991). An original tecnic to study bacterial oxidation of pyrite: packed electrodes. *R.C.Ac.Sci. Paris 312, serieII* :p. 1197-1203.

MUSTIN C., BERTHELIN J., MARION P. and DE DONATO P. (1992). Corrosion and electrochemical oxidation of a pyrite . by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol.54: 1175–1182.

MUSTIN C., DE DONATO P. , BERTHELIN J. and MARION P. (1993). Surface sulphur as promoting agent of pyrite leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*. *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 11: (1-3): 71-77.

MYCROFT J.R., G.M. BANCROFT, N.S. MCINTYRE, J.R. LORIMER and HILL. I.R. (1990). *J. Electroanal. Chem.* 292: 139.

NADERIFAR A. (1995). Étude expérimentale locale et globale du transfert de matière liquide/solide à la paroi d'un réacteur à lit fixe. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

NAGAI T. and H. KIUCHI (1974). *J. Inst. Min. Metall. Jpn.* Vol.90: 1040.

NAGARAJ D.R. and BRINEN, J.S. (2001) SIMS study of adsorption of collectors on pyrite. Vol.63: 45-57.

NAITO M., HAYAKAWA O., NAKAHIRA K., MORI H. and TSUBAKI J. (1998). Effect of particle shape on the particle size measured with commercial equipment. *Powder Technology.* Vol.100: 52-60.

NELSON BELSIN, STEPHANIE MAKI, YU-WIE CHEN and DOUGLAS GOLDSACK (1997). Inhibition of the oxidation by surface treatment. p.177-186.

NESBITT H.W., SCAINI M.J., HOCHST H., BANCROFT G.M., SCHAUFUB A.G. and SZARGAN R. (2000). Synchrotron XPS evidence for Fe²⁺-S and Fe³⁺-S surface species on pyrite fracture surfaces, and their 3d electronic states. *American Mineralogist*. Vol.85: 850-857.

NICHOLSON R.V., GILLHAM R.W., CHERRY J.A. and REARDON E.J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol.26: 1-8.

NICHOLSON R. V.; GILLHAM R. W. and REARDON E. J. (1990). *Geochim.Cosmochim. Acta*. Vol.54: 395-402.

NICHOLSON R.V. (1994). Iron Sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. J.L. Jambor & D.W. Blows eds. Waterloo, Ontario, Canada, 438p.

NORDSTROM. (1982) in " Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania " Chap 8. Part 2: 8-40.

NORDSTROM D.K. and SOUTHAM G. (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield, J.F., Nealson, K.H. (Eds.), *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Reviews in Mineralogy. Vol.35: 361-390.

NORDSTROM D.K. and ALPERS C.N. (1999). Geochemistry of Acid Mine Waters. Chap.6, In *Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, G.S. Plumlee and M.J. Logsdon, eds., Rev. Econ. Geol. V. 6A, Soc. Econ. Geol. Inc., Littleton, CO.

NORDSTROM D. K. (2000). Advances in the Hydrogeochemistry and Microbiology of Acid Mine Waters. *International Geology Review*, Vol.42: 499-515.

NOWAK, KRAUSS and POMIANOWSKI. (1984). The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulfide minerals in short-circuited model galvanic cells. *Hydrometallurgy*. 12: 95–110.

OGUNSOLA O.M. and OSSEO ASARE K. (1986). The electrochemical behaviour of coal pyrite 1. Effects of mineral source and composition. *Fuel*. (6A): 811-815.

PALENCIA I.,WAN R.Y. AND MILLER J.D. (1991).The electrochemical behaviour of a semi conducting natural pyrite in the presence of bacteria. *Metallurgical Transactions*, Vol.22b: 765-774.

PANIN V.V., KARAVAIKO, G.I. AND POL'KIN S.I. (1985). Mechanism and kinetics of bacterial oxidation of sulfides minerals. In: Karavaiko, G.I. and Groudev, S.N. (Eds). *Biogeotechnology of metal B*.Vol.24b: 717-727.

PARAMGURU and NAYAK. (1996). Galvanic interaction between manganese oxide and pyrite. *J. Electrochem. Soc.* Vol.143: (12): 3987–3991.

PEIFFER S.and STUBERT I. (1999). *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol.63: (19/20): 3171-3182.

PENG Y., GRANO S.R., FORNASIERO D. and RALSTON J. (2003). Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*. Vol.69: 87-100.

PERDICAKIS M., GEOFFROY S., GROSSELIN,N. and BESSIÈRE, J. (2001). Application of the scanning reference electrode technique to evidence the corrosion of a natural conducting mineral : pyrite. Inhibition role of thymol. *Electrochemical Acta*. Vol.47: 211-216.

PERRUCHOT CH., CHEHIMI M.M., DELAMAR M. and DARDOIZE F. (2002). *J. Chromatogr. A*,Vol. 969: 167-180.

PESIC B. and OLIVER D.J (1989). An electrochemical method of measuring the oxidation rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of T. ferrooxidans. *Biotechnol. Bioeng.* Vol.33: 428–439.

- PESIC B. and KIM I.** (1993). Electrochemistry of Thiobacillus ferrooxidans interactions with pyrite. Metall. Trans. B. Vol.24: 717–727.
- PETERS.** (1986). Leaching of sulfides. Advances in mineral processing, Somasundaran. Ed. SME-AIME, Littleton, CO. 445-462.
- PETKOVA V. and Y. PELOVSKI.** (2003). Thermal analysis and solid electrolyte system study of FeSO₄.H₂O-BaO₂ mixtures. - Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol.72: 981-989.
- PIERCE W.G., BELZILE N., WISEMAN M.E. and WINTERHALDER K.** (1994). Composted organic wastes as anaerobic reducing covers for long term abandonment of acid-generating tailing. In: International Land and Mine Drainage Conference, vol. 2, Mine Drainage. US Department of the Interior, Bureau of Mines, Special Publication, SP 06B-94. pp. 148–157.
- POLAKOVIC M., GORNER T., VILLIERAS F., DE DONATO P. and BERSILLON J. L.** (2005). Kinetics of Salicylic Acid Adsorption on Activated Carbon. Langmuir. Vol.21: (7): 2988-2996.
- POTTS P.J.** (1987). A handbook of silicate rock analysis. Chapman and Hall, New York.
- PRESTIGE C.A., RALSTON J. and SMART R. ST.C.** (1993). The competitive adsorption of cyanide and ethyl xanthate on pyrite and pyrrhothite surface. International Journal of Mineral Processing. Vol.38: 205-233.
- PRICE W.A., MORIN K. and HUTT N.** (1997). Guidelines for prediction of acide Rock Drainage and Metal Leaching for Mines in British-Columbia: Part II- Recommended Procedures for static and kinetic testing. 4th International Conference on Acide Rock Drainage (ICARD), Vancouver, BC.
- PRIMDORE D.F. and SHUEY R.T.** (1976). The electrical resistivity of galena, pyrite and chalcopyrite. American Mineralogist. Vol.61: 248-259.
- PUIG C.C. and MEIJER H.E.H.** (2004). Energy and Fuels. Vol.18: 63-67.
- PYDA M. and GIOCHON G.** (1997): Surface properties of silica based adsorbents measured by inverse gas-solid chromatography at finite concentration. Langmuir. Vol.13: 1020-1025.
- RADUCHKINA, VIGDERGAUZ, TARASEVICH and CHANTYRIA.** (1986). Electrochemistry of sulfides minerals. Electrochemistry. Vol. 22: (10): 1394-1398.
- RAPPORT NEDEM,** (2005). Liste des éléments d'information à connaître pour évaluer et atténuer les phénomènes de lixiviation de métaux et de drainage rocheux acide. Projet :LMSM n°601856. Rapport NEDEM 5.10F. <http://www.nrcan.gc.ca>
- RATH R. K. , SUBRAMANIAN S. and PRADEEP T.** (2000). Surface Chemical Studies on Pyrite in the Presence of Polysaccharide-Based Flotation Depressants. Journal of Colloid and Interface Science. Vol.229: (1): 82-91.
- RENTON J.J., RYMER T.E. and STILLER A.H.** (1988). A laboratory procedure to evaluate the acid producing potential of coal associated rocks. Mining Science and Technology. Vol. 7: 227-235.
- RICARD J.F., AUBERTIN M., FIRLOTTE F.W., KNAPP R., MCMULLEN J. and JULIEN M.** (1997). Design and construction of a dry cover made of tailings for the closure of Les Terrains Aurifères Site, Québec, Canada. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC. Vol. 4: 1515-1530.
- RICHARDSON P.E., R.-H. YOON, IN: J.B. HISKEY and G.W. WARREN** (1993). Hydrometallurgy, Fundamentals, Technology and Innovations, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO. p. 101-118.
- RIMSTIDT J.D. and VAUGHAN D.J.** (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.67: 873-880.

ROUESSAC F. Edité par Masson - Paru le 15/01/1997. analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes.

SARVESWARA RAO, R.K., DAS, R.P. and RAY, H.S. (1991). Study of leaching of multimetal sulphides through an interdisciplinary approach. *Mineral. Process. Extr. Metall. Rev.* Vol.7: 209-233.

SASAKI K., TSUNEKAWA M., HASEBE H. and KONNO H. (1996). *J.Min. Mat. Proc; Inst. Jpn.* p. 112-231.

SAVAGE K.S., TINGLE T.N., O'DAY P.A., WAYCHUNAS G.A. and BIRD D.K. (2000). Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* Vol.15: 1219-1244.

SCHAUFUSS A.G., NESBITT H.W., SCAINI M.J., HOECHST H., BANCROFT M.G. and SZARGAN, R. (2000) Reactivity of surface sites on fractured arsenopyrite (FeAsS) toward oxygen. *American Mineralogist.* Vol.85: 1754-1766.

SCHIECK, R. HARTMANN, A.FIECHTER, S.KONENKAMP and R.WETZEL. (1990). Electrochemical properties of natural and synthetic pyrite (FeS₂) crystals. *Journal Materials Research.* Vol.5: 1567-1572.

SCHNITZER M. (1971). *Soil Biochemistry*, vol 2, Marcel Decker, New York : p 60-95

SENESI N. and STEELINK C. (1989). Humic substance II, in search of structure, Wiley, New York: p363-408.

SENESI N. (1990) . *Advances in soil Science.* Vol.14: 77-95

SEVEQUE J.L. (1986). .Etude expérimentale de la dissolution des minéraux sulfurés en milieu oxydant: application à la prospection minière. Thèse d'Université. Paris VI.500 p.

SHASHI B. LALVANI, JAMES H. SWISHER and MARK A. PAGANO (1990). A review of chlorine-induced corrosion in underground mines and coal preparation plants, *Fuel Processing Technology*, Vol.25: (1): 17-32.

SHASHI B. LALVANI, BARBARA A. DENEVE and ALAN WESTON (1990). Passivation of pyrite due to surface treatment • SHORT COMMUNICATION, *Fuel*, Volume 69, Issue 12, December, p.1567-1569.

SIMON G., HUANG H., PENNE-HANN J.E., KESLER S.E. and KAO L-S. (1999).Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *Am.Miner.* Vol.84: 1071-1079.

SINGER, P.C. and STUMM, W. (1970). *Science.* Vol. 167: 1121.

SOBEK, A.A., SCHULLER, W.A., FREEMAN, J.R. and SMITH, R.M. (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Mine soils. EPA-600/2-78- 054.

SOO-JIN PARK and DONNET J.B. (1998). *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol.206: 29-32.

SKOGERBOE R.K. and WILSON S.A. (1981). *Anal. Chem.* Vol.53: 228.

SKOOG D.A. and LEARY J.J. (1992). Principles of instrumental analysis, Fourth Edition. Saunders College Publishing.

SKOOG D.A., WEST D.M. and HOLLER F.J. (1997). Fundamentals of Analytical chemistry, *seventh edition.* Saunders college publishing.

SKOUSEN J.G. (1988) . Chemicals for treating acid mine drainage. *Green Lands.* Vol.18: (3): 36-40.

SPOSITO G. (1984). The future of an illusion : ion activities in soil solutions. *Soil Sci.Soc.Am. J.* Vol.48: 531-536.

- SRK (STEFFEN, ROBERTSON and KRISTEN)** (1989). Guide technique préliminaire sur le drainage rocheux acide. BCAMD Task Force, Vol.1.
- SRK (STEFFEN, ROBERTSON and KRISTEN)** (1991). Guide technique préliminaire sur le drainage rocheux acide. (une traduction de 'Draft acid rock drainage guide', 1989, BCAMD task force). Vol. I et II, centre de recherches minérales, Québec.
- STEELINK C.** (1985). Implications of elemental characteristics of humic substances. In G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy (eds), *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry isolation and characterization* 457-76. New York. Wiley.
- STEVENSON F.J. and BUTLER J.H.A.** (1969). Organic Chemistry, Springer Verlag, New York, p.534-557.
- STEVENSON F.J. and GOH K.M.** (1972). Soil science. Vol.113: 34- 47.
- STUMM W. and MORGAN J.** (1981). Aquatic chemistry. John Willey & Sons, New York.
- SUTEERAPATARANON S., BOUBY, M., GECKEIS H., FANGHÄNEL T. and GRUDPAN K.** (2006). Interaction of trace elements in acid mine drainage solution with humic acid. Water Research. Vol. 40: 2044-2054.
- SZILAGYI M.** (1971). Soil Sci. Vol.111: 233.
- TAO D.P., LI Y.Q., RICHARDSON P.E. and YOON R.H.** (1994). Colloids Surf. Vol.93: 229.
- TAO P. E. RICHARDSON, G. H. and LUTTRELL R.H.** (2003). Yoon Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshly-fractured electrodes and rotating ring-disc electrodes, *Electrochimica Acta* Vol.48: 3615-3623
- THIELMANN F., BUTLER D.A. and WILLIAMS D.R.** (2001). Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. Vol.187-188: 267-272.
- THURMAN E.M. and MALCOLM R.L.** (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Amer. Chem. Soc.* Vol.4: 463-466.
- TODD E.C., SHERMAN D.M. and PURTON J.A.** (2003). Surface oxidation of pyrite. Mineralogy and electronic structure from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67, (5), 881-893.
- TONIAZZO V.** (1998) . Approche des mécanismes d'oxydation de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* grâce à la modélisation morpho-chimique de la surface minérale: rôle fondamental des phase superficielles oxydées. PhD Thesis, University of Nancy I, 195 pp.
- TOULHOAT P.** (1996). Evolution chimique des eaux profondes et de surface. Les technique. Vol. 96, Numéro spécial « Mines et Carrières », p.26-29.
- TOURNIER, et SERVANT.** (1983). Chimie 2, volume 2. Les équilibres chimique la cinétique chimique. Centre Éducatif et Culturel, Inc.
- TSWETT M.S.** (1906): *Ber. Deut. Botan. Ges.*, vol.24, p.16, p.384, 1906 referenced in Giochon G, Shirazi S.G., Katti A. M.: *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Academic press, Inc. 1994.
- TURCOTTE S.B. and R.E. BENNET** (1993). *J. Electroanal. Chem.* Vol.347: 195.
- URBANO, MELÉNDEZ, REYES, VELOZ and GONZÁLEZ.** (2007). Galvanic interactions between galena-sphalerite and their reactivity. *International Journal of Mineral Processing*: Vol.82, (3): 148-155.
- VAN DER MAREL H.W. and BEUTELSPACHER H.** (1976). Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Amsterdam :Elsevier, 396p.

VARGA B., KISSG., GALAMBOS I., GELENCSEAR A., HLAVAY J. and KRIVAACSY Z. (2000). Secondary Structure of humic acids. Can Micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography? *Environ. Sci. Technol.* Vol.34: 3303-3306.

VAUGHAN D.J. and CRAIG J.R. (1978). Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge Univ.Press, Cambridge.

VAUGHAN D.J., BECKER U. and WRIGHT K. (1997). Sulfide mineral surfaces: theory and experiment. *Int. J.Miner. Process.* Vol.51: 1-14.

VELASQUEZ P., LEINEN D., PASCUAL J.; RAMOS-BARRADO J. R., GREZ P., GOMEZ H., SCHREBLER R., DEL RIO R. and CORDOVA R. (2005). A Chemical, Morphological, and Electrochemical (XPS, SEM/EDX, CV, and EIS) Analysis of Electrochemically Modified Electrode Surfaces of Natural Chalcopyrite (CuFeS₂) and Pyrite (FeS₂) in Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. B.* Vol.109: (11): 4977-4988.

VERATI C., DE DONATO P., PRIEUR D. AND LANCELOT J. (1999). Evidence of bacterial activity from micrometer-scale layer analyses of black-smoker sulfide structure (Pito Seamount Site, Easter microplate).*Chem. Geology.* Vol.158: 257-269.

VERMEER A.W.P., VAN RIEMSDIJK W.H. and KOOPAL L.K. (1998). Adsorption of humic acid to mineral particles. I. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir.* Vol.14: 2810-2819.

VICK S.G. (1983). Planning, Design and Analysis of Tailings Dams. John Wiley & Sons.

VILLERMAUX J. and VAN SWAAIJ W.P.M. (1969). Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. *Chem. Eng. Sci.* Vol.24: 1097-1111.

VILLIÉRAS F., CASES J.M., FRANCOIS M., MICHOT L. and THOMAS F. (1992) - Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir.* Vol.8: 1789-1795.

VILLIÉRAS F., MICHOT L.J., BARDOT F., CASES J. M., FRANÇOIS M. and RUDZINSKI W. (1997). An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals, *Langmuir.* Vol 13: (5): 1104-1117.

WALSH, MAILLARD, RUSSELL, CATRENICH, CHARBONNEAU and BARTOLO. (2003). Activity and mechanisms of action of selected biocidal agents on Grampositive and -negative bacteria. *J. Appl. Microbiol.* Vol.94: 240-247.

WANG X.H., FOSSBERG K.S.E. and BOLIN N.J. (1989). Thermodynamic calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems, I. The stability of iron-xanthates. *International Journal of Mineral Processing.* Vol.27: 1-19.

WANG X.H. and FOSSBERG K.S.E. (1991). Mechanism of pyrite oxidation and flotation with xanthates. *International Journal of Mineral Processing.* Vol.33: 275-290.

WANG X. H. (1995). Interfacial electrochemistry of pyrite oxidation and flotation. II.FTIR studies of xanthate adsorption on pyrite surface neutral pH solutions. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol.171: 413-428.

WEN PO CHENG and FUNG HWA CHI. (2002). A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method. *Water Research.* Vol.36: 4583-4591.

WIGHTMAN P.G. and FEIN J.B. (2001). Ternary interactions in a humic acid-Cd-bacteria system. *Chem.Geol.* Vol.180: 55-65.

WOODS R. (1996). Chemisorption of thiols on metals and metal sulfides. *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris, B.E. Conway et R.E. White, New York : Plenum Press. Vol.29: 401-453.

XU R. and DI GUIDA O.A. (2003). Comparison of sizing small particles using different technologies. *Powder Technology*. Vol.132: 145-153.

XING G., MCGILL W.B. and DUDAS M.J. (1994). Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficient of non-ionic organic contaminants. *Environmental Science Technology*. Vol.28: 1929-1933.

XING ZHANG, M.J. BORDA, A. MARTIN, A. SCHOONEN and D. R. STRONGIN (2003). Adsorption of phospholipids and their effect on surface oxidation. *Langmuir*. Vol.19: 8787-8792.

YVON J., CASES, J.M., PAPIRER E., MICHOT, L. , DE DONATO P. and KONGOLO M. (1990). Fragmentation des minéraux- Conséquences superficielles et structurales. *Rev.Ind.Min. , Mines et Carrières « Les techniques »*. Vol. 72: 115-121.

YVON J., CASES J.M., PAPIRER E., MICHOT L. , DE DONATO P. and KONGOLO M. (1990). Fragmentation des minéraux- Conséquences superficielles et structurales. *Nouvelles techniques de broyage et économies d'énergie. A.F.M.E. (Ind)ed*. Vol.2: 409-421.

ZHANG Y.L. and EVANGELOU V.P. (1998). Formation of ferric hydroxide-silica coating on pyrite and its oxidation behaviour. *Soil Science*. Vol.1: 1-10.

ZHANG X.; BORDA M. J.; SCHOONEN M.A.A. and STRONGIN D. R. (2003). *Geochem. Trans.* Vol.4: (2): 8-11.

ZHOU Q., CABANISS S.E. and MAURICE P.A., (2000). Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. *Water Research*. Vol.34: (14)- 1: 3505-3514.

ZHU X., LI, J.BODILY D.M. and WADSSWORTH M.E. (1994). Transpassive oxidation of pyrite. *J. Electrochem.Soc.*, Vol.140: (7): 1927-1935.

ZHU X., LI J. and WADSWORTH M.E. (1994). Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol.93: 201-210.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Henri BALARD, Directeur de Recherche, ENSCMu, Mulhouse
Monsieur John DODDS, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame SORRENTI Estelle

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Etude de la passivation de la pyrite : chimie de surface et réactivité"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandœuvre, le 04 septembre 2007

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Pour éviter les phénomènes de drainage minier acide DMA, nous avons étudié la possibilité de passivation/inertage de rejets miniers sulfurés. L'inhibition de l'oxydation superficielle de phases pyriteuses a été effectuée par adsorption de molécules: acide humique HA, thymol et silicate de sodium. L'étude fondamentale réalisée sur une pyrite pure (masse 1-5g) a ensuite été conduite sur des rejets miniers (masse 2 kg).

L'adsorption de molécules passivantes a été réalisée dans des conditions dynamiques (colonne chromatographique) et statiques (batch). Les essais dynamiques ont montré que l'adsorption d'HA sur la pyrite est irréversible. L'analyse de la surface par la spectroscopie IR en mode réflexion diffuse a mis en évidence l'importance des phases oxydées superficielles dans le processus d'adsorption. La description des fronts chromatographiques a été possible par le modèle trimodal dynamique cinétique basé sur l'existence de trois sites différents d'adsorption dont le nombre et l'accessibilité peuvent évoluer pendant l'adsorption. L'étude par voltamétrie cyclique a montré que de faibles concentrations en HA adsorbée (de 0,15 à 0,3mg/g correspondant au taux de recouvrement statistique $\theta < 1$) sont suffisantes pour bloquer plus de 90% de l'activité électrochimique initiale. L'ordre d'efficacité est: acide humique > thymol > silicate de sodium..

D'autres expériences conduites en cellules humides simulant le comportement d'un stérile minier d'Abitibi-Témiscamingue en conditions naturelles de stockage, ont montré que le traitement à l'HA est efficace pendant plus de 30 équivalent-années. Aussi, un stérile traité avec HA ne génère plus d'effluents acides 'alors que celui non traité est générateur d'acide pendant les 6 premières années.

Mots clés: Drainage Minier Acide, passivation, sulfures, acide humique, thymol, silicate de sodium, chromatographie, infrarouge, voltampérométrie cyclique, test de prédiction.

To avoid the phenomena of acid mine drainage DMA, we studied the possibility of passivation/inertage of sulphur containing mining residues. The inhibition of oxidation of pyrite superficial phases was made by adsorption of molecules: humic acids HA, thymol and sodium silicate . The fundamental study realized on a pure pyrite (1-5 g) was then performed on mining residues (2 kg).

The adsorption of passivating molecules was realized in dynamic (chromatographic column) and statics (batch) conditions. The dynamic experiments showed that the adsorption of HA on the pyrite is irreversible. The analysis of the surface by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy showed the important role of superficial oxidized phases in the adsorption process. The chromatographic fronts were successfully described with a trimodal dynamic kinetic model assuming the existence of three different kinds of adsorption sites. Their number and accessibility can evolve during the adsorption. The study by cyclic voltammetry showed that weak concentrations of adsorbed HA (0,15 - 0,3mg/g corresponding to statistical coverage $\theta < 1$) are sufficient to block more than 90 % of the initial electrochemical activity. The order of efficiency is: humic acids > thymol > sodium silicate .

A series of experiments performed in wet cells simulating the behaviour of Abitibi-Témiscamingue mining residues in natural storage conditions , showed that the HA treatment is effective more than 30 equivalents-years. More over, the residues treated with HA do not generate any more acid effluents, while the non treated generate acid during the first 6 years of storage.

Keywords: Acid Mining Drainage, passivation, sulfides, humic acid, thymol, sodium silicate, chromatography, cyclic voltammetry, prediction tests.