

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	ix
LISTE DES FIGURES	xix
LISTE DES TABLEAUX.....	xxv
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xxix
ABBREVIATIONS AND ACRONYMS LIST.....	xxxix
LISTE DES SYMBOLES – SYMBOLS LIST	xxxv
RÉSUMÉ	xxxvii
ABSTRACT.....	xli
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
CHAPITRE II	
REVUE DE LITTÉRATURE.....	9
2.1 Les techniques minéralogiques dans l'industrie minière.....	9
2.2 Drainage minier, géochimie des minéraux et tests de prédiction environnementale	16
2.2.1 Drainage minier et géochimie des minéraux sulfurés	16
2.2.2 Tests de prédiction environnementale.....	27
2.3 Caractérisation des produits miniers, géométallurgie et géoenvironnement.....	33
CHAPITRE III	
PROBLÉMATIQUE, HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS.....	39
CHAPITRE IV	
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	43
4.1 Description des sites miniers et des minerais	43
4.1.1 Localisation des sites miniers.....	43
4.1.2 Géologie et minéralisation	47
4.2 Description des minéraux purs	56

4.2.1	Origines.....	56
4.2.2	Préparation et caractérisations	60
4.2.3	Résultats de caractérisation des minéraux purs	60
4.2.4	Propriétés optiques.....	60
4.3	Techniques de caractérisations des solides	63
4.3.1	Caractérisations physiques.....	63
4.3.2	Caractérisations chimiques	64
4.3.3	Caractérisations minéralogiques.....	69
4.3.4	Réconciliation des données chimiques avec les résultats minéralogiques.....	77
4.4	Méthodologie d'évaluation environnementale et choix de l'essai cinétique	80
4.4.1	Description de l'essai géochimique standard en mini-cellule d'altération.....	80
4.4.2	Mise en place des essais en mini-cellule d'altération modifiée.....	80
4.4.3	Critères de sélection de l'essai géochimique	82
4.5	Utilisation des matériaux, méthodologie de la thèse.....	83
CHAPITRE V		
SELECTION OF CHEMICAL METHODS FOR ANALYZING ORES.....		85
5.1	Abstract	85
5.2	Résumé.....	86
5.3	Introduction.....	87
5.4	Material and methods.....	90
5.4.1	Material.....	90
5.4.2	Methods.....	92
5.4.3	Chemical analysis on the solid sample	93
5.4.4	Digestion procedures	94
5.4.5	Digestion effectiveness test methodology	98
5.4.6	Chemical analysis	99
5.4.7	Mineralogical and chemical data reconciliation	99
5.5	Results and discussion.....	100
5.5.1	Importance of choosing the most appropriate chemical method	100

5.5.2	Volatile elements	107
5.5.3	Recommended Methodology	108
5.6	Case study: LaRonde	109
5.7	Conclusions and perspectives	112
5.8	Acknowledgments	112
5.9	References	113
5.10	Inline Supplementary Material	115
CHAPITRE VI		
AUTOMATED SULFIDES QUANTIFICATION BY MULTISPECTRAL		
OPTICAL MICROSCOPY		
6.1	Abstract	117
6.2	Résumé	118
6.3	Introduction	120
6.3.1	Applied mineralogy	120
6.3.2	Automated and quantitative analysis of minerals	121
6.4	Material and methodology	125
6.4.1	Standard preparation	125
6.4.2	Optical microscopy images acquisition	125
6.5	Multivariate image processing and channel selection	130
6.6	Identifying minerals through cluster analysis	134
6.7	Identifying minerals through grey thresholding	138
6.8	Mineral quantification and comparisons	139
6.8.1	Use of UV images	141
6.8.2	Simplification of the procedure and routine analysis	142
6.9	Conclusions and perspectives	143
6.10	Acknowledgments	144
6.11	Appendices	145
6.11.1	Appendix 1: Coordinates of the cluster centers of the supervised cluster analysis	145
6.11.2	Appendix 2: Clemex Vision PE® routine	147
6.12	References	148

CHAPITRE VII

KINETIC TESTS TO EVALUATE THE RELATIVE OXIDATION RATES OF
VARIOUS SULFIDES AND SULFOSALTS151

7.1	Abstract	151
7.2	Résumé	152
7.3	Introduction	153
7.4	Methodology	155
	7.4.1 Materials	155
	7.4.2 Solid material characterization	156
	7.4.3 Modified kinetic testing	158
7.5	Results and discussion.....	159
	7.5.1 pH.....	159
	7.5.2 Reactivity rates.....	160
7.6	Conclusions and further work	163
7.7	References	164

CHAPITRE VIII

GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF THE GALVANIC EFFECTS DURING
OXIDATION OF PYRITE AND BASE-METALS SULFIDES.....167

8.1	Abstract	167
8.2	Résumé	168
8.3	Introduction	169
8.4	Material & methods.....	173
	8.4.1 Quartz, pyrite, chalcopyrite, and sphalerite pure samples characterization	173
	8.4.2 Weathering cells.....	176
	8.4.3 Modeling.....	176
	8.4.4 Surface characteristics: pH_{pzc}	176
8.5	Results	177
	8.5.1 Geochemical behavior of chalcopyrite with and without pyrite coupling.....	177
8.6	Discussion	182
	8.6.1 Chalcopyrite – Pyrite coupling	182

8.6.2	Sphalerite – Pyrite coupling	187
8.6.3	Galvanic couples and rest potentials	191
8.7	Conclusions and perspectives	192
8.8	Acknowledgments	193
8.9	References	193
CHAPITRE IX		
A CONTRIBUTION TO IMPROVE THE CALCULATION OF THE ACID GENERATING POTENTIAL OF MINING WASTES		197
9.1	Abstract	197
9.2	Résumé	198
9.3	Introduction	199
9.4	Material and methods	204
9.4.1	Pure sulfides	204
9.4.2	Synthetic tailings	208
9.5	Methods : weathering cells	208
9.6	Results	209
9.6.1	Leachates: pH, Eh, conductivity and acidity	209
9.6.2	Punctual metal and sulfur concentrations in the leachates of the synthetic tailings	213
9.6.3	Cumulative sulfur concentrations in the leachates	218
9.7	Discussion	219
9.7.1	Oxidation rates calculation	219
9.7.2	Results of weathering cells compared to ABA results and new AP calculation	222
9.8	Conclusions and perspectives	224
9.9	Acknowledgments	225
9.10	References	225
CHAPITRE X		
ENVIRONMENTAL IMPACT OF MINE EXPLOITATION: AN EARLY PREDICTIVE METHODOLOGY BASED ON ORE MINERALOGY AND CONTAMINANT SPECIATION		233
10.1	Abstract	233

10.2	Résumé.....	234
10.3	Introduction.....	235
10.4	Material and methods.....	239
10.4.1	Material.....	239
10.4.2	Methods.....	242
10.5	Results and discussion.....	246
10.5.1	Chemical characterization.....	246
10.5.4	Geochemical results.....	254
10.6	Acid mine drainage estimation.....	262
10.7	Conclusions and perspectives	266
10.8	Acknowledgments.....	268
10.9	References	268
10.10	Inline Supplementary Material.....	273
CHAPITRE XI		
	DISCUSSION.....	279
11.1	La minéralogie appliquée au sein du cycle de vie minier	280
11.2	L'importance de la minéralogie multitechnique	286
11.3	Guide d'évaluation environnementale des minerais à l'étape d'exploration...289	
11.3.1	Échantillonnage et préparation des échantillons.....	290
11.3.2	Caractérisations minéralogiques et chimiques.....	291
11.3.4	Valeurs seuils des réglementations environnementales.....	298
CHAPITRE XII		
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	301
12.1	Résumé des chapitres	301
12.1.1	Chapitre 5.....	301
12.1.2	Chapitre 6.....	302
12.1.3	Chapitre 7.....	303
12.1.4	Chapitre 8.....	304
12.1.5	Chapitre 9.....	304
12.1.6	Chapitre 10.....	305

12.1.7 Chapitre 11	306
APPENDICE A	
TESTS STATIQUES	311
APPENDICE B	
CARTES GÉOLOGIQUES DES 10 MINÉRAIS ÉTUDIÉS	315
APPENDICE C	
LOCALISATION DES PRÉLÈVEMENTS POUR LARONDE ET KITTLÄ	327
APPENDICE D	
PLANS DE BROYAGE POUR GOLDEX ET WESTWOOD	331
APPENDICE E	
PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES SECTIONS POLIES POUR ÉVITER LA SÉDIMENTATION ET LA SÉGRÉGATION DES GRAINS DENSES	333
APPENDICE F	
SÉPARATION PAR LIQUEUR DENSE	335
APPENDICE G	
RÉSULTATS DE CARACTÉRISATION DES MINÉRAUX PURS	337
APPENDICE H	
PROGRAMMES DE MICROSONDE	341
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	365

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1 Assemblages minéralogiques et disponibilité à la réaction (EPA, 1994; Mills, 2000).....	21
2.2 Critères de classification pour le test statique de type ABA	29
4.2 Techniques de division utilisées lors de la préparation des échantillons de minerais.....	53
4.3 Méthodes de préparation des deux échantillons : en grains et en poudre.....	54
4.4 Pulvérisette de laboratoire pour la préparation des échantillons pour les analyses physico-chimiques et DRX	54
4.5 Méthodologie de caractérisation des minerais après préparations.....	55
4.6 Dispositif de séparation en liqueur dense par centrifugation. À gauche, la centrifugeuse, à droite, le dispositif de filtration.	56
4.7 Schéma du principe de détection du Microtrac S3500 (site web de Microtrac)	64
4.8 Principe de fonctionnement de la fluorescence X. RX : rayon X, $h\nu_n$: énergie des photons émis, e^- : électron.	68
4.9 Principe de l'analyse du mercure par spectrophotométrie d'absorption atomique (PerkinElmer®).....	69
4.10 Loi de Bragg : diffraction des rayons X incidents d'une longueur d'onde λ donnée selon un angle θ	70
4.11 Représentation des directions de vibration de la lumière	72
4.12 Fonctionnement du microscope optique polarisant en lumière réfléchie (d'après Rottenfusser <i>et al.</i> (2016)).....	72
4.13 Chemin optique de la lumière polarisée analysée (d'après Rottenfusser <i>et al.</i> (2016))	73

4.14	Types de signaux générés suite à l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon : e_A électrons Auger, e_s électrons secondaires, e_r électrons rétrodiffusés, RX : rayons X, Cath : cathodoluminescence, F : fluorescence X secondaire (d'après Mermillod-Blondin (2005))	76
4.15	Insertion des résultats chimiques (en % massique) dans le fichier de réconciliation	78
4.16	Modification de la base de données des minéraux	78
4.17	Insertion des données minéralogiques (DRX, MO et MEB).....	79
4.18	Ajustement manuel des pourcentages massiques des minéraux	79
4.19	Schéma du montage de l'essai en mini-cellule d'altération modifié (adapté de Villeneuve (2004)).....	81
4.20	Mini-cellules d'altération en place dans la chambre contrôlée avec des cycles mouillage/séchage de 30s/4h.....	82
4.21	Organigramme présentant les matériaux et la méthodologie adoptée dans la thèse	84
5.1	Examples of the results variability for two major elements (a) Al and (b) Fe in the polymetallic ores and gold ores.....	101
5.2	Examples of the results variability for a minor element Cu in the (a) polymetallic ores and (b) gold ores.	102
5.3	SEM observations of residual solids of digestions: fluorides, aluminosilicates, rutile, and quartz.....	106
5.4	Comparison of different methods for the volatile elements for high concentrations of As (a), low concentrations of Sb (b), Se (c)	108
5.5	Methodology for choosing the optimal chemical analysis prior to quantitative mineralogical determination.....	109
5.6	Comparison of the values obtained by chemical analysis and calculated by mineralogical analyses after data reconciliation for fourteen elements. The highest relative errors are for Al, Ca, and Cd.....	111
6.1	Reflectance intensity in air across the wavelength spectrum for six common minerals of base-metals ores, Data from Criddle and Stanley (1993)	124
6.2	Principle of the suggested pathway to acquire images at 365 nm.....	128

6.3	Stitched images, (a) in white light and acquired with the excitation filters at (b) 436, (c) 480, (d) 605 and (e) 650 nm. (f) UV image, acquired after conversion into a visible 610 nm image	130
6.4	Correlation diagram viewed along the factors F1-F2	133
6.5	ACP images according to the different factors F1 and F2 and two color scales.....	134
6.6	Image viewed through the Factor F1 glasses (min=-1; max 2.4) and the manual identification of the mineral phases	135
6.7	Location of the training mineral sets (colored rectangles) in the polished section	136
6.8	Location of the training sets with identification of minerals in the F1-F2 diagram (before classification)	136
6.9	Post classification (30 classes) of the training sets with identification of the minerals in the F1-F2 diagram. All minerals are identified.....	137
6.10	Post classification (30 classes) of all the pixels with identification of minerals in the F1-F2 diagram. All minerals are identified.....	137
6.11	Post classification (30 classes) of the image with identification of the minerals. All minerals are identified.	138
6.12	False-color image processed by Clemex Vision PE® using I436, I480 and I605	139
6.13	BSE image processed using the Cameo+ module of the INCA software....	140
7.1	pH results of the leachates of the weathering cells for all minerals studied	160
7.2	Cumulative normalized charges of S for the studied sulfides. Black arrows show points of inflexion for three specific minerals curves	161
8.1	pH (a), electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) (b), Eh (mV) (c), leachates punctual concentrations in mg.L^{-1} of elements associated with the oxidation of pure pyrite, chalcopyrite and the PC chalcopyrite/pyrite mixture: SO_4^{2-} (d), Cu (e), Fe(f).	178
8.2	pH (a), electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) (b), Eh (mV) (c), leachates punctual concentrations of elements associated with the oxidations of pure sphalerite, pyrite, and PS sphalerite/pyrite mixture: SO_4^{2-} (d), Zn (e), Fe (f), Cd (g) and Mn (h).	181

8.3	Cumulative values in mol of Stotal, Cu and S calculated from Cu (a), cumulative values in mol of Cu in function of normalized cumulative values of Stotal in mol (b) SO ₄ ²⁻ normalized cumulative values in mg/kg of pure chalcopyrite and PC (c), cumulative values in mol of Fe in function of cumulative values of Cu in mol (d), Cu and Fe normalized cumulative values in mg.kg ⁻¹ for pure chalcopyrite and PC, (e) and (f).....	185
8.4	Chalcopyrite particles from pure samples before kinetic testing (a), (b) and chalcopyrite grains after mixing with pyrite and kinetic testing (c) to (f); under optical (a) to (d) and electron (e), (f) microscopy.....	187
8.5	Cumulative values in mol of Stotal, Cu and S calculated from Cu (a), cumulative values in mol of Cu in function of cumulative values of Stotal in mol (b) SO ₄ ²⁻ normalized cumulative values in mg.kg ⁻¹ of pure sphalerite and PS (c) cumulative values in mol of Fe in function of cumulative values of Cu in mol (d), Zn, Fe, Cd and Mn normalized cumulative values in mg.kg ⁻¹ of pure sphalerite and PS (e), (f), (g) and (h)	190
8.6	Iron oxides around pyrite grains in the mixture of pyrite and sphalerite under optical (a), and electron (b) microscopy.....	191
9.1	Geochemical results from the modified weathering cells for ST1, ST2 and ST3: (a) pH (b) acidity (in mg CaCO ₃ .L ⁻¹) (c) electrical conductivity (in μS.cm ⁻¹) and (d) redox potential (in mV).....	211
9.2	Geochemical results from the modified weathering cells for ST4, ST5 and gersdorffite: (a) pH (b) acidity (in mg CaCO ₃ .L ⁻¹) (c) electrical conductivity (in μS.cm ⁻¹) and (d) redox potential (in mV).....	213
9.3	Leachate concentrations (mg.L ⁻¹) of metals of interest associated with sulfides oxidation in the synthetic tailings ST1, ST2 and ST3: (a) S (b) [Ca+Mg+Mn] (c) Cu (d) Fe (e) Ni (f) Zn.....	215
9.4	Leachate concentrations (mg.L ⁻¹) of metals of interest associated with sulfides oxidation in the synthetic tailings ST4 and ST5, and in gersdorffite: (a) S (b) [Ca+Mg+Mn] (c) As (d) Co (e) Fe (f) Ni	217
9.5	Cumulative sulfur concentrations in g.m ⁻² measured in the leachates of (a) ST1, ST2 and ST3, (b) ST4, ST5 and GF	218
9.6	Comparison of the experimental oxidation rates of the 5 synthetic tailings with the oxidation rates calculated from the combination of the oxidation rates of each pure sulfide; without considering galvanic effects (filled marks) and considering the galvanic effects (empty marks).....	221
9.7	Relative factors appreciating the kinetics of reaction for each sulfide.....	223

9.8	AP determination by four different methods: Sobek, Paktunc, Bouzazhah and the new method proposed in this study	223
9.9	Geochemical results from the modified weathering cells for pure minerals: Pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, Pyrite, Ni-pyrite: (a) pH (b) acidity (in mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) (c) electrical conductivity (in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) and (d) redox potential (in mV); Chalcopyrite, Galena, Sphalerite 7%Fe: (e) pH (f) acidity (g) electrical conductivity and (h) redox potential; Arsenopyrite and Gersdorffite: (i) pH (j) acidity (k) electrical conductivity and (l) redox potential.	230
9.10	Cumulative sulfur concentrations in $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ measured in the leachates of (a) Pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, Pyrite, Ni-pyrite, (b) Arsenopyrite and Gersdorffite, (c) Chalcopyrite, Galena, Sphalerite 7%Fe	231
10.1	Lab preparation procedure to obtain the two different polished sections....	240
10.2	Logical diagram of the methodology of environmental and processing prediction, applied at the stage of exploration.....	245
10.3	Flames of pentlandite in pyrrhotite, Raglan sample	250
10.4	Geochemical results from the weathering cells: (a) pH and (b) electrical conductivity; concentrations (in mg/l) of metals associated with sulfide oxidation in the ore samples: (c) S, (d) Ca+Mg+Mn.....	256
10.5	Geochemical results from the weathering cells: concentrations (in mg/l) of metals associated with sulfide oxidation in the ore samples; (a) As, (b) Cd, (c) Cu, (d) Fe, (e) Mn, (f) Ni, (g) Sb, (h) Sr, (i) Te, (j) Zn	258
10.6	Net neutralization potential values for the ten ore samples calculated from the NP by Plante (2012) and from the AP by Chopard <i>et al.</i> (2017).....	264
10.7	Extrapolation of the oxidation-neutralization curves and projection of the samples initial compositions for (a) Kittilä, (b) Meliadine, and (c) Westwood. A: acid-generating sample; N: neutralizing sample.....	265
11.1	Matrice des coûts en fonction du temps de développement d'un projet minier et durabilité des données minéralogiques (modifié de Lessard et Gilbert, 2011).....	282
11.2	Phases de développement avant l'exploitation d'un site minier et intégration de la minéralogie	285
B.1	Abitibi regional map	316
B.2	Kittila regional map	317

B.3	Méliadine project map	318
B.4	Raglan geology section	319
B.5	Canadian Malartic Property Map	320
B.6	Goldex Schematic Composite Cross Section	321
B.7	Lapa Property Geology Map	322
B.8	LaRonde geological section	323
B.10	Pinos Altos Regional Geology	325
F.1	Protocole de séparation par densité en liquide dense (Bromoforme CHBr_3)	336

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Réactions d'oxydation par l'oxygène et par le fer ferrique de sulfures communs (d'après Thornber (1983); Rimstidt <i>et al.</i> (1994); Plumlee <i>et al.</i> (1999); Bussière <i>et al.</i> (2005); Biver and Shotyk (2012)).....	19
2.2 Réactivité relative de sulfures communs dans les gisements polymétalliques.....	20
2.3 Réactivités relatives des minéraux potentiellement neutralisants (adapté de Sverdrup et Kwong).....	25
4.1 Description des échantillons, granulométries usine à atteindre et Work Index moyen de chacun des minerais (source : entreprises minières).....	52
4.2 Nom, origine, formule chimique et illustration des minéraux purs utilisés dans cette étude.....	58
4.3 Propriétés optiques et images acquises au microscope optique en lumière réfléchie de six sulfures communs : arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite et sphalérite.....	61
5.1 Minimum sample mass calculation required to be representative of a sample containing 5wt.% of pyrite	91
5.2 Summary of the digestion's methods used or developed in the study: nature of the acid, molarity, volume, advantages and limitations of the method.	95
5.3 Different digestion methods for the analysis of lead in eight products of a copper flotation circuit.....	102
5.4 Comparison of the data reconciliation according to three data sets: MA-AES, MV-AES, and MW-AES	103
5.5 Relative dissolution of various silicates against quartz dissolution.....	105
5.6 Selected assay for the LaRonde sample and mineralogical quantification results by chemical and mineralogical data reconciliation	111

6.1	Matrix of correlation coefficients between the images of various wavelengths after ACP analysis on the 6 various images	132
6.2	Correlation coefficients between the images and the PCA factors after ACP analysis on the 6 various images	132
6.3	Comparison between the SEM and multispectral microscopy quantification.....	141
6.4	Clemex Vision PE® quantification comparison between two different identifications, one with the UV image, the other, without.	142
7.1	Physical and chemical properties of the pure studied minerals as solid samples	157
7.2	Microanalysis by EPMA of the pure studied minerals as solid samples.....	158
7.3	Experimental oxidation rates for the studied sulfides	163
8.1	Physical and chemical characterizations of the pure minerals: quartz, pyrite, chalcopyrite and sphalerite.....	175
8.2	Summary of the water quality data for the chalcopyrite tests	179
8.3	Summary of the water quality results for the sphalerite study	180
8.4	SO ₄ ²⁻ , Cu, and Fe release rates r (in mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹) during the initial solute release and after 40 days of testing	183
8.5	SO ₄ ²⁻ , Zn, and Fe release rates r (in mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹) during the initial solute release and after 40 days of testing	188
9.1	Physical properties and chemical composition of the pure minerals (element grades in wt.%). The highlighted line is the total sulfur (in wt.%) attributed to the sulfides, determined by the Leco method.	207
9.2	Origin and composition of the five synthetic tailings	208
9.3	Geochemical results of the weathering cells for pure minerals: pH, electrical conductivity (μS.cm ⁻¹), and Eh (mV). The values are given in average after 100 days of testing, except for gersdorffite, which an average value on the 50 first days of testing.....	210
9.4	Oxidation rates of the pure sulfide minerals (in g.m ⁻² .day ⁻¹), normalized by gram of sulfides and specific surface area.....	219
9.5	Specific surface area and oxidation rates of the synthetic tailings, normalized by gram of sulfides and by specific surface area.....	220

10.1	Deposits description: country, geology, mineralization, and products.....	241
		248
10.3	Quantitative mineralogical composition determined by chemical/mineralogical reconciliation.....	253
10.4	Initial content and metal concentrations in the leachates of geochemical testing in the Kittilä, Meliadine, Westwood, LaRonde and Pirquitas ore samples	261
10.5	Geochemical parameters of the LaRonde, Kittilä, Pirquitas, Meliadine, and Westwood samples, and pure samples of sphalerite, chalcopyrite, galena, and arsenopyrite	262
S-I	Initial samples description and final D80 desired.....	273
S-II	Precious elements in the ore's samples. The values above the Clarke value are in light gray, the values above 10 times the Clarke value are dark gray.	273
S-III	EPMA analysis of the elements of interest in certain minerals observed....	275
S-IV	Different estimations of the acid-generation potential (AP) and the neutralization potential (NP) according to different mineralogical methods; and neutralization net potential (NNP) and NP/AP ratios	276
11.1	Comparaison en précision, temps et coûts des informations minéralogiques obtenues par la méthode de caractérisation minéralogique multitechnique et par les méthodes de caractérisation minéralogique automatisée. + : évaluation positive ; - : évaluation négative.....	287
11.2	Limites permises pour certaines substances nocives. Tiré du REMM, 2002, Environnement Canada.....	299
A.1	Description et caractéristiques des tests statiques disponibles dans la littérature.....	311
D.1	Protocole de préparation de l'échantillon de Goldex	331
D.2	Protocole de préparation de l'échantillon de Westwood	332
G.1	Résultats de caractérisation physique des minéraux purs.....	338
G.2	Résultats de caractérisation chimique des minéraux purs	339

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACP	Analyse en composantes principales
ASGA	Association Géologique pour la Géologie et ses Applications
BFO	Bactéries ferrooxydantes
BRGM	Bureau des ressources géologiques et minières
CRSNG	Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRA	Drainage rocheux acide
DRX	Diffraction des rayons-X
ENSG	École Nationale Supérieure de Géologie
ETM	Éléments traces métalliques
FRX	Fluorescence X
IRME	Institut de Recherche en Mines et en Environnement
MC	Mini-cellule d'altération
MDDELCC	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
MDDEP	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique par transmission

xxx

MO	Microscope optique
MSE	Microsonde électronique
PA ou PGA	Potentiel de génération d'acidité
PN	Potentiel de neutralisation
PNN	Potentiel net de neutralisation
S/C	Soufre/carbone
SSA	Spectrométrie d'absorption atomique
UL	Université de Lorraine
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de recherche et de service en technologie minérale

ABBREVIATIONS AND ACRONYMS LIST

AAS	Atomic absorption spectrometry
ABA	Acid-base accounting
AMD	Acid mine drainage
AP or AGP	Acid-generating potential
ARD	Acid rock drainage
ASTM	American Society for Testing Material
BSE	Backscattered electrons
CCD	Charge-coupled device
CND	Contaminated neutral drainage
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
EDS ou EDX	Energy-dispersive X-ray spectrometer
EIA	Environmental impact assessment
EPA	Environmental Protection Agency
EPMA	Electron probe micro-analyzer
FEG	Field emission gun
FUQAT	UQAT foundation
GARD Guide	Global Acid Rock Drainage Guide
GMT	Geochemistry – mineralogy – texture
HAL	Halogen

ICARD	International Conference on Acid Rock Drainage
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IMWA	International Mine Water Association
INAP	International Network for Acid Prevention
LED	Light-emitting diode
MEND	Mine Environment Neutral Drainage
MLA	Mineral liberation analyzer
MWMP	Meteoric water mobility procedure
NAG	Net acid generation test
NNP	Net neutralization potential
NP	Neutralization potential
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
OM	Optical microscopy
ORP	Oxidation reduction potential
PCA	Principal component analysis
PIXE	Proton-induced X-ray emission
QEMSCAN	Quantitative Evaluation of Minerals by SCANning electron microscopy
RGB	Red Green Blue
S/C	Sulfur/carbon
SDD	Silicon Drift Detector

SEM	Scanning electron microscopy
SHE	Standard hydrogen electrode
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SPLP	Synthetic precipitation leaching procedure
SWEP	Special waste extraction procedure
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
TIMA	TESCAN Integrated Mineral Analyzer
US	United States
USGS	United States Geological Survey
UV	Ultraviolet
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence

LISTE DES SYMBOLES – SYMBOLS LIST

A	Absorbance
A	Ampère / Ampere
d	Limite de séparation optique
d	Day
D ₁₀	The value of the particle diameter at 10% in the cumulative distribution
D ₅₀	The value of the particle diameter at 50% in the cumulative distribution
D ₈₀	The value of the particle diameter at 80% in the cumulative distribution
D ₉₀	The value of the particle diameter at 90% in the cumulative distribution
d _{hkl}	Distance interréticulaire
e _A	Électrons Auger
E _h	Potentiel d'oxydo-réduction (V/ENH) / Redox potential
e _R	Électrons rétrodiffusés
e _s	Électrons secondaires
G _s	densité relative (g.cm ⁻³)
h	Heure
n	Nombre entier positif
n* sin α	Ouverture numérique d'un objectif
pH _{pzc}	pH at the point of zero charge
r	Facteur de réactivité / reactivity factor

r	Taux d'oxydation / Oxydation rate
R ²	Coefficient de détermination / Determination coefficient
s	Seconde
SSA	Specific surface area (m ² .g-1)
V	Volt
WI	Work index
w _s	Masse molaire du sulfure s / Molar weight of the sulfide s
wt. %	Percentage by weight
X _s	Quantité de sulfure / Amount of sulfides s
Z	Numéro atomique / Atomic number
θ	Angle d'incidence
λ	Longueur d'onde / Wavelength

RÉSUMÉ

De nos jours, l'industrie minière est confrontée à de nombreux enjeux économiques, sociétaux et environnementaux. Celle-ci doit faire face à des problèmes environnementaux parfois longtemps après le démarrage de la mine, particulièrement à cause d'une mauvaise connaissance minéralogique du minerai exploité. Des phénomènes tels que le drainage minier acide et la mise en solution d'éléments contaminants (As, Cd, Co, Mn, Sb, Se, Tl...) sont liés à l'exploitation de gisements contenant des minéraux sulfurés. De plus, certains éléments pouvant être valorisés sont parfois occultés dans un gisement, principalement à cause de l'absence d'analyses chimiques et minéralogiques complètes ou parce que les résultats n'ont pas eu l'attention méritée. Cette thèse propose donc une méthodologie permettant de caractériser au mieux un minerai et évaluant l'impact environnemental des projets miniers dès l'étape d'exploration.

Dix minerais polymétalliques à sulfures ont été soumis à des caractérisations physiques et chimiques ainsi qu'à une étude minéralogique poussée comprenant la diffraction des rayons X, les analyses aux microscopes optique et électronique et à la microsonde. Les échantillons ont été échantillonnés à l'alimentation des concentrateurs par les compagnies minières et sont censés avoir été échantillonnés de manière à demeurer représentatifs. Puis, les échantillons ont été soigneusement préparés afin de conserver la représentativité des résultats. Cinq des dix minerais ont été soumis à des essais géochimiques en mini-cellules d'altération. La méthodologie employée a été adaptée afin d'obtenir des résultats chimiques ne dépendant pas des minéraux en présence. Puis, la caractérisation minéralogique poussée des minerais a permis de connaître leur composition minéralogique quantitative - particulièrement la quantité de sulfures - puis de détecter les éléments traces polluants contenus dans ces sulfures. Au total, dix-sept éléments problématiques ont été repérés : As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl et Zn. Par exemple, Cd et Mn ont été trouvés dans la sphalérite, Bi dans la galène, Cd et Co dans la chalcopryrite, ou encore Co et Ni dans la pyrrhotite. De plus, de nombreux sulfosels ont été repérés grâce à la méthodologie tels que l'ullmannite, la tétrahédrite, la freibergite, l'aramayoite ou encore la gersdorffite. Cette approche minéralogique effectuée dès le début des cycles de développement des projets miniers permettra de déterminer les constituants polluants qui sous certaines conditions pourront être libérés pendant l'exploitation, ainsi que les éléments potentiellement valorisables.

La méthodologie développée est basée sur des caractérisations minéralogiques dites traditionnelles. Depuis une trentaine d'années, des systèmes automatisés permettant l'identification et la quantification de phases minérales ont été développés. Ce sont de nouveaux logiciels de traitement d'images couplés à des microscopes électroniques à balayage (MLA®, QEMSCAN®, TESCAN® ou Mineralogic Mining®). Un grand nombre d'échantillons peut être analysé en haute résolution grâce à ces systèmes. Cependant, cette technique est très coûteuse et moins disponible que la microscopie optique, qui reste une technique plus abordable et peu utilisée du fait de l'expansion de ces systèmes automatisés. La microscopie optique reste une technique manuelle qui peut s'avérer longue et fastidieuse et qui nécessite une grande connaissance des nombreux minéraux ainsi que l'expertise d'un minéralogiste. Afin de développer l'acquisition et le traitement automatisés d'images acquises au microscope optique, quelques travaux ont été effectués ces dernières années sur l'analyse d'images multispectrales en lumière réfléchie et donnent des résultats intéressants. Dans cette thèse, un échantillon synthétique standard contenant les six sulfures les plus communs dans les gisements polymétalliques (arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite et sphalérite) a été conditionné en sections polies afin de mettre en place une procédure d'identification et de quantification automatique de ces six sulfures à l'aide du microscope optique. L'utilisation de filtres d'excitation a permis la différenciation automatisée des six phases minérales. Le logiciel GOCAD® a permis, grâce à une analyse en composantes principales suivies d'une analyse multivariée en nuées géodynamiques, l'identification des minéraux, puis leur quantification par analyse d'images. Le logiciel Clemex Vision PE® a également été capable d'identifier toutes les phases grâce à trois images multispectrales ainsi que d'acquérir et de traiter de manière routinière des images des sections polies en lumière réfléchie. Cette innovation vise à développer l'analyse d'images par microscopie optique dans l'industrie minière pour des applications métallurgiques et environnementales de routine.

Enfin, les minéraux sulfurés réagissent différemment. Des essais géochimiques ont été effectués afin de comparer les taux d'oxydation de différents sulfures. Dix-huit essais en mini-cellules d'altération ont été réalisés sur deux sulfosels et onze sulfures différents. Les minéraux purs testés peuvent être classés par ordre décroissant de taux de réactivité : gersdorffite > pyrrhotite > arsénopyrite > Ni-pyrite > Ni-pyrrhotite > Fe-sphalérite > pyrite > galène > chalcoppyrite. Par exemple, les résultats montrent que l'arsénopyrite a un taux d'oxydation trois fois plus élevé que la pyrite. Lorsque la pyrite contient du nickel, elle est 1,25 fois plus réactive. Aussi, plus la quantité de fer dans la sphalérite augmente, plus son taux d'oxydation augmente.

Puis, cinq autres mélanges ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la pyrite sur les taux de réactivité de la sphalérite et de la chalcoppyrite. Des mélanges ont été composés de grains libres de quartz/pyrite, quartz/chalcoppyrite, quartz/sphalérite, quartz/pyrite/chalcoppyrite, and quartz/pyrite/sphalérite. Des interactions galvaniques entre les grains libres de sulfures ont bien eu lieu lors de la lixiviation de ces mélanges

de sulfures. La pyrite a été protégée grâce à l'effet galvanique tout au long de l'essai quartz/pyrite/chalcoppyrite, et au début du test quartz/pyrite/sphalérite. De plus, les relargages du Cu dus à l'oxydation de la chalcoppyrite ainsi que du Zn, Mn, et Cd dû à l'oxydation de la sphalérite ont été accélérés en présence de pyrite.

Par ailleurs, pour améliorer le test statique minéralogique de Paktunc (1999), Bouzahzah *et al.* (2013) proposent une modification de l'équation pour calculer le potentiel de génération d'acide (PA) en prenant en considération le taux de réactivité des minéraux sulfurés, comme c'est déjà le cas pour les minéraux neutralisants dans la détermination du PN minéralogique. Dans cette thèse, on propose d'utiliser les taux de réactivité des différents sulfures et sulfosels testés (pyrite, pyrite-Ni, pyrrhotite, pyrrhotite-Ni, chalcoppyrite, galène, sphalérite, arsénopyrite et gersdorffite) afin de calculer le taux de réactivité théorique de rejets miniers reconstruits avec des proportions de sulfures identiques à des rejets miniers réels. Ainsi, cinq rejets synthétiques ont été créés et soumis au test géochimique en mini-cellule d'altération. Le but de cette section est de contribuer à l'amélioration du calcul du PA dans le test statique en ajoutant un facteur cinétique dans le calcul. Ce facteur cinétique prend en compte le taux de réactivité relatif de chaque sulfure par rapport au taux de la pyrite. Le PA a été calculé pour chaque rejet synthétique selon les trois méthodes connues (Sobek *et al.* (1978), Paktunc (1999b), and Bouzahzah *et al.* (2013a)) et selon la nouvelle méthode développée dans la thèse. Les échantillons contenant de la pyrrhotite, de l'arsénopyrite et de la gersdorffite ont montré des différences significatives entre les résultats de chaque méthode. Le calcul du PA d'un matériau minier est une étape importante dans la prédiction du potentiel contaminant de ce matériau.

Mots-clés : Minéralogie appliquée, Potentiel de Génération d'Acidité (PGA), Drainage Minier Acide (DMA), pyrite, Éléments Traces Métalliques (ETM), Microscopie Optique (MO)

ABSTRACT

The mining industry produces large amounts of solid wastes which are mostly stored onsite at the surface. When these wastes contain sulfide minerals, they can generate acid mine drainage (AMD) or contaminated neutral drainage (CND) which leads to poor water quality. Sulfides and sulfosalts which are in contact with water and oxygen oxidize, resulting in the production of acid and the release of various metals. These minerals oxidize at different rates according to their crystallography and the conditions of their medium (e.g., pH, ORP, temperature). Sulfide minerals are also known to be susceptible to galvanic interactions, meaning that direct contact between certain minerals can lead to changes in both of their oxidation rates.

Contaminants contained in the compounds of wastes can be released through weathering processes into the environment. The potential for environmental contamination by these wastes must be considered in waste management and reclamation strategies prior to the start of mining operations. Currently, an environmental impact assessment (EIA) is performed at the pre- or feasibility stages of mining projects, where deposits are likely to be exploited. EIAs rarely contain a detailed mineralogical characterization of ores and wastes. In many cases, the level of characterization performed upstream in the process is insufficient to detect all environmental issues and to assess the long-term behavior of mine wastes. Contaminants are often not detected in a timely manner and environmental problems occur during the production or rehabilitation stages. This thesis proposes the implementation of a reliable methodology, based on an intensive characterization of sulfidic ores including mineralogy at the exploration stage.

Ten polymetallic sulfide ores from Canada, Finland, Mexico, and Argentina were studied to represent various types of deposit. Feed ore samples were used to validate the methodology with real cases. Samples were collected either at the beginning of the concentrator process or from the stockpile supply. Sampling methods were carefully applied. Samples were prepared with successive steps of homogenization, division, crushing, and milling after reaching the grain size distribution of products found in operating mines. The final powders were fully characterized for: specific surface area, relative density, major elements, sulfur and carbon, minor elements, and Au, Ag, Pd, and Pt concentrations. Mineralogical investigations were performed using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and an electron probe micro-analyzer (EPMA). Five ores were also subjected to geochemical

testing in modified weathering cells (Bouzahzah *et al.*, 2013) for 30 cycles. The methodology employed showed that chemical analyses on solid materials have to be carefully selected. Changes in the digestion method resulted in different concentration values for the elements analyzed in the samples, as certain minerals were refractory to the acids chosen. A feedback interpretation of the assays was made after the mineralogical characterization. Mineralogical investigation allowed for the detection of numerous contaminating sulfosalts such as ullmannite, tetrahedrite, freibergite, aramayoite, owyheeite, berthierite, and gersdorffite. The following bearing minerals for certain contaminants were recognized: sphalerite containing Cd and Mn, galena containing Bi and Pb, chalcopyrite containing Cd and Co, and pyrite containing As. Seventeen contaminants were found in total: As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl and Zn, with three to ten problematic elements occurring in each ore sample. Certain elements were not present in high enough concentration in the mineral to be analyzed by EPMA. If necessary, more precise techniques could be applied in these cases, but further analyses were not performed during this study.

The methodology developed above is based on traditional techniques of mineralogy, as it involves numerous manual and fastidious steps, a large expertise, and a fine knowledge of the science of minerals. To increase the speed and the effectiveness of the identification and quantification of mineralogical phases, automated systems have been developed. The last three decades have shown significant development in quantitative mineralogy using SEM-based techniques. However, these techniques are expensive and not available in all laboratories. This thesis proposes a method to automatically identify and quantify sulfides by optical microscopy. Two standard polished sections were created containing six common sulfides (arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite, pyrrhotite, and sphalerite) and quartz in known surface proportions. Four multispectral images were acquired through emission filters of 10 nm bandwidth and a UV-image to develop the method. Two different software solutions were used to set up an identification and quantification routine. The results obtained were compared with a SEM-based image and are reliable between the methods. This proposition aims to expand the use of optical microscopy in applied mineralogy for routine analyses in mining industry in environment or metallurgy.

Samples of pure sulfides, with similar grain size distributions, were simultaneously submitted to modified weathering cells testing in order to determine their oxidation rates. As gersdorffite presents a behavior which is different from other sulfides because gersdorffite is a sulfosalt, its rate was calculated at the beginning of the test, whereas other sulfides were calculated after 100 days on average. The tested pure minerals can be ordered from the highest to the lowest reactivity as: gersdorffite > pyrrhotite > arsenopyrite > Ni-pyrite > Ni-pyrrhotite > Fe-sphalerite > pyrite > galena > chalcopyrite.

Subsequently, five mixtures of sulfides and synthetic tailings were prepared and subjected to geochemical testing. In this thesis, the influence of pyrite on the reactivities of sphalerite and chalcopyrite was investigated. The five mixtures were comprised of liberated grains of quartz/pyrite, quartz/chalcopyrite, quartz/sphalerite, quartz/pyrite/chalcopyrite, and quartz/pyrite/sphalerite. The aim is to assess the galvanic interactions between the free sulfide grains during the leaching of the minerals. Pyrite was galvanically protected during the entire quartz/pyrite/chalcopyrite test, and at the beginning of the test in the quartz/pyrite/sphalerite mixture. Furthermore, the Cu released from chalcopyrite oxidation and the Zn, Mn, and Cd releases from sphalerite oxidation were accelerated in the presence of pyrite.

Five synthetic tailings, simulating realistic tailings compositions with respect to the proportions of sulfides, were prepared to produce a better assessment of the acid-generating potential (AP) calculation. The acid-base accounting (ABA) static test is used to quickly assess the AP and the neutralization potential (NP) of mine wastes by using chemical and/or mineralogical calculations. Different minerals can acidify water at different rates and in different pH ranges. While some studies recommend taking a reactivity factor into account for the NP determination, the reactivity rates of acid-generating minerals are not considered in the AP calculation. The goal of this section is to contribute to the improvement of static tests by building a kinetic factor into the determination of the AP, modeled after the determination of the NP. Eight pure sulfides (pyrite, Ni-pyrite, pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, chalcopyrite, galena, sphalerite, and arsenopyrite), as well as gersdorffite, were used to form five synthetic tailings. The synthetic tailings were subjected to the kinetic tests. Their oxidation rates were calculated from the rates of pure sulfide oxidation rates, and were within an order of magnitude of empirically-determined rates. The AP for each synthetic mixture was calculated according to the standard equations of Sobek *et al.* (1978), Paktunc (1999b), and Bouzahzah *et al.* (2013a) and compared to values given by the new method proposed in this thesis. Samples containing pyrrhotite, arsenopyrite and gersdorffite (> 2 wt.%) showed particularly significant differences between the methods.

Polymetallic ores often contain contaminating minerals and elements. A complete characterization of ores, including detailed mineralogical analysis, is of the utmost importance to detect the contaminating minerals. With greater knowledge about the ores, the long-term economic and environmental planning become more efficient. Planning before mining operations allow for proper waste management from the earliest stages of a mine development process. In this thesis, a new methodology was developed to improve predictions of a mine environmental impact. The same methodology can be applied to improve the ore processing recoveries in focusing of the valuable elements.

Keywords : Applied Mineralogy, Acid-generation potential (AGP), Acid mine drainage (AMD), pyrite, Trace elements, Optical microscopy (OM)

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'industrie minière constitue une industrie prépondérante dans de nombreux pays à travers le monde, notamment au Canada, en Afrique du Sud, en Australie, dans les pays d'Amérique du Sud ou encore dans certains pays d'Afrique centrale et de l'Ouest. Le cycle de vie d'une mine comprend plusieurs étapes, et peut durer plusieurs dizaines d'années depuis l'étape de prospection jusqu'à l'étape de fermeture et de restauration du site minier en question. Le cycle minier comprend ainsi les étapes de prospection, d'exploration du gisement, de faisabilité technique, économique et environnementale du projet minier, le démarrage de la production (extraction et valorisation) et la production, et enfin la fermeture de la mine et la restauration du site. Les minerais du sous-sol, en mines à ciel ouvert ou en mines souterraines, et par la suite les éléments de valeur qu'ils contiennent, ne peuvent être extraits sans générer différents rejets liquides, solides et gazeux, en quantité plus ou moins importante, car les éléments de valeur représentent une toute petite partie des matériaux du sous-sol. Les éléments à valoriser peuvent être des métaux de base (cuivre, fer, nickel, plomb, zinc...), des métaux précieux (or, argent, platine...) ou d'autres éléments (terres rares, tungstène...). Les rejets générés représentent une des plus grandes problématiques à laquelle doivent faire face les industriels miniers. La gestion des effluents miniers prend une part importante dans le processus d'extraction et de valorisation des minerais. Sans compter les déchets industriels liés aux engins de chantier et aux constructions, on distingue trois principaux types de rejets miniers, dont les caractéristiques physiques, chimiques, et minéralogiques sont très différentes. Les premiers rejets dans la chaîne de production

minière sont les rejets appelés communément stériles (waste rock). Ces fragments de roches proviennent de l'étape d'extraction, après dynamitage ou non, et ont une granulométrie très hétérogène, avec des grains allant du micromètre aux dizaines de centimètres. Ces roches sont distinguées de la roche constituant le minerai par leur teneur de coupure et sont écartées du processus de valorisation, car elles ne contiennent pas des minéraux d'intérêt en quantité suffisante pour pouvoir être valorisées à l'usine de concentration. Ainsi, le terme « stérile » ne signifie pas que ces roches ne contiennent aucun élément valorisable, mais simplement que la quantité en cet élément valorisable est trop petite pour être exploitée de façon rentable économiquement. Au contraire, la partie du gisement extraite appelée minerai, qui contient l'élément en quantité suffisante pour être traitée à l'usine, subira, selon le type de gisement et de l'élément à valoriser, plusieurs étapes de traitement minéralurgique, à l'usine dite de concentration (ou concentrateur ou encore laverie). Les diverses étapes minéralurgiques peuvent toutes générer des rejets miniers, dont les résidus finaux sont appelés communément résidus miniers (tailings). Les résidus miniers sont plus homogènes que les stériles, et leur granulométrie est souvent très fine, de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de micromètres. Quand ils ne sont pas utilisés comme matériaux de remblai dans les vides exploités, les roches stériles et les résidus miniers sont la plupart du temps entreposés à la surface des sites miniers dans des haldes à stériles et des parcs à résidus. Le mode de dépôt de ces rejets et leur potentiel d'altération sous les conditions climatiques, la construction des digues qui servent à leur confinement et le traitement des eaux de ruissellement qui peuvent s'y exfiltrer sont autant de préoccupations d'ingénierie inhérentes à l'activité minière et nécessaires à une exploitation respectueuse de l'environnement. Le risque environnemental lié à l'exploitation d'un gisement doit aujourd'hui être ancré dans chaque étape du cycle minier.

Dans le cas des gisements concernés par cette thèse, c'est-à-dire dans le cas de mines polymétalliques à sulfures, exploitées par exemple pour l'or, l'argent, le cuivre, le

nickel, le plomb, le zinc, ou encore le molybdène, les rejets générés, que ce soient les stériles ou les résidus, contiennent la plupart du temps des minéraux potentiellement contaminants, à savoir les sulfures et les sulfosels. Les sulfures, lorsqu'ils sont en contact avec l'air et l'eau, s'oxydent et génèrent par la suite de l'acidité dans les eaux de ruissellement. Les deux composants de la réaction, à savoir l'oxygène de l'air et l'eau, sont absolument nécessaires pour amorcer et entretenir les réactions d'oxydation de ces sulfures. Quant aux sulfosels, en contact avec l'eau, ils se dissolvent, car ce sont des minéraux complexes se comportant comme des sels et contenant du soufre. L'acidité générée par ces réactions entraîne par ailleurs les différents métaux (Co, Cu, Ni, Pb, Zn...) et métalloïdes (As, Sb, Te...) contenus dans les sulfures ou sulfosels du matériau altéré. Ce phénomène est mondialement connu sous le nom de drainage minier acide (DMA) ou encore drainage rocheux acide (DRA). Lorsque la roche altérée contient des minéraux pouvant neutraliser l'acide, ou dans le cas de résidus réactifs ennoyés, le phénomène de solubilisation des contaminants peut tout de même avoir lieu avec un pH des eaux proche de la neutralité. Cet autre phénomène a été reconnu récemment et est appelé drainage neutre contaminé (DNC).

De nos jours, avant toute exploitation minière, la prédiction de la qualité des drainages miniers (DMA et DNC) est donc une étape obligatoire dans la faisabilité du projet minier et pour obtenir le permis d'exploiter. Les études d'impact environnemental permettent ainsi l'étude du comportement à la lixiviation des différents rejets générés (stériles et résidus) et sont effectuées aux étapes de préfaisabilité et faisabilité, le plus souvent à la suite des essais de traitement du minerai dans des usines-pilotes. Cependant, les problématiques de gestion des rejets peuvent parfois être d'autant plus importantes que la rentabilité de l'exploitation pourrait en être compromise. Ainsi, connaître précisément les caractéristiques physiques, chimiques, et minéralogiques, et le mode de gestion le mieux adapté aux rejets, le plus tôt possible dans le processus de développement minier, permettrait une planification en amont et une meilleure gestion de la future exploitation dans son ensemble. En effet, de nombreux exemples, et

presque la majorité des exploitations, ont été répertoriés avec des rejets contenant des minéraux problématiques, comme les sulfosels, et non décelés avant l'étape de production minière. La gestion tardive de ces rejets (et paradoxalement souvent dans l'urgence), avec des solutions sur le tas et après-coup, engendre le plus souvent une perte nette d'argent et des problématiques techniques inattendues, qui peuvent conduire à la remise en cause de la survie de l'exploitation. D'autre part, les mêmes rejets peuvent également contenir des éléments valorisables et considérés ainsi comme sous-produits, c'est-à-dire des éléments pouvant améliorer la rentabilité de la production, mais qui ne sont pas les principaux éléments à valoriser (In, Pt, Pd, ...). Grâce à une caractérisation chimico-minéralogique approfondie en début de cycle minier, les techniques de traitement du minerai pourraient être adaptées, afin de récupérer ces sous-produits et améliorer ainsi la rentabilité. À long terme, cela permet d'exploiter de manière efficiente la roche manipulée, et ainsi, maximiser la récupération des éléments de valeur pour répondre à la demande croissante des marchés.

La méthodologie développée dans cette thèse réunit des caractérisations chimiques et minéralogiques optimisées afin d'évaluer le comportement environnemental des rejets issus de l'exploitation d'un minerai. Bien souvent, les ingénieurs se basent sur les analyses chimiques afin de connaître leurs produits : minerai, concentré, ou rejet. Cependant, ces analyses chimiques effectuées sur les poudres solides peuvent parfois être erronées selon les matrices étudiées (par exemple en présence de minéraux réfractaires) et les méthodes analytiques utilisées. La minéralogie appliquée pourra par la suite être utilisée dans une volonté de profiter de la pluridisciplinarité des techniques et leur réconciliation avec des données chimiques fiables.

Cette thèse est présentée par articles, et est composée de douze chapitres en tout. Les trois premiers correspondent à la présente introduction d'une part, à la revue bibliographique d'autre part, et enfin à la problématique, aux hypothèses de travail et aux objectifs de la thèse. Le quatrième chapitre présente le matériel et les méthodes

utilisés dans cette étude. Le corps du document (six chapitres suivants) est composé de six articles scientifiques présentant les différents résultats et avancées scientifiques. Les deux derniers chapitres sont consacrés à la discussion et à la conclusion.

Le second chapitre de la thèse présente une revue de la littérature consacrée en premier lieu à une synthèse critique des différentes techniques minéralogiques, ainsi qu'aux avancées dans le domaine. En second lieu, les phénomènes de drainage minier acide et de drainage neutre contaminé, ainsi que les réactions mises en jeu sont présentés et expliqués. L'historique et l'évolution des différents essais de prédiction environnementale sont également considérés. En dernier lieu, les concepts de géométallurgie et de géoenvironnement sont présentés, et l'apport des caractérisations minéralogiques dans la compréhension des phénomènes géochimiques est discuté.

Le matériel et les méthodes utilisées, bien que décrits de façon synthétique dans les différents articles, sont détaillés dans le quatrième chapitre où la méthodologie globale de ce travail est par ailleurs présentée.

Le cinquième chapitre de la thèse est consacré à la critique et au choix des différentes méthodes chimiques à mettre en œuvre selon la minéralogie de l'échantillon étudié, afin d'obtenir des résultats chimiques fiables. Pour ce faire, le travail a été validé par l'analyse multiéléments de 10 minerais différents pour couvrir une large variété de minéraux.

D'autre part, une approche minéralogique est nécessaire afin d'expliquer les comportements des roches lors de leur traitement ou lors de leur altération. Les techniques de caractérisation minéralogique sont encore souvent jugées chères, difficiles à mettre en œuvre ou peu disponibles. En effet, les récentes techniques de caractérisation minéralogique, tels les systèmes automatisés basés sur la technologie du microscope électronique à balayage et sur des logiciels puissants d'analyse d'images, contribuent à renforcer cette image de techniques minéralogiques

inaccessibles. Pourtant, le microscope optique peut, dans bien des cas, permettre d'identifier clairement les minéraux problématiques et les textures et associations minéralogiques principales d'un gisement. L'automatisation de la microscopie optique pourrait ainsi standardiser les observations minéralogiques et permettre des analyses de routine simples. Cette thèse propose ainsi, dans le sixième chapitre, une nouvelle technique, basée sur le traitement et l'analyse d'images multispectrales acquises au microscope optique pour l'identification et la quantification des sulfures.

Par ailleurs, les minéraux sulfurés et les sulfosels réagissent différemment. Le septième chapitre de la thèse propose d'évaluer les différents taux de réaction de dix-sept échantillons de sulfures et sulfosels communs purs : pyrite, pyrrhotite, bornite, chalcocite, chalcopyrite, covellite, galène, sphalérite, arsénopyrite, stibine, gersdorffite et cuivre gris.

Toutefois, ces minéraux réagissent également différemment selon leurs associations. Les effets galvaniques sont bien connus lors des procédés hydrométallurgiques de traitement du minerai. Ceux-ci ont également lieu lors des réactions d'oxydation quand deux sulfures sont en association ou lorsque deux grains se touchent. Ainsi, le huitième chapitre de cette thèse s'attarde sur l'influence de grains libres de pyrite sur le taux d'oxydation de grains libres de chalcopyrite et de sphalérite, régie par des effets galvaniques.

Par ailleurs, la prédiction du potentiel de génération de drainage minier acide des rejets miniers repose souvent dans un premier temps sur un test statique simple, ne prenant en compte ni les cinétiques de réaction des différents minéraux ni les interactions galvaniques. Le neuvième chapitre se penchera sur la modification du calcul du potentiel de génération d'acidité dans le test statique couramment utilisé, à savoir le test de Sobek, en prenant en considération les différents taux d'oxydation des sulfures relativement à la pyrite, et également, en essayant d'inclure les effets galvaniques.

Ensuite, le dernier article et donc le dixième chapitre s'appuiera sur les cinq articles précédents pour proposer une méthodologie de caractérisation des minerais, basée sur des caractérisations chimiques et minéralogiques fiables. Cette méthodologie permettra de mettre en évidence les problématiques à résoudre pour l'exploitation de ces minerais, tels que leur potentiel de contamination, la nature des rejets attendus ou encore les défis texturaux (libération) pour leur traitement. La méthodologie se base sur la réconciliation d'analyses chimiques et minéralogiques de qualité, ainsi que sur les taux de réactivité des principaux minéraux responsables de la génération d'acide et leur comportement géochimique.

Une discussion est proposée au onzième chapitre. Elle se focalise sur la description de la place et de la plus-value des études minéralogiques à chaque étape du processus de développement minier. De plus, l'importance et le choix des analyses chimiques et minéralogiques multitechniques sont soulignés. Cette partie propose également un guide d'évaluation environnementale basée sur la caractérisation des matériaux afin de donner des outils adaptés aux opérateurs miniers. Enfin, la conclusion rappelle tous les résultats saillants énoncés dans cette thèse et les avancées effectuées. Des perspectives de recherche sont également proposées pour la suite de ce travail.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

Cette revue de littérature sera divisée en trois grandes parties. Tout d'abord, une partie concernant les techniques minéralogiques existantes et utilisées dans l'industrie minière aujourd'hui est proposée, ainsi que les avancées effectuées en minéralogie automatisée ces dernières années et les concepts de base en microscopie optique. Puis, la géochimie des minéraux en général, et principalement des sulfures, sera décrite, allant des différents taux de réactivité aux interactions galvaniques, en passant par les tests de prédiction environnementale actuellement utilisés. Enfin, une dernière partie exposant les récentes avancées dans le domaine de la géométallurgie, du géoenvironnement et de la minéralogie environnementale est proposée.

2.1 Les techniques minéralogiques dans l'industrie minière

La minéralogie a pour but l'étude des minéraux et des composés naturels. Un minéral est un solide naturel, homogène, possédant une composition chimique définie et une structure atomique ordonnée. Certaines exceptions s'appliquent : dans le cas de certains minéraux, tels que les sulfosels, des solutions solides permettent des variations de composition plus ou moins importantes entre au moins deux pôles, où il y a possibilité de remplacement d'un élément par un autre. Différents domaines de la minéralogie résultent de cette définition. On répertorie ainsi les domaines de la cristallographie, de la cristallogénie, de la physico-chimie du solide naturel, de la minéralogie descriptive et déterminative, et de la minéralogie industrielle (ou

minéralogie appliquée) (Guillemin, 1992). La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'étude des cristaux permet de visualiser des plans, axes et centres de symétrie. La géochimie et la minéralogie sont étroitement liées : l'étude des conditions de formation et d'évolution des minéraux constitue une partie importante de la géochimie. Toutefois, la discipline fut appelée géochimie seulement à partir du début du 20^{ème} siècle, avec les travaux de F.W. Clarke (Clarke, 1920), V.M. Goldschmidt (Goldschmidt *et al.*, 1926), W. Vernadsky (Vernadsky, 1924) et A. E. Fersman (Fersman, 1934).

Un des premiers scientifiques à travailler et à publier sur la minéralogie est le philosophe et médecin allemand Georg Bauer, que l'on connaît sous le nom de Georgius Agricola, avec son livre « De natura fossilium » datant de 1546 et « De Re Metallica » (Hoover & Hoover, 1912). Agricola est considéré comme le père de la métallogénie et de la géologie minière. Dans « De natura fossilium », il est le premier à proposer une classification des minéraux fondée sur leurs propriétés physiques (Mendiburu, 2016). Pour décrire les minéraux, Agricola est le premier à utiliser les propriétés telles que la couleur, l'éclat, le goût, la dureté et la densité.

Concernant la minéralogie appliquée, le principal ouvrage récent décrivant les techniques d'analyses minéralogiques utilisées actuellement dans l'industrie minière est l'ouvrage de Petruk (2000). Un grand nombre de techniques d'analyse minéralogique existantes conviennent pour procéder à une caractérisation minéralogique des produits miniers (carottes, minerais, concentrés, et rejets), notamment : l'étude pétrographique et minéragraphique de lames minces ou de sections polies au microscope optique (MO) (c'est-à-dire la pétrographie), l'identification des minéraux par la diffraction des rayons X (DRX), l'étude de la morphologie et de la chimie des grains au microscope électronique à balayage (MEB), et l'étude de la

composition des minéraux par microanalyse à la microsonde électronique (MSE). On peut faire appel à plusieurs autres méthodes plus sophistiquées dans le cas de travaux minéralogiques détaillés (par exemple : la microscopie électronique par transmission (MET), la spectrométrie de masse d'ions secondaires, la spectroscopie électronique Auger, la microscopie de force atomique, la spectrophotométrie infrarouge, la spectroscopie Raman, etc.). Généralement, on a recours à une combinaison de méthodes d'analyses minéralogiques et chimiques pour effectuer la caractérisation des produits miniers. Les plus utilisées dans l'industrie minière actuellement sont la diffraction des rayons X, le microscope optique, la microscopie électronique à balayage couplée à des techniques de microanalyse ainsi que la microsonde de Castaing.

Diffraction des rayons X (DRX) : la DRX est utilisée pour identifier les minéraux difficiles à voir au MO et pour caractériser les structures cristallines. La DRX est relativement rapide et simple. La technique est basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Elle fut développée par les père et fils Bragg à partir de 1912 (Bragg, 1912). À chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (formant le diffractogramme). Cette signature unique permet la caractérisation et l'identification des phases en comparant les pics obtenus avec une base de données. Leur quantification s'effectue alors grâce à une décomposition mathématique utilisant la méthode des moindres carrés pour approcher au mieux le spectre obtenu (Rietveld, 1969; Young *et al.*, 1993). Les méthodes basées sur la diffraction des rayons X ont l'avantage de fournir une quantification directe des minéraux d'un échantillon sans passer par l'analyse en éléments chimiques. Cependant, sa limite de détection des phases minérales est relativement élevée (environ 1% massique). De plus, le matériel doit être au préalable micronisé afin d'atteindre une granulométrie dont 95% des particules sont inférieures à 10 µm.

Microscope optique (MO) : la composition minéralogique et les textures minérales peuvent être déterminées grâce au MO en lumière polarisée en lumière transmise (pour

les minéraux transparents) ou réfléchie (pour les minéraux opaques (principalement sulfures, métaux natifs et oxydes métalliques). Les échantillons peuvent être observés en lame mince (minéraux transparents) ou en section polie (minéraux opaques). Afin d'étudier les deux types de minéraux conjointement grâce au même support, l'usage de la lame mince polie se généralise, développée aussi pour l'analyse par faisceaux d'électrons (MEB). Les pourcentages des minéraux peuvent être estimés grâce à un comptage manuel d'un nombre suffisant de grains ou, récemment, par imagerie numérique quantifiée. Les lames minces sont particulièrement utiles pour identifier les textures et altérations des minéraux ainsi que les produits pouvant influencer l'interprétation des résultats des essais géochimiques. Cependant, pour certains minéraux, il est possible de les confondre à cause de propriétés optiques voisines. La seule observation au MO ne suffit donc pas dans ce cas.

Microscope Électronique à Balayage (MEB) : le développement du microscope électronique eut lieu en 1932. Le MEB permet d'étudier la morphologie et la composition élémentaire chimique des matériaux. Les minéraux possédant un numéro atomique moyen élevé (sulfures par exemple) émettent plus d'électrons rétrodiffusés et sont ainsi plus brillants que ceux ayant un numéro atomique faible (les minéraux silicatés ou carbonatés ont généralement un numéro atomique moyen plus faible). Lorsque le MEB est équipé d'un détecteur de rayons X, il permet alors l'analyse élémentaire de grains. L'analyse chimique peut se faire sur toute la surface balayée par le faisceau (analyse chimique globale ou cartographie élémentaire de rayons X) ou de manière ponctuelle (microanalyse). Les principales limites du MEB sont liées aux possibles interférences entre les raies spectrales de proche énergie et à la taille de la poire de microanalyse pouvant mener à des interactions avec les grains alentours et la limite de détection d'un tel équipement, muni d'un dispositif de détection des rayons X de type "EDS" (*Energy Dispersive Spectrometer*). Ce spectromètre effectue l'analyse des rayons X émis par dispersion d'énergie.

Microsonde électronique (MSE) : la MSE est utilisée pour déterminer les compositions élémentaires des grains de l'échantillon. On peut par exemple identifier le minéral hôte d'un élément de valeur ou polluant, ou pour vérifier l'homogénéité, la pureté ou l'abondance d'un élément trace de phase(s) chimique(s) donnée(s). On peut également doser et obtenir la répartition spatiale d'un élément chimique en trace dans une phase minérale donnée. Tout comme le MEB, il est à noter que seuls les éléments de numéro atomique supérieur au bore ($Z > 5$) sont analysables avec cet outil. Semblable à l'analyse au MEB, la MSE opère avec plusieurs spectromètres monochromateurs à cristaux de type "WDS" (*Wavelength Dispersive Spectrometer*), fournissant une meilleure précision analytique des éléments (surtout à l'état de traces) grâce une meilleure résolution spectrale et des limites de détection plus faibles (de l'ordre de 100 µg/g et même moins, contre 1000 µg/g pour le MEB-EDS).

Analyse chimique élémentaire – Calcul minéralogique : combinée aux calculs minéralogiques, l'analyse des éléments chimiques d'un échantillon permet la semi-quantification des phases minérales en présence. On détermine l'élément chimique majeur et unique pour chaque minéral (par exemple le zinc pour la sphalérite, en émettant l'hypothèse que le zinc n'est présent que dans la sphalérite). Grâce au pourcentage de cet élément obtenu par analyse et sa teneur dans le minéral, on obtient alors la teneur de ce minéral dans l'échantillon. Les principales difficultés se trouvent dans la différenciation de minéraux porteurs des mêmes éléments sans autres traceurs spécifiques telles que pyrite/pyrrhotite : le calcul minéralogique ne permet plus de retrouver leur concentration dans l'échantillon à partir des teneurs élémentaires (Knight *et al.*, 2002).

De nouveaux logiciels de traitement d'images couplés aux microscopes électroniques ont été développés ces trente dernières années (MLA©, QEMSCAN©, Mineralogic Mining©, TIMA©) (Gottlieb *et al.*, 2000; Gu, 2003; Gottlieb, 2008; Goodall & Cropp, 2013; Gu *et al.*, 2014). Le traitement des images prises aux microscopes électroniques,

ou même des fichiers des spectres ponctuels accumulés en chaque point de la zone balayée, ouvre en effet de nouveaux développements en termes d'identification précise des phases minéralogiques, de quantification, de détermination des classes granulométriques ou encore des degrés de libération (Lotter *et al.*, 2003; Lotter *et al.*, 2011; Mermillod-Blondin *et al.*, 2011). Un grand nombre d'échantillons peut être analysé en haute résolution grâce à cette technique. Le développement des systèmes automatisés a commencé en Australie, au Royaume-Uni et au Canada à la fin des années 1970, avec de nombreux défis à relever (techniques, effets stéréologiques, représentativité,...). Ainsi, les théories mathématiques d'échantillonnage, d'analyse d'images et de la stéréologie se sont développées pour s'assurer d'obtenir des résultats représentatifs. Ces systèmes sont devenus nécessaires afin d'intégrer la minéralogie appliquée au traitement du minerai dans la production minière afin d'obtenir des informations minéralogiques importantes plus rapidement, plus fiables et reproductibles par rapport aux observations effectuées par les minéralogistes et opérateurs. Les premiers à mettre en place un système de platine automatisée, de contrôle du faisceau et d'acquisition automatique de rayons X pour l'identification des minéraux sur un MEB étaient Reid et Zuiderwyk (1975) en Australie au CSIRO. Ces logiciels d'automatisation ont pour avantage la segmentation des minéraux porteurs d'éléments précieux et en traces et la discrimination des minéraux de gangue. Cependant, cette technique est très coûteuse par rapport à la microscopie optique qui reste une technique plus abordable et peu utilisée. Un facteur de 10 entre les coûts d'analyse par microscopie électronique et par microscopie optique peut être facilement atteint.

La microscopie optique s'est développée à partir du 17^{ème} siècle, grâce aux travaux d'Erasmus Bartholin en optique cristalline. Celui-ci mit en évidence le phénomène de double réfraction. Parallèlement, Christian Huygens posa les bases de l'optique par construction géométrique. Vers 1810, Arago étudie la polarisation et le pouvoir rotatoire du quartz, tandis que Biot (1819) définit les premiers principes de l'optique

cristalline, en reconnaissant les catégories de cristaux uniaxes et biaxes. Vers 1830, Nicol invente le nicol, permettant la construction de microscopes polarisants adaptés à l'observation de lames minces de minéraux et de roches (Goldstein, 2016). Puis Sorby (1858) va généraliser l'usage du microscope polarisant en minéralogie et en pétrographie, ce qui est une véritable révolution technologique. Vers la même époque (1893), le russe V.S. Fedorov introduit les premières platines universelles, permettant l'orientation tridimensionnelle des lames minces de roches sous le microscope et les 230 groupes de symétrie en cristallographie (Rousseau & Gibaud, 2007). En 1927, Orcel (1927) transfère la technique aux minéraux opaques. Il met au point un microscope polarisant en réflexion, permettant de faire des observations qualitatives des minéraux opaques: couleur, dureté, clivage et teintes de polarisation. Le pouvoir réflecteur peut être mesuré de façon quantitative, par des appareillages relativement complexes (Orcel, 1930). Des tables de détermination ont alors été développées (Uytenbogaardt & Burke, 1985) et sont couramment utilisées en métallogénie.

Depuis quelques années, des développements dans l'acquisition automatisée d'images multispectrales par microscopie optique en réflexion et leur traitement ont été effectués et donnent des résultats intéressants (Bonifazi, 1995; Pirard, 2004). Les principaux avantages de cette méthode sont la rapidité d'acquisition des images, une bonne discrimination et quantification des minéraux sulfurés tels que les sulfures Ni-Cu (Pirard & De Colnet, 2000) grâce à l'imagerie multispectrale, et l'analyse de la taille des grains et l'orientation des cristaux grâce à l'imagerie multiradiale (Pirard, 2012). Les difficultés rencontrées sont principalement dues à l'instabilité de la source lumineuse, la résolution de l'appareil ne permettant pas une bonne analyse des grains inférieurs à 10 μm ainsi que la correction des artefacts engendrés par la préparation de la section polie (bulles d'air, relief des grains...) (Bouzahzah, 2006). Cependant, les progrès technologiques effectués ces dernières années, l'arrivée des lampes à diodes électroluminescentes et de puissants logiciels d'analyse d'images donnent des potentialités prometteuses à l'analyse d'images en microscopie optique. Malgré ces

avancées, la microscopie optique est encore délaissée et la microscopie électronique domine les études minéralogiques actuelles, particulièrement dans le domaine du traitement du minerai.

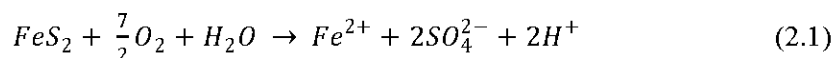
2.2 Drainage minier, géochimie des minéraux et tests de prédiction environnementale

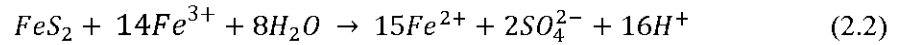
2.2.1 Drainage minier et géochimie des minéraux sulfurés

Le drainage minier acide (DMA), ou drainage rocheux acide (DRA) se produit naturellement lorsque des minéraux sulfureux s'oxydent au contact de l'air et de l'eau pour produire des solutions acides et sulfatées contenant des métaux ou métalloïdes. L'oxydation produit généralement des ions H^+ qui acidifient l'eau. Deux problèmes se posent alors : d'une part, l'écoulement des eaux de drainage, ainsi acidifiées, est une menace pour l'écosystème, pouvant perturber la faune et la flore. D'autre part, ces eaux acides encouragent la mise en solution du fer (Fe) et de métaux lourds tels que le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le nickel (Ni) et le zinc (Zn), ou de métalloïdes tels que l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb), substances toxiques pour l'environnement.

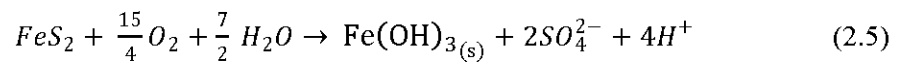
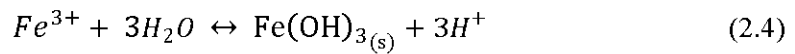
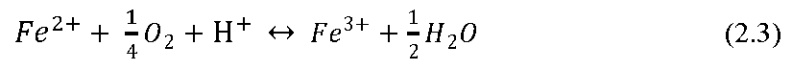
2.2.1.1 Réactions d'oxydation des minéraux sulfurés

Les deux sulfures les plus fréquemment retrouvés dans les minerais polymétalliques sont la pyrite FeS_2 et la pyrrhotite $Fe_{1-x}S$. Les réactions d'oxydation de la pyrite ont été étudiées par de nombreux auteurs (Steger & Desjardins, 1978; Lowson, 1982; McKibben & Barnes, 1986; Nicholson, 1994; Williamson & Rimstidt, 1994; Evangelou & Zhang, 1995; Nordstrom & Southam, 1997; Holmes & Crundwell, 2000; Cruz *et al.*, 2001a). Les réactions d'oxydation de la pyrite en milieu aqueux peuvent s'effectuer soit directement par l'oxygène selon l'équation 2.1, soit indirectement par les ions ferriques (Fe^{3+}) selon l'équation 2.2 :

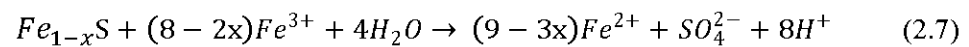
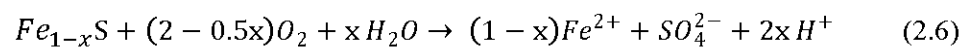




L'oxydation du fer ferreux Fe^{2+} en fer ferrique Fe^{3+} est l'étape-clé pour comprendre et mesurer l'oxydation de la pyrite, notamment parce que le fer ferrique est un oxydant plus puissant que l'oxygène. Les réactions mises en jeu sont présentées aux équations 2.3, 2.4 et 2.5. Toutefois, la réaction d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} est plus compliquée qu'il n'y paraît, car elle dépend du pH, de la présence de bactéries ferroxydantes (BFO), de l'hydrolyse, de la polymérisation ou de la précipitation du fer ferrique dissous. Les précipités du fer présents en solution sont différents selon la gamme de pH de la solution (Nordstrom *et al.*, 2015). Comme l'évaluation du taux d'oxydation du fer ferreux est une étape contrôlant le taux d'oxydation de la pyrite, les recherches se concentrent sur cette étape. La réaction d'oxydation de Fe^{2+} est catalysé par les bactéries à des valeurs de pH faible, avec des taux d'oxydation jusqu'à six fois plus élevés que dans des conditions abiotiques (Nordstrom, 2003).

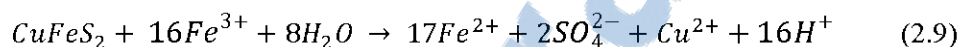
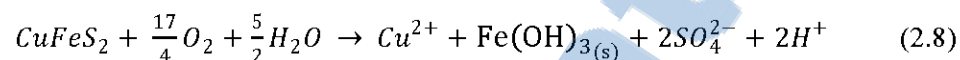


L'oxydation de la pyrrhotite a également été étudiée, dans une moindre mesure par rapport à la pyrite (Steger & Desjardins, 1978; Nicholson, 1994; Nicholson & Scharer, 1994; Pratt & Nesbitt, 1994; Janzen *et al.*, 2000; Thomas *et al.*, 2000; Belzile *et al.*, 2004). L'oxygène et les ions ferriques sont également les deux oxydants les plus fréquents, et les réactions ont lieu selon les équations 2.6 et 2.7.



Tout comme la pyrite, l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dépend des paramètres de la solution, notamment le potentiel d'oxydoréduction, et suit les mêmes équations 2.3 et 2.4.

La chalcoppyrite CuFeS_2 est un autre minéral sulfuré commun dans les gisements polymétalliques. Son oxydation a été plus étudiée à des fins de traitement du minerai pour récupérer le cuivre (Steger & Desjardins, 1978; Li *et al.*, 2013; Olvera *et al.*, 2015), plutôt que pour des considérations environnementales (Blowes *et al.*, 2003). L'oxydation de la chalcoppyrite se fait selon l'équation 2.8 par l'oxygène et par le fer ferrique selon l'équation 2.9 en conditions acides modérées.



Tout comme la chalcoppyrite, la sphalérite $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ (Vaughan & Craig, 1978; Steger & Desjardins, 1980; Rimstidt *et al.*, 1994; Stanton, 2005) et la galène PbS ont plutôt été étudiées du point de vue hydrométallurgique (Steger & Desjardins, 1980; Rimstidt *et al.*, 1994). Quant à l'arsénopyrite FeAsS , elle a été étudiée d'un point de vue environnemental (Craw *et al.*, 2003) et l'accent a été mis sur les réactions de surface (Buckley & Walker, 1988). L'arsenic est un métalloïde connu et toxique depuis longtemps. L'oxydation de l'arsénopyrite est plus rapide dans les eaux acides que dans l'air, l'eau ou les solutions alcalines (Corkhill & Vaughan, 2009). Le tableau 2.1 présente les réactions d'oxydation de ces trois minéraux par l'oxygène et le fer ferrique. Deux types de sphalérite sont présentés, une ferrifère et l'autre non ferrifère. Généralement, les sulfures contenant du fer dans leur structure vont générer plus d'acidité. En effet, le fer peut se trouver sous la forme de deux valences différentes Fe^{2+} ou Fe^{3+} , ce qui facilite les réactions, mais également les hydroxydes de fer correspondants sont facilement solubles. Par ailleurs, en conditions très acides, certains sulfures peuvent se dissoudre simplement par la réaction acide-base seule, avec les ions

H^+ présents en solution. Par exemple, la sphalérite se dissout selon l'équation $ZnS + 2 H^+ = Zn^{2+} + H_2S$ ou la galène selon l'équation $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_{4(s)}$.

Tableau 2.1 Réactions d'oxydation par l'oxygène et par le fer ferrique de sulfures communs (d'après Thornber (1983); Rimstidt *et al.* (1994); Plumlee *et al.* (1999); Bussière *et al.* (2005); Biver and Shotyk (2012))

Minéral	Oxydation directe par l'oxygène
Sphalérite	$ZnS + 2 O_2 = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
Sphalérite ferrifère	$Zn_{.85}Fe_{.15}S + 2.0375 O_2 + 0.375 H_2O = SO_4^{2-} + 0.15 Fe(OH)_{3(s)} + 0.85 Zn^{2+} + 0.3 H^+$
Galène	$PbS + 2 O_2 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$
Arsénopyrite	$2 FeAsS + 6.5 O_2 + 3 H_2O = 2 SO_4^{2-} + 2 AsO_4^{3-} + 2 Fe^{2+} + 6 H^+$
Covellite	$CuS + 2 O_2 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$
Pentlandite	$2 Fe_{4.5}Ni_{4.5}S_8 + 35.25 O_2 + 20.5 H_2O = 16 SO_4^{2-} + 9 Ni^{2+} + 9 Fe(OH)_3 + 14 H^+$
Stibine	$3 Sb_2S_3 + 20 O_2 + 10 H_2O = 9 SO_4^{2-} + 2 Sb^{3+}Sb^{6+}_2O_6(OH) + 18 H^+$
Oxydation indirecte par le fer ferrique Fe^{3+}	
Sphalérite	$ZnS + 8 Fe^{3+} + 4 H_2O = Zn^{2+} + 8 Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8 H^+$
Galène	$PbS + 8 Fe^{3+} + 4 H_2O = Pb^{2+} + 8 Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8 H^+$
Arsénopyrite	$FeAsS + 11 Fe^{3+} + 7 H_2O = H_3AsO_3 + 12 Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 11 H^+$
Covellite	$CuS + 8 Fe^{3+} + 4 H_2O = Cu^{2+} + 8 Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8 H^+$

Les réactions présentées précédemment sont basées sur un équilibre chimique stoechiométrique en solution et ne tiennent pas compte des cinétiques de réaction. Les taux de réaction de la pyrite, principal minéral responsable de la génération de drainage minier acide, et historiquement reconnu pour cela dans les mines de charbon des Etats-Unis, ont été largement étudiés dans la littérature (Smith & Shumate, 1970; Rogowski *et al.*, 1984; McKibben & Barnes, 1986; Elberling *et al.*, 1993; Evangelou & Zhang, 1995; Holmes & Crundwell, 2000), et ce, dans de nombreuses conditions d'essai différentes : en présence de bactéries (Olson, 1991; Nordstrom & Southam, 1997), en solution carbonatée (Nicholson *et al.*, 1988) ou encore sous air humide (Jerz & Rimstidt, 2004). Dans le cas de la pyrite, des valeurs pouvant varier entre 10^{-3} et 20 moles/m²/an sont répertoriées dans la littérature (Bussière *et al.*, 2005). Les taux d'oxydation de la pyrrhotite ont également été étudiés par quelques auteurs (Nicholson & Scharer, 1994; Kwong, 1995a; Janzen *et al.*, 2000; Thomas *et al.*, 2001). Les autres

sulfures ont été un peu moins étudiés (Bennett *et al.*, 2000; Frostad *et al.*, 2002). Le tableau 2.2 présente l'ordre de réactivité relative des minéraux sulfureux, soumis à différentes conditions.

Tableau 2.2 Réactivité relative de sulfures communs dans les gisements polymétalliques

Minéraux, en ordre de réactivité	Conditions	Référence
Sphalérite > galène > chalcopryrite > pyrite	Abiotique, calculée	Sarveswara Rao <i>et al.</i> (1991)
Marcasite > pyrrhotite > chalcopryrite > pyrite = arsénopyrite	Stériles miniers	Kwong and Ferguson (1990)
Pyrrhotite > arsénopyrite > pyrite > chalcopryrite > sphalérite > galène	Laboratoire, pH 2 - 6	Kakovsky and Kosikov (1975)
Pyrite > chalcopryrite > galène > sphalérite	Oxydation par l'air	Brion (1980)

D'autres minéraux potentiellement toxiques sont également souvent présents dans les rejets de mines polymétalliques : les sulfosels. Ces minéraux ont une nomenclature et un comportement géochimique différent par rapport aux sulfures. La classe des sulfosels a été créée au 19^{ème} siècle, par analogie aux sels contenant l'oxygène tels que les sulfates, les phosphates, ... Dans les sulfosels, le soufre joue le rôle de l'oxygène pour former de la même manière des anions complexes sous la forme $(\text{MeS}_m)^{n-}$ (Moëlo *et al.*, 2008). La réactivité et les cinétiques de dissolution n'ont jamais été fondamentalement étudiés pour certains sulfosels. Les sulfosels sont la plupart du temps étudiés pour leur rôle et présence dans la formation des gisements et comme indice de minéralisation (Hannington *et al.*, 1991; Tomkins *et al.*, 2004; Apopei *et al.*, 2016) ou encore comme minéraux secondaires dans les études géochimiques. Pourtant, leur caractère toxique est clairement connu, comme les sulfosels se dissolvent dans les eaux de lixiviation. Les métaux et métalloïdes présents se retrouvent ainsi facilement en solution, à n'importe quel pH.

2.2.1.2 Paramètres influençant le taux d'oxydation des minéraux sulfurés

Différents facteurs peuvent donc affecter les taux de réactivité des minéraux. On différencie les facteurs internes, tels que la structure cristallographique du minéral, la

distribution granulométrique des grains, la présence d'éléments-traces dans le minéral (Plumlee *et al.*, 1999), les associations du minéral avec d'autres minéraux, les conditions de surface du minéral (texture, altération, sorption d'autres éléments), des facteurs externes, tels que les conditions de pH, de température, de pression, d'activité microbienne, d'oxydation (oxydation par l'oxygène ou par le fer ferrique et quantité d'oxydant présent), ainsi que des concentrations en fer, sulfates et autres ions (anions et cations).

Les facteurs minéralogiques principaux influençant les taux d'oxydation des sulfures sont la distribution granulométrique, la libération et les associations de phases minérales. Plus la granularité d'une phase minérale sulfurée est petite, plus le taux de réaction augmente. Par ailleurs, la figure 2.1 présente les différentes occurrences possibles pour les grains de sulfures, avec leur possible réaction associée.

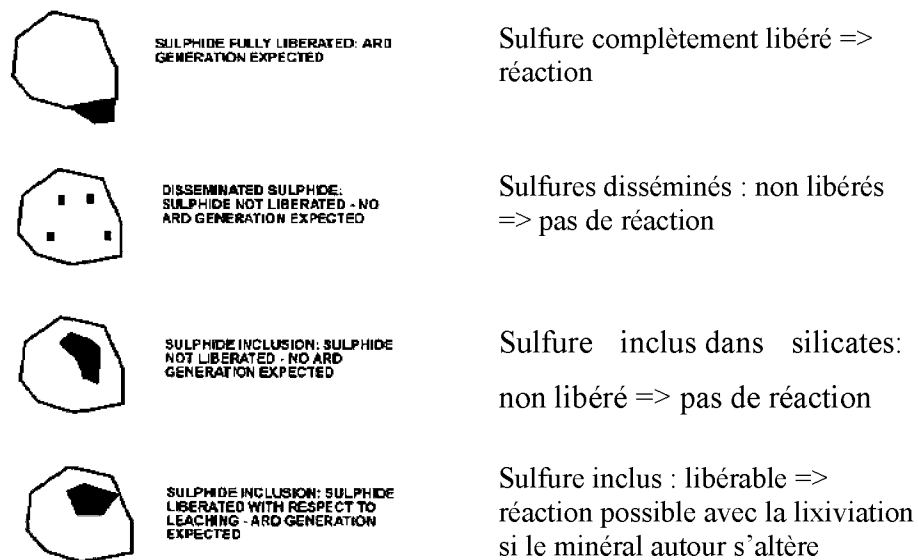


Figure 2.1 Assemblages minéralogiques et disponibilité à la réaction (EPA, 1994; Mills, 2000)

Les associations de sulfures peuvent également influencer grandement le taux d'oxydation des sulfures en question. Lorsque les sulfures sont en contact entre eux, le

phénomène appelé effet galvanique peut se produire. En effet, les sulfures sont des minéraux semi-conducteurs. Des réactions électrochimiques peuvent donc avoir lieu aux interfaces minéraux – solution. Le système fonctionne comme une pile électrochimique, où le sulfure présentant le potentiel électrochimique le plus élevé tient le rôle de cathode, et celui présentant le potentiel électrochimique le plus bas celui d'anode. Ainsi, le minéral faisant office d'anode s'oxyde préférentiellement par rapport à celui faisant office de cathode, et il s'oxyde plus rapidement que dans le cas où aucune interaction galvanique n'aurait lieu. De plus, le sulfure faisant office de cathode est protégé galvaniquement (Mehta & Murr, 1983). Beaucoup d'auteurs ont étudié les interactions galvaniques dans le cadre de l'hydrométallurgie (Subrahmanyam & Forssberg, 1993; Cruz *et al.*, 2005), et moins dans le cadre géochimique (Byerley & Scharer, 1992). Mehta and Murr (1983) ont décrit qualitativement les interactions galvaniques entre plusieurs couples de sulfures, dont la chalcopryrite et la sphalérite en contact avec la pyrite, ainsi que leur influence sur les taux de lixiviation de ces sulfures. Ils ont confirmé que plus la quantité de pyrite en contact avec l'autre sulfure augmente, plus le taux d'oxydation de ce sulfure augmente également. Leur étude était cependant focalisée sur la thermodynamique de la cellule galvanique et ne prenait pas en compte les cinétiques de réaction ayant lieu aux électrodes. Hepel (1984) étudia également le phénomène et conclut que les deux processus, thermodynamique et cinétique, devaient être pris en compte dans l'étude des effets galvaniques. Plus tard, Holmes et Crundwell (1995) ont couplé des modélisations mathématiques avec des différences de tension mesurées au laboratoire afin de tenter d'évaluer les deux processus de manière quantitative. Plusieurs paramètres déterminent les effets galvaniques et ainsi la dissolution des minéraux. Mehta and Murr (1983) ont montré que le taux de dissolution du cuivre de la chalcopryrite augmente lorsque celle-ci est en contact avec la pyrite, particulièrement en présence de bactéries. Cruz *et al.* (2005) ont montré que même de très petites inclusions d'un minéral dans un autre pouvaient mener à des interactions galvaniques et changer les taux de réactivité des minéraux. Par ailleurs, Shuey (2012)

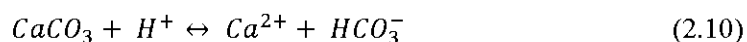
a montré que les écarts à la composition stoechiométrique théorique du minéral et ses teneurs en éléments traces avaient également une influence sur le taux de réactivité d'un minéral. You *et al.* (2007) ont étudié l'influence du pH (entre 5 et 7) et de la concentration en fer ferrique dans la solution sur les potentiels électrochimiques de la chalcopryrite et de la pyrite. Plus le pH est bas et la concentration en Fe^{3+} élevée, plus la densité de courant entre le couple galvanique chalcopryrite/pyrite est élevée. Au niveau des mécanismes proprement dits, plus récemment, Crundwell (2013) conclut que le transfert d'électrons à la surface des minéraux pendant les réactions de lixiviation contrôle le taux de dissolution des minéraux.

Du côté géochimie environnementale, peu de travaux ont été effectués. Les études de Kwong (1995b), Kwong (2001), Kalinnikov *et al.* (2001) et Kwong *et al.* (2003) sont les principales études disponibles. Ces études montrent que les effets galvaniques peuvent retarder l'apparition du DMA et favoriser la lixiviation des métaux dans le cas des DNC. De plus, les interactions galvaniques se produisent soit dans les parcs à résidus ou dans les haldes à stériles, soit dans des résidus ennoyés, par l'intermédiaire de l'activité bactérienne ou non. Par ailleurs, alors que l'oxydation des sulfures possédant un potentiel électrochimique élevé est catalysée par l'activité microbienne, les effets galvaniques diminuent cet effet catalytique des bactéries sur les sulfures possédant un faible potentiel électrochimique. Ainsi, ces auteurs et, par hypothèse, les auteurs ayant travaillé sur les phénomènes en hydrométallurgie, sont convaincus que les mécanismes électrochimiques sont les principaux moteurs de l'oxydation des sulfures et de la lixiviation des métaux, et donc de la pollution environnementale associée aux sites miniers polymétalliques (Subrahmanyam & Forssberg, 1993; Salomons, 1995; Cruz *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2008). Cependant, cette affirmation n'est pas encore largement approuvée (Kwong *et al.*, 2003), et des recherches supplémentaires sont nécessaires afin d'évaluer qualitativement et quantitativement l'influence des interactions galvaniques dans la réactivité des sulfures et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le cadre du DMA. Un autre phénomène géochimique

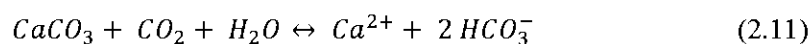
moins connu peut également avoir lieu : il s'agit du drainage neutre contaminé (DNC). Ce processus similaire au DMA se produit en milieu neutre. Le DNC peut se produire suite à la percolation de l'eau sur les haldes à stériles (aires d'entreposage de toute la partie non exploitable du minerai) ou dans les parcs à résidus (aires d'entreposage des rejets de l'usine de traitement) mais également partout où des minéraux sulfureux sont mis en contact avec de l'air et de l'eau, comme par exemple, lors du fonçage de puits ou de l'aménagement de galeries. Le DNC se caractérise par un pH proche de la neutralité et des concentrations en éléments contaminants supérieures aux réglementations environnementales.

2.2.1.3 Réactions de neutralisation

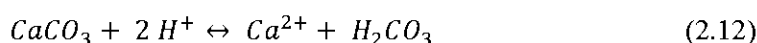
D'autres minéraux présents dans le minerai peuvent contrer l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Les principaux minéraux dits neutralisants sont les carbonates. En raison de leur cinétique de réaction élevée, ils engendrent le plus grand potentiel de neutralisation, particulièrement les carbonates de calcium et de magnésium, comme la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et l'ankérite ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) (Miller *et al.*, 1991; Miller *et al.*, 2010; Plante *et al.*, 2012). Parmi eux, la calcite CaCO_3 a le pouvoir de neutralisation le plus élevé. En circuit fermé, par exemple en eaux souterraines sous le niveau de la nappe phréatique ou dans le cas de résidus envoyés, la principale réaction de neutralisation est apportée par la dissolution de la calcite selon l'équation 2.10 :



En circuit ouvert, dans la plupart des cas, la dissolution de la calcite suit la réaction 2.11 suivante :



Comme les réactions d'oxydation des sulfures, les taux de neutralisation et de dissolution des différents minéraux neutralisants dépendent de plusieurs paramètres externes tels que le pH, la quantité de CO_2 dissous, la température, les conditions redox, et la présence d'ions, et internes tels que la composition du minéral et sa texture. Ainsi, la calcite se dissout selon l'équation 2.10 lorsque le pH de la solution est au dessus de 6.3, et selon l'équation 2.12 suivante lorsque le pH est en dessous de 6.3 :



Différents taux de solubilité de la calcite ont été calculés dans diverses conditions dans la littérature (Garrels & Christ, 1965; Drever, 1988; Stumm & Morgan, 2012). Dans le cas des drainages miniers, d'autres minéraux peuvent également participer à la neutralisation, comme les silicates, selon différents taux de dissolution également (Lapakko, 1994b; Sherlock *et al.*, 1995). En général, les carbonates comme les silicates se dissolvent plus facilement et plus rapidement en conditions acides. Sverdrup (1990) puis Kwong (1993) ont évalué les réactivités relatives de différents minéraux potentiellement neutralisants. Le tableau 2.3 présente les réactivités obtenues à pH = 5.

Tableau 2.3 Réactivités relatives des minéraux potentiellement neutralisants (adapté de Sverdrup et Kwong)

Réactivité	Minéraux typiques	Taux relatif, pH = 5*
1. Soluble	Calcite, aragonite, dolomite, magnésite, brucite	1
2. Dissolution rapide	Anorthite, néphéline, forstérite, olivine, grenat, jadéite, leucite, spodumène, diopside, wollastonite	0.6
3. Dissolution intermédiaire	Épidote, zoïsité	0.4
	Pyroxènes (enstatite, hypersthène, augite, hédénbergite)	
	Amphiboles (hornblende, glaucophane, trémolite, actinolite, anthophyllite)	
	Phyllosilicates (serpentine, chrysotile, talc, chlorite, biotite)	
4. Dissolution lente	Plagioclases (albite, oligoclase, labradorite)	0.02
	Argiles (vermiculite, montmorillonite, gibbsite, kaolinite)	
5. Dissolution très lente	Feldspaths potassiques, muscovite, orthose	0.01
6. Inerte	Quartz, rutile, zircon	0.001

* Taux basé sur le minéral pur

2.2.1.4 Lixiviation des éléments

Le drainage minier, qu'il soit acide, neutre ou alcalin possède toujours une même caractéristique, c'est-à-dire la lixiviation des éléments solubles et d'aboutir à de trop hautes concentrations en ces éléments dans les eaux. Comme énoncé précédemment, les drainages miniers contiennent la plupart du temps des métaux (Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn...) et métalloïdes (As, Sb, Te). À l'origine de ces éléments se trouvent bien sûr les minéraux, qui sont les sources principales d'éléments contaminants et polluants impactant les écosystèmes (Brown Jr & Calas, 2011). Alloway et Ayres (1997) font la distinction entre contaminant et polluant par rapport à l'impact d'un élément, d'une molécule, ou d'un composé chimique sur la santé des organismes vivants. Ils définissent le contaminant comme un composé présent en concentrations supérieures au fond géochimique d'un écosystème, et le polluant comme un composé présent en concentrations assez élevées pour impacter la santé des organismes vivants. Cependant, cette distinction est critiquable, car l'écotoxicologie, la science qui étudie ces impacts, est une science jeune et complexe. Un contaminant du passé peut devenir un polluant aujourd'hui. Ainsi, dans la suite de cette thèse, les mots « contaminant » et « polluant » seront utilisés selon la même signification, c'est-à-dire que le composé chimique est présent en concentration anormale, c'est-à-dire supérieure au fond géochimique de l'écosystème. Aucune distinction ne sera effectuée entre contaminant et polluant. L'interface entre la surface des minéraux et les eaux de lixiviation est l'objet de la plupart des réactions chimiques qui contrôlent la composition des eaux et sols naturels. Les textures des minéraux, ainsi que leur contenu en éléments traces, déterminent le taux d'oxydation des minéraux, et, de fait, les taux de lixiviation des contaminants, qui polluent l'environnement (Du Bray, 1995; Kwong, 2000). Le comportement géochimique, le transport, ainsi que le potentiel contaminant dans le domaine minier ont été largement étudiés pour certains éléments, par exemple l'arsenic (Foster *et al.*, 1998; Bodéan *et al.*, 2004; Lengke & Tempel, 2005; Moncur *et al.*, 2005; Brown Jr & Calas, 2011; Ritchie *et al.*, 2013) et le nickel (Gunsinger *et al.*, 2006; Plante, 2007;

Plante *et al.*, 2011; Grangeon S., 2012) et très peu étudiés pour d'autres, par exemple le thallium, alors qu'il peut se trouver en concentrations non négligeables dans les eaux minières, car souvent associé aux produits issus du traitement de la sphalérite (Bariand *et al.*, 1977). Dans les eaux minières, l'arsenic peut se trouver sous deux formes As(III) ou As(V). Ces deux états oxydés ont des mobilités et toxicités différentes (Cullen & Reimer, 1989; Matera *et al.*, 2001). Les phénomènes de sorption sont un des facteurs importants de contrôle du transport et de l'état final des éléments dans les systèmes naturels (Smith, 1999). L'étude de ces phénomènes et des autres réactions (précipitation, dissolution, complexation) est primordiale pour connaître la spéciation des éléments et ainsi évaluer la qualité finale des eaux de drainage.

2.2.2 Tests de prédiction environnementale

La prédiction des drainages miniers est nécessaire afin de répondre aux exigences environnementales. Les techniques de prédiction du DMA ont été initialement développées dans l'industrie du charbon, particulièrement dans l'Est des États-Unis. Beaucoup de ces techniques ont été transférées par la suite aux mines de métaux de base et précieux, sans réelles modifications. Les méthodes de prédiction étaient divisées en cinq types, soit la comparaison géographique (entre les différents sites miniers connus), les modèles paléoenvironnementaux et géologiques, les tests géochimiques statiques, les tests géochimiques cinétiques et les modèles mathématiques (Ferguson & Erickson, 1988). La prédiction du drainage minier consiste à évaluer le potentiel de génération d'acide des rejets miniers exposés aux conditions environnementales et les teneurs en métaux dissous dans les eaux de lixiviation liées aux infrastructures (haldes et parcs).

Actuellement, la prédiction du DMA se fait par la réalisation et l'interprétation d'essais statiques et cinétiques (MEND, 1991; EPA, 1994; Aubertin *et al.*, 2002; Benzaazoua *et al.*, 2004; Bouzazhah *et al.*, 2013a), et dans certains cas par des modélisations géochimiques (Perkins *et al.*, 1995; Alpers & Nordstrom, 1999; Abbassi *et al.*, 2009).

Les essais statiques dressent le bilan entre le potentiel de génération d'acide (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) du rejet. Le test statique de prédiction du drainage minier le plus utilisé dans l'industrie minière est celui de Sobek *et al.* (1978) modifié par Lawrence and Wang (1997). Il est basé sur l'analyse chimique du rejet. Plus de détails au sujet des essais statiques basés sur les analyses chimiques peuvent être trouvés dans plusieurs ouvrages (Duncan & Bruynesteyn, 1979; Lapakko, 1994b; Miller *et al.*, 1997) et une synthèse des techniques dans la thèse de Bouzahzah (2013). D'autres auteurs (Kwong, 1993; Lawrence & Scheske, 1997; Paktunc, 1999b; Bouzahzah *et al.*, 2013a) ont proposé une méthode de prédiction basée sur la quantification des phases minérales génératrices d'acide et sur les phases neutralisantes. L'appendice A présente et synthétise les différents calculs selon les auteurs pour le test statique minéralogique. Les tests statiques existants ne donnent pas toujours des résultats fiables, surtout lorsque l'on est en présence de drainage neutre contaminé (DNC) (Plante *et al.*, 2010; Plante *et al.*, 2012).

La plus récente modification du test statique ABA a été effectuée par Bouzahzah (2013). Pour améliorer le test statique minéralogique de Paktunc, les auteurs proposent une modification de l'équation pour calculer le potentiel de génération d'acide (PA). Le calcul du PA prend alors en compte la génération expérimentale d'acide pour le calcul du potentiel de génération d'acidité. Un facteur de réactivité r est établi grâce aux résultats d'acidité d'essais expérimentaux géochimiques (essais cinétiques en mini-cellules d'altération), calculé relativement à la pyrite. Dans cette étude, les grains sont considérés comme totalement libérés car les essais cinétiques ont été effectués sur des minéraux purs : arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite, sphalérite. Cependant, la cristallographie des minéraux n'a pas été considérée (exemple pyrrhotite monoclinique ou hexagonale) et les minéraux se trouvent la plupart du temps sous forme d'assemblage de minéraux différents avec une texture particulière. La formule modifiée avec ce facteur r ne prend ni en compte les cinétiques de réaction, car il est basé sur la moyenne des acidités générées durant le test, ni les associations

minéralogiques (interactions galvaniques possibles), ni la distribution granulométrique et la libération des minéraux à l'intérieur d'un échantillon. Un ou plusieurs autres facteurs peuvent encore être développés et ajoutés pour prendre en compte ces paramètres. Les essais statiques ont l'avantage d'être peu coûteux et très rapides : les résultats peuvent être obtenus en moins d'une journée dans le cas des tests statiques basés sur la chimie du matériel à étudier. Par ailleurs, le résultat peut se trouver dans une zone d'incertitude où la génération de DMA ou DNC n'est pas connue. En effet, dans toutes ces méthodes développées, un principe de classification doit être utilisé. Deux critères sont communément utilisés pour évaluer la nature du drainage minier : le calcul du potentiel net de neutralisation ($PNN = PN - PA$) et le rapport PN/PA . Les critères de classification sont présentés à la figure 2.2.

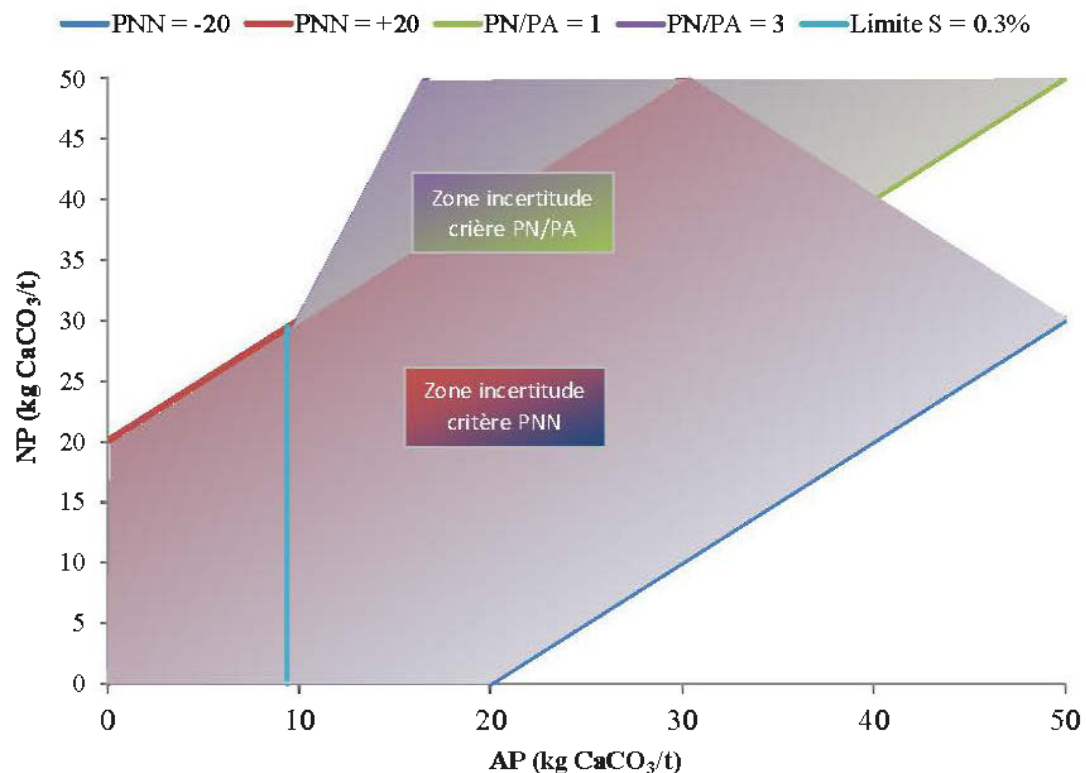


Figure 2.2 Critères de classification pour le test statique de type ABA

Pour la classification d'un matériel selon le critère du PNN, si le PNN est inférieur à $-20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$, alors le matériel est classé comme générateur acide. S'il est supérieur à $+20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$, alors le matériel est classé comme non générateur. Enfin, si le PNN est compris entre -20 et $+20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ (EPA, 1994) alors le matériel étudié se trouve dans ce qu'on appelle la zone d'incertitude et nécessite des tests cinétiques pour pouvoir statuer sur son caractère générateur ou non. Parallèlement, le rapport PN/PA est de plus en plus utilisé. Différents critères de classification existent. Un matériel est classé incertain lorsque le rapport PN/PA est compris entre 1 et 3 (Brodie *et al.*, 1991; Ferguson & Morin, 1991; Morin & Hutt, 1994; Adam *et al.*, 1997) ou entre 1 et 2 (Price, 2010). Le rapport PN/PA a l'avantage de conserver les proportions apparentes minéraux neutralisants/minéraux acidifiants (Sherlock *et al.*, 1995).

Puis, basé sur l'interprétation des tests statiques, la prochaine étape de prédiction est de vérifier le potentiel de génération d'acide et surtout de déterminer les taux de réaction et le *lag-time*. Le *lag-time*, ou temps de réponse, est la durée nécessaire avant que le rejet ne génère de l'acidité. Parfois, ce temps de réponse peut prendre jusqu'à dix années, même parfois vingt ans dans le cas d'un drainage neutre contaminé (Plante *et al.*, 2010). De plus en plus, les essais cinétiques sont recommandés et exigés par les réglementations environnementales comme moyens de prédiction à long terme des drainages miniers. Ils sont effectués sur un plus petit nombre d'échantillons, la plupart du temps sur les échantillons jugés incertains par les tests statiques et sur des échantillons représentatifs de chaque lithologie présente. Les essais cinétiques permettent de suivre expérimentalement l'évolution de l'altération d'un rejet dans le temps, afin de savoir s'il est ou sera générateur d'acidité ou non (Morin *et al.*, 1995; Morin & Hutt, 1998; Lappako, 2002; Villeneuve *et al.*, 2009). De plus, les essais cinétiques permettent de déterminer les taux d'oxydation des sulfures, le délai avant le début de la génération d'acide (*lag-time*), les taux d'épuisement des carbonates et les taux de lixiviation des métaux. Le principe de ces essais est la lixiviation du matériau à intervalles réguliers avec analyse des eaux récupérées. On mesure alors le pH, le

potentiel d'oxydoréduction, la conductivité, l'alcalinité, l'acidité, la concentration en métaux et en principaux anions. Plusieurs types d'essais cinétiques ont été développés (Duncan & Bruynesteyn, 1979; MEND, 1989, 1991; Plumlee *et al.*, 1999; Benzaazoua *et al.*, 2001; Morin & Hutt, 2001; Frostad *et al.*, 2002; Lappako, 2002). Les plus utilisés restent les essais en cellules humides et les essais en colonnes.

Le principal inconvénient des essais cinétiques réside dans le fait que les ratios liquide/solide testés sont souvent déconnectés de la réalité du terrain, en raison de la faisabilité technique des essais au laboratoire. Ces essais sont également plus longs (généralement de 6 à 12 mois, voire plus) et plus coûteux que les tests statiques, mais n'ont pas la même vocation. Cependant, même si la diversité des essais cinétiques disponibles s'agrandit et si leurs résultats deviennent de plus en plus fiables, leurs interprétations sont encore trop souvent limitées par manque de caractérisations minéralogiques durant les différentes phases de l'essai.

En plus des essais statiques et cinétiques disponibles, les tests de lixiviation peuvent également être effectués sur les matériaux miniers (minerais, stériles ou résidus) afin d'évaluer leur potentiel de lixiviation des métaux. Mills (2016) répertorie sept procédures d'évaluation de relargage de métaux lors de la lixiviation d'un matériau minier : MWMP (Nevada Mining Association, 1996), SWEP (Price *et al.*, 1997), SWEP modifiée, SPLP, TCLP (US EPA, 1996), et les deux méthodes ASTM d'extraction agitée (ASTM D3987-85). Le principe de ces procédures reste le même : un solvant (généralement acide) est utilisé pour simuler la lixiviation du matériau étudié dans des conditions données et avec un ratio liquide/solide bien spécifique. Le solvant peut être renouvelé. En plus d'évaluer les propriétés intrinsèques d'un matériel, ces outils de lixiviation ont également pour objectif d'évaluer la mobilité des contaminants dans les conditions de terrain à court, moyen, et long terme. Cependant, leur interprétation reste compliquée et incertaine car sur le terrain, le comportement à la lixiviation d'un matériau minier peut changer dans le temps selon les conditions

environnementales : potentiel d'oxydoréduction différent, pH, précipitation d'autres phases minérales et effet de sorption... Ainsi, ces essais doivent être entrepris selon un scénario visé et dans des conditions bien spécifiques si on veut obtenir des résultats fiables et correspondant au site étudié. La principale différence entre les tests de lixiviation et les essais cinétiques réside dans la durée des essais. En effet, les tests de lixiviation ou d'extraction sont effectués à un temps t ou sur un certain laps de temps très court, en milieu fermé. Ainsi, les processus géochimiques n'ont quasiment pas lieu, ce sont plutôt les processus chimiques de dissolution/digestion qui sont évalués par les essais de lixiviation (Cappuyns *et al.*, 2014). Ces tests restent peu coûteux et sont parfois utilisés pour évaluer le comportement à court terme de matériaux miniers et principalement utilisés afin de décider de leur possible valorisation en tant que matériaux de construction par exemple.

Enfin, les modélisations géochimiques permettent également de prédire le comportement environnemental des rejets miniers et de comprendre plus en détails les processus complexes mis en jeu sur un site minier. Une grande variété de codes existent selon l'environnement à modéliser (halde à stériles, fosse, eau souterraine...). Cependant, une modélisation fiable repose sur trois agents importants : la qualité des bases de données, les hypothèses effectuées et les connaissances et l'expérience de celui qui procède à la modélisation (GARD, 2015). L'US EPA (2003) préconise de fournir une description des bases et de l'architecture de l'outil de modélisation, les paramètres d'entrée et les hypothèses, une discussion des incertitudes liées à la modélisation et enfin une analyse de sensibilité des principaux paramètres d'entrée pour proposer l'outil de modélisation géochimique comme outil de prédiction dans les études d'impact environnemental. Selon le modèle utilisé, les modélisations géochimiques permettent, entre autres, de fixer un plafond sur les niveaux de concentration en métaux et métalloïdes, de donner un aperçu des conditions géochimiques dans le futur, de déterminer quelles sont les variables principales régissant la qualité finale des eaux de drainage ou encore d'évaluer les effets potentiels

de paramètres incertains. Par ailleurs, la modélisation est également utile pour apprécier l'efficacité d'une nouvelle approche de gestion des rejets, établir des objectifs et des conditions de test pour les études en laboratoire et sur le terrain et pour réunir toutes les informations géochimiques disponibles (Martin *et al.*, 2005). Les faiblesses de l'outil de modélisation résident dans les différences entre les conditions de terrain réelles et les conditions modélisées, la variabilité des résultats et leur incertitude, ou encore le manque de données d'entrée. Alpers et Nordstrom (1999) et Mayer *et al.* (2004) ont répertorié les principaux codes utilisés pour les modélisations géochimiques, ainsi que leur domaine d'utilisation, leurs avantages et inconvénients.

2.3 Caractérisation des produits miniers, géométallurgie et géoenvironnement

La caractérisation des produits miniers a pour but d'obtenir des résultats physiques, chimiques et minéralogiques précis pour identifier le contenu en éléments chimiques, en minéraux ainsi que les textures et associations minéralogiques d'un échantillon. Au Québec, une caractérisation exhaustive du minerai, du concentré et des résidus miniers doit être réalisée à l'étape de faisabilité pour répondre aux exigences de la Directive 019 sur l'Industrie Minière (MDDEP, 2012). Le nombre d'échantillons doit être suffisant et représentatif (prélèvements effectués à l'unité pilote de traitement du minerai ou sur le terrain lors des travaux de mise en valeur ou d'exploration avancée) pour chacune des unités géologiques qui seront exploitées. Ce nombre dépend de la variable à étudier et de l'objectif visé. Selon les besoins, la caractérisation du minerai, du concentré et des résidus miniers peut également être faite lors de la période d'exploitation d'une mine. Par exemple, ce type de caractérisation est exigé avant l'établissement d'une nouvelle aire d'accumulation de résidus miniers ou avant de procéder à la restauration d'une aire existante. Selon cette même directive, seuls les résidus miniers sont classés en différentes catégories : les résidus miniers peuvent être : à faibles risques, lixiviables, acidogènes, cyanurés, contaminés par des composés organiques, radioactifs, inflammables, ou à risques élevés. Leur classification est basée

seulement sur les résultats au test de lixiviation TCLP et pour le caractère acidogène sur la quantité de soufre (inférieure à 0.3% => non générateur acide). Aucune exigence d'essais cinétiques n'est énoncée, même si elle est recommandée. Or, cette réglementation est différente en Colombie-Britannique ou aux États-Unis, où les essais cinétiques sont exigés. Par ailleurs, le guide européen des meilleures techniques disponibles (Ministère de l'Ecologie, 2009) rappelle que « la base d'une gestion réussie des résidus et des stériles est une caractérisation correcte de ces matériaux ». De plus, il stipule qu'une bonne connaissance de la minéralogie est indispensable pour une gestion écologique et intégrée (par exemple afin de gérer différemment les déchets miniers générateurs d'acide ou de limiter les traitements des eaux si cela n'est pas nécessaire) et une revalorisation possible des résidus et/ou des stériles dans les matériaux de construction.

Le nouveau guide de caractérisation des résidus et stériles miniers du Québec exigera des caractérisations minéralogiques des minerais et des déchets dans les études d'impact environnemental. Par exemple, quand plusieurs échantillons de mêmes sites sont soumis à des caractérisations minéralogiques, il est remarquable de voir à quel point ceux-ci peuvent être différents en composition et en texture minéralogique (Akabzaa & Yidana, 2012). En effet, la minéralogie apporte beaucoup de réponses à des problèmes d'ordre minéralurgique, métallurgique ou environnemental (Cabri & Vaughan, 1998; Goodall & Cropp, 2013; Baum, 2014).

La géométallurgie est une discipline récente transversale combinant des informations géologiques et métallurgiques permettant de créer un modèle spatial pour de meilleures planification et gestion de la production (Dobby *et al.*, 2004). Pour certains, ce n'est pas une discipline mais plutôt un regroupement de plusieurs disciplines. La géométallurgie est donc multidisciplinaire. La géométallurgie a pour but d'augmenter l'efficacité dans l'extraction des ressources et dans les processus de développement ainsi que de réduire les risques opérationnels (Lund & Lamberg, 2014). La minéralogie

joue un rôle prépondérant dans la construction d'un modèle géométallurgique. Beaucoup d'études récentes ont montré l'intérêt et l'apport des caractérisations minéralogiques dans l'amélioration de la production et du traitement du minerai (Hunt *et al.*, 2011; Lotter, 2011; Lund *et al.*, 2013; Minz *et al.*, 2013; Baum, 2014). Les systèmes de minéralogie automatisée sont également de plus en plus utilisés afin d'obtenir des données minéralogiques plus détaillées : associations minéralogiques, libérations, granulominéralogie (Gottlieb, 2008; Hoal *et al.*, 2009). Gu *et al.* (2014) ont d'ailleurs proposé un modèle permettant de simuler et d'estimer de manière quantitative la valeur apportée par la minéralogie automatisée dans différentes opérations minières. Les auteurs énoncent en conclusion que le retour sur investissement de l'utilisation de la minéralogie automatisée est particulièrement élevé au début d'un projet d'optimisation d'extraction ou de traitement du minerai. La description des textures minéralogiques est également une donnée importante dans la construction du modèle géométallurgique. Certains organismes ajoutent l'aspect environnemental dans la définition de la géométallurgie, tels que SGS qui définissent la géométallurgie comme suit : la géométallurgie est l'intégration de l'information géologique, d'extraction minière, métallurgique, environnementale et économique afin de maximiser la valeur actualisée nette d'un gisement tout en minimisant les risques techniques et opérationnels (SGS, 2016).

Sur le même principe, les modèles géoenvironnementaux se sont développés avant même le développement de la géométallurgie, plutôt basés sur des approches géochimiques (Du Bray, 1995; Plumlee & Nash, 1995; Seal II *et al.*, 2002; Wanty *et al.*, 2002). Hammarstrom and Smith (2002) ont intégré la minéralogie dans leurs modèles géoenvironnementaux et ont également montré l'importance des caractérisations minéralogiques et chimiques des solides dans la prédiction du comportement environnemental des rejets miniers ainsi que dans la réhabilitation des sites miniers. Cependant, aucune procédure standard de caractérisation minéralogique complète permettant d'évaluer le potentiel de production d'acidité et de lixiviation des

métaux d'échantillons miniers n'existe. Blowes and Jambor (1990) ont développé un indice d'altération des sulfures afin d'évaluer la stabilité des sulfures présents dans les rejets miniers et ainsi leur comportement environnemental. Cet indice a été repris par Moncur *et al.* (2009) pour décire la minéralogie et l'aspect des sulfures dans un rejet minier. Plus récemment, Parbhakar-Fox *et al.* (2011) ont tenté de prendre en compte l'influence des textures minéralogiques dans la prédiction du drainage minier acide. Ainsi, une approche géochimie – minéralogie – texture (GMT) est proposée afin d'améliorer la prédiction du DMA. Un indice de texture minéralogique est développé et le terme de mésotexture est utilisé. Le terme mésotexture fait référence à une texture de grains mal orientés entre eux (Randle, 1991). Dix-sept groupes mésotexturaux sont identifiés. Une approche en trois étapes est proposée afin de classer les échantillons comme générateurs ou non-générateurs d'acide. L'indice textural est utilisé dans la première étape de la méthodologie. Cette approche est intéressante mais reste compliquée et nécessite beaucoup d'analyses géochimiques et minéralogiques afin de statuer sur le caractère acide d'un échantillon. De plus, la démarche requiert les compétences d'un géologue ou minéralogiste expérimenté. Cependant, les auteurs ont également proposé d'intégrer des analyses minéralogiques et microtexturales pendant les procédures standards d'essais cinétiques pour mieux comprendre les phénomènes géochimiques et minéralogiques lors de ces essais (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013). Les résultats sont très intéressants et démontrent l'intérêt d'utiliser les analyses microtexturales et minéralogiques dans les essais cinétiques pour améliorer leur interprétation et la prédiction du DMA.

Par ailleurs, plusieurs guides de référence suggèrent une évaluation des risques liés au DMA ou au DNC dès l'étape d'exploration, sans pour autant que des mesures concrètes soient mises en place. Par exemple, le réseau industriel et international pour la prévention du drainage minier acide ((INAP, 2009)) énonce : plutôt que de placer les efforts relatifs à la gestion des drainages miniers acides à la fin des opérations, la planification et la mise en place de mesures pour prévenir, contrôler ou traiter le

drainage minier doivent être effectuées au Jour 1 de l'exploration et révisées tout au long de la vie de la mine. Dans le même registre, le manuel australien pour la gestion des drainages miniers acides et métallifères (Taylor & Pape, 2007), rédigé dans le cadre du programme de développement de meilleurs pratiques durables pour l'industrie minière, stipule que l'évaluation du risque de DMA devrait commencer pendant l'étape d'exploration et continuer lors des phases de préfaisabilité, faisabilité, et opérationnelles. Le manuel propose des tests statiques géochimiques préliminaires dès l'étape d'exploration pendant la phase de prospection, ainsi que l'identification des différentes unités lithologiques, identifiées selon leur potentiel de DMA, arrangées en bloc modèle préliminaire.

CHAPITRE III

PROBLÉMATIQUE, HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS

Actuellement, l'évaluation des gisements à minerais polymétalliques se focalise encore beaucoup sur les teneurs en métaux de valeur. Des essais de traitement minéralurgique (flottation, cyanuration, séparation gravimétrique) sont effectués au laboratoire pour concentrer la matière de valeur (métaux de base et métaux précieux dans le cas de minerais polymétalliques) et pour en déduire la valeur ciblée. Les teneurs en métaux de valeur sont basées sur des analyses chimiques et l'intérêt est d'abord porté sur le métal pour lequel le gisement est exploré ou exploité. Ces essais et analyses sont par ailleurs souvent effectués et interprétés selon des exemples de gisements antérieurs et en ayant déjà une bonne idée sur les résultats que l'on obtiendra. Peu de minéralogie est effectuée à ce stade d'exploration des gisements. Pourtant, une caractérisation minéralogique du minerai pourrait apporter des informations importantes — et parfois surprenantes — et permettre de prendre des mesures pour la suite du développement d'un projet minier. Les caractérisations minéralogiques permettent de mettre l'accent sur les textures et associations des phases minérales principales et sur des phases minérales accessoires. Des choix stratégiques dans la récupération de ces éléments et des modifications mineures dans les procédés de traitement minéralurgique pourraient alors augmenter les gains à la vente des produits sortant du concentrateur. A contrario, des éléments pénalisants pour le traitement du minerai pourraient également être repérés à ce stade. Les modifications mineures dans le procédé de traitement pourraient alors éviter des problèmes au concentrateur lors de la production.

Pour faire suite à ces constatations, plusieurs questions peuvent alors être soulevées. Tout d'abord, comment peut-on obtenir des analyses chimiques justes et correctes en fonction du type de minerai étudié ? Puis, les analyses minéralogiques étant la plupart du temps considérées onéreuses et fastidieuses, pourrait-on mettre en place, grâce à un outil simple et abordable tel que le microscope optique, une procédure d'analyse automatique des sulfures ? Étant donné que ces sulfures réagissent différemment selon plusieurs paramètres, et que leur réactivité dépend également de leurs associations, comment les associations de sulfures influencent-elles le taux d'oxydation de ceux-ci ? Par ailleurs, il est important de connaître leurs différents taux de réactivité afin d'intégrer ce paramètre cinétique dans les méthodes de prédiction environnementale. En ayant donné des éléments de réponses à toutes ces questions, la problématique finale est donc de proposer une méthodologie intégrant la minéralogie à toutes les étapes du cycle minier, basée sur des paramètres concrets et connus.

Afin de répondre à ces problématiques, des hypothèses sont posées pour ce travail de thèse. Premièrement, cette méthodologie est valable pour tous les gisements polymétalliques, métaux de base et métaux précieux, contenant des sulfures. Comme les sulfures réagissent différemment selon leur cristallographie, leur réactivité est étudiée relativement les uns aux autres, en utilisant des sulfures purs provenant de certains gisements. Ainsi, l'hypothèse principale dans la comparaison des taux de réaction réside dans le fait que, de manière relative, les différents sulfures auront toujours les mêmes ordres de grandeur de réactivité, malgré une cristallographie différente selon le gisement étudié. Leur contenu en éléments-traces fait la différence. Il est donc important de connaître la stoechiométrie exacte et les impuretés contenues dans les sulfures et sulfosels. De plus, leur réponse à l'excitation en lumière blanche au microscope optique en lumière réfléchie est également considérée similaire selon leur provenance. Dans la méthodologie proposée dans ce travail, la représentativité des échantillons de minerais étudiés est considérée. La préoccupation d'avoir des échantillons représentatifs s'est effectuée au stade de préparation des échantillons, et

non dès le stade de prélèvement. En effet, tout d'abord, les échantillons de minerais reçus ou prélevés sont censés être représentatifs du matériau passant à l'usine pendant une période donnée. Or, connaissant les problématiques liées à l'échantillonnage et à l'importance des erreurs liées à celui-ci pour approcher la valeur juste d'une donnée, cette hypothèse poursuivie tout au long du corps principal de la thèse a été discutée dans un autre document de synthèse (Chopard, 2014).

Les objectifs de ce travail de thèse sont donc définis selon ces hypothèses et cette problématique principale d'évaluation environnementale et minéralurgique de minerais polymétalliques à sulfures. La minéralogie est le thème central de ce travail. Seuls les principaux objectifs pour chaque chapitre sont énoncés ici. L'objectif principal du chapitre 5 est d'obtenir les analyses chimiques fiables afin d'obtenir une base solide pour le travail de réconciliation minéralogique qui s'ensuit. L'objectif du chapitre 6 est de mettre en place une procédure analytique minéralogique plus rapide grâce au microscope optique. L'objectif principal du chapitre 7 est de comprendre et d'essayer d'estimer l'influence des interactions galvaniques sur la réactivité des sulfures. L'accent est mis sur les associations pyrite/chalcoppyrite et pyrite/sphalérite. L'objectif du chapitre 8 est d'évaluer les taux d'oxydation de sulfures communément présents dans les gisements polymétalliques, relativement à la pyrite. L'objectif principal du chapitre 9 est d'utiliser les résultats obtenus dans les deux chapitres précédents pour proposer une amélioration du test statique de prédiction environnementale, en intégrant un facteur cinétique dans le calcul du potentiel de génération d'acidité. Et enfin, le chapitre 10 a pour but de proposer une méthodologie en utilisant tous ces travaux et tous les résultats obtenus dans chaque chapitre.

L'objectif sous-jacent à tous les objectifs spécifiques énoncés plus hauts est une meilleure gestion minière à tous les égards. De l'aspect géologique en passant par l'aspect environnemental, l'efficacité des procédés et de la chaîne globale doit être recherchée afin de pouvoir subvenir aux besoins en ressources naturelles de la

population mondiale grandissante, tout en sachant qu'une extraction éternelle des ressources est impossible. Par ailleurs, travailler en amont dans le processus de développement minier est déjà un grand pas vers une meilleure gestion minière en général, mais travailler encore plus en amont ou en aval — selon le point de vue — c'est-à-dire auprès du consommateur final, est la meilleure gestion pour lutter contre la pollution environnementale progressive et future.

CHAPITRE IV

MATÉRIEL ET MÉTHODES

La présente section décrit le matériel et les méthodes utilisés dans la thèse.

4.1 Description des sites miniers et des minerais

4.1.1 Localisation des sites miniers

La figure 4.1 illustre les emplacements géographiques de chaque site minier étudié. Le choix des sites miniers et des minerais à étudier a été effectué en fonction des partenaires industriels de l'IRME et en essayant d'avoir une diversité dans les types de gisement. Un seul des sites miniers est situé en Europe, Kittilä; les autres sites sont situés sur le continent américain, dont cinq dans la région minière de l'Abitibi, au Québec.

La mine Kittilä est située au nord-ouest de la Finlande, en Laponie, à environ 50 kms de la ville même de Kittilä. La ville est connue pour ses stations de ski et accueille de nombreux touristes finlandais, à 150 kilomètres au nord du cercle polaire arctique. Kittilä a commencé la production en mai 2009 et est une mine entièrement souterraine depuis 2012, année de fermeture de l'extraction à ciel ouvert. La production devrait se poursuivre jusqu'en 2035 avec une production annuelle d'un peu moins de 200 000 onces d'or (c'est-à-dire un peu moins de 5.7 tonnes). Le traitement du minerai se fait par broyage, flottation, oxydation sous pression, et lixiviation au cyanure en présence de charbon actif. Le taux de récupération de l'or moyen est de 86 %.

Le site Méliadine est le seul site à l'étape d'exploration avancée. Le projet aurifère est situé sur la côte Ouest de la baie d'Hudson, dans la région de Kivalliq, au Nunavut, au Canada, à environ 300 km de la mine Meadowbank, en production, exploitée également par la minière Agnico Eagle Limited. La propriété minière est couverte de dépôts glaciaires. Si le projet se maintient, l'entrée en production est prévue pour 2020.

Le complexe nickélifère de la mine Raglan est situé dans la péninsule d'Ungava, au nord du Québec et au nord du 61^{ème} parallèle, à Katinniq, et s'étend sur 70 km environ. Le minerai exploité depuis décembre 1997 provient de quatre mines souterraines différentes et comprend de fortes teneurs en nickel et en cuivre, mais aussi des teneurs non négligeables en platine et en palladium. La production annuelle du complexe minier est d'environ 37 000 tonnes de nickel.

Canadian Malartic est une mine d'or à ciel ouvert, la plus grande mine d'or du Canada à ce jour. Elle se situe à Malartic, dans la région minière de l'Abitibi, au nord-ouest du Québec. Avec 55 000 tonnes de minerais traités par jour, à des faibles teneurs en or, de l'ordre de 0.8 g/t, la mine atteint des moyennes de production annuelle d'or d'environ 280 000 onces (c'est-à-dire 7.9 tonnes). Le minerai est broyé puis cyanuré, avant d'être extrait par adsorption sur charbon actif. La production commerciale a débuté en mai 2011.

La mine Goldex est une mine souterraine située à Val d'Or, en Abitibi également. Cette mine a été redémarrée en octobre 2013 avec des productions annuelles d'environ 100 000 onces d'or (c'est-à-dire 2.8 tonnes). Elle se situe à environ 60 km de la mine LaRonde. Les deux tiers de l'or sont récupérés par gravité après broyage, et le reste est transféré à l'usine de traitement du site minier de LaRonde, où l'or restant est récupéré par flottation sous forme de concentré de pyrite aurifère et subit la cyanuration puis la récupération par charbon en pulpe. Le taux de récupération moyen de l'or est de 93 %.



Figure 4.1 Localisation des dix minerais étudiés dans la thèse

Exploitée à partir de 2009, la mine Lapa est une mine souterraine en fin de vie, située le long de la même faille, la faille Cadillac, que les mines Canadian Malartic, Goldex, LaRonde, et Westwood. Elle est située à seulement 11 kms de LaRonde, où l'usine de traitement fonctionne pour les deux minerais. Le minerai Lapa, très riche en or, est broyé, concentré par gravité et pour l'or restant par lixiviation au cyanure et adsorption au charbon. La mine devrait produire 60 000 onces (c'est-à-dire 1.7 tonnes) d'or en 2016, dernière année de sa production.

La mine LaRonde est la mine souterraine avec puits à remontée unique la plus profonde du Canada. Cette mine polymétallique produit de l'or, de l'argent, du zinc et du cuivre, et a déjà produit un concentré de plomb précédemment. Exploitée depuis 1988, la mine LaRonde devrait produire jusqu'en 2024, avec une production annuelle d'environ 300 000 onces (c'est-à-dire 8.5 tonnes) d'or par année à partir de 2017. Le minerai est broyé et comprend plusieurs circuits de flottation pour récupérer le cuivre, le plomb et le zinc, avant d'être envoyé dans les cuves de charbon activé où lixiviation au cyanure et adsorption de l'or sont effectuées.

La mine Westwood est une mine souterraine également aurifère située le long de la faille de Cadillac, en Abitibi. La production a débuté en 2013. Après un incident survenu en 2015, la mine met en place des procédures afin de relancer la production commerciale en 2017. Le minerai est broyé et extrait par charbon en pulpe.

La mine Pinos Altos est située dans une région montagneuse au nord du Mexique. La production commerciale a été amorcée en novembre 2009 et provient d'une série de fosses à ciel ouvert (dont Santo Niño) et une exploitation souterraine, proche d'une mine satellite exploitée à ciel ouvert (Creston Mascota). Pinos Altos devrait atteindre une production annuelle moyenne d'environ 180 000 onces d'or (c'est-à-dire 5.1 tonnes) et durer jusqu'en 2024. Le minerai est traité de deux façons : dans une usine de traitement par procédés de broyage, concentration par gravité, et lixiviation suivie

d'une décantation à contre-courant, et pour les plus faibles teneurs par lixiviation en tas. L'or et l'argent sont récupérés suivant le procédé Merrill-Crowe (la solution aurocyanurée est traitée par cémentation par du zinc). Le taux de récupération moyen de l'or est de 94 % et de l'argent de 44 %.

Pirquitas est une mine d'argent située au nord de l'Argentine dans la province Jujuy, à 4100 mètres d'altitude, dont la production industrielle commerciale a débuté en décembre 2009 et se terminera en 2017. Le minerai est broyé et pré-concentré par gravité, avant d'être traité par flottation. Les concentrés d'argent et de zinc sont ensuite envoyés à la raffinerie.

4.1.2 Géologie et minéralisation

Les cartes géologiques régionales ainsi que les cartes géologiques des gisements sont données en appendice B.

4.1.2.1 Kittilä

La région géologique de Kittilä est composée de roches volcaniques mafiques et sédimentaires de la ceinture de roches vertes de Kittilä. Ces roches vertes sont similaires à celles des gisements d'or d'Abitibi. L'intersection entre deux unités rocheuses riches en fer et en magnésium forme une zone structurale de 100 à 200 mètres d'épaisseur. C'est là que le gisement Kittilä se trouve, avec de multiples zones minéralisées sur une longueur de plus de 25 km.

4.1.2.2 Méliadine

Le projet Méliadine repose sur des roches volcaniques et sédimentaires de la ceinture de roches vertes de Méliadine. L'assise rocheuse est tronquée par la faille Pyke, faille qui s'étend sur 80 km. Cette faille semble apporter la minéralisation aurifère du projet Méliadine. Une faille subsidiaire marque l'intersection entre les unités rocheuses

sédimentaires et volcaniques. Les roches sédimentaires comprennent une série de formations de fer à faciès oxydé, une riche en magnétite, et deux autres pauvres en magnétite. Ces formations contiennent les cinq gisements observés de Méliadine, dont Tiriganiaq, le plus important. La minéralisation aurifère se trouve sous forme de filons ou de veines de quartz sulfurés associés au système de la faille ainsi que de filons de quartz ou de remplacement de sulfures dans les formations ferriques. L'or libre est principalement contenu dans le remplacement. Les cinq gisements sont inclinés et ouverts en profondeur.

4.1.2.3 Raglan

Le complexe nickélifère de Raglan composé de 9 secteurs d'exploitation se trouve dans la partie est de la ceinture rocheuse du Cap Smith. Cette ceinture sépare les provinces géologiques du Supérieur et de Churchill et est composée de trois unités lithologiques horizontales : une unité inférieure comprenant des roches sédimentaires, une centrale comprenant des basaltes et des sédiments tholéitiques et une unité supérieure de basaltes komatiitiques. Des filons et coulées mafiques à ultramafiques traversent la ceinture. La minéralisation se trouve à l'intersection des unités centrale et inférieure dans une roche ultramafique, constituée de péridotite, pyroxénite, gabbro et de basalte komatiitique. Des lentilles de sulfures sont associées aux coulées ultramafiques et sont composées de pyrrhotite, pentlandite, chalcopryrite, magnétite et de peu de pyrite, dans une gangue de péridotite. Cette gangue contient également des sulfures disséminés contenant du cobalt et les éléments du groupe platine.

4.1.2.4 Les gisements proches de la faille de Cadillac en Abitibi : Canadian Malartic, Goldex, Lapa, LaRonde et Westwood

La géologie régionale de l'Abitibi est principalement structurée autour de la faille de Cadillac-Larder Lake et est constituée de la ceinture archéenne de roches vertes de l'Abitibi.

Canadian Malartic se trouve au sud de la ceinture archéenne et repose sur des roches sédimentaires altérées du Pontiac. Le gisement est de type système aurifère archéen de basse teneur et à fort tonnage. La minéralisation se compose de sulfures disséminés, principalement la pyrite, dans des intrusions porphyriques felsiques à intermédiaires et dans des sédiments altérés, mais peut également se présenter sous la forme de stockwerk.

Goldex repose sur une séquence de roches volcaniques intermédiaires mafiques et ultramafiques, qui englobe un grand gisement de diorite quartzique, connu comme la « granodiorite Goldex ». La minéralisation se présente sous forme de stockwerk et l'or est associé à la pyrite sous forme de particules microscopiques. Quelques gros grains d'or natif peuvent également être trouvés. Les zones de minéralisations se trouvent majoritairement dans la granodiorite.

Le gisement Lapa chevauche la zone de faille Cadillac-Larder Lake. La minéralisation est associée à des zones de déformation dans les roches volcaniques du groupe Piché, et se présente sous forme de filons de quartz, de zones tabulaires ou de zones à biotite altérée.

LaRonde se situe à la limite de la formation Bousquet du groupe volcanique Blake River. La minéralisation or-cuivre et zinc-argent se trouve sous forme de sulfures massifs et de sulfures disséminés.

La mine Westwood fait partie du camp minier Doyon-Bousquet-LaRonde. Le gisement repose sur les roches volcaniques altérées du groupe Blake River et aussi en partie sur les roches sédimentaires altérées du groupe Cadillac. Les zones de sulfures massifs et de sulfures disséminés abritent l'or, ainsi que des veines de quartz à sulfures.

4.1.2.5 Pinos Altos

Le gisement Pinos Altos au Mexique se trouve dans la ceinture aurifère de la Sierra Madre, comprenant de nombreuses occurrences épithermales d'or et d'argent. Il repose sur des roches volcaniques et intrusives, perturbées par des failles. Sa structure géologique est dominée par un horst de 10 km de long et de 3 km de large, délimité au nord et au sud par les failles de Reyna de Plata et Santo Niño. La minéralisation aurifère se trouve dans quatre lentilles différentes, dont Santo Niño, la plus importante.

4.1.2.6 Pirquitas

Pirquitas se trouve dans la ceinture de Puna, située sur un plateau élevé du système de subduction andin. Les roches de cette ceinture consistent en des sédiments marins altérés plissés recouverts par des sédiments marins et volcanoclastiques pris dans des roches mafiques à ignées. La roche hôte de Pirquitas consiste en des couches fortement plissées de grès marins, de grès fins et d'un peu de schistes. Un système de veines riches en sulfures entrecoupe ces roches. Le gisement Pirquitas fait partie du groupe des gisements épithermaux Ag-Sn. La minéralisation consiste en des sulfures de fer et de zinc et des minéraux accessoires (cassitérite), ainsi qu'une grande variété de sulfures et sulfosels de Ag-Sn-Zn (Pb-Sb-As-Cu-Bi). La gangue est constituée de quartz et de kaolinite.

4.1.3 Échantillonnage et préparation des minerais

Les minerais ont été soit échantillonnés par les opérateurs miniers au niveau des concentrateurs ou des matériaux de dynamitage sous terre, soit par nos soins dans les stockages de réserve (*stockpile*) des sites miniers (Westwood).

La localisation des prélèvements au sein des gisements de LaRonde et Kittilä est disponible à l'appendice C.

Tous les minerais ont subi une préparation minutieuse permettant de conserver le caractère représentatif de l'échantillon initial, et d'obtenir des fractions d'échantillons identiques du point de vue de leur composition. Un plan de broyage a été réalisé pour chaque échantillon selon la dureté du minerai et leur indice de Bond (*Work Index WI*), dont les valeurs ont été fournies par les entreprises minières. Deux granulométries finales différentes étaient recherchées : un échantillon d'environ 500 g comprenant la fraction 2 mm – 5 mm, et un autre échantillon de même masse de la granulométrie similaire à la granulométrie d'usine de chaque minerai (sortie des circuits concassage et broyage). Un des défis majeurs était de ne pas générer une quantité trop importante de fines lors des étapes de concassage et de broyage. Chaque étape de concassage et de broyage était suivie de tamisages à 5 mm et à 2 mm. Pour atteindre la granulométrie usine finale, le prélèvement d'un petit échantillon à chaque fin d'étape de broyage était effectué afin d'être analysé au granulomètre laser Microtrac S3500 pour vérifier si le D80 désiré était atteint. Le tableau 4.1 présente les différentes granulométries à atteindre pour chaque minerai, fournie par les compagnies ou reprises des rapports techniques. L'appendice D présente deux exemples de plan de broyage pour le minerai de Goldex (échantillonné à la sortie du concasseur à mâchoires par l'opérateur minier) et le minerai de Westwood (échantillonné par nos soins sur le tas de stockage du minerai).

Les échantillons ont été homogénéisés après chaque étape de broyage et de division, par la méthode des 4 coins sur papier. Plusieurs équipements de quartage ont été utilisés. Lorsque les échantillons initiaux avaient une granulométrie grossière, la méthode du fromage coupé en 4 a été utilisée. Puis, un diviseur rotatif contenant douze bacs a été utilisé. Puis, un diviseur à riffles de taille moyenne, et enfin une laborette pour les échantillons finaux de poudre. La figure 4.2 présente ces équipements.

Tableau 4.1 Description des échantillons, granulométries usine à atteindre et Work Index moyen de chacun des minerais (source : entreprises minières)

Minerais	Nom d'échantillon	Provenance	Masse (g)	D80 (µm) à atteindre	Bond ball mill WI	D80 final atteint
LaRonde	CALRM719894	Dynamitage sous terre 255-20-37	2,150	63	12.2	68
Lapa Goldex	EN-4399	Sortie concasseur à mâchoires	1,000	32	10.6	80
Kittila	EN-3025	GTK exploration	1,628	Un peu - de 70	18.3	66
Pinos Altos	EN-0346	Santo Niño - composite	2,648	Un peu - de 90	ND	85
			4,324	Un peu + de 90	16.6	74
Méliadine	14/20	Fosse Tiriganiaq - composite	1,000	53	14.4	63
Canadian Malartic	Canadian Malartic - init	Stockpile	12,000	Très variable, de 50 à 79, moyen: 63	12 à 16	64
Pirquitas	Alimentacion a los JIG	Alimentation du JIG	900	50 à 200 (110)	14.4	48
Raglan	Matériel miné	Dynamitage sous terre	39,000	78	18 à 23	79
Westwood	Westwood - init	Stockpile	35,000	74	12.3	64

Une fois les deux types d'échantillons obtenus, c'est-à-dire la fraction 2 - 5 mm et l'échantillon de poudre avec le D80 désiré, des sections polies ont été élaborées pour les différentes études minéralogiques. Deux sections polies de la fraction 2 - 5 mm ont été réalisées afin d'obtenir une statistique satisfaisante pour l'observation des textures. Cependant, la représentativité d'une telle granulométrie est difficile à obtenir pour des résultats quantitatifs. Ainsi, ces sections seront simplement utilisées pour obtenir des données qualitatives de texture et d'assemblages minéralogiques. Ensuite, les dix échantillons de poudre ont été également pulvérisés afin d'obtenir les poudres désirées pour les analyses chimiques telles que les digestions suivies d'analyses par ICP-AES et ICP-MS, l'analyse XRF par pellet, ou encore l'analyse S/C.



Diviseur rotatif vibrant à 12 bacs



Diviseur à riffles moyen



Laborette 27 rotative



Diviseur à riffles petit

Figure 4.2 Techniques de division utilisées lors de la préparation des échantillons de minerais

Une section polie de chaque fraction en poudre a été réalisée. La statistique est assez grande avec une section polie, car la granulométrie est très fine, et 10 000 grains sont atteignables dans une seule section polie. Les sections polies des échantillons en poudre ont été coulées avec du noir de carbone, évitant la ségrégation des grains les plus denses au fond, et ainsi une sur-représentativité des minéraux denses lors des observations. Le protocole de préparation de ces sections polies est donnée en appendice E. La figure 4.3 récapitule la préparation des échantillons de minerais afin d'obtenir les deux types de sections polies pour les observations minéralogiques.

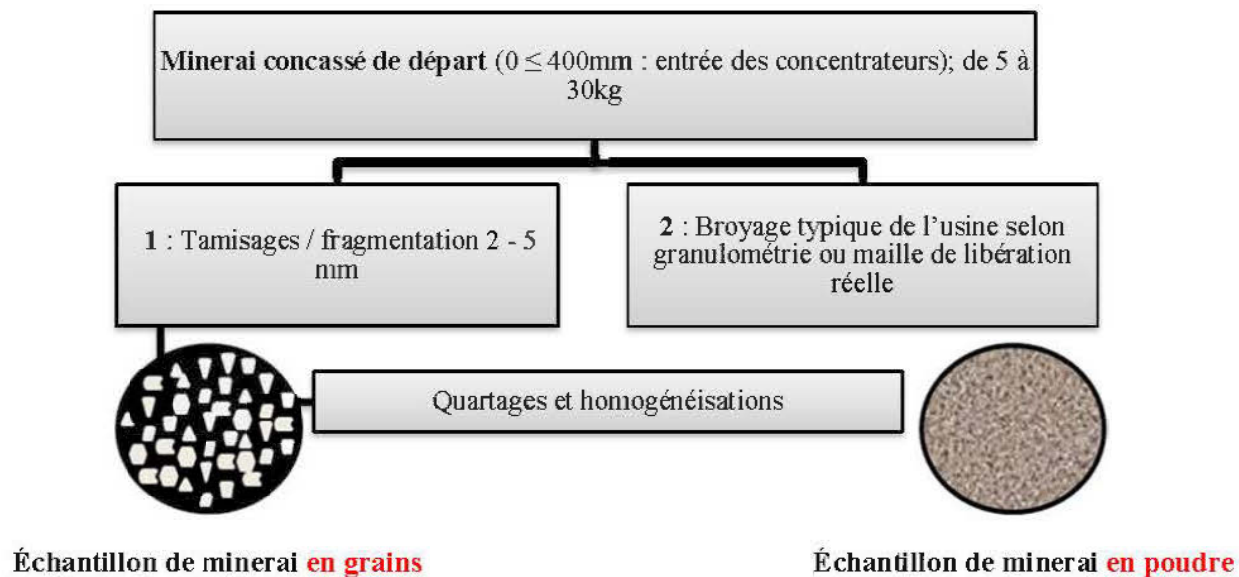


Figure 4.3 Méthodes de préparation des deux échantillons : en grains et en poudre

La figure 4.5 montre la méthodologie globale de caractérisations physiques, chimiques, et minéralogiques des minerais après pulvérisation (Figure 4.4). Ces méthodes seront décrites dans la suite de ce chapitre Matériel et Méthodes.



Figure 4.4 Pulvérisette de laboratoire pour la préparation des échantillons pour les analyses physico-chimiques et DRX

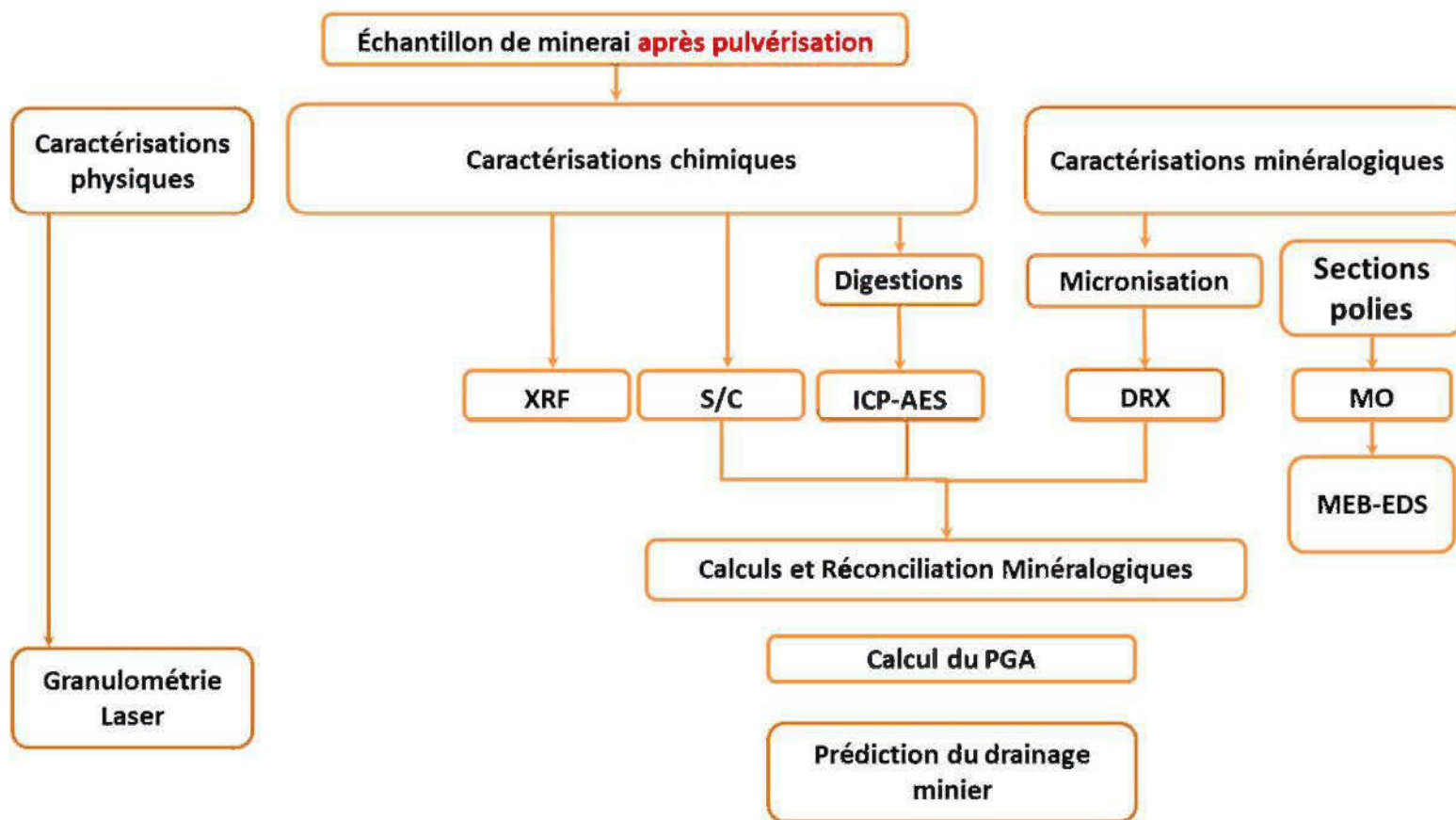


Figure 4.5 Méthodologie de caractérisation des minerais après préparations

Afin de faciliter l'observation et l'identification des sulfures et sulfosels présents dans les échantillons contenant peu de soufre ($< 5 \text{ wt.}\%$), ces échantillons ont été concentrés par une technique de séparation par centrifugation en liqueur dense. Ainsi, une section de poudre concentrée supplémentaire a été coulée pour Goldex, Canadian Malartic, Kittila, Pinos Altos, et Méliadine. Le bromoforme a été utilisé comme liqueur dense pour séparer la gangue des minéraux plus denses. Le principe de la séparation en liqueur dense est présenté à l'appendice F et le dispositif expérimental à la figure 4.6.



Figure 4.6 Dispositif de séparation en liqueur dense par centrifugation. À gauche, la centrifugeuse, à droite, le dispositif de filtration.

4.2 Description des minéraux purs

4.2.1 Origines

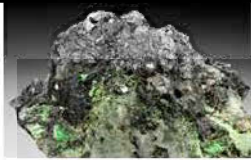
Les minéraux purs proviennent la plupart d'un vendeur de minéraux de la région de Montréal. Quelques autres ont été commandés via Internet (bornite, gersdorffite, stibine) ou proviennent de la collection minéralogique du laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine (cuivre gris et minéraux utilisés pour la fabrication du standard de microscopie optique, voir section 4.2.4).

Certains échantillons reçus n'étaient pas complètement purs. Ainsi, un tri sous la loupe binoculaire a été réalisé pour les minéraux suivants : covellite, pyrrhotite nickélifère (pour la séparer au maximum de la pentlandite), pyrite nickélifère (qui resta très contaminée par du quartz, de la calcite, et de la pyrrhotite, malgré le tri qui était difficile à effectuer car l'échantillon était très pollué au départ et broyé finement), pyrite arsénisée, pyrrhotite (qui resta contaminée par des minéraux carbonatés et un peu de pyrite). Les échantillons d'arsénopyrite, de galène et de pyrite avaient préalablement été préparés dans la thèse de Bouzahzah (2013). Les seconds échantillons de chalcopryrite, pyrrhotite, et sphalérite proviennent également de cette thèse. Ces échantillons ont été réutilisés à des fins de comparaison avec les résultats de la thèse de Bouzahzah (2013). Pour certains minéraux, tels la pyrrhotite nickélifère, il est difficile d'obtenir des échantillons complètement purs, comme pour le cuivre gris. Le but de faire des tests sur des échantillons de minéraux purs est d'utiliser les résultats pour des applications concrètes sur des produits miniers. Ainsi, il est mieux d'avoir des échantillons naturels quelque peu impurs, plutôt que d'avoir des échantillons fabriqués de manière synthétique à 100% pur, qui ne permettraient pas les mêmes comparaisons, interprétations, ou extrapolations.

Dix-neuf échantillons de minéraux purs différents ont été utilisés dans cette thèse : quartz, seize sulfures (arsénopyrite, bornite, chalcocite, chalcopryrite (x2), covellite, galène, pyrite, pyrite arsénisée, pyrite nickélifère, pyrrhotite (x2), pyrrhotite nickélifère, sphalérite (x2) et stibine), et deux sulfosels (cuivre gris et gersdorffite). Le signe * inscrit après le nom de certains sulfures dans le tableau 4.2 signifie que ce sulfure a fait l'objet d'études précédentes (Bouzahzah, 2008; Bouzahzah, 2013) et n'ont pas subi forcément les mêmes caractérisations. Quant au quartz (SiO_2), celui-ci provient de St-Ludger au Canada.

Tableau 4.2 Nom, origine, formule chimique et illustration des minéraux purs utilisés dans cette étude

Nom et origine	Formule chimique	Illustration
Arsénopyrite Panasqueira, Portugal	FeAsS	
Bornite Messina, Transvaal, Afrique du Sud	Cu_5FeS_4	
Chalcocite Messina, Transvaal, Afrique du Sud	Cu_2S	
Chalcopyrite* D'Alembert, Abitibi, Canada	CuFeS_2	
Covellite Inconnue	CuS	
Cuivre gris (tétrahédrite, tennantite) Inconnue	$(\text{Cu, Fe, Ag, Zn})_{12}(\text{Sb, As})_4\text{S}_{13}$	

Nom du minéral	Formule chimique	Illustration
Galène Inconnue	PbS	
Gersdorffite Bou Azzer, Maroc	NiAsS	
Pyrite* Pérou	FeS ₂	
Pyrite arsénisée et pyrite nickélifère Bathurst, Nouveau- Brunswick	FeS ₂ contenant As FeS ₂ contenant Ni	
Pyrrhotite* Knowlton Landing, Québec, Canada	Fe _(1-x) S, 0<x<0,17	
Pyrrhotite nickélifère, Sudbury, Ontario, Canada	Fe _(1-x) S, 0<x<0,17 contenant Ni	
Sphalérite* Montauban, Québec, Canada	(Zn,Fe)S	
Stibine Chine	Sb ₂ S ₃	

4.2.2 Préparation et caractérisations

Les minéraux purs ont été réceptionnés sous forme de fragments de roches. Ils ont ensuite été pulvérisés, homogénéisés et soumis à des caractérisations physiques (densité relative, granulométrie, surface spécifique), chimiques (analyse S/C, digestions suivies d'analyse ICP-AES) et minéralogiques (microscope optique, MEB et pour certains EPMA).

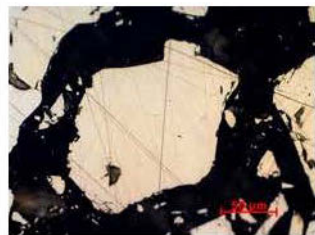
4.2.3 Résultats de caractérisation des minéraux purs

Pour des raisons de clarté dans l'énoncé de cette thèse, les résultats de caractérisation physique et chimique des minéraux purs sont présentés à l'appendice G ainsi que les résultats de stoechiométrie par EPMA au chapitre 7.

4.2.4 Propriétés optiques

Le quartz ainsi que six sulfures communément retrouvés dans les minerais polymétalliques et aurifères (arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite, sphalérite) ont été nécessaires à la mise en place d'une méthodologie de microscopie optique (Chapitre 6). Ces échantillons de sulfures purs proviennent de la collection GeoRessources de l'ENSG, Université de Lorraine. Plus particulièrement, l'arsénopyrite vient également de la mine Panasqueira au Portugal, la pyrite de Logroño en Espagne, et la sphalérite de l'ancienne mine Peyrebrune en France. Les trois autres sont d'origine inconnue. Les propriétés optiques ainsi qu'une image prise au microscope optique en lumière réfléchie de ces sulfures sont présentées au tableau 4.3. Ces sulfures ont été mélangés afin d'obtenir des proportions surfaciques égales, en se basant sur le principe de Delesse, admis en 1848 (Delesse, 1866) qui énonce que les proportions volumiques de grains observés en section polie sont égales aux proportions surfaciques, et connaissant la masse volumique de chaque minéral.

Tableau 4.3 Propriétés optiques et images acquises au microscope optique en lumière réfléchie de six sulfures communs : arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite et sphalérite

Nom du minéral	Propriétés optiques	Illustration
Arsénopyrite FeAsS	<u>Couleur</u> : Blanc +/- bleuté <u>Pouvoir réflecteur</u> : 54% <u>Dichroïsme</u> : Très faible <u>Réflexions internes</u> : Absentes <u>Anisotropie</u> : Forte : jaune orangé à bleu ciel <u>Dureté</u> : F <u>Remarques</u> : Souvent fracturée	
Chalcoppyrite CuFeS_2	<u>Couleur</u> : Jaune laiton <u>Pouvoir réflecteur</u> : 45% <u>Dichroïsme</u> : Absent <u>Réflexions internes</u> : Absentes <u>Anisotropie</u> : Faible : jaune or +/- bleuté <u>Dureté</u> : C <u>Remarques</u> :	
Galène PbS	<u>Couleur</u> : Blanc bleuté <u>Pouvoir réflecteur</u> : 43% <u>Dichroïsme</u> : Absent <u>Réflexions internes</u> : Absentes <u>Anisotropie</u> : Isotrope <u>Dureté</u> : B <u>Remarques</u> : Clivage triangulaire	

Nom du minéral	Propriétés optiques	Illustration
Pyrite FeS_2	<u>Couleur:</u> Gris moyen bleuté <u>Pouvoir réflecteur:</u> 15% <u>Dichroïsme:</u> Absent <u>Réflexions internes:</u> Oranges à rouges <u>Anisotropie:</u> Isotrope <u>Dureté:</u> C <u>Remarques:</u>	
Pyrrhotite $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, $0 < x < 0,17$	<u>Couleur:</u> Gris moyen bleuté <u>Pouvoir réflecteur:</u> 15% <u>Dichroïsme:</u> Absent <u>Réflexions internes:</u> Oranges à rouges <u>Anisotropie:</u> Isotrope <u>Dureté:</u> C <u>Remarques:</u>	
Sphalérite $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$	<u>Couleur:</u> Gris moyen bleuté <u>Pouvoir réflecteur:</u> 15% <u>Dichroïsme:</u> Absent <u>Réflexions internes:</u> Oranges à rouges <u>Anisotropie:</u> Isotrope <u>Dureté:</u> C <u>Remarques:</u>	

4.3 Techniques de caractérisations des solides

4.3.1 Caractérisations physiques

4.3.1.1 Densité relative (Dr) ou gravité spécifique (Gs)

La gravité spécifique des grains solides (Gs) a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330 déterminant le volume occupé par l'échantillon. La masse volumique ρ_s des grains (dans un rejet minier) est le rapport de la masse des grains solides (M_s) au volume (V_s) (Equation 4.1). La mesure consiste à disposer une masse d'échantillon connue dans un creuset en aluminium dont le volume est connu par calibration préalable. Le creuset contenant l'échantillon est alors introduit dans une chambre d'analyse. L'appareil mesure le volume occupé par l'échantillon dans le creuset en y injectant de l'hélium et mesure la pression intérieure. D'après la loi des gaz parfaits, cette pression permet de calculer le volume d'hélium injecté, et donc par soustraction, le volume occupé par l'échantillon. Connaissant la masse de l'échantillon, l'appareil calcule la densité du matériel avec une erreur relative de l'ordre de ± 0.01 .

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (4.1)$$

4.3.1.2 Surface spécifique

L'analyse de la surface spécifique des poudres a été effectuée à l'aide d'un analyseur Micromeritics Gemini III 2375. Le résultat est estimé à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). Les échantillons de poudres doivent être séchés à une température de 50°C et moins pour ne pas altérer les sulfures, et dégazés préalablement à l'analyse.

4.3.1.3 Analyse granulométrique

Les analyses granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre laser Microtrac S3500. Cet appareil mesure la distribution granulométrique des particules dans un échantillon granulaire qui est mis en suspension dans l'eau. Trois lasers et deux détecteurs (Figure 4.7) permettent de détecter les particules avec une grande sensibilité (signal/bruit élevé) et permet l'analyse de particules sphériques ou irrégulières et de nature transparentes, absorbantes ou réfléchissantes. Le logiciel de contrôle et de traitement des données permet d'obtenir la distribution granulométrique en μm , sur une échelle de 2.76 à 2816 μm .

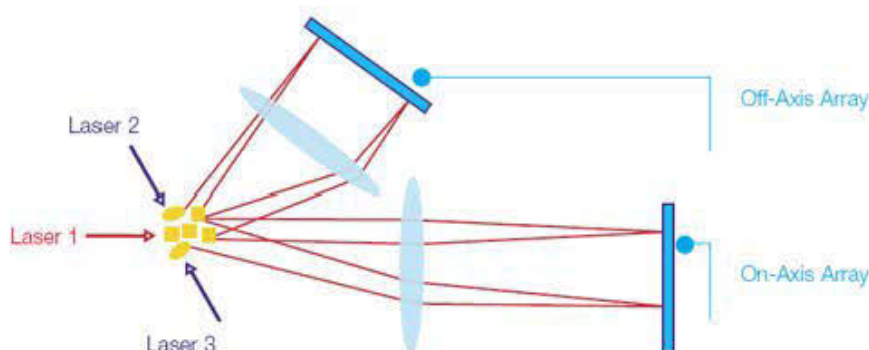


Figure 4.7 Schéma du principe de détection du Microtrac S3500 (site web de Microtrac)

4.3.2 Caractérisations chimiques

4.3.2.1 Digestions supposées intégrales des solides et analyse chimique des digestats

L'analyse chimique par digestion solide s'effectue d'abord par la mise en solution des échantillons solides. Les solutions les plus utilisées sont les solutions acides. Deux protocoles de digestion ont été principalement utilisés pour l'analyse chimique de routine, et les autres protocoles de digestion utilisés pour la comparaison des méthodes chimiques sont détaillés au Chapitre 5. L'échantillon solide finement broyé est mis en

contacts successifs dans de l'acide nitrique HNO_3 , du brome liquide Br_2 , de l'acide fluorhydrique HF et enfin de l'acide chlorhydrique HCl concentrés. Chaque solution acide a un rôle de dissolution de certains minéraux présents dans les échantillons solides. HNO_3 et Br_2 sont des oxydants puissants qui mettent en solution tous les sulfures et composés facilement solubles de l'échantillon. HF permet la mise en solution des silicates et des oxydes métalliques, mais certains minéraux réfractaires résistent à cette attaque. HCl permet de digérer les derniers solides restants. Afin d'obtenir la digestion du maximum de silicates par HF et pour éliminer les réactifs de digestion de la matrice finale à analyser, les solutions sont chauffées pour être évaporées. Lors de cette étape, certains éléments peuvent se volatiliser (As , Be , Bi , Sb , Se , Te) et ne seront donc pas présents en solution ou présents en concentrations inférieures à leur concentration réelle dans l'échantillon solide. Les précipités formés lors du chauffage sont alors redissous dans une solution d'acide chlorhydrique, avant d'être analysés. Cette méthode de digestion ne permet donc pas de quantifier les éléments volatils qui se subliment à haute température. Ainsi, pour analyser ces éléments, le même protocole est utilisé, sans l'étape de séchage.

La solution obtenue peut ensuite être analysée par ICP-AES et ICP-MS, techniques de spectrométrie à plasma à couplage inductif. Le principe général de la technique est l'ionisation d'un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. La solution diluée est injectée dans le plasma sous forme d'aérosol par un nébuliseur afin d'avoir des petites gouttelettes finement divisées, car les puissances de flamme utilisées ne permettent pas de traiter des gouttelettes supérieures au micromètre. Ensuite, l'ICP-AES et l'ICP-MS diffèrent dans leur principe de détection.

Dans le cas de la spectrométrie d'émission atomique ou optique (AES ou OES), lorsqu'un atome de l'échantillon est ionisé, les longueurs d'onde des photons émis par les atomes lors de leur transition d'un état excité à un état de plus basse énergie sont propres à chaque élément. Les photons et donc la lumière émise par le plasma est alors

analysée par un ou plusieurs monochromateurs. Puis, son intensité est comparée à l'intensité émise par le même élément contenu dans un standard et préalablement calibré. La limite de détection de cette technique, de l'ordre du mg/L (ppm), est limitée par la sensibilité intrinsèque de la méthode et par la présence de très nombreuses raies adjacentes pouvant être difficilement séparables par les monochromateurs. Pour des meilleures limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ (ppb), la spectrométrie de masse (MS) est nécessaire. Cette technique de détection consiste en l'application de champs électromagnétiques afin de séparer les ions du plasma en fonction de leur ratio masse atomique/charge électrique propres à chaque élément (et plus précisément isotope).

4.3.2.2 Analyse des métaux précieux par pyroanalyse

L'analyse de l'or et l'analyse des éléments du groupe platine (Pt, Pd et Rh) ont été réalisées par pyroanalyse suivie de l'analyse par gravimétrie seulement pour l'or et de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) pour les autres. Un échantillon de 30 g est nécessaire afin d'éviter au maximum l'effet de pépité en réduisant l'erreur d'échantillonnage. La pyroanalyse consiste à mettre en fusion l'échantillon solide pulvérisé mélangé à un agent fondant et au plomb, agissant comme un collecteur. L'échantillon est ensuite chauffé dans un four à 1000°C pour permettre la fusion et les métaux précieux et le plomb forment un bouton dense se retrouvant au fond du creuset. Les métaux précieux sont ensuite extraits du bouton par le procédé de coupellation, qui consiste en l'oxydation du plomb et son absorption dans la coupelle, laissant simplement une goutte contenant les métaux précieux, appelée doré.

Le doré peut ensuite être pesé pour connaître la concentration en or d'un échantillon, ou dissout dans de l'eau régale afin d'être analysé par la suite par SAA. La SAA permet de déterminer des concentrations en éléments connus inférieures au ppm. Elle consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. Le mode flamme est le plus couramment utilisé et l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption ou d'émission. En spectrométrie d'absorption, la flamme est

dirigée vers une lumière émise par une lampe émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché connu. En traversant la flamme, les ondes lumineuses - dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. L'absorption mesurée est directement proportionnelle à la concentration de l'élément.

4.3.2.3 Analyse par spectrométrie de fluorescence de rayons X (XRF)

Contrairement à l'analyse chimique par digestion solide, l'analyse en fluorescence X est une technique analytique non destructive. Cette technique peut s'appliquer sur le matériel solide directement, préférablement pressé en pastilles pour une meilleure sensibilité, sans passer par la solubilisation du matériel dans un liquide. L'échantillon est bombardé avec des rayons X de longueur d'onde et donc d'énergie connues. Les atomes de l'échantillon sont alors excités et instables. Les photons X vont arracher des électrons de cœur de l'atome, et ainsi, un électron d'une couche périphérique va passer au cœur afin de stabiliser à nouveau l'atome. Lors de ce passage, l'électron va perdre de l'énergie, énergie rayonnée sous forme de photons X, caractéristiques de l'élément émetteur (Figure 4.8). C'est ce qu'on appelle le phénomène de fluorescence. L'intensité du rayonnement secondaire reçu est fonction du nombre de photons. La XRF peut déterminer l'abondance d'un grand nombre d'éléments avec une limite de détection de quelques mg/kg (ppm).

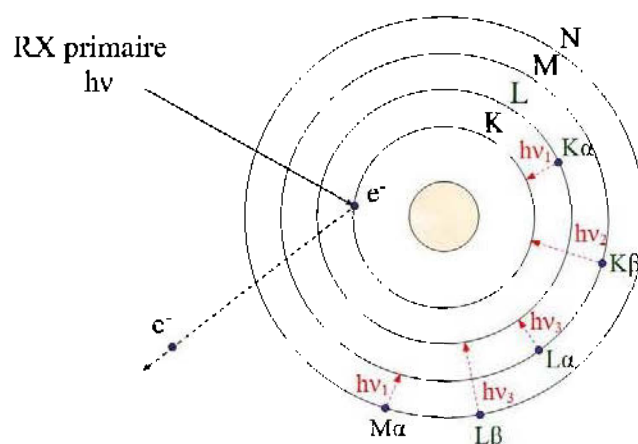


Figure 4.8 Principe de fonctionnement de la fluorescence X. RX : rayon X, $h\nu_n$: énergie des photons émis, e^- : électron.

L'analyse chimique par fluorescence X a été effectuée à l'aide d'un analyseur XRF portable. Ces nouveaux appareils permettent une analyse de bonne précision et rapide.

4.3.2.4 Analyse du soufre et du carbone

Le dosage du soufre et du carbone totaux dans des échantillons inorganiques est effectué à l'aide d'un four à induction et par spectrophotométrie infrarouge. Une petite quantité connue (de 0.1 à 0.5 g) d'échantillon est mélangé à une poudre accélérateur de fusion (fer ou tungstène). Ce mélange est ensuite inséré dans un four à haute température (1350 °C) en présence d'oxygène afin de dégrader la matière en dioxyde de carbone et dioxyde de soufre. Ces gaz (CO_2 et SO_2) produits sont acheminés vers le détecteur à infrarouge.

4.3.2.5 Analyse du mercure

L'analyse du mercure a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les échantillons pulvérisés sont décomposés par voie thermique dans un four à température élevée et contrôlée, en présence d'oxygène. Le flux des gaz de combustion est ensuite traité dans un tube catalytique et le mercure est amalgamé dans une cellule

d'amalgamation en or, puis il est relâché sous forme de vapeur par chauffage de la cellule. Cette vapeur de mercure est ensuite dosée par spectrophotométrie UV à 253.7 nm, à l'aide de deux cellules de sensibilités différentes placées en série. Le signal d'absorbance est mesuré par chaque cellule. Lorsque l'absorbance mesurée dans la cellule dite de « basse concentration » dépasse 0.55 (A), alors le signal est mesuré par la cellule dite de « haute concentration ». La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre l'absorbance mesurée et celle de solutions étalons. Le principe de la méthode est présentée à la figure 4.9.

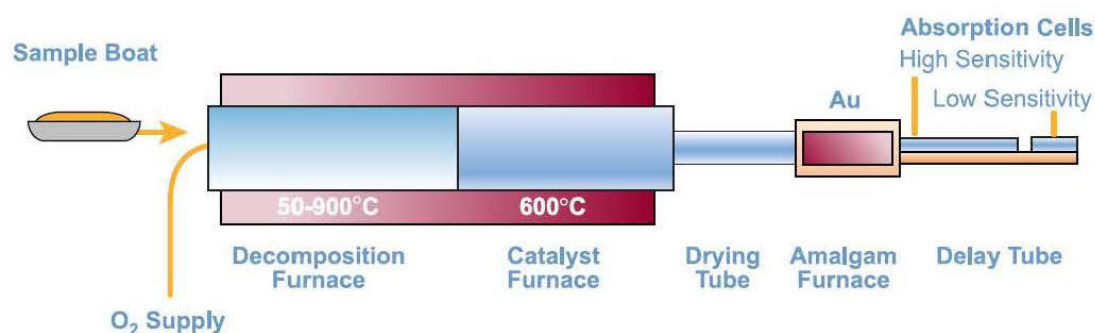


Figure 4.9 Principe de l'analyse du mercure par spectrophotométrie d'absorption atomique (PerkinElmer®)

4.3.3 Caractérisations minéralogiques

Les caractérisations minéralogiques occupent une place particulière dans cette thèse. En effet, la méthodologie développée repose sur les techniques de caractérisation suivantes utilisées traditionnellement.

4.3.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

“Every crystalline substance gives a pattern; the same substance always gives the same pattern; and in a mixture of substances each produces its pattern independently of the others.” A.W. Hull, 1919. La diffraction des rayons X permet de connaître la composition minéralogique et la forme cristallographique des minéraux présents dans

un échantillon de poudre solide, de manière qualitative par l'identification de pics de diffraction. L'échantillon, préalablement micronisé afin d'atteindre une granulométrie dont 95% des particules soient inférieures à 10 μm , est inséré dans un diffractomètre afin de produire un diffractogramme propre à chaque échantillon. La DRX repose sur la loi de Bragg (Figure 4.10). Considérons un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} . Il y a diffraction si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2 * d_{hkl} * \sin \theta = n * \lambda \quad (4.2)$$

Avec n : nombre entier positif. Pour une longueur d'onde λ et une famille de plans réticulaires (hkl), il existe n orientations de cette famille de plans par rapport au faisceau incident susceptibles de donner un faisceau diffracté. Les directions de ces faisceaux diffractés par rapport aux plans (hkl) sont déterminées par l'angle θ vérifiant la loi de Bragg. Ces directions sont appelées des interférences constructives. Ainsi, pour un réseau de plans (hkl) donné, ces interférences constructives se produiront seulement à des angles θ_1 , θ_2 , θ_3 pour lesquels $\lambda=2d_{hkl}*\sin\theta_1$, $2\lambda=2d_{hkl}*\sin\theta_2$, $3\lambda=2d_{hkl}*\sin\theta_3$, etc.

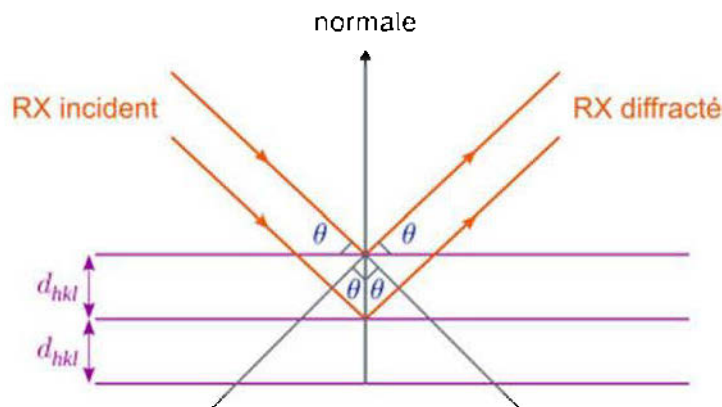


Figure 4.10 Loi de Bragg : diffraction des rayons X incidents d'une longueur d'onde λ donnée selon un angle θ

Cette signature unique des plans réticulaires des minéraux permet la caractérisation et l'identification des phases minérales en comparant les pics de diffraction obtenus avec une base de données. Le diffractomètre focalise un faisceau de rayons X (la raie $K\alpha$ du cuivre dans cette thèse) sur un échantillon contenant des phases cristallines, en parcourant une gamme d'angles de réflexion θ (ou 2θ) grâce à un goniomètre. L'intensité du rayonnement incident est mesurée par un détecteur positionné dans l'alignement du faisceau de rayons X diffractés. Les spécificités techniques employées dans cette thèse sont directement décrites dans les chapitres où la technique de DRX est utilisée.

Puis, un logiciel de semi-quantification (Topas[®]), basé sur une décomposition mathématique utilisant la méthode des moindres carrés pour approcher au mieux le spectre obtenu (Rietveld, 1969(Young *et al.*, 1993)) est utilisé pour obtenir des pourcentages massiques de minéraux à l'intérieur d'un échantillon. La précision énoncée est souvent de l'ordre de 1% massique, mais cette précision s'avère souvent plus élevée dans la pratique. Les méthodes basées sur la diffraction des rayons X ont l'avantage de fournir une quantification directe des minéraux d'un échantillon sans passer par l'analyse en éléments chimiques.

4.3.3.2 Microscopie optique (MO)

La microscopie optique permet l'observation, l'identification et la quantification des minéraux ainsi que la détermination des textures minérales. Les minéraux transparents sont observés en lumière transmise polarisée et les minéraux opaques en lumière réfléchie polarisée. La lumière polarisée permet d'exciter l'échantillon avec un rayon lumineux dans une seule direction de vibration (Figure 4.11).

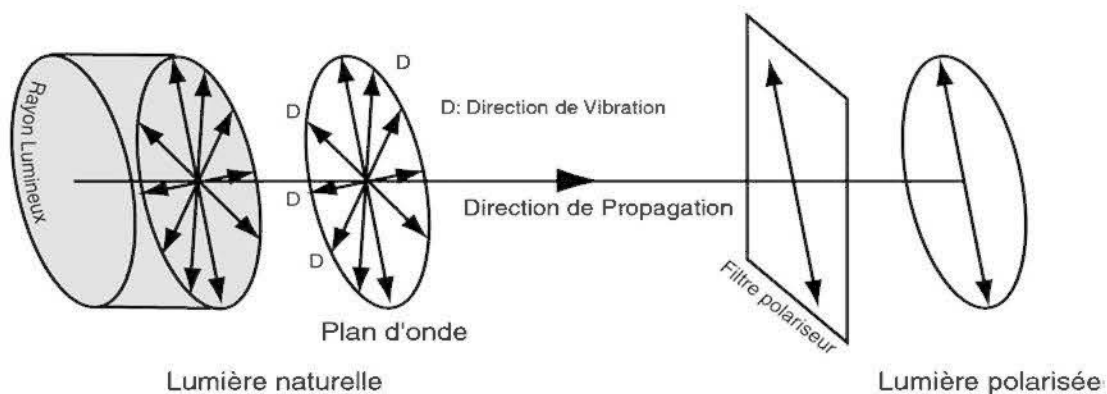


Figure 4.11 Représentation des directions de vibration de la lumière

Le microscope optique polarisant en lumière réfléchie a été utilisé dans cette thèse. Le chemin optique de la lumière dans ce genre de microscope est montré à la figure 4.12.

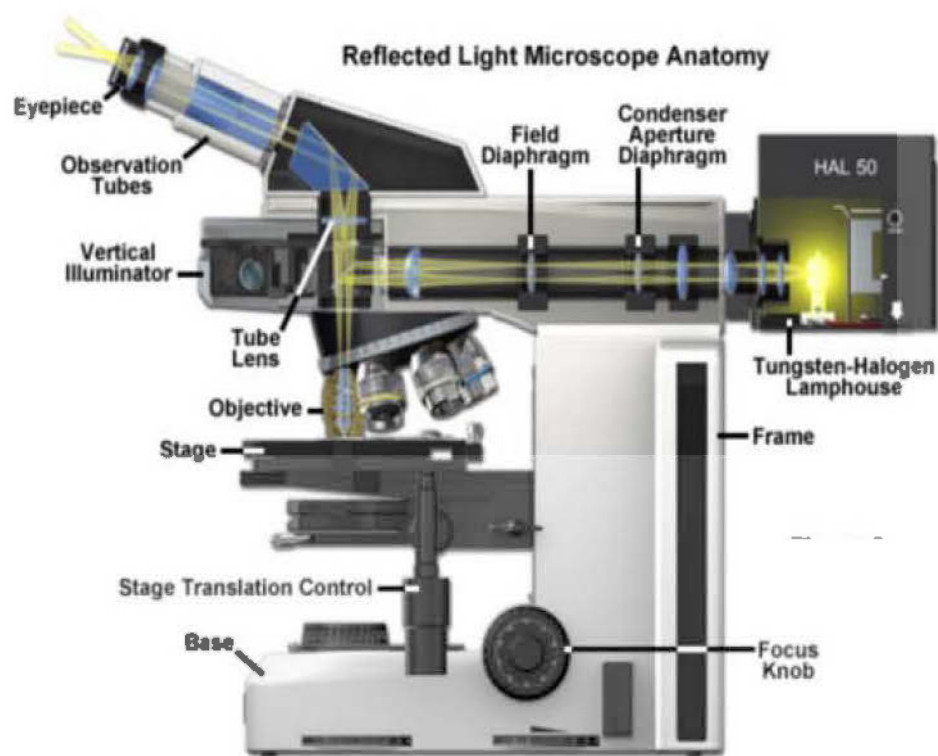


Figure 4.12 Fonctionnement du microscope optique polarisant en lumière réfléchie (d'après Rottenfusser *et al.* (2016))

Le microscope optique utilisé en lumière polarisée permet l'étude des propriétés optiques et cristallographiques (couleur, réflectance et biréfringence) et des propriétés physiques (dureté relative), minéralogiques (mâcles) ou texturales (formes, exsolutions) des phases minérales. Un autre filtre optique appelé analyseur peut être ajouté sur le chemin optique de la lumière (Figure 4.13) afin d'étudier l'anisotropie et les réflexions internes en lumière dite polarisée analysée.

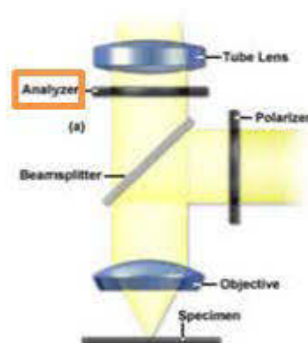


Figure 4.13 Chemin optique de la lumière polarisée analysée (d'après Rottenfusser *et al.* (2016))

Plusieurs marques de microscopes optiques ont été utilisés dans cette étude, selon la qualité et les objectifs désirés. Le microscope optique Nikon Optiphot® 100 Reflected light a été utilisé pour l'observation des minéraux opaques et pour la préparation des travaux de MEB et de microsonde. Le microscope optique AxioImager® M2m de Zeiss a été utilisé pour l'acquisition des images multispectrales et la prise de photos ponctuelles, le microscope optique dit « numérique » VHX-2000® de Keyence a été utilisé principalement pour effectuer des mosaïques d'images de sections polies et de la quantification surfacique de phases. Enfin, le microscope Leica DM6M® a été utilisé pour sa qualité d'image optique afin d'acquérir des images de minéraux opaques et de mettre en place des analyses de routine.

Le grandissement maximal que l'on peut atteindre à l'aide des microscopes optiques est d'environ 1000 fois. Le pouvoir séparateur du microscope optique (c'est-à-dire la

résolution) est l'inverse de la limite de séparation. La limite de séparation nommée d est égale à :

$$d = \frac{0.6 * \lambda}{n * \sin \alpha} \quad (4.3)$$

Avec λ la longueur d'onde de la source lumineuse, et $n * \sin \alpha$ = ouverture numérique propre à chaque objectif. Ainsi, globalement, il est impossible de séparer deux points plus proches l'un de l'autre que la longueur d'onde d'excitation de la lumière.

4.3.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB (en anglais SEM ou *Scanning Electron Microscopy*) permet d'étudier la morphologie des matériaux. Cette technique d'imagerie est la plupart du temps couplée à une méthode de microanalyse par spectrométrie par détecteur solide à ionisation (ou "diode") (EDS ou *Energy Dispersive Spectroscopy*) et parfois à une méthode de microanalyse par spectrométrie à monochromateur à cristal et compteur proportionnel à flux gazeux (WDS ou *Wavelength Dispersive Spectroscopy*), qui permettent de déterminer la composition chimique élémentaire de matériaux. Le MEB utilise un faisceau d'électrons, qui permet des grossissements jusqu'à 100 000 fois. Un canon produit un faisceau d'électrons d'un diamètre typique de 20 μm qui est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques pour atteindre une gamme de 0.5 à 20 nm. Il existe deux instrumentations différentes permettant la création du faisceau d'électrons. La première consiste à extraire les électrons d'un filament de tungstène par énergie thermique. Les électrons arrachés sont ensuite accélérés par un champ électrique puis focalisés par une série de trois lentilles. La deuxième consiste à utiliser une cathode métallique en forme de fine pointe et d'appliquer une tension entre cette pointe et une anode. Un « effet de pointe », c'est-à-dire un champ électrique très intense, est alors produit à l'extrémité de la pointe et les électrons sont arrachés par effet tunnel. Ce canon est appelé à émission de champ (FEG

ou *Field Emission Gun*) et peut être de deux types : émission de champ à cathode froide, ou émission de champ assistée thermiquement.

Un MEB dont la source est un filament de tungstène et un MEB à émission de champ ont été utilisés dans cette thèse. Le MEB à émission de champ est à cathode assistée thermiquement avec une gamme de tensions d'accélération allant de 1000 V à 30 000 V, et une résolution à 1 nm à 15 000 V. Le MEB à émission de champ fournit des images de meilleure qualité (le courant de la sonde est bien mieux contrôlé), et permet de travailler à plus basse énergie.

Plusieurs types de signaux sont ensuite générés suite à l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon (Figure 4.14) et sont captés par différents détecteurs. Les électrons Auger e_A possèdent une très faible énergie et sont rarement captés. Les électrons secondaires e_s permettent d'obtenir des informations sur la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés e_r permettent d'obtenir des informations d'homogénéité chimique. La quantité d'électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique des atomes constituant les phases de l'échantillon. Les composés formés d'atomes au numéro atomique Z élevé produisent davantage d'électrons rétrodiffusés et seront plus brillants sur les images résultantes. Les rayons X seront détectés par un (ou plusieurs dans le cas des systèmes de minéralogie automatisée) détecteurs EDS. Les spectres obtenus permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique.

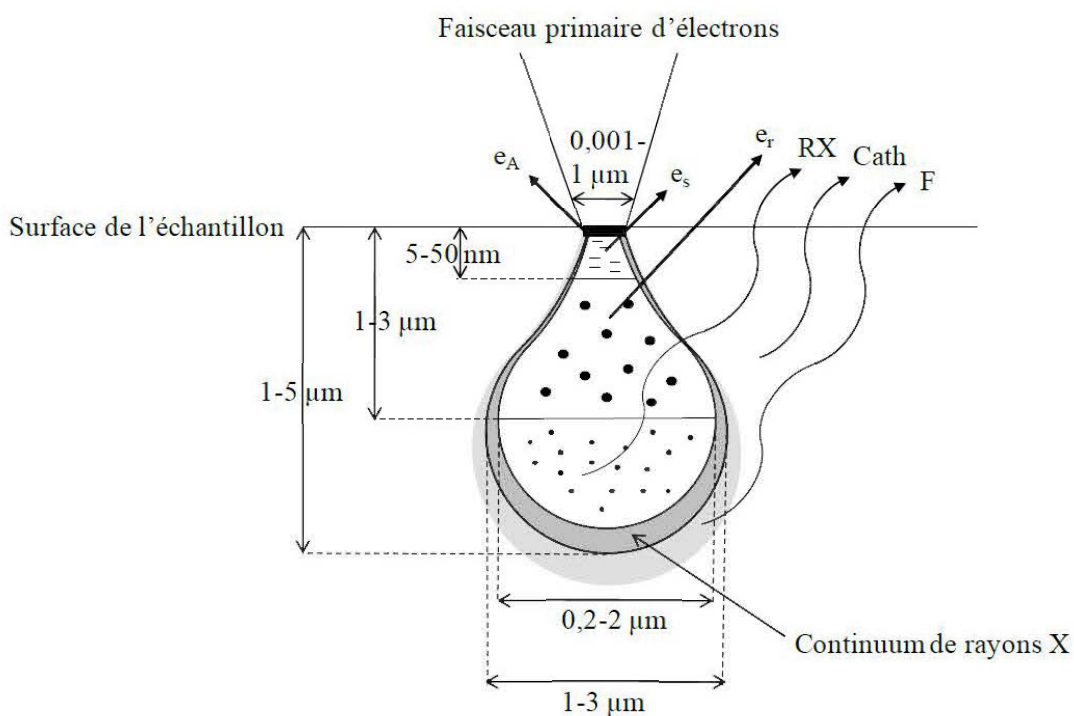


Figure 4.14 Types de signaux générés suite à l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon : e_A électrons Auger, e_s électrons secondaires, e_r électrons rétrodiffusés, RX : rayons X, Cath : cathodoluminescence, F : fluorescence X secondaire (d'après Mermillod-Blondin (2005))

Ces types d'interactions ont lieu au sein de l'échantillon à une profondeur et à une résolution latérale variable, appelée la poire d'excitation, selon les conditions d'analyse et selon la matrice analysée. Cette poire d'excitation est importante à considérer car plusieurs phases minérales peuvent être analysées en même temps dans le cas où des chevauchements ont lieu dans la poire d'analyse, et donc conduire à des microanalyses chimiques erronées. Les limites de détection des microanalyses sont de l'ordre de 1000 mg/kg (1000 ppm).

4.3.3.4 Microsonde électronique (MSE)

La MSE est utilisée pour déterminer les compositions élémentaires des phases minérales présentes dans un échantillon solide. Elle permet l'analyse chimique quantitative à l'échelle du μm^3 des éléments compris entre le bore et l'uranium par comparaison à des étalons de référence. Les limites de détection sont de l'ordre de 100 mg/kg (100 ppm). Comme pour le MEB, l'échantillon est bombardé avec un faisceau d'électrons de haute énergie. Cependant, seul le spectre des rayons X générés est analysé par plusieurs spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS), fréquemment au nombre de quatre. Ces spectromètres sont munis de cristaux analyseurs permettant de diffracter les rayons X reçus, selon la loi de Bragg (Eberhart, 1989). La quantification d'un élément s'effectue par comparaison d'intensités avec un échantillon de concentration connue. Les éléments majeurs et mineurs peuvent être mesurés avec une erreur relative de $\pm 1\%$ massique. On peut aussi analyser les éléments traces en concentrations inférieures à 100 $\mu\text{g/g}$ en augmentant le temps de comptage des photons émis ou en augmentant le courant de la sonde ou la tension. La description des conditions d'analyses exactes pour le MEB et la MSE utilisés pour chaque échantillon est donnée dans les articles. Les programmes de la MSE sont donnés en appendice G.

4.3.4 Réconciliation des données chimiques avec les résultats minéralogiques

La réconciliation des données permet de confronter les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec les résultats obtenus par analyses chimiques. Le principe de base est de comparer les pourcentages massiques des éléments obtenus par calcul à partir de la minéralogie donnée par la DRX et la semi-quantification Topas[®], mais également grâce aux observations au microscope optique, au MEB, ainsi qu'aux microanalyses MEB et MSE. Puis, les pourcentages massiques des minéraux obtenus par semi-quantification Topas[®] sont ajustés en fonction des analyses chimiques. Un exemple est proposé ci-dessous afin d'expliquer les différentes étapes de la réconciliation.

Le fichier de réconciliation disponible et développé dans la thèse de Bouzahzah (2013), permet d'entrer tout d'abord les analyses chimiques effectuées sur l'échantillon (Figure 4.15). Les analyses par ICP-AES, XRF, et S/C sont habituellement utilisées, et la moyenne des résultats obtenus pour chaque élément est effectuée. Or, dans cette thèse, les résultats de données chimiques ont été choisis en fonction des observations et données obtenues au Chapitre 5. Ainsi, les résultats choisis en fonction de la fiabilité de la technique analytique chimique ont été directement entrés dans le fichier.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
	MENU Entrez les analyses chimiques obtenues par ICP (% massiques)																				
1																					
2																					
3																					
4	Nom d'échantillons	Al	As ⁺	B	Ba	Be ⁺	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb
5	US4438 - Méliadine	5.66	1.96		0.045		0.001	2.42	0.000	0.002	0.008	0.009	9.78	1.47	0.00	1.21	0.032	0.001	1.960	0.000	0.010
6																					
7																					
8																					
9																					
10																					

Figure 4.15 Insertion des résultats chimiques (en % massique) dans le fichier de réconciliation

La base de données des minéraux disponible dans le fichier a été obtenue par l'intermédiaire de *webmineral*. Ainsi, la base de données donne les compositions chimiques théoriques des minéraux, et ne contient pas forcément tous les minéraux possibles. La prochaine étape consiste donc, d'après les observations au MO et au MEB, et aux microanalyses MEB et MSE, à compléter la base de données avec les minéraux manquants, et également à modifier la stoechiométrie des minéraux analysés par MEB et MSE dans le fichier (Figure 4.16).

Nom du minéral	Famille	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	C
10 Pyrosphalite-(Mn)				13.23								29.74	9.38			
100 Pyrosphalite			17.76													
102 Pyroderroite												5.95	36.32			
103 Pyroxmangite												33.50	8.51			
104 Pyrrhotite			19.30										60.60		0.10	
105 Quartzite									15.96				27.93			
106 Osmundite-(Ce)							2.01		0.08							
107 Osmundite							0.87					17.87	4.84			
108 Osmundite																

Figure 4.16 Modification de la base de données des minéraux

Enfin, entrer les minéraux déterminés par DRX, et par observations aux microscopes, ainsi que les proportions massiques déterminées par semi-quantification ou qualitativement par les observations (Figure 4.17).

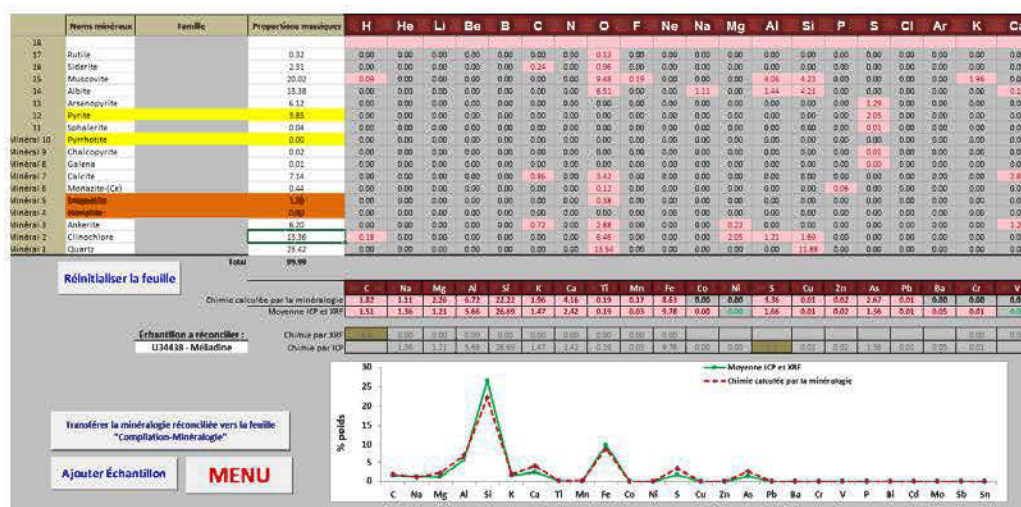


Figure 4.17 Insertion des données minéralogiques (DRX, MO et MEB)

Puis ajuster les proportions massiques jusqu'à obtenir un coefficient de détermination R^2 acceptable (> 0.95) (Figure 4.18).

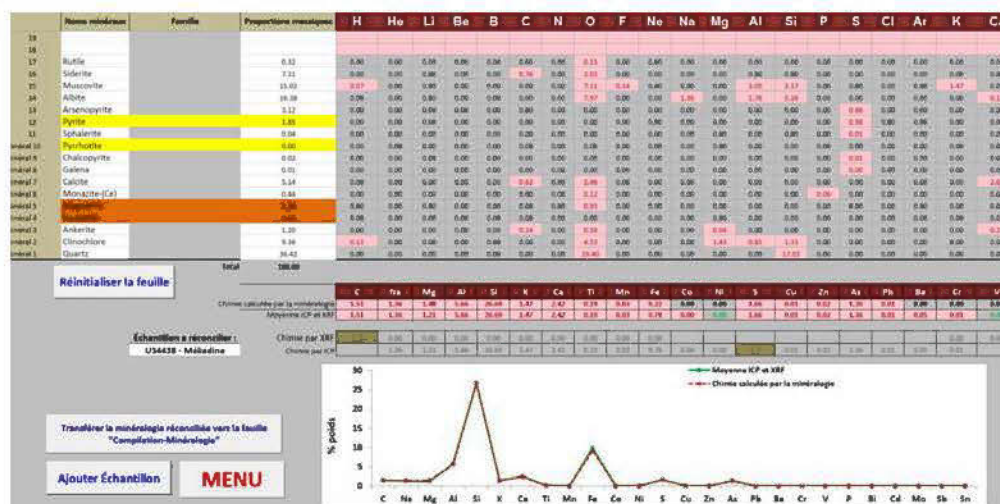


Figure 4.18 Ajustement manuel des pourcentages massiques des minéraux

4.4 Méthodologie d'évaluation environnementale et choix de l'essai cinétique

4.4.1 Description de l'essai géochimique standard en mini-cellule d'altération

La méthode générale est basée sur le protocole d'essai en cellule d'humidité de l'ASTM (1996) et de Morin and Hutt (2001). La différence réside dans la quantité de matériaux utilisés, beaucoup moins importante qu'en cellule humide. L'altération naturelle des rejets est simulée de manière accélérée. La méthode a été développée par Cruz *et al.* (2001b). Cet essai en mini-cellule d'altération nécessite 20 g de matériau déposé sur un papier filtre dans un entonnoir de type Büchner, avec une granulométrie $D_{80} \approx 20 \mu\text{m}$. L'échantillon est soumis à des cycles de lessivage et d'exposition à l'air ambiant. L'eau de rinçage, d'un volume de 15 mL laissée pendant trois heures, simule l'eau de pluie (avec un pH de 5,5). Puis, elle est recueillie dans un erlenmeyer à vide.

4.4.2 Mise en place des essais en mini-cellule d'altération modifiée

Cet essai a été par la suite modifié (Villeneuve *et al.*, 2009) pour augmenter la quantité de lixiviat recueillie afin d'effectuer les analyses chimiques, tout en gardant le même ratio liquide/solide. Une succion est également appliquée à l'aide d'une pompe à vide pendant environ 15 minutes pour chaque mini-cellule afin de récupérer une quantité maximale de lixiviat. Celui-ci est alors analysé : pH, Eh, conductivité et analyse des sulfates et des métaux, acidité et alcalinité. De plus, la granulométrie des échantillons est choisie en fonction de l'objectif recherché. Par exemple, Plante *et al.* (2010) ont choisi de ne pas broyer leurs échantillons afin de conserver leurs propriétés et caractéristiques de surface. Dans cette thèse, tous les essais en mini-cellules d'altération ont été réalisés avec 67 g d'échantillon et 50 mL d'eau déionisée. Les matériaux ont été pulvérisés afin d'obtenir des D_{80} variant de $30 \mu\text{m}$ à $120 \mu\text{m}$, selon les objectifs visés. Afin de comparer la réactivité des minéraux purs entre eux, leur broyage a été effectué afin d'obtenir des granulométries similaires. Concernant les

minerais, ils ont été testés avec une granulométrie typique de l'usine. La figure 4.19 présente l'essai en mini-cellule d'altération schématisé.

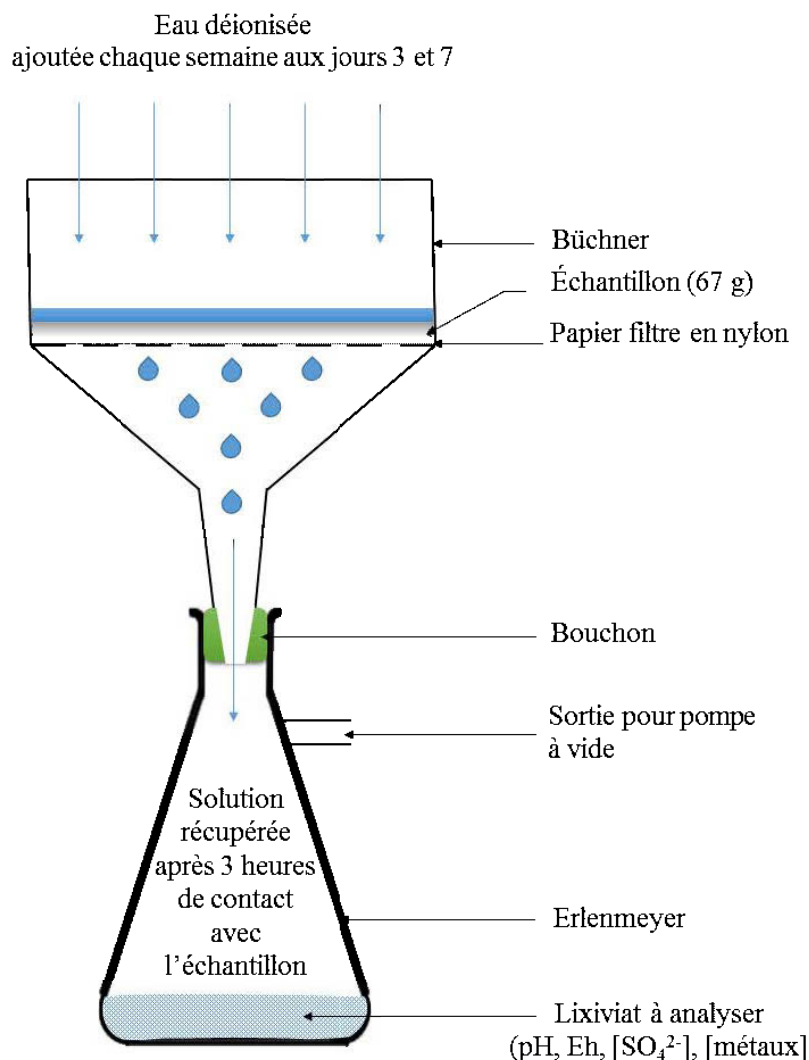


Figure 4.19 Schéma du montage de l'essai en mini-cellule d'altération modifié (adapté de Villeneuve (2004))

Une autre modification a été apportée par Bouzahzah (2013) afin de mieux contrôler les conditions de cycle mouillage/séchage. Au total, 30 mini-cellules d'altération ont été mises en place dans une chambre contrôlée (Figure 4.20) avec des cycles mouillage/séchage de 30 secondes d'arrosage (eau déionisée), suivis de 4 heures de

séchage. 25 mini-cellules ont été suivies durant 200 jours (correspondant à environ 60 cycles de lixiviation et récupération des lixiviats) et 5 autres pendant 100 jours.



Figure 4.20 Mini-cellules d'altération en place dans la chambre contrôlée avec des cycles mouillage/séchage de 30s/4h

4.4.3 Critères de sélection de l'essai géochimique

L'essai en mini-cellule a été choisi dans cette thèse principalement en raison de la faible quantité d'échantillon nécessaire pour l'essai. En effet, des minéraux purs naturels étant difficiles à se procurer et à un coût élevé, les quantités disponibles ne dépassaient pas 100 g de matériau. L'essai en mini-cellule d'altération était donc de premier choix dans

cette étude. Tous les autres essais ont découlé de cette limitation, afin de pouvoir comparer les résultats géochimiques obtenus. Par ailleurs, étant donné le grand nombre d'essais géochimiques (30), l'essai en mini-cellule d'altération a pour autres avantages d'être facile à mettre en place avec du matériel commun et donne des résultats rapidement (après 20 cycles de lixiviation, les résultats sont déjà exploitables dans la plupart des cas). Par ailleurs, l'essai en mini-cellules d'altération permet également d'effectuer facilement des duplicata d'analyse.

L'inconvénient de la méthode réside dans le fait qu'elle est peu documentée. Cependant, l'objectif du projet est de comparer des comportements géochimiques de matériaux entre eux, et d'obtenir justement des données supplémentaires.

4.5 Utilisation des matériaux, méthodologie de la thèse

Toutes les méthodes et les échantillons décrits précédemment ont été utilisées dans cette thèse selon des objectifs bien précis. L'organigramme suivant (Figure 4.21) présente les différentes utilisations des matériaux ainsi que les liens entre chaque étude, en correspondance avec les chapitres de la thèse qui vont suivre. Les trapèzes de couleur noire indique les matériaux utilisés pour le chapitre. Les rectangles blancs indiquent le but de chaque étude. Les flèches allant d'un chapitre à l'autre montre quel chapitre est nécessaire à quel autre, considérant l'utilisation des résultats du premier dans le chapitre vers lequel la flèche pointe. Le chapitre 10 de la thèse répond au principal objectif d'évaluation environnementale des minerais sulfurés polymétalliques, basée sur une approche minéralogique, en intégrant les résultats de tous les chapitres précédents.

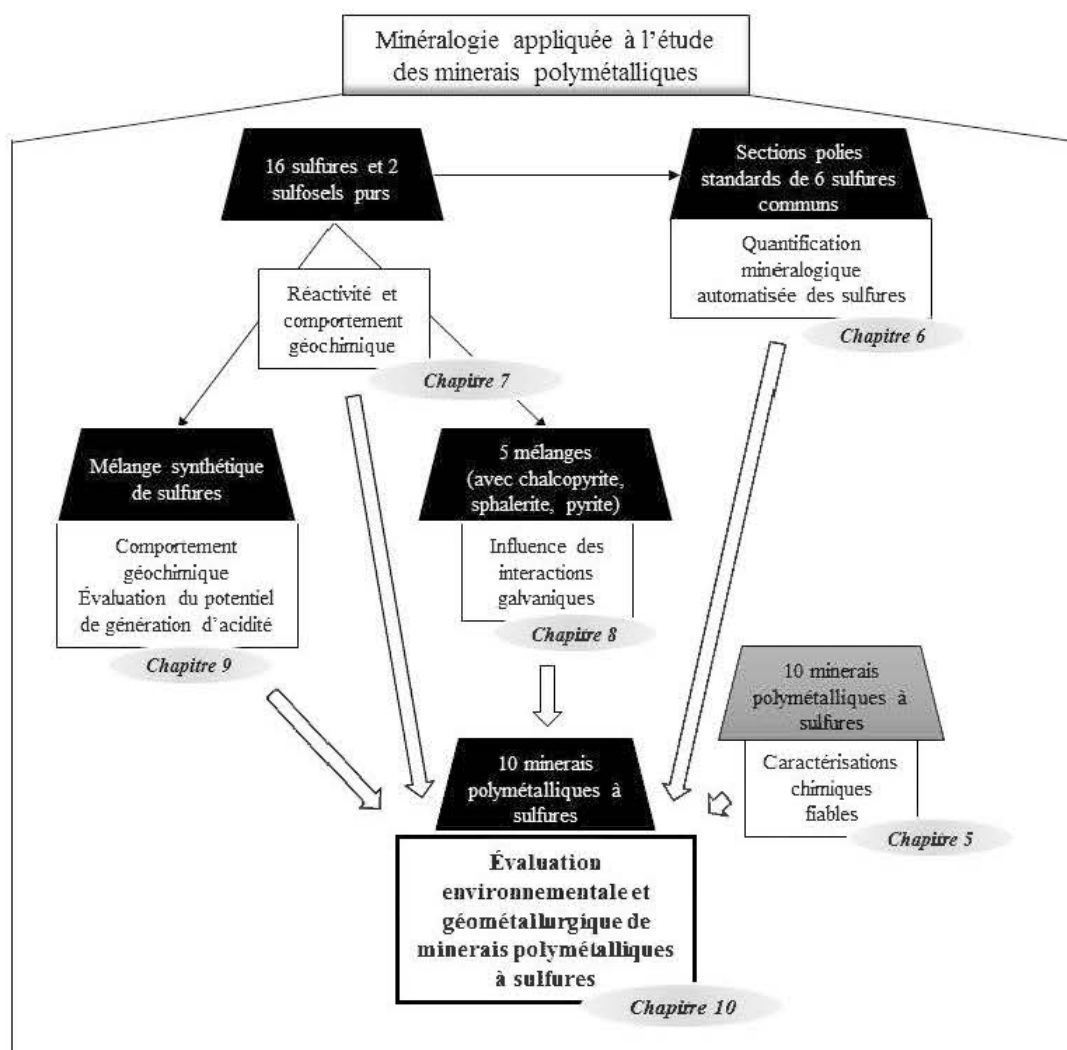


Figure 4.21 Organigramme présentant les matériaux et la méthodologie adoptée dans la thèse

CHAPITRE V

SELECTION OF CHEMICAL METHODS FOR ANALYZING ORES

Préambule : cet article n'a pas encore atteint sa version définitive. Il sera prochainement commenté par les co-auteurs et sera soumis à la revue *Analytica Chimica Acta*. Chopard, A., Paquin, M., Benzaazoua, M., Plante, B., Marion, P., 2017. Selection of chemical methods for analyzing ores.

5.1 Abstract

Analytical chemistry is used in the pre-mining phase to assess the grade of a deposit. Chemical characterization must allow for the accurate prediction of a given sample's economic potential as well as its contaminating potential. This paper proposes a simple methodology by which a mineralogical characterization by X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy (OM) can be used to select the method of chemical analysis that will give the most accurate results. Six digestion methods and five analytical techniques were applied to nine ore samples from various polymetallic and gold deposits. The results for the major elements (Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, and Ti) and for the minor and trace elements (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, and Zn) were highly variable according to the method of determination used. The different mineralogical quantifications resulting from the reconciliation with the various chemical data have presented strong differences. Then, the methodology was applied to the nine samples to choose the right method for obtaining a correct mineralogical quantification. In this paper, an example shows that errors remain for the

Al, Ca, and Cd elements. These errors may be due to the previous mineralogical characterization as it is difficult to identify minerals in amounts below 2 wt.% with XRD and that optical microscopy was done only in reflected light mode. This study highlights that chemical information cannot be dissociated from mineralogical data to obtain good results and also that an accurate mineralogical quantification requires an accurate chemical characterization.

5.2 Résumé

Les techniques de chimie analytique sont utilisées dans les premières phases de développement d'un projet minier afin d'évaluer les teneurs en éléments valorisables d'un gisement. Les caractérisations chimiques doivent répondre aux objectifs de prédiction du potentiel économique des échantillons ainsi que de leur potentiel contaminant. Cependant, la qualité de digestion des échantillons solides dépend beaucoup des phases minérales en présence. Cette étude propose donc une méthodologie incluant des caractérisations minéralogiques par diffraction des rayons X et par microscopie optique afin de choisir une technique d'analyse chimique appropriée à un échantillon solide. Six méthodes de digestion et cinq techniques analytiques ont été testées sur neuf minerais provenant de différents gisements aurifères et polymétalliques. Les résultats des analyses chimiques ont montré une grande variabilité selon le couple méthode de digestion/technique analytique utilisé. Ensuite, ces analyses chimiques ont été utilisées pour réconcilier les données minéralogiques afin d'obtenir la quantification des phases minérales des échantillons. Selon le couple choisi, les résultats de quantification minéralogique diffèrent également. La méthodologie proposée a été appliquée pour les neuf échantillons afin de choisir la méthode chimique appropriée selon l'élément désiré. Une étude de cas sur un seul échantillon est proposée dans cet article pour illustrer le choix des techniques en fonction de la réconciliation minéralogique. Les plus grands écarts de résultats dans la réconciliation pour cet échantillon ont été observés pour Al, Ca et Cd. Cette étude met

en évidence l'importance d'obtenir une bonne information chimique afin de pouvoir intégrer la minéralogie dès les premières étapes de développement minier. De plus, les caractérisations chimiques et minéralogiques doivent être réconciliées et doivent être interprétées ensemble, afin d'obtenir des résultats chimiques et minéralogiques corrects pour des échantillons solides.

5.3 Introduction

The characterization of geologic materials is imperative, not only to determine mine reserves, but also to efficiently manage mine operations and achieve financially viable production. The ore, which comes from the extraction step, is processed in concentrator plants which generate various products, mainly concentrates and tailings. The characterization of these products provides relevant information throughout the entire life cycle of a mine; for instance because the extraction and processing of polymetallic ores which contain sulfide minerals cause significant impacts on the environment (Aubertin *et al.*, 2002; Dold, 2010). Sulfides, when exposed to water and oxygen, oxidize and generate sulfuric acid, as well as leach metals and metalloids. This phenomenon is known as acid rock drainage (ARD) or acid mine drainage (AMD). When the pH of the leachates remains near-neutral, for example, due to buffering by carbonate minerals, the phenomenon is called contaminated neutral drainage (CND) (Plante, 2007; Plante *et al.*, 2011). CND is characterized by metal concentrations (As, Ni, Zn, Mo, Sn, Pb...) greater than regulation criteria values at circumneutral pH (Pettit *et al.*, 1999; MEND, 2004; Nicholson, 2004).

Ores, waste rocks, and tailings can contain both valuable and problematic elements at different concentrations. Accurate physical, mineralogical, and, in particular, chemical characterizations are necessary in order to determine if and how mined materials must be processed and managed. For example, in ores, these characterizations can determine the best process for maximizing the recovery of each element of interest; in wastes, these characterizations can allow for the development of strategies which are targeted

towards the main contaminants of concern. Although the selection of an analytical method is of significant importance to obtaining accurate data with an acceptable uncertainty, sampling is another challenge that governs the reliability and representativeness of results (Runnells *et al.*, 1997). Unfortunately, the importance of this step is often underestimated (Carrasco *et al.*, 2004). Errors in sampling methods can lead to false interpretations in portions of a deposit (Abzalov 2011), particularly for samples containing important economic trace elements, such as gold, which is generally present in very small quantities (down to less than 1 g/t). This is also true for samples containing trace elements which may be potential contaminants (Wills and Napier-Munn 2015).

Many chemical methods exist for the characterization of mine ores and by-products. For solid samples, various analytical techniques are available to analyze the elemental content of solid materials, however, in most cases, solid samples must be digested before analysis. The main problems that occur throughout the successive analytical steps are not caused by the precision of the analytical technique, but by the nature of the sample itself (i.e., matrix effects), and by the digestion method. For example, high concentrations of certain elements, volatile elements, and refractory minerals can be mistestimated by chemical analyses, and thus must be validated by different methods in order to obtain reliable results. Refractory minerals are minerals resistant to decomposition by heat, pressure, or chemical attack. Some reference books give an overview of conventional protocols for rock analysis. For example, the “Handbook of Silicate Rock analysis” by Potts (2012) describes general analytical chemistry concepts, as well as classical and rapid methods of analysis before detailing each method. The techniques are also classified by appropriate elements; however, this is intended exclusively for silicate rocks. Rollinson (2014) provides an overview of the use of relevant geochemical data in the field of igneous petrology; a review of the analytical and statistical methods available is presented, as well as a detailed description of major element and trace element chemistry. The Soil Science Society of

America book series, *Methods of Chemical Analysis: Part 3 - Chemical Methods* (Sparks *et al.*, 1996) contains sampling theory and procedures, descriptions of dissolution methods for total elemental analysis, descriptions of analytical techniques, and the protocols to analyze particular compounds. However, the information is specific to chemical analyses of soils. A study by Yu *et al.* (2001) compared various digestion methods to totally decompose geologic reference materials for trace element determination using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Al-Harashseh *et al.* (2009) proposed a new two-stage microwave-assisted digestion procedure using a concentrated mixture of HNO_3 , HCl , HF , and H_3BO_3 for the chemical analysis of major and trace elements in sulfide ore samples prior to inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) analysis. These studies centered on the chemical elements themselves and give advices for laboratories to develop their own specific routine digestion methods.

In the mining industry, the most commonly used analytical techniques are: gravimetric analysis, fire assay, colorimetry, atomic absorption spectrometry (AAS), X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), ICP-AES, and ICP-MS.

This study provides tools to obtain reliable chemical results for the analysis of core samples, concentrates, and wastes, as their chemical characterization is important for ore processing, metallurgical and environmental considerations. In practice, each laboratory must tune its own digestion procedures with respect to the kind of samples which are most frequently analyzed. Thus, a given procedure could be good for one type of sample and less adapted for other matrices, according to the mineralogical factors of the solid samples. One question always remains; which digestion method(s) and analytical technique(s) should be used for a given chemical element in a given mineral? In inorganic solid materials, the mineral phases in which these elements occur, as well as the grades of these elements and the quantity of bearing-minerals, are

all of prior importance. The choice of the digestion method must consider the mineralogy of the samples and the concentration of each element.

The specific objective of this paper is to present a methodology that could be applied to unknown mine sourced samples (ores, concentrates, muds, tailings, and waste rocks) to obtain reliable chemical results for the majority of major, minor, and trace elements. The procedure can be applied at all steps of a mine's life cycle (i.e., from exploration to rehabilitation). This paper focuses on the methods of mineral digestion rather than on the analytical technique itself, as the most commonly used techniques (AAS, ICP-AES, and ICP-MS) generally have one common requirement, which is that analytes must be in solution prior to analysis.

The procedure was developed in four parts using nine polymetallic and gold ores: 1) samples were prepared using standardized procedures following sampling standard; 2) a qualitative mineralogical characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy (OM); 3) six different digestions and five common analytical techniques were used to analyze 25 elements; 4) reconciliation between the chemical and mineralogical results was performed to obtain the most accurate chemical and mineralogical quantification of the samples.

5.4 Material and methods

5.4.1 Material

5.4.1.1 Ore samples

Three polymetallic sulfide ores and six gold ores from various deposits around the world (Canada, Finland, Mexico, and Argentina) were studied (see Chapter 10 of the thesis). Two samples were taken directly on-site (one platinum group-element deposit and one gold deposit). Approximately 40 kilograms of each sample was collected following the fractional shoveling method. The particle size distributions of these two

samples were typical of the stock piles. All other samples were taken by mining plants at the feed of the concentrator (i.e., feed ores) and were received in composite samples of 1 kg, with particles < 2 mm. Then, the samples were submitted to a complete reduction process for reaching a D80 (the value of the particle diameter at 80% in the cumulative grain size distribution) similar to that of the mine plant. The samples were crushed, homogenized, divided; then, milled, homogenized, divided; then pulverized, homogenized, divided; and, finally, homogenized to reach 100 g of material for representative chemical analyses. After the Gy's equation (Gerlach *et al.*, 2003), as variance is the square of standard deviation, the fundamental sampling error can be estimated at a 95% confidence level at any stage in the sample preparation process. Table 5.1 gives an example of the estimated mass of solid sample necessary to have a standard deviation of 5% on the value of the pyrite grade, for a sample containing 5 wt.% of pyrite, with a $d_{5\%}$ of 74 μm . The mass of solid sample necessary would be of 1 mg minimum to stay representative. The same calculations can be made for defining the mass necessary for the determination of the concentration of a trace element in a sample.

Table 5.1 Minimum sample mass calculation required to be representative of a sample containing 5wt.% of pyrite

Gy's formula	Application		
$\mu\delta = \frac{(1-a_L)}{a_L} [(1-a_L)\delta_A + a_L\delta_G]$	Mineral or element grade (wt.%)	aL	0.093
	Mineral density	δ_A	5
	Gangue density	δ_G	3
		$\mu\delta =$	46.63
$K = (\mu\delta) f g$	Particle shape factor	f	0.5
	Granulometric factor	g	0.25
		K =	5.83
$s_r^2 = \frac{s^2}{a_L^2} = K l \frac{d^3}{M_e} \left(1 - \frac{M_e}{M_L}\right) \approx K l \frac{d^3}{M_e}$	Variance of the fundamental sampling error	s_r^2	0.0025
	Top particle size (cm)	$d_{5\%}$	0.0074
	Liberation factor	l	1
	Sample mass (g)	$M_e =$	0.095

5.4.1.2 Reference materials

Various silicates commonly found in the polymetallic and gold ores were acquired as pure samples: actinolite, muscovite, phlogopite, pyrophyllite, hornblende, biotite, talc, augite, quartz, tourmaline, and zircon. The pure silicate samples were ground to reach $D_{80} < 80 \mu\text{m}$. Moreover, eight samples coming from various parts of a copper flotation circuit of a polymetallic gold mine were pulverized in preparation for performing different digestion methods followed by ICP-AES analysis. These solid samples contained various lead concentrations and were fully characterized in a technical report by Bouzahzah *et al.* (2013b). These samples were used as reference materials as their characterization is thorough.

5.4.2 Methods

5.4.2.1 Mineralogical characterization

The mineralogical characterization was performed to identify the minerals present in the ores, and to (roughly) quantify them. Knowledge of the mineralogical assemblage is important before choosing the chemical method. The mineralogical composition was estimated using a combination of XRD and OM.

5.4.2.2 XRD analysis

The major minerals in all samples were determined by XRD analysis using a Bruker AXS Advance D8 with a copper cathode, and the diffractograms were acquired at a rate of $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ with values of 2θ between 5° and 70° . The DiffracPlus EVA software (v. 9.0) was used to identify the mineral species, and the semi-quantitative mineralogical compositions were evaluated using the TOPAS software (v. 2.1) using a Rietveld (1969) refinement.

5.4.2.3 Optical microscopy

The opaque minerals (mostly present as minor minerals or as traces) were identified by optical microscopy. The AxioImager® M2m microscope of Zeiss was used in reflected light mode for identifying sulfides and oxides present in the ores.

5.4.3 Chemical analysis on the solid sample

5.4.3.1 Fire assay

Gold was analyzed by fire assay by AccurAssay. Thirty grams of each pulverized sample was mixed with a fluxing agent and with lead as the collecting medium. This mixture was heated in a furnace to approximately 1000 °C for 20 minutes and fused with the gangue minerals present in the sample to produce a liquid slag. Gold was scavenged by the molten lead and gravitated to the bottom of the fusion crucible. Upon cooling, the button at the bottom was separated from the slag and oxidized at high temperature (called cupellation), where lead is removed. The residual gold (prill) was either partially dissolved in HNO_3 to remove silver impurities and weighed, or dissolved in aqua regia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$) to be analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS).

5.4.3.2 Induction furnace

The total sulfur content (S_t) and inorganic carbon content (C) of the materials were analyzed by an induction furnace (ELTRA CS-2000) coupled with an infrared analyzer at the URSTM laboratories. This method has been applied to determine the sulfur content of sulfidic samples (Tabatabai & Bremner, 1970; Tiedemann & Anderson, 1971; Lee, 1980).

5.4.3.3 XRF analysis

XRF analysis was performed by fused disc at the Accurassay laboratories in Rouyn-Noranda (QC) to determine the major oxide contents. The method used is a standard lithium metaborate fusion. Lithium cannot be determined with this method. It is not recommended to use this method on samples which do not contain more than 1 wt.% of sulfide minerals. Moreover, certain minerals, such as chromite, ilmenite, monazite, xenotime, cassiterite, and rutile, seem to be problematic with this procedure (Potts, 2012).

5.4.4 Digestion procedures

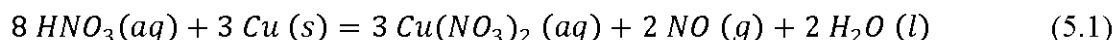
Six different digestion procedures were used to digest the solid samples and to test the effectiveness of each protocol on the minerals dissolution. Five methods were performed at the URSTM laboratories and one was performed at the SGS Lakefield laboratories. The digestion protocols for each method are described below and summarized in Table 5.2.

Table 5.2 Summary of the digestion's methods used or developed in the study: nature of the acid, molarity, volume, advantages and limitations of the method.

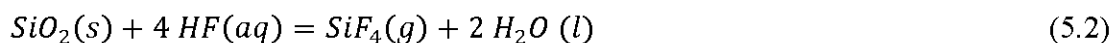
Digestion method	Acid	Molarity	Volume (mL)	Advantages	Limitations
Aqua regia (AR)	HCl	12	15	Dissolution of free sulfides	Silicates not dissolved
	HNO ₃	16	5	Easy, rapid, and inexpensive	Not liberated sulfides not dissolved
	Final matrix 6% HNO ₃ + 1% acetate ammonium			Largely use in exploration Flotation mimic	Partial results for elements included in silicates (Ca, K, Mg, Na...)
Multi-acid #1 (MV)	HNO ₃	16	10	Dissolution of sulfides	Formation of fluorides precipitates
	Br ₂	19	4	Partial dissolution of silicates	Volatilization of certain elements
	HF	28	a few mL		Partial dissolution of silicates
	HCl	12			Si volatilization by HF
Final matrix 10% HCl					
Multi-acid #2 (MA)	HNO ₃	16	20	Method developed for sulfidic solids	Volatilization of certain elements
	Br ₂	19	1	Re-dissolution of fluorides precipitates	Si volatilization by HF
	HF	28	10	No lead salts precipitation	Partial dissolution of oxides (no HCl)
	Final matrix 6% HNO ₃ + 1g boric acid				Dissolution of silicates less effective than MV or fusion
Reverse aqua regia (ML)	HNO ₃	16	15	This method was tested on standard samples and has shown good results. However, this method was not adapted in this study (see section 5.4.2).	
	Br ₂	19	Drops		
	HF	28	A few mL		
	HCl	12	5		
Final matrix deionized water					
Microwave (MW)	HNO ₃	16	2	Capture of volatile elements	Less available in commercial labs
	HCl	12	4	Partial dissolution of refractory minerals	Expensive and less productive
	HF	28	3	Analysis of Si (not volatile here)	
	H ₃ BO ₃	1	30		
Na ₂ O ₂ fusion (Fusion)	Na ₂ O ₂	Unknown		More effective for refractory minerals	Na not analyzed
	Final matrix 5% HNO ₃				MDL higher due to matrix effects Relatively expensive for commercial analysis

5.4.4.1 Role of each acid (Chao & Sanzolone, 1992)

Nitric acid (HNO₃) is a strong oxidizing agent which will attack all metals except for gold and platinum. For example, HNO₃ reacts with Cu according to Equation 5.1:



Nitric acid oxidizes S(-II) to S(0). Liquid bromine (Br₂) is a strong oxidizing agent which will attack metals and complete the oxidation of the sulfur S(0) to sulfate (SO₄²⁻). HF will attack silicates and metal oxides, and reacts with quartz following Equation 5.2:



As SiF₄ is a gas, it is not possible to analyze silica upon dissolution with HF (Pinto *et al.*, 2012). HCl is a reducing and a complexing agent which will attack metals. This acid is used to complete the solid sample digestion as it forms aqua regia with HNO₃ and increases the effectiveness of HNO₃ at dissolving sulfides. Aqua regia dissolves gold, platinum, and all other remaining metals. HF is used to complete the digestion of silicates, and to remove the reactive species from the final matrix, the solutions are evaporated until dryness; however, during this step, volatile elements such as As, Be, Bi, Sb, Se, Te, can be lost.

5.4.4.2 Aqua regia (AR) digestion

The aqua regia digestion was performed using 0.5 g of sample with 15 mL of HCl and 5 mL of HNO₃ while heating to dissolve sulfides, some oxides, and some altered silicates. During this attack, Pb-minerals, such as galena, can react in forming lead sulfates, which are insoluble salts. For samples which Pb < 10 wt.%, 1 g of ammonium acetate was also added to re-dissolve the lead sulfates (adapted from ISO 13545 (2000)).

5.4.4.3 Multi-acid digestion procedure #1 (MV)

0.5 g of the pulverized samples were successively put into contact with different strong acids and heated. First, 10 mL of HNO_3 was added to the Teflon beaker and heated on a hot plate until the red vapor (NO and NO_2) disappeared. After cooling, 1 mL of liquid bromine (Br_2) was added and heated until the bromine vapor disappeared. Then, several milliliters (from 3 to 5 mL) of HF (49 %) were added and heated for ~ 5 minutes. Finally, 10 mL of HCl was added to the beaker and heated over a period of 30 minutes to dry. A reaction time, which varied between 0 and 15 minutes, was necessary between the step of adding the acid and heating the solution. Deionized water and a further 10 mL of HCl were added at the end to recuperate the remaining solids or formed precipitates.

5.4.4.4 Multi-acid digestion procedure #2 (MA)

0.5 g of the pulverized samples were put into contact with 20 mL of HNO_3 and 1 mL of Br_2 in a Teflon beaker and heated on a hot plate until dryness. Then, 10 mL of HF (49 %) was added and heated until dryness. Finally, 6 mL of HNO_3 and 1 g of boric acid (H_3BO_3) were added to the beaker and heated until the precipitates were completely re-dissolved. The role of boric acid is to re-dissolve the fluorides previously formed with HF (Bernas, 1968; Wilson *et al.*, 2006).

5.4.4.5 Multi-acid digestion procedure #3 for six volatile elements (As, Be, Bi, Sb, Se, Te) (ML)

Based on the findings that aqua regia would not necessary avoid the volatilization of these element, the digestion procedure presented in this study was developed by the authors. 1 g of each pulverized solid sample was humidified with deionized water and 15 mL of HNO_3 was added and heated on a hot plate for 5 minutes. Then, a few drops of Br_2 were added and heated until the orange vapor disappeared. Next, several milliliters (3 to 5 mL) of HF were added and the solution was heated for 5 minutes.

Finally, 5 mL of HCl was added and after 10 minutes the beaker was rinsed with deionized water; the solution slowly heated for ~ 30 minutes without complete drying.

5.4.4.6 Microwave digestion (MW)

A Anton Paar Multiwave 3000 microwave digestion system was used to digest all samples. Its temperature measuring range is 20 - 400 °C. A 0.15 g sample was inserted into the microwave in a closed vessel and decomposed under high pressure and temperature using 2 mL of HNO₃, 4 mL of HCL, and 3 mL of HF. The microwave reached 170 °C in 10 minutes. After 15 minutes of heating, the vessel was let to cool for 15 minutes. Then, 30 mL of H₃BO₃ (4.5%) was added to the vessel and the same microwave program was rerun. The high temperature and pressure of the acidified sample increases both the speed of the thermal decomposition of the sample and the solubility of heavy metals. Moreover, the volatile elements are trapped in the vessel (Kingston & Jassie, 1988).

5.4.4.7 Sodium peroxide fusion (Fusion)

The sodium peroxide fusion was performed by SGS Lakefield. 0.1 g of each solid sample was fused in glassy carbon crucibles using sodium peroxide (Na₂O₂). The mixtures were sintered at 650 °C in a muffle furnace and the resultant cakes were dissolved in a solution of 5 % HNO₃. Sodium cannot be analyzed using this method as it is added as fluxing agent (Takahashi, 2014).

5.4.5 Digestion effectiveness test methodology

For each sample, the various digestion methods were applied. Then, if a remaining solid was found at the bottom of the beaker, the solid was recovered and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with an energy-dispersive spectrometer (EDS). The SEM-EDS system used was an Hitachi S-3500 N equipped with an Oxford X-Max 20 mm² silicon drift detector (SDD). The SEM observations were performed

with 15 mm working distance and 100 μ A current at 20 kV in secondary electrons mode. The residues could not be analyzed by XRD because of the too small amount of solid available.

5.4.6 Chemical analysis

Following dissolution, each analyte of interest was quantified through various analytical techniques. A Perkin-Elmer optima 3100 RL ICP-AES and an Agilent technologies 7700 ICP-MS were used to analyze the solutions obtained upon digestion of the samples. For the sodium peroxide fusion, either ICP-AES or ICP-MS were used to determine the elemental concentrations, according to the element. Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Sc, Sr, Ti, V, and Zn were analyzed by a Perkin-Elmer Optima 5300 DV ICP-OES, while Ag, As, Bi, Cd, Co, In, Mo, Sn, Tl, U, and W were analyzed by a Perkin-Elmer Elan 9000 ICP-MS.

5.4.7 Mineralogical and chemical data reconciliation

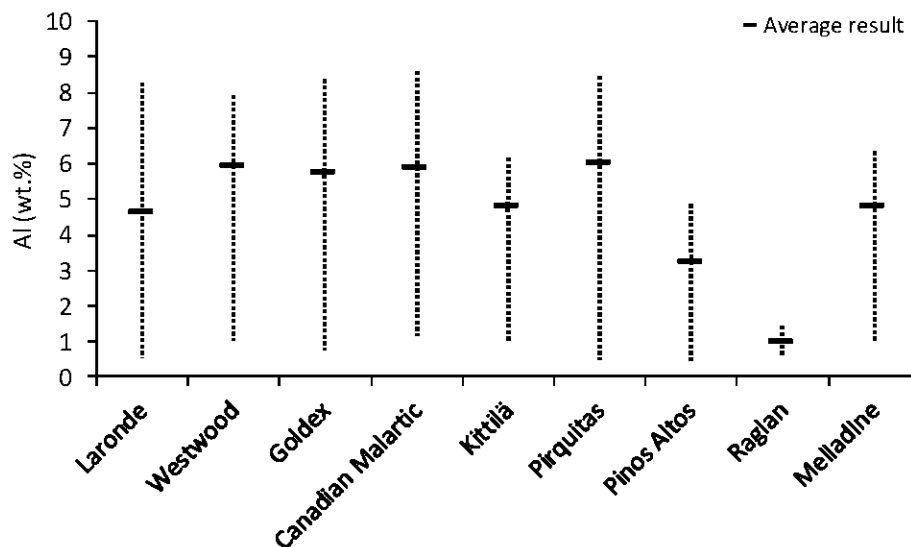
The reconciliation of the mineralogical and chemical data allowed for a better estimation of the quantitative mineralogy of the samples (Bouzahzah, 2013; Mermillod-Blondin *et al.*, 2016). The input data of the reconciliation method are the chemical data and the XRD semi-quantitative results. The stoichiometry of each mineral is given by a database of the theoretical stoichiometry of about 5000 minerals (Barthelmy, 2007). The output data is the amount of each mineral in wt.%. The proportion of each mineral is manually adjusted until the chemical results fit with the values calculated by mineralogical calculation from the mineral quantification.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Importance of choosing the most appropriate chemical method

5.5.1.1 Chemical results variability

The mineralogy of a given sample and the digestion method used can significantly influence the results obtained, as some minerals cannot be digested by a given method. In order to illustrate the importance of choosing the most appropriate chemical method, the variability of the results obtained by the various chemical methods is shown in Figure 5.1. The digrams show the variability results of two major elements (Al and Fe) in various polymetallic and gold ores. The diagrams have been designed from Table I in the Inline Supplementary Material. For Al (Fig. 5.1a), the results are highly variable depending upon the method of analysis, except for the Raglan sample which presented lower concentrations in terms of Al in comparison to the other ore samples. Fe results (Fig.5.1b) are less dispersed when the concentrations are under 5 wt.%.



a)

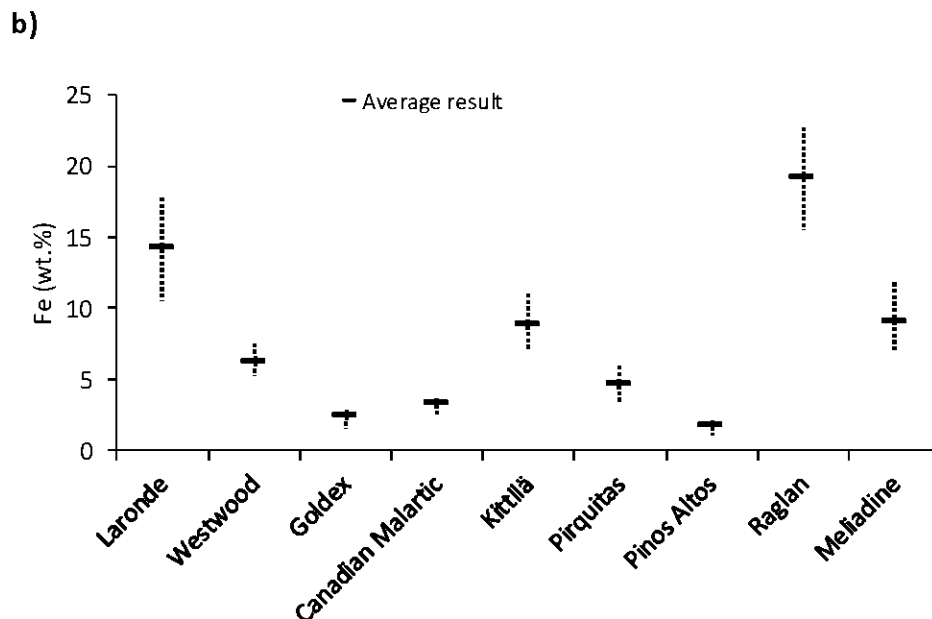


Figure 5.1 Examples of the results variability for two major elements (a) Al and (b) Fe in the polymetallic ores and gold ores.

Figure 5.2 shows the dispersion of the results for a minor element Cu in mg.kg^{-1} . Low concentrations of Cu were relatively less variable than concentrations above 5000 ppm, except in the Westwood sample (Fig.5.2). Samples containing lead in concentrations varying from 0.1 wt.% to 53 wt.% were analyzed with ICP-AES using following four different digestion methods (Table 5.3). The first digestion was MV (MV-AES), where the added acids generated solid precipitates of lead sulfates and lead chlorides. When Pb shows high concentrations (at least above 500 000 ppm), the results are largely underestimated. Given that the results were inconclusive, two other digestion methods were tested to reach the expected value of around 520 000 ppm. The first test was to add excess HCl to form soluble PbCl_2 . The results were better but not equal to the XRF analysis. The second digestion method was adapted from the ISO 13545 (2000) method to re-dissolve the precipitates with ammonium acetate. This second method showed good agreement with the XRF by fused disc method and was kept for routine analysis for samples containing lead.

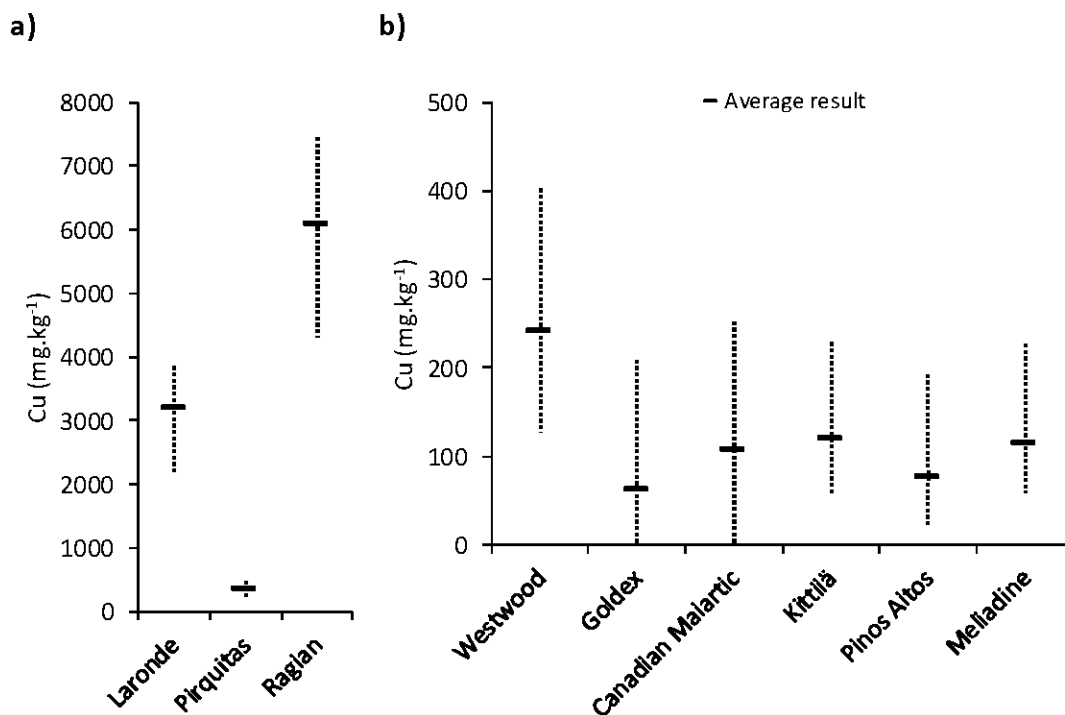


Figure 5.2 Examples of the results variability for a minor element Cu in the (a) polymetallic ores and (b) gold ores.

Table 5.3 Different digestion methods for the analysis of lead in eight products of a copper flotation circuit

LDM	Pb - MV-AES 5	Pb* 5	Pb** 5	Pb XRF
CZN-3	---	1014	---	---
U25689	2300	2487	---	2450
U25690	37000	33150	---	38800
U25691	32300	33880	---	33900
U25692	82300	84270	---	86800
U25693	47900	48860	---	49000
U25694	152200	204300	526200	528000
U25695	900	892	---	922
U25696	1300	1346	---	1460
U25694 d	---	233900	---	---

*Final dissolution matrix 20% HCl and 5% HNO₃

**Final dissolution matrix 10% HCl 10% ammonium acetate

5.5.1.2 Mineralogical dependence

The accuracy of the reconciliation between the chemical and mineralogical data depends on the accuracy of the chemical results. Three digestion methods followed by ICP-AES were chosen to compare the results with the identification by XRD and OM and semi-quantification by Topas[®] software. When a mineral was observed by optical microscopy only, the initial value was set to 0.01 wt.%. Table 5.4 shows the results of the different reconciliations. The amount of quartz is similar for all the reconciliations as the Si-value was only obtained by the XRF method (fused disc). Thus, the chemical value of Si was the same for all data sets.

Table 5.4 Comparison of the data reconciliation according to three data sets: MA-AES, MV-AES, and MW-AES

		XRD/MO	MA- AES/XRD/MO reconciliation	MV- AES/XRD/MO reconciliation	MW- AES/XRD/MO reconciliation
Major minerals (wt.%)	Labradorite	8.00	3.16		3.32
	Paragonite	7.16	11.92	9.34	7.11
	Muscovite	5.64	7.53	6.93	7.74
	Quartz	44.34	44.46	48.43	45.99
	Biotite	8.47		0.04	
	Albite	1.50		0.001	
	Chamosite	4.66	2.88		4.88
	Pyrite	19.30	27.94	20.31	27.33
Minor minerals (wt.%)	Arsenopyrite	0.01		0.03	
	Galena	0.01	0.014	0.02	
	Chalcopyrite	0.08	1.01	1.00	0.89
	Sphalerite	0.26	0.16	0.17	0.16
	Pyrrhotite	0.01		10.11	
	Rutile	0.07	0.14	1.26	0.31
	Hematite	0.51	0.77	2.36	2.27
	Total	100	100	100	100

The determination of the total sulfur content in inorganic solid samples is generally performed by induction furnace, because this analysis is rapid, simple, cheap, and has proven to give accurate results. Thus, little attention was paid to the sulfur analyzed by the acid digestion methods. However, it was noted that the sulfur content seemed to be

always lower when determined by ICP-AES after digestion, possibly due to a partial volatilization of hydrogen sulfide (H_2S), but mainly due to the limitation of ICP-AES for analyzing high concentrations. This latter oblige to widely dilute the analyte and this increase the measurement uncertainties and the error percentages. Concerning the minor minerals, the largest difference in the content of pyrrhotite is attributed to the difference of sulfur and iron content between the analysis.

HF was used to attack the silicates; however, it appeared from previous results that according to the volume of HF used and the manner in which it was added, the silicates were more or less dissolved. Several silicates were studied to assess the volume of HF to add relative to quartz. Considering that 1.5 mL of HF is necessary to completely dissolve 0.5 g of quartz, the other minerals were tested to assess the amount of HF necessary to completely dissolve them. Table 5.5 shows the volumes of HF needed to completely dissolve 0.5 g of each of the silicates. Schorl (tourmaline) and zircon have always given residual solids in the bottom of the beaker. These minerals are known to be refractory minerals and cannot be totally digested by HF addition under the conditions of normal atmospheric pressure and a temperature of around 120 °C (Liang *et al.*, 2000). To compare the relative dissolution of the silicates between them, the volume of HF added was normalized by the SiO_2 content in each mineral. The pyrophyllite phyllosilicate was the most difficult to digest by HF in these experiments. The various silicates can be classified according to their digestion by HF from the most refractory to the less: pyrophyllite > augite > hornblende > actinolite > muscovite = talc > quartz > phlogopite > biotite.

Table 5.5 Relative dissolution of various silicates against quartz dissolution

Silicate mineral	Stoichiometry	% SiO ₂	%Al	V _{Hf} calculated vs quartz	V _{Hf} experiment	V _{Hf} if 100% SiO ₂	D10	D50	D90
Actinolite	Ca ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	54.86	1.39	0.82	0.98	1.79	4.3	26.5	86.6
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	45.21	20.30	0.68	0.75	1.66	6.8	76.5	349.7
Phlogopite	KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (F,OH) ₂	42.99	6.44	0.64	0.52	1.21	4.3	26.5	86.6
Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	66.70	14.98	1.00	2.00	3.00	3.8	14.2	65.2
Hornblende	Ca ₂ [Mg ₄ (Al,Fe ³⁺)]Si ₇ AlO ₂₂ (OH) ₂	51.22	5.75	0.77	1.00	1.95	3.8	14.2	65.2
Biotite	K(Mg,Fe ²⁺) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	41.58	6.22	0.62	0.37	0.89	4.3	26.5	86.6
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	63.37	0.00	0.95	1.05	1.66	6.8	76.5	349.7
Augite	(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al) ₂ O ₆	48.30	4.57	0.72	1.15	2.38	4.3	26.5	86.6
Quartz	SiO ₂	100.00	0.00	1.50	1.50	1.50	4.3	26.5	86.6
Schorl	NaFe ²⁺ ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄	34.22	15.37	0.51	ND		6.3	44.9	137.5
Zircon	ZrSiO ₄	31.57	0.00	0.47	ND		8.5	47.3	136.7

5.5.1.3 SEM observations of the digestion residues

When the samples were not completely digested, the residual solids were collected and qualitatively analyzed by SEM (Figure 5.3). Incomplete digestion was often observed when using the AR and MV digestion methods. The main phases found in the remaining residues were aluminosilicates, fluorides, rutile (TiO_2), and quartz. Precipitated barium sulfates were also observed.

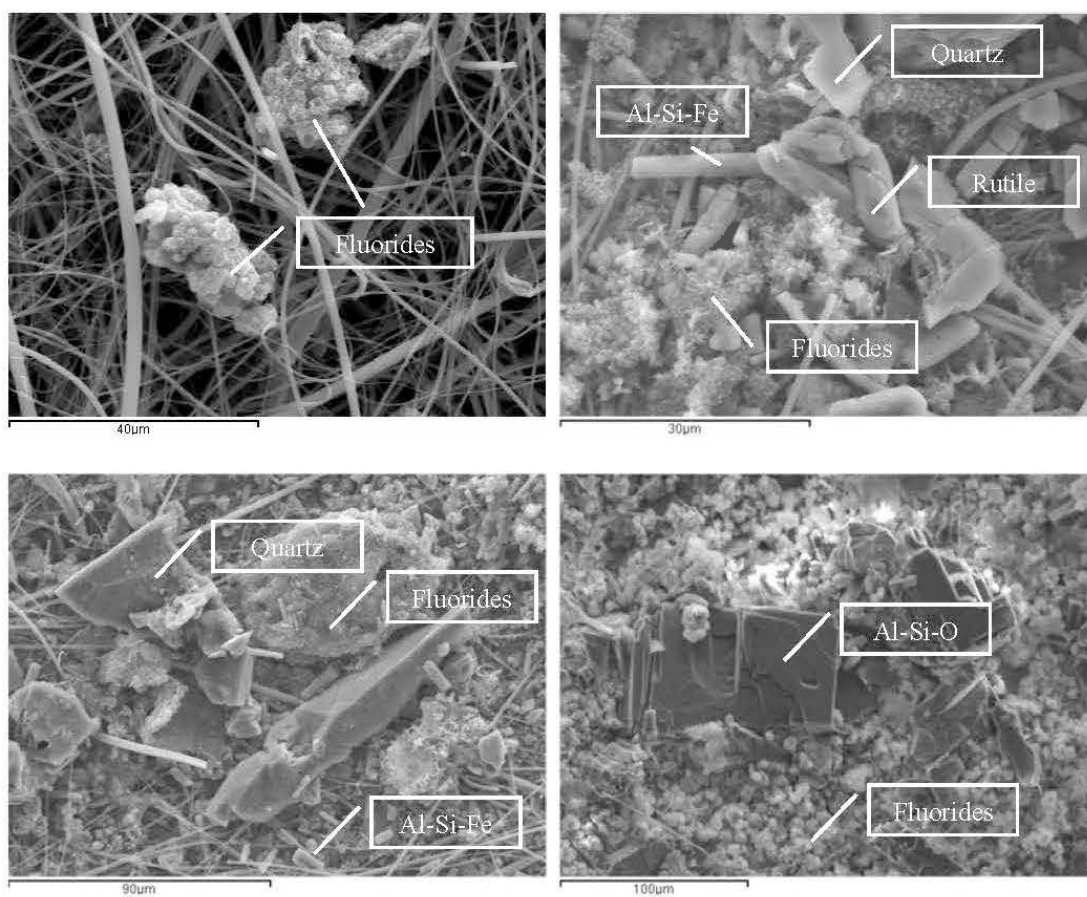


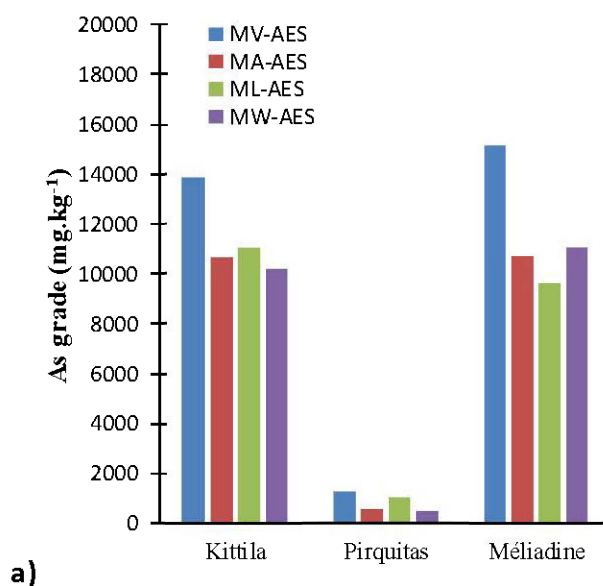
Figure 5.3 SEM observations of residual solids of digestions: fluorides, aluminosilicates, rutile, and quartz

A significant amount of fluorides was found in the residues; after these observations, H_3BO_3 was added in a new digestion method (MA) to re-dissolve fluorides formed by the reaction of the silicates with HF. The values for the Al, Fe, Ti and possibly Na, Mg,

K, and Ca (as these elements were found in the spectra) will be erroneous using the MV digestion method as not all the solids were dissolved.

5.5.2 Volatile elements

The ML method (equivalent to reverse aqua regia) was developed by the authors to reduce the volatilization of certain elements (As, Be, Bi, Sb, Se, Te). Digestion by aqua regia only was not tested. The results for As, Sb, and Se were compared for the nine ore samples, as the other elements gave values under the detection limits (Figure 5.4). It is difficult to make conclusions about the behavior of these volatile elements when they are not trapped in a closed vessel. It seems to be linked with the concentrations of an element in the sample: the higher the concentration, the more accurate is the value for the standard digestion method. The right method for analyzing volatile elements such as arsenic, beryllium, bismuth, antimony, selenium, and tellurium is the microwave digestion as the vapors are trapped in a closed vessel.



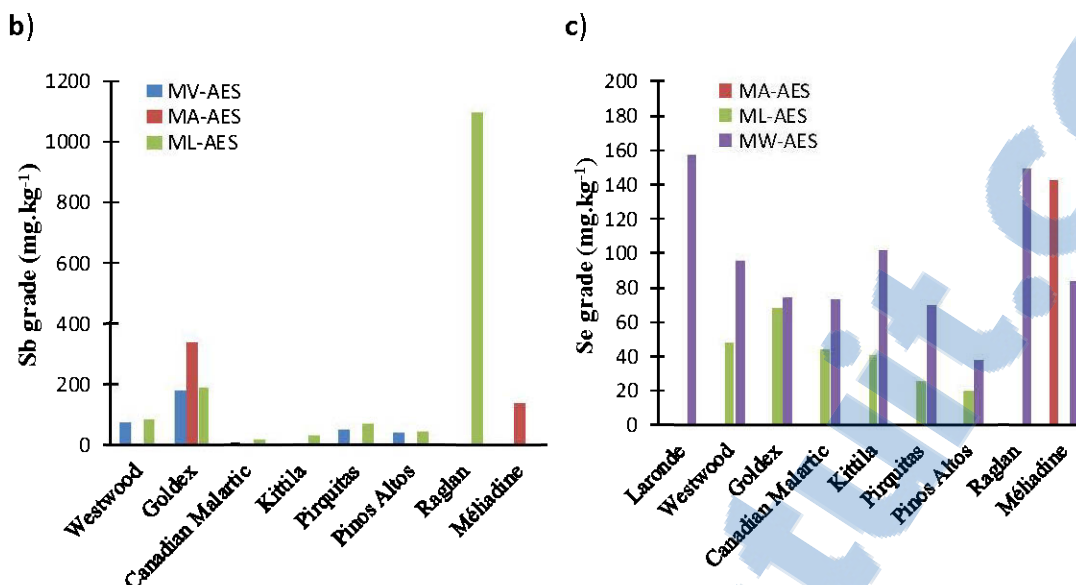


Figure 5.4 Comparison of different methods for the volatile elements for high concentrations of As (a), low concentrations of Sb (b), Se (c)

5.5.3 Recommended Methodology

Figure 5.5 presents the proposed methodology to choose the correct chemical method according to the mineralogy of the samples. After assessing the concentrations of the analytes of interest in each sample, the analytical technique can be chosen. However, given that only one analysis was performed by digestion method and by sample, the required statistics were not available to compare the analytical techniques correctly. The correlations between the different methods do not allow for defining a concentration threshold. The establishment of a threshold from the concentration of each element could be done by repeated analysis (ex. 50 times) of the same digested sample by ICP-AES and then by ICP-MS. This work will be done in a further study. Moreover, the ICP-MS system is calibrated with values no higher than 5 ppm. Thus, the analyzed solutions have to be diluted to obtain a result under 5 ppm; this may add errors to the final result. The ICP-AES results of low concentrations present a higher degree of uncertainty. The sensitivity of the system is lower due to a high variation of

the signal, when it is close to the quantification limit. Moreover, the background noise is more like to interfere with the signal of the element.

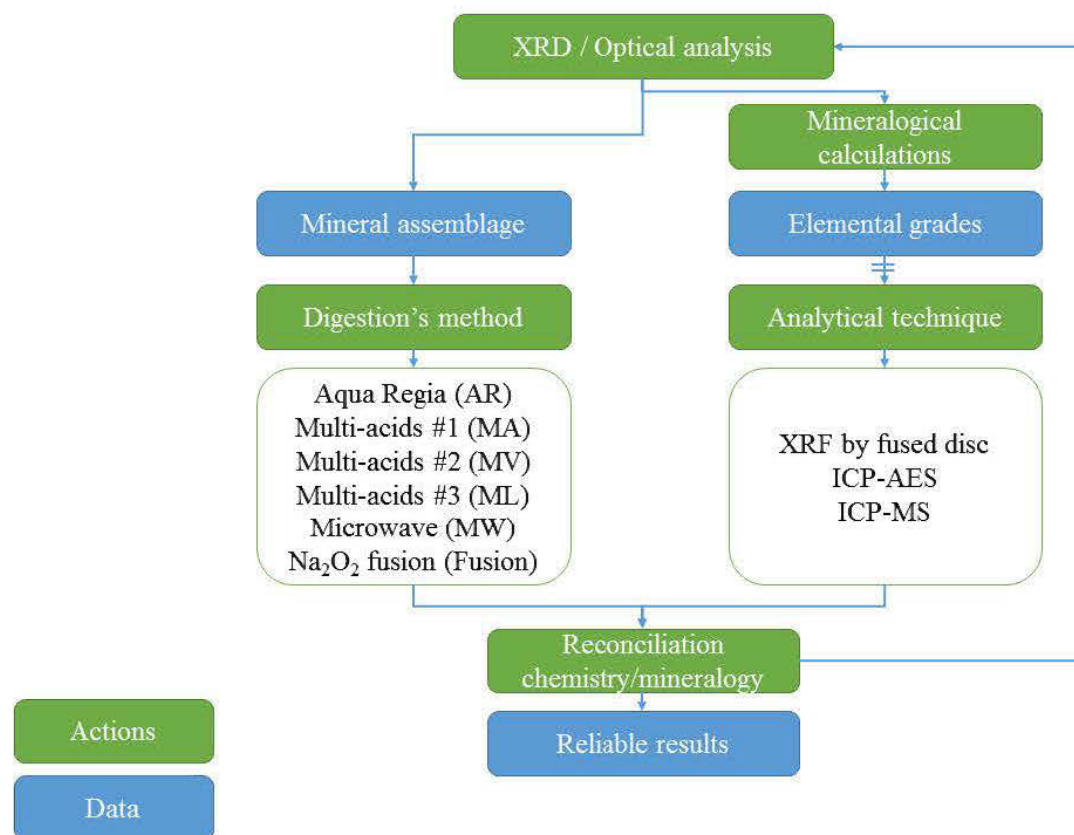


Figure 5.5 Methodology for choosing the optimal chemical analysis prior to quantitative mineralogical determination

5.6 Case study: LaRonde

The robustness of the methodology was tested on nine ore samples. In this paper, one of the ores was chosen to show the advantages and limitations of the methodology.

XRD semi-quantifications and OM observations can be seen in Table 5.4. The optimal digestion method was chosen according to the element and the minerals. When two methods were possible, the most practice was chosen, so that only one digestion will

be used (here the microwave digestion). The selected chemical results are shown in Table 5.6.

Reconciliation was performed using the appropriate chemical results and the mineralogical results. The final mineralogical quantification is presented in Table 5.6. Figure 5.6 presents the relative errors obtained from the comparison between the values determined by chemical analysis and the values calculated from the mineralogical quantification after the reconciliation of chemical and mineralogical data. The relative errors are all under 20%, except for Cd (81%), Al (57%) and Ca (44%). For Cd, the error can be explained by mineralogical factors. The average Cd concentration in the sphalerite was determined by electron microprobe on 20 grains of sphalerite and could be overestimated (as the value by calculated mineralogy is higher than by the assay; see Figure 5.6). Moreover, the distribution of the Cd is likely not homogenous in sphalerite grains. For Al and Ca, the selected chemical method was MW-AES. The two hypotheses which could be made from these results are either that the selected chemical method was not appropriate, or that the mineralogical identification was incomplete. Because the chemical analysis data are overestimated relative to the values calculated from the mineralogical analyses, the possibility Ca depletion through residual solids during the digestion is unlikely. One of the explanation would be that one mineral containing Si, Al and Ca, was not identified by XRD and distorted the chemical/mineralogical reconciliation in relation to Al and Ca. This could also potentially be due to variations from theoretical stoichiometries in certain silicates which form solid solutions, such as albite and anorthite. SEM-EDS microanalyses could be performed on all minerals to improve the accuracy of the mineralogical quantification results. Another possibility is that the analysis by XRF fused disc for the determination of the Si content is slightly erroneous.

Table 5.6 Selected assay for the LaRonde sample and mineralogical quantification results by chemical and mineralogical data reconciliation

Major elements (wt.%)	Chosen method	Minor and trace elements (mg.kg ⁻¹)	Chosen method	Mineralogical quantification by reconciliation (in wt.%)
Al 5.79	MW-AES	As 143	Fusion	Arsenopyrite 0.03
Ca 0.3	MW-AES	Ba 150	Fusion	Galena 0.03
Cr 0.007	MW-MS	Bi 168.8	MW-MS	Chalcopyrite 0.89
Fe 15.5	XRF	Cd 3.5	MW-MS	Sphalerite 0.16
K 0.78	XRF	Co 11	MW-MS	Pyrrhotite 3.99
Mg 0.12	MW-MS	Cu 3039	MW-AES	Pyrite 26.82
Mn 0.04	MW-AES	Mo 0.7	MW-MS	Rutile 0.52
Na 0.53	XRF	Ni 39	MW-MS	Biotite 0.48
S _t 16.2	S _{Leco}	Pb 219	MW-MS	Albite 1.44
Si 26.2	XRF	Sb 5	MW-MS	Chamosite 0.93
Ti 0.31	XRF	Se 8.9	MW-MS	Hematite 1.2
		Sn 22	Fusion	Labradorite 2.19
		Sr 110	Fusion	Paragonite 7.5
		Te 14	ML-AES	Muscovite 7.55
		Tl 2.4	Fusion	Quartz 46.27
		Zn 946	MW-AES	Sum 100

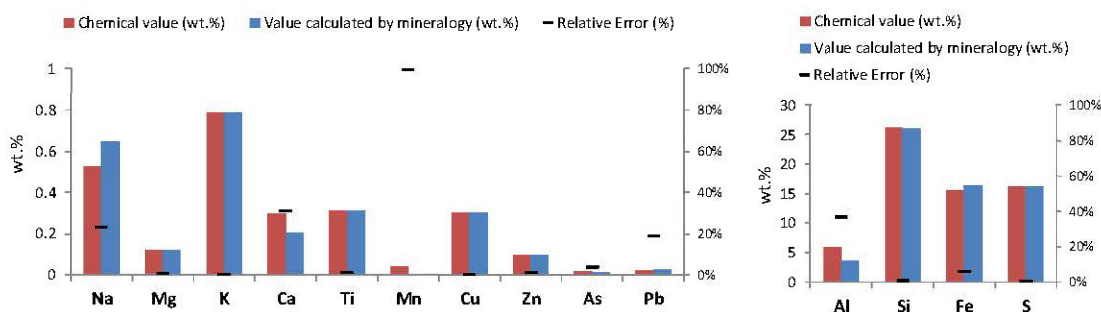


Figure 5.6 Comparison of the values obtained by chemical analysis and calculated by mineralogical analyses after data reconciliation for fourteen elements. The highest relative errors are for Al, Ca, and Cd.

5.7 Conclusions and perspectives

Assays are largely influenced by the mineralogical properties of samples. This study has shown disagreement among the chemical results obtained using six digestion methods and five analytical techniques applied on nine polymetallic and gold ores. Moreover, the quantifications of mineral assemblages obtained from the reconciliations of mineralogical data from XRD and OM with each of the chemical methods were highly variable. A methodology was proposed to take into account the mineralogical factors in the selection of a method for chemical analysis. The chemical method must be adapted with respect to the mineralogical nature of the solid samples and no universal chemical method can be applied on all types of solid materials. Further work will define threshold concentration values for each element to choose the optimal analytical technique. Interferences can also occur between the elements in ICP-AES and ICP-MS which may distort the result, and this will be studied. A rough liberation assessment of the sulfides present in a sample could be developed using chemical digestion methods. The liberation information is necessary to predict with reliability the acid-generating potential of solid mine wastes, as sulfide oxidation depends on the accessibility of O_2 and H_2O . The determination of the liberation of sulfides is also important in assessing ore processing efficiency. Mineralogical and chemical characterization must be linked for all solid materials in order to obtain reliable results for grade evaluations and mineralogical quantifications, as this information is decisive for financial, geological and environmental considerations.

5.8 Acknowledgments

The authors greatly thank the personnel of the URSTM as well as its interns for performing digestions and analyses. Thank you to the IRME partners: Agnico Eagle Mines Limited, Canadian Malartic Mine, IamGold Corporation, Raglan Mine – Glencore, and Rio Tinto Fer and Titane Inc.

5.9 References

- Abzalov M (2011) Sampling Errors and Control of Assay Data Quality in Exploration and Mining Geology. Applications and Experiences of Quality Control: InTech Open Access Publishing, Rijeka, Croatia:611-644.
- Al-Harashsheh M, Kingman S, Somerfield C, Ababneh F (2009) Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis. *Analytica chimica acta* 638:101-105.
- Aubertin M, Bussière B, Bernier L (2002) Environnement et gestion des résidus miniers In: Polytechnique PId (ed). Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Bouzahzah H (2013) Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), pp 276 pages.
- Bouzahzah H, Benzaazoua M, Chopard A (2013) Caractérisation minéralogique traditionnelle de huit produits du circuit de cuivre de LaRonde. URSTM, Prepared for Raphaël Mermillod-Blondin, Agnico Eagle Mines Limited.
- Carrasco P, Carrasco P, Jara E (2004) The economic impact of correct sampling and analysis practices in the copper mining industry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 74:209-213. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.04.013>.
- Dold B (2010) Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. *Waste management*:173-198.
- Gerlach RW, Nocerino JM, Ramsey CA, Venner BC (2003) Gy sampling theory in environmental studies 2. Subsampling error estimates. *Analytica Chimica Acta* 490:159-168. doi: 10.1016/s0003-2670(03)00568-3.
- ISO 13545 I (2000) Lead sulfide concentrates — Determination of lead content. International Standard ISO 2000, pp 17.
- Kingston HM, Jassie LB (1988) Introduction to microwave sample preparation: theory and practice. American Chemical Society.
- Lasdon LS, Waren AD, Jain A, Ratner M (1978) Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)* 4:34-50.
- Lee R (1980) Simultaneous determination of carbon and sulphur in geological material, using inductive combustion. *Chemical Geology* 31:145-151.
- Mermillod-Blondin R, Benzaazoua M, H. B, Leroux D (2016) Development and calibration of a reconciliated mineralogy method based on multitechnique analyses: application to acid mine drainage prediction XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC). Québec City.
- Plante B (2007) Production mechanisms and preliminary prediction approaches for contaminated neutral drainage of antimony, arsenic, nickel and zinc Sciences

- de l'Environnement. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), pp 50 pages.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011) Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water and the Environment* 30:22-37. doi: 10.1007/s10230-010-0131-3.
- Potts PJ (2012) A handbook of silicate rock analysis. Springer Science & Business Media.
- Rietveld H (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography* 2:65-71.
- Rollinson HR (2014) Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Routledge.
- Runnells D, Shields M, Jones R (1997) Methodology for adequacy of sampling of mill tailings and mine waste rock. *Tailings and Mine Waste*, AA Balkema, ed Ft Collins, CO: Rotterdam and Brookfield.
- Sparks DL, Page A, Helmke P, Loeppert R, Soltanpour P, Tabatabai M, Johnston C, Sumner M (1996) Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods. Soil Science Society of America Inc.
- Tabatabai M, Bremner J (1970) Comparison of some methods for determination of total sulfur in soils. *Soil Science Society of America Journal* 34:417-420.
- Takahashi J (2014) Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis.
- Tiedemann AR, Anderson TD (1971) Rapid analysis of total sulphur in soils and plant material. *Plant and Soil* 35:197-200.
- Wills BA, Napier-Munn T (2015) Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Butterworth-Heinemann.
- Wilson MA, Burt R, Lee CW (2006) Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion. *Communications in soil science and plant analysis* 37:513-524.
- Yu Z, Robinson P, McGoldrick P (2001) An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter* 25:199-217.

5.10 Inline Supplementary Material

Table I : Different values of Al concentrations according to the selected chemical method

	Laronde	Westwood	Goldex	Canadian	Malartic	Kittilä	Pirquitas	Pinos Altos	Raglan	Meliadine
MW-AES	5.79	7.94	8.37	8.60	6.10	8.47	4.85	1.20	6.22	
MW-MS	6.67	6.58	7.02	7.21	5.13	6.71	3.96	1.02	4.99	
MA-AES	4.93	7.24	7.27	8.04	5.70	7.13	4.21	1.07	5.55	
AR-L-AES	0.70	1.36	1.02	1.63	1.36	0.62	0.53	0.72	1.27	
AR-L-MS	0.55	1.02	0.77	1.19	1.03	0.49	0.40	0.63	1.01	
MV-AES	2.32	7.30	5.66	5.66	6.17	7.44	3.69	0.85	6.35	
XRF	8.29	7.26	5.07	5.21	5.77	8.47	3.57	1.42	6.17	
Fusion	6.45	7.33	8.03	7.69	5.79	7.43	3.87	0.83	5.83	
WR	5.90	7.40	8.22	7.79	5.88	7.46	3.80	0.81	5.66	

CHAPITRE VI

AUTOMATED SULFIDES QUANTIFICATION BY MULTISPECTRAL OPTICAL MICROSCOPY

Préambule : cet article a été soumis à la revue *International Journal of Mineral Processing* au mois d'octobre 2016. Chopard, A., Marion, P., Royer, J.-J., Taza, R., Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., 2017. Automated sulfides quantification by multispectral optical microscopy.

6.1 Abstract

The mining industry needs more effective techniques to meet the future challenges of mining. It requires more efficient use of resources, economical extraction, recovery and purifying methods, and most importantly, an environmentally friendly approach. Mineralogical characterization is an essential contribution to improve the knowledge on the ore and wastes for a given mining project. It could bring major advances in ore extraction, mineral processing, and integrated waste management ways. However, mineralogical analyses can be very tedious when done manually. Thus, automated mineralogy was developed during the last three decades to improve the representativeness and rapidity of mineralogical characterization, so that mineralogical information can be routinely obtained. Nowadays, the systems used are based on expensive equipments including scanning electron microscopes (SEM) with energy dispersive X-ray analyzers (EDX). Optical Microscopy (OM) is neglected, although this route can provide results as reliable and as quick, yet cheaper, without usage of

complicated equipment. In this study, the possibility of using optical microscopy in reflected light mode to characterize opaque minerals is explored. The identification and quantification of six common sulfides from polymetallic ores (arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite, pyrrhotite, and sphalerite) were automatically accomplished on a polished section by optical microscopy. Six spectral images were acquired for multispectral image analysis. Five of them were acquired under a white light source, equipped with four different excitation filters (436 nm, 480 nm, 605 nm, and 650 nm). The sixth image was acquired under an UV-light source at 365 nm, after modifying the optical pathway to detect the reflectance of the minerals without changing the acquiring camera. Two image analysis software solutions were then tested to automatically classify and quantify the six sulfide minerals. The classification is systematically done on the acquired multispectral images by grey thresholding in the Clemex Vision PE[®] software. The GOCAD[®] software used principal component analysis (PCA) analysis and a supervised K-means clustering method to classify the minerals. Then, the obtained results were compared to the SEM-EDS quantification, considered here as reference. The differences between the computed surface areas were mainly due to the preparation artifacts of the polished section. The two software solutions present promising results and could be fully exploited to proceed to deeper mineralogical analysis, such as mineral liberation, mineral associations, textures identification, mineral quantification, and particle size distribution. This study is an initial step towards differentiate and identify sulphides via an optical route arguably reliable and cheap to characterize mine products.

6.2 Résumé

L'industrie minière a besoin de techniques innovantes et performantes afin de relever les défis miniers de demain. Ces défis comprennent la baisse des teneurs des gisements, l'extraction toujours plus en profondeur et de hautes exigences environnementales et sociales. Une excellente connaissance du minerai est une première étape nécessaire à

l'exploitation des ressources de manière efficiente. Les caractérisations minéralogiques contribuent grandement à cette connaissance et apportent des informations clés pour choisir les méthodes appropriées d'extraction et de traitement du minerai ou encore de gestion des rejets. Cependant, la caractérisation minéralogique peut s'avérer une tâche longue et fastidieuse lorsque celle-ci est effectuée manuellement. Ainsi, la minéralogie automatisée s'est développée ces dernières années afin d'augmenter la rapidité des analyses minéralogiques, mais également leur représentativité. Elle est basée sur la technologie du microscope électronique à balayage (MEB), un équipement coûteux. Le microscope optique (MO), 5 à 30 fois moins coûteux, a été délaissé en dépit du MEB, bien qu'il puisse également fournir des analyses minéralogiques fiables et rapides. Cette étude propose donc une méthode d'identification et de quantification de six phases minérales sulfurées opaques fréquemment trouvées dans les gisements sulfurés polymétalliques (arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite et sphalérite) à l'aide du microscope optique en lumière réfléchie avec acquisition multispectrale. Six types d'images ont été acquises sur une section polie standard: une image en lumière visible (sans aucun filtre), quatre avec un filtre d'excitation (436 nm, 480 nm, 605 nm, and 650 nm) et une dernière en lumière UV en changeant le chemin optique avec l'ajout d'un filtre convertisseur UV. Les images ont été ensuite traitées et analysées afin d'identifier et de quantifier automatiquement les six sulfures. Deux logiciels différents ont été testés. Pour la classification des phases minérales, le logiciel Clemex Vision PE[®] s'est basé sur plusieurs seuillages en niveau de gris. GOCAD[®], quant à lui, a utilisé l'analyse en composantes principales et la méthode supervisée des nuées géodynamiques. Les quantifications ont alors été automatiquement effectuées par le calcul des surfaces sur les images classifiées (en fausse couleur) obtenues. Les résultats ont été comparés à la quantification au MEB-EDS. Les différences observées entre les résultats de quantification minéralogique sont principalement dues à des défauts de préparation de la section polie (bulle d'air, rayures, reliefs...). Malgré cela, les deux logiciels ont montré des résultats prometteurs. Cette étude démontre la fiabilité

de la microscopie optique pour la caractérisation minéralogique automatisée de matériaux miniers. La suite de ce travail consistera à analyser des paramètres minéralogiques plus complexes, tels que la libération des minéraux, leurs associations, l'identification des textures et la distribution granulométrique des particules par phase minérale.

6.3 Introduction

6.3.1 Applied mineralogy

In the mining industry, extracting and processing ores are fundamental steps to recover and obtain the valuable minerals and elements and to exploit a deposit. In addition, mining activities generate large amounts of mining wastes. In the future, sustainable mining will require more and more efficient methods to extract ores, to improve the recovery of the metals of interest, and to appropriately manage the wastes. The recent trend of “sustainable mining” will need detailed mineralogical characterizations of the ores and wastes (Allan, 1995; Kirsch, 2010; Laurence, 2011). Applied mineralogy will be an essential part to improve the knowledge in the mining industry. Previously, mineralogical information was used to resolve issues appearing during the mine exploitation. Nowadays, it is used to anticipate the processing problems, the post processing environmental impacts, and to safely manage mining wastes. Mineralogical information is important for all the mining departments: geology, metallurgy, and environment. Mineralogical investigations are necessary to identify and quantify major, minor, and trace minerals, to determine the composition of the minerals, to assess the particle size distribution of each mineralogical phase and their liberation degree, to know the mineralogical associations, to assess the texture of the ores, or to characterize the surface properties of minerals (Petruck, 2000). Applied mineralogy in environmental studies would help to predict the water quality and to identify the problematic minerals in a sample (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013; Bouzahzah *et al.*, 2014a). Problematic minerals are the minerals which will generate contaminating

metals and metalloids in water (As, Cu, Ni, Se, Tl, Zn, etc.) and change the pH of the leaching waters (too acid or too basic). Among the more problematic minerals that polymetallic deposits contain, sulfides are in the most polluting minerals. In contact with oxygen and water, sulfides oxidize and acidify the waters. Contaminants, such as metals (e.g., cadmium, lead) or metalloids (e.g., arsenic, selenium), are also released (Adam *et al.*, 1997; Blowes *et al.*, 2014). The identification, quantification, and knowledge about intergrowths and associations of these sulfides are of major importance to predict the contamination potential of a mining waste. This can be achieved through the classical mineralogy characterization route. However, classical mineralogical characterization often requires a difficult integration of the results issued from chemical analysis and mineralogical diagnosis, through equipment such as X-ray diffractometers, optical microscopy, scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDX), electron microprobe and other less used and expensive methods (PIXE, SIMS, Raman, etc.). A fine mineralogical characterization of samples can be a very tedious task, depending on the ore, on the representativeness of sampling, on the samples preparation, and on the observer's experience.

6.3.2 Automated and quantitative analysis of minerals

In order to obtain reliable, representative and meaningful mineralogical information of ores, automated systems have been developed to obtain a rapid and efficient identification and quantification of the mineral phases. The last three decades have shown significant development in quantitative mineralogy using SEM-based techniques. Automated image analysis and computing capacity improvements have fostered the expansion of automated mineralogy (Petruk, 2000; Butcher *et al.*, 2003; Gu, 2003; Gottlieb, 2008; Gu *et al.*, 2014). The QEM*SEM[®] was the first commercial system sold in 1987 in Australia for the platinum industry (Gottlieb, 2008), based on SEM images and X-ray acquisition and analysis method. The Quantimet system was

also developed at the same time, based on backscattered electron image analysis on SEM. Nowadays, automated mineralogy systems have been developed, like QEMSCAN[®] and MLA[®] (FEI), TIMA[®] (TESCAN), Mineralogic Mining[®] (Zeiss) or INCA[®] Minerals (Oxford Instruments). These systems need a SEM platform equipped by more than one EDS spectrometer to operate. The cost and availability of these technologies, which consists in bombarding electrons on the samples and detecting emitted radiations, could be a serious impediment to perform routine mineralogical characterization, as the purchase of the equipment is a substantial investment, that may reach the million mark, depending on need (source by machines suppliers).

6.3.3 Multispectral imaging and analysis based on optical reflected light microscopy

Color is one of the physical properties most commonly used to describe a mineral. Color is due to absorption, or lack of absorption in different wavelengths of light by the mineral. This is a well known phenomena, happens under all conditions with light, observable without need of expensive aids and applicable for minerals with basic optical microscopy techniques. Thus, optical microscopy provides a cheaper, but reliable mineralogical information. Oosthuyzen (1983) was the first who acquired and analyzed simple mineral associations to evaluate the liberation of particles, through a commercial Leitz TAS[®] image analyzer. In the studied samples, ore and gangue minerals could be easily distinguished in reflected light mode. More recently, other studies proposed procedures to analyze polished sections automatically by optical microscopy (Bouzahzah, 2006; Bouzahzah *et al.*, 2008; Jaimes Contreras *et al.*, 2010). The identification of common sulfides is mostly based on RGB (Red-Green-Blue) channels (Bonifazi, 1995; Pirard & Bertholet, 2000; Pirard & De Colnet, 2000; Castroviejo *et al.*, 2002; Berry *et al.*, 2008; Lane *et al.*, 2008). This identification method has big limitations for recognizing the different mineral species of a sample, due to potential problems to be overcome: (i) the resolution of the microscope, (ii) the behavior of minerals under polishing, (iii) the various shapes and intergrowths, and (iv) the individual optical properties. Based on their color in reflected white light under

parallel polarizers, many sulfides are not distinguishable, as most of their colors are within the same greyscale, and strongly colored minerals (as covellite or bornite) are rare. A closer description of optical properties of reflecting minerals includes measuring their reflectance for given wavelengths of incident illumination in the visible spectrum. An additional difficulty also concerns strongly anisotropic minerals, which could present variable reflectance and color (bi-reflectance and pleochroism) depending on their crystallographic orientation in the section. But this characteristic can also be an advantage when well-addressed. Criddle and Stanley (1993), continuing a work of Henry (1977), recorded the reflectance values of known mineral species within the range of 400 nm - 700 nm (by step of 20 nm). Since the 1970s, the Commission on New Minerals and Mineral Names asks for this reflectance data for new mineral species (Pirard, 2004). The reflectance of six common sulfides – pyrite, pyrrhotite, sphalerite, arsenopyrite, chalcopyrite and galena – often encountered in base-metals deposits are shown in Figure 6.1. The two curves for arsenopyrite and pyrrhotite represent the variations of reflectance depending on the orientation of the mineral (bireflectance). Bernhardt (1987) developed an automatic simple system for the measurement of spectral reflectance specifically for ore mineral identification. It consists in a monochromatizing device with 16 narrow-band interference filters placed successively into the light-path of the microscope. The reflectance spectra are then compared with reference curves. Pirard (2004), Bouzahzah *et al.* (2008) Lane *et al.* (2008) proposed the use of multispectral imaging to differentiate the opaque minerals amongst themselves.

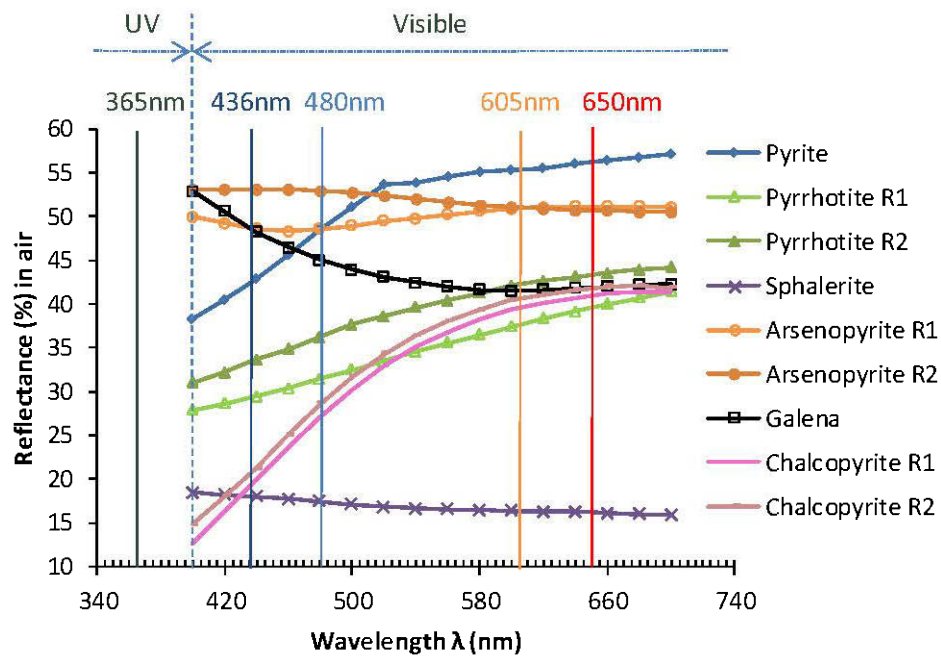


Figure 6.1 Reflectance intensity in air across the wavelength spectrum for six common minerals of base-metals ores, Data from Criddle and Stanley (1993)

The automation, application, database and reliability, among others, of optical systems remain on-going challenges. However, some improvements in optical accessories and image analysis bring new opportunities for automated mineralogy with optical microscopes. The main objective of this study is to initiate new efforts for building a procedure to routinely analyze polished sections of known and common opaque minerals and to automate their identification and quantification. In this paper, two specific objectives were conducted: 1) Identify automatically six common sulfides by acquiring multispectral images with an optical microscope; 2) Set up a procedure to routinely analyze polished sections of known sulfides to quantify them. To fulfill the first objective, the acquisition of an image in the UV-spectrum (365 nm) is explored to assess the contribution of this image for a better identification of the minerals.

6.4 Material and methodology

6.4.1 Standard preparation

Pure quartz, arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite, pyrrhotite and sphalerite were sized between 50 μm and 150 μm . The purity of the minerals was confirmed by assays and X-ray diffraction analyses following by Rietveld interpretation methods (Young *et al.*, 1993). The quartz comes from St Ludger, Canada, the arsenopyrite comes from Panasqueira mine, Portugal, the monocrystalline chalcopyrite from an unknown origin (ENSG collection), the galena comes from an unknown origin (P. Marion collection), the pyrite comes from Logroño, Spain, the monocrystalline pyrrhotite comes from an unknown origin (P. Marion collection) and the sphalerite comes from Peyrebrune old mine, France. The sphalerite has been chosen because of its high iron content, in order to minimize internal reflections effects under incident light. The pure minerals were mixed in proportions to obtain equal percentage of the surface area of a $\varnothing$ 30 mm polished section. The mineral phases weights to use were calculated from their own density and the observed surface percentage of each mineral phase should be of 14.3%. The blend, here after called the standard sample, was mounted in a transparent epoxy resin with a manner to avoid density segregation. Two polished sections were prepared.

6.4.2 Optical microscopy images acquisition

One of the standard sections was used to acquire images. During a first step in the study, only three images were stitched in one frame to set up the procedure. The acquisition procedure has to be simple and reproducible. The goal is not to obtain precise reflectance measurements at each pixel, as it is always done by other methods and that it brings some other issues (Pirard, 2004), but to acquire images which allow a systematic determination of the mineral phases. In this study, the images were acquired by a Zeiss AxioImager® M2m optical microscope, in reflected light mode. This microscope is equipped with a motorized stage. The camera used is the digital

Zeiss AxioCam[®] MRc5 camera. The resolution is of 2584 (H) x 1936 (V) = 5 Megapixels. This camera is equipped by a 2/3" CCD and a single stage Peltier cooling. Its spectral range is approximately from 400 nm to 710 nm with infrared barrier filter. The whole of the image acquisition procedure was carried out under fixed conditions (identical focusing, illumination, and magnification), and, the exposure time was automatically determined by the camera. Each image was taken with a standardized magnification of 200. Images were taken without polarizer, nor analyzer in order to avoid bi-reflectance and pleochroism effects on anisotropic minerals. Traditional ore microscopy resorts to plane polarized light (e.g. Ramdohr (1955)). Although observations under polarized light are extremely helpful for the qualitative characterization of ore minerals, they are bound to optical anisotropy and pose problems for routine automation, due to the difficulty to control the orientation of mineral grains. Therefore, the approach chosen for this work is to avoid polarization. Shading correction has not been applied at the initial stage.

Three frames were acquired in white light and using four different excitation filters set up on four different filter cubes, containing additionally a 50/50 beamsplitter. A 50/50 beamsplitter is used to reflect the excitation light, but transmits another color, the emitted fluorescence of the sample. The beamsplitter is a thin piece set at a 45-degree angle to the optical path of the microscope. This traditional gray half-silvered mirror reflects 50% and transmits 50% of all wavelengths of the signal. For the calibration stage, the wavelengths were chosen according to the reflectance curves of the six common sulfides (Figure 6.1) to allow the differentiation of the minerals: two filters in the low visible spectrum (436 nm and 480 nm) and two filters in the high visible spectrum (605 nm and 650 nm). The light source is a tungsten-halogen lamp HAL 100 and the filters are excitation filters of Chroma with a 10 nm bandwidth. The acquired images under the four filters were manually stacked using the commercial Adobe Photoshop CS6 software. The size of each image was 2234 x 771 pixels and results of the manual stacking of the three individual frames.

For a better classification of the minerals, particularly pyrite and arsenopyrite, which show a similar reflectance under light source (Figure 6.1), an additional UV-image was acquired by a Zeiss AxioImager® A2m microscope equipped with an UV light source (mercury vapor lamp) emitting at 365 nm. The problem here was that the camera has a spectral range beginning around 400 nm with an infrared barrier filter BG40. To allow the acquisition of the UV-image by the camera, a converter filter was added. A reflector module was installed between the light source and the objectives. This reflector module contains three different filters. To ensure that the maximum of 365 nm light will reach the sample and no other peaks, an excitation filter at 365 nm was installed. A 50/50 beamsplitter was also used. As the camera spectral resolution do not cover the UV-light reception, a converter filter was used between the beamsplitter and the camera, to ensure that the emission will be detected by the camera. This converter filter, 3 mm thick, converts the 365 nm signal received into a 610 nm signal. This arrangement was developed for this study and was never done for metallographic observations before. The apparatus allows obtaining images of the grains of the opaque minerals in reflected light mode without changing the camera, only in changing the light source for UV-source. It is the first time that the emitting signal of these six sulfides at 365 nm is assessed. The technique can be used for the other opaque minerals. Figure 6.2 shows the installation.

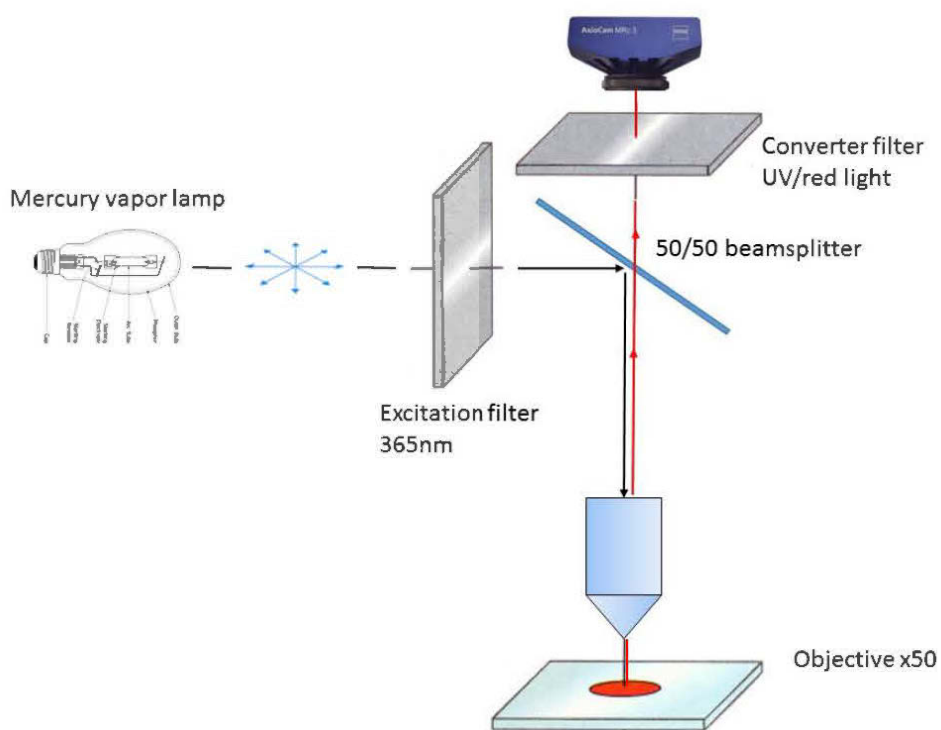
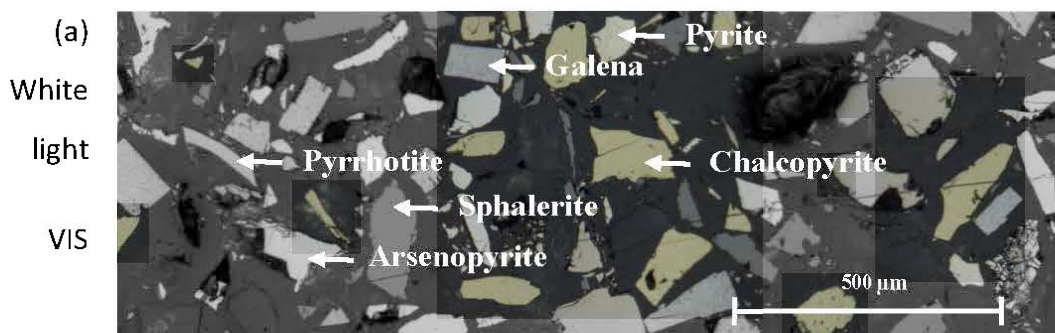


Figure 6.2 Principle of the suggested pathway to acquire images at 365 nm

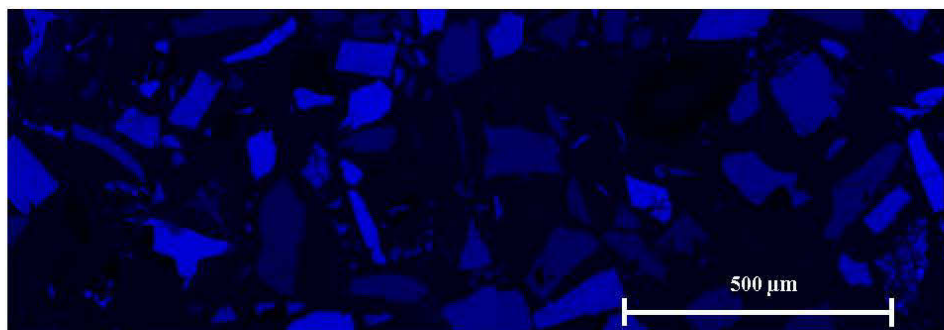
All the images acquired are presented in Figure 6.3. The 436, 480, 605, and 650 nm filtered images are named I436, I480, I605, and I650, respectively. The images acquired under white light and under UV illuminations are called VIS and UV, respectively.



(b) 436

nm

I436



(c) 480

nm

I480



(d) 605

nm

I605



(e) 650

nm

I650





Figure 6.3 Stitched images, (a) in white light and acquired with the excitation filters at (b) 436, (c) 480, (d) 605 and (e) 650 nm. (f) UV image, acquired after conversion into a visible 610 nm image

Chalcopyrite shows lower reflectance in the UV and I436, which corresponds with the Criddle & Stanley curves. Sphalerite, which has the lowest reflectance compared to the other studied minerals, shows a relatively high reflectance in the UV, in comparison with the other wavelengths. Arsenopyrite and pyrite are easily distinguishable. Pyrrhotite is close to the reflectance of pyrite under the UV. It corresponds with the curves as the reflectance of pyrite decreases along to the lowest wavelengths. Galena has a lower reflectance than arsenopyrite in UV.

6.5 Multivariate image processing and channel selection

Multivariate statistical analysis applied to image processing is now a very common tool in numerous applications, from satellite remote sensing to biomedical imagery (Labrunye, 2004; Köse *et al.*, 2012; Izadi *et al.*, 2017). It consists of the distribution and processing of several images to synthesize the information in a few images by statistical methods. The principal component analysis (PCA) technique consist in extracting the eigenvectors of the correlations matrix and in elaborating linear combinations of the original images. The linear combinations create new factors (images) linked to the relations between the original images (Bellehumeur, 1992). PCA is a statistical procedure that uses an orthogonal transformation to convert a multivariable set of observations of possibly correlated variables into a set of values of

linearly uncorrelated variables, called *principal components*. The number of principal components is less than or equal to the number of original variables. The first principal component has the largest possible variance, and each succeeding component has the highest variance possible, remaining orthogonal (uncorrelated) to the preceding components. The resulting vectors are an uncorrelated orthogonal basis set.

The PCA technique was applied to select the most discriminant wavelengths bands to identify the minerals. PCA makes a projection of the elementary units, here the pixels of the images, to obtain a representation of the p images (the variables) in a sub-space of lower dimensionality (Saporta, 2006). Similar images will be summarized into a unique factor while uncorrelated ones will appear as distinguished factors. Its main goal is to highlight the existing relations between the different images to see the positive or/and negative correlations between them. PCA was performed on VIS and on the multispectral images (I436, I480, I605, I650, UV) with their RGB values. The GOCAD®/SKUA 2009.4 PCA plugin was applied on centered reduced variables. This plugin is usually operated to process geochemical or seismic attribute data. The software is generally used in deposit modeling and geophysics; this is the first time it is used for mineral identification and for image processing. GOCAD® can process a large amount of data and allows statistical analysis in 3D or more. Table 6.1 shows the correlation coefficient matrix between the images. VIS has the highest correlation with I480, I605, and I650 ($r > 0.8$) than with I436 and UV ($r < 0.8$). UV is strongly correlated with I436 ($r = 0.9$). Table 6.2 shows the correlation coefficients between the images and the PCA factors (principal components F1, F2, and F3), together with the explained variance. F1, F2, and F3 explain 98% of the variance. F1 explains 87% of the total variance (or equivalently 5 images together), F2, 6% (less than half an image) and F3, only 2%. Thus, only two factors are significant and are therefore used for PCA results presentation. All variables are highly correlated with F1 (with $r > 0.9$) indicating that the spectral images contain close information regardless of the considered wavelength.

Table 6.1 Matrix of correlation coefficients between the images of various wavelengths after ACP analysis on the 6 various images

	I436	I480	I605	I650	UV	Visible
I436	1					
I480	.89	1				
I605	.80	.90	1			
I650	.81	.89	.92	1		
UV	.92	.86	.79	.79	1	
Visible	.78	.84	.87	.85	.76	1

The higher *reflectance* in all wavelengths, the higher is the F1 Factor on its positive values. F2 opposes I605, I650 and VIS ($r \approx 0.2$) on its positive part to I436 and UV on the negative part ($r \approx -0.3$). In other words, F2 is similar to a wavelength scale; it opposes high wavelength (visible, 605, 650, and 480 nm to a lesser extent) on its positive values to lower one (436 nm, UV) on the negative one.

Table 6.2 Correlation coefficients between the images and the PCA factors after ACP analysis on the 6 various images

Factors	F1	F2	F3
Σ 98%	87% (5.2) ¹	6% (0.4)	2% (0.2)
I436	0.93	-0.31	0.03
I480	0.96	-0.02	-0.11
I605	0.94	0.23	-0.11
I650	0.94	0.21	-0.16
UV	0.91	-0.35	0.04
VIS	0.91	0.23	0.34

¹ In brackets number of explained variables

Figure 6.4 presents the correlation diagram viewed along the factors F1-F2. UV and I436 are strongly correlated; followed by I480, I650, I605 and VIS (which show the same information). Factor F2 opposes UV and I436 to I605 and I650 images on which some minerals may be not visible (Figure 6.5c). Figure 6.5a shows the frame viewed through the factor F1 glasses.

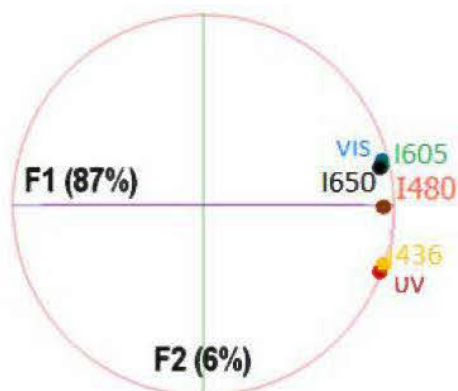
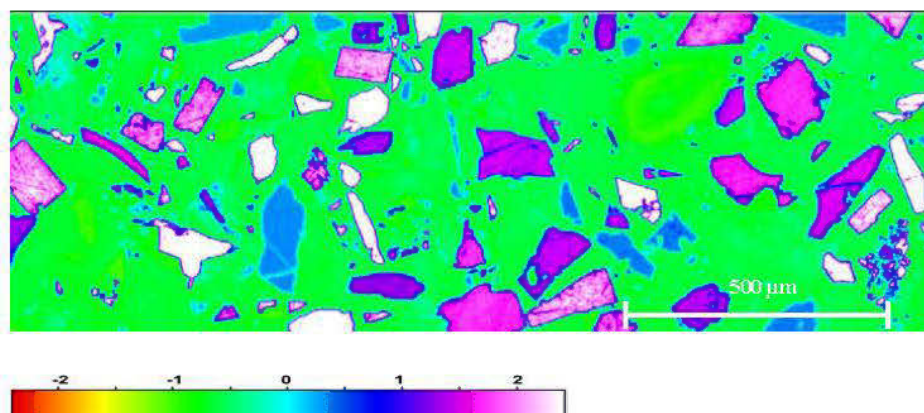
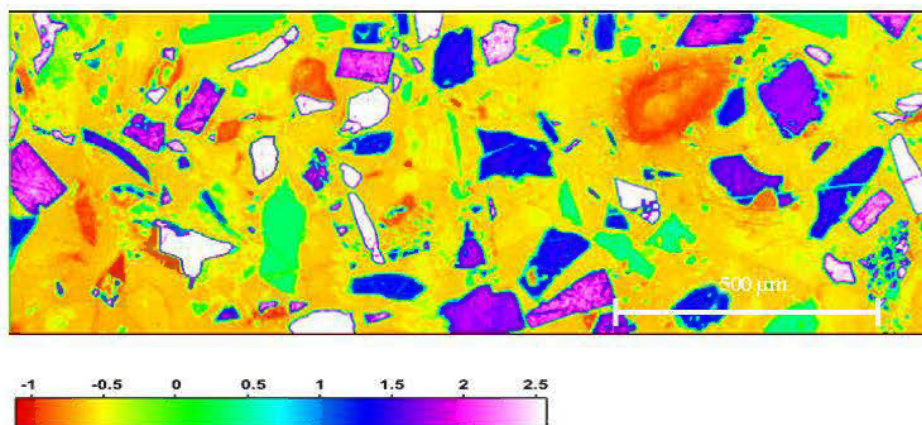


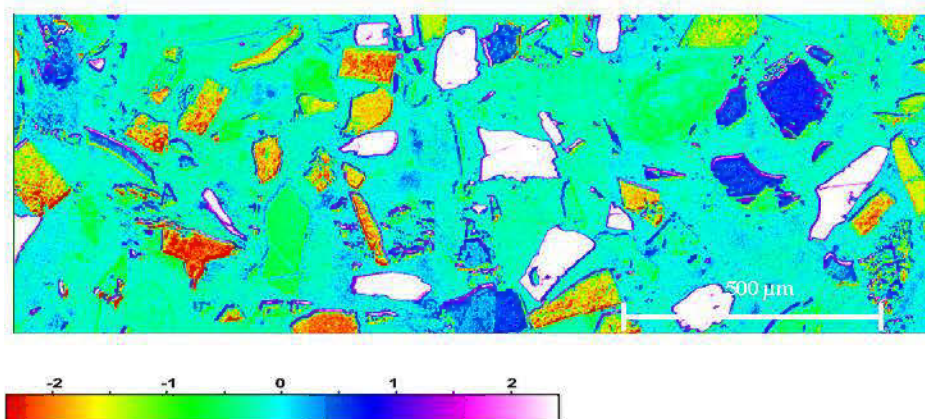
Figure 6.4 Correlation diagram viewed along the factors F1-F2



6.5 a) Polished section viewed through the Factor F1 glasses (min=-2.4; max 2.4)



6.5 b) Same polished section viewed through the Factor F1 glasses but with a different color scale (min=-1.2; max 2.6)



6.5 c) F2 glasses on which some grains are unclear (sphalerite) (min=-2.4; max 2.4)

Figure 6.5 ACP images according to the different factors F1 and F2 and two color scales

In order to increase the contrast of Figure 6.5a, a different color scale has been used to display the factor F1 (Figure 6.5b). Factor F2 points out minerals with a high reflectance in the UV (in blue) to minerals with a high reflectance in the visible (in red) on its negative values.

6.6 Identifying minerals through cluster analysis

The final image viewed through the factor F1 allows a visual identification of the minerals (Figure 6.6). The contours of the grains in the PCA images through the factors F1 and F2 are due to the relief of the grains in the polished section. The image can be classified in eight classes: six classes representing the sulfides (including arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite, pyrrhotite, and sphalerite), the seventh class is the matrix which is the Epoxy resin, and the last class called the defects (wrenching, scratching, bubbles, etc.) is attributed to the polished section preparation. This part of the polished section was intentionally chosen to test the robustness of the procedure even in situations where polished sections are not perfect.

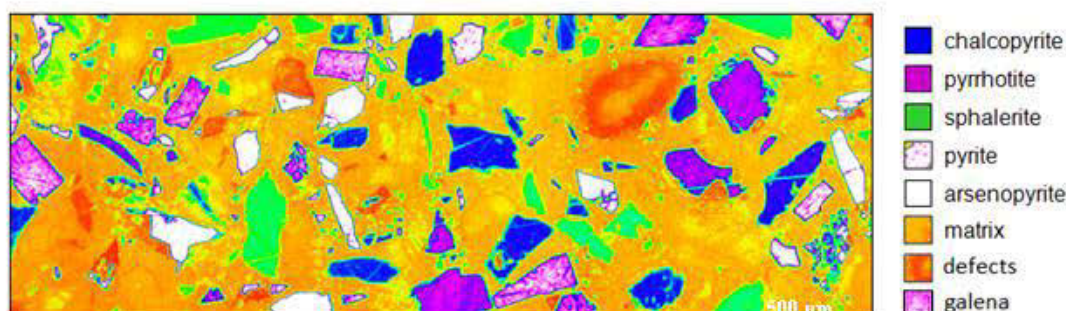


Figure 6.6 Image viewed through the Factor F1 glasses (min=-1; max 2.4) and the manual identification of the mineral phases

A supervised cluster analysis was performed on the six images. With the Seismic Attribute Analysis module of GOCAD®, it is possible to classify seismic facies using geophysical reflection images. In this study, this module is used to classify the minerals with the K-means clustering method. This method produces a given number of clusters inside a group of points. Computing images using K-means involves clustering data with similar attribute values into groups for consideration as individual phases. The attributes of the classification were the two factors F1 and F2, split in 9 classes, resulting in 18 predicting variables in total. The *a priori* number of clusters was fixed to 30 classes. The method aggregates iteratively all the pixels using the Mahalanobis distance, according to their semblance in the F1-F2 space into these 30 classes (selecting the class with the greater probability) (Labrunye, 2004). Then, it computes the centre of each class and reiterates the aggregation process. When the algorithm has converged, the space F1 – F2 is split into 30 classes. The kernel function is a Gaussian radial basic function. Then, each of the classes is aggregated according to a training set which is some minerals identified on the training image. Small areas corresponding to well-identified minerals including arsenopyrite, chalcopyrite, galena, matrix, pyrite, pyrrhotite, sphalerite, and sticker (defects) were identified on the polished section (as regions in GOCAD® using a digitalized curve) (Figure 6.7). These mineral regions will then be used to establish a correspondence between the clusters identified by the cluster analysis with a specific mineral (supervised classification). The selected minerals are

represented in the biplot F1-F2 factor diagram (Figure 6.8) and on the polished section (Figure 6.8). The legend of the Figure 6.8 corresponds to the colored rectangles for the training set.

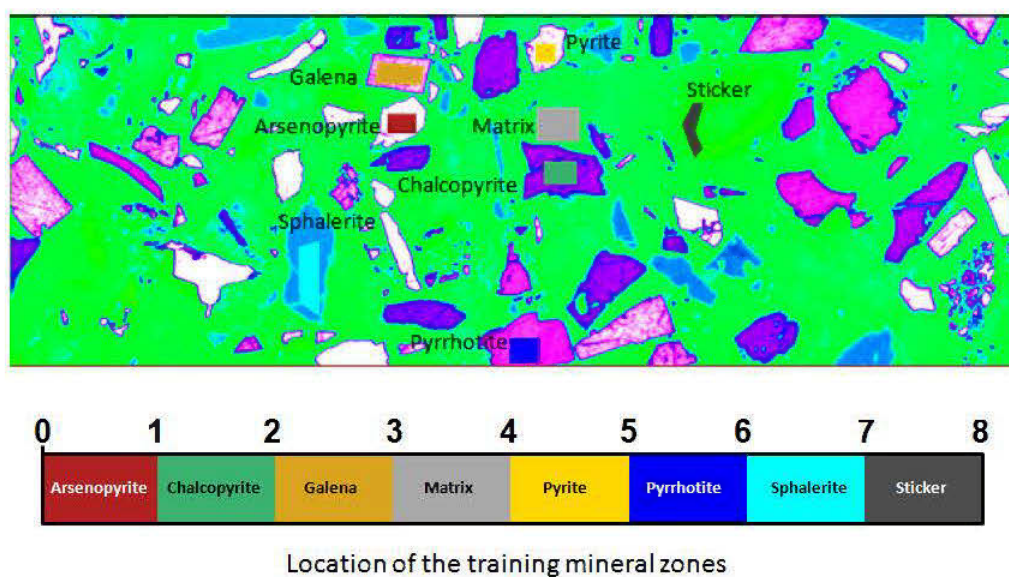


Figure 6.7 Location of the training mineral sets (colored rectangles) in the polished section

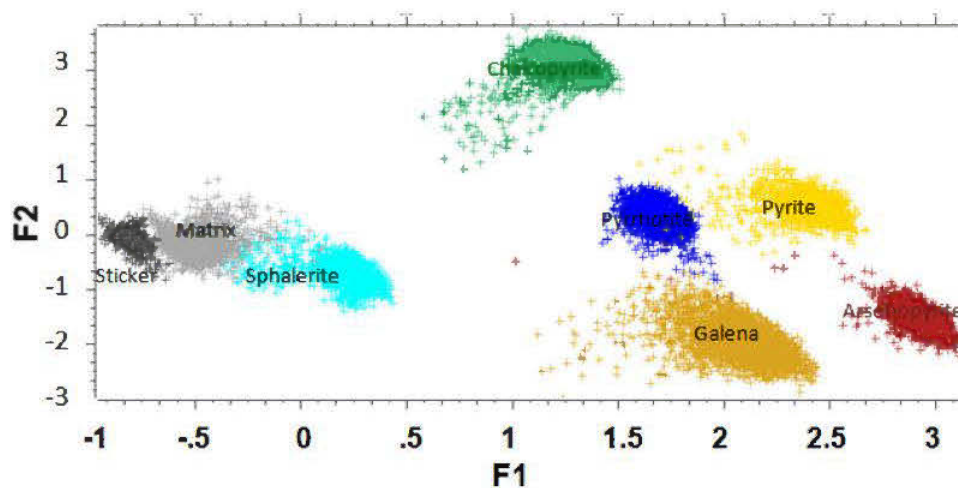


Figure 6.8 Location of the training sets with identification of minerals in the F1-F2 diagram (before classification)

The resulting classification of the training sets is shown in Figure 6.9, showing that all minerals are well identified (excepted some pixels of the pyrite mineral). The coordinates of the clusters centres are presented in Appendix 1. Figure 6.10 shows the post classification of all the pixels of the image with the identification of the minerals readjusted after applying the kernel function. Figure 6.11 shows the resulting image of the post classification of the supervised cluster analysis with the identification of all the minerals.

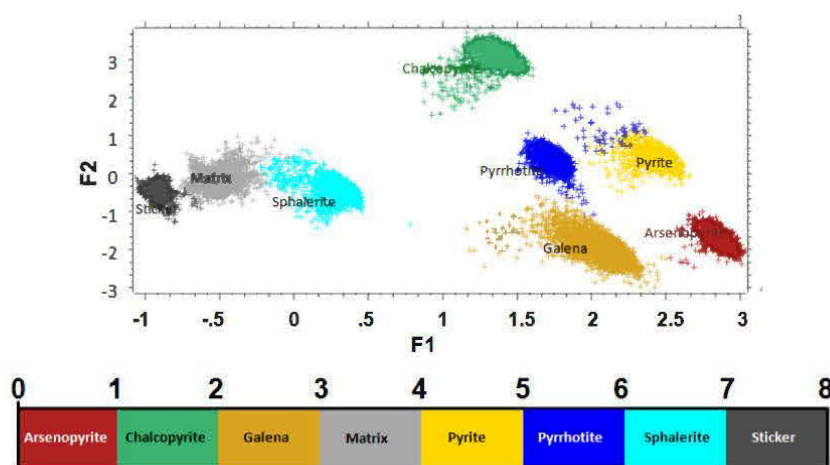


Figure 6.9 Post classification (30 classes) of the training sets with identification of the minerals in the F1-F2 diagram. All minerals are identified.

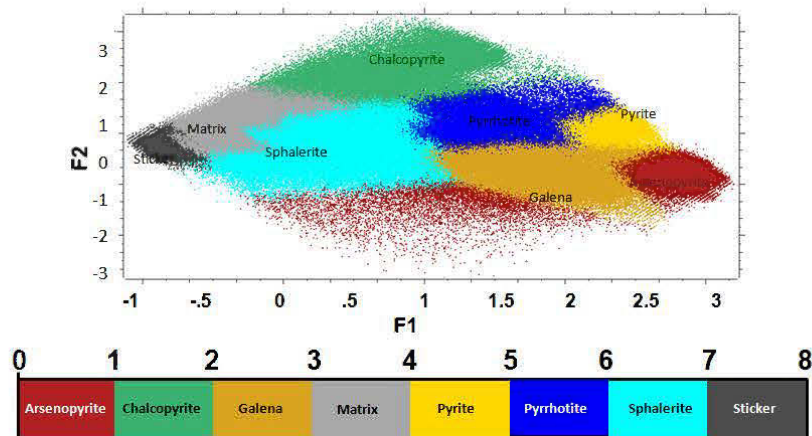


Figure 6.10 Post classification (30 classes) of all the pixels with identification of minerals in the F1-F2 diagram. All minerals are identified.

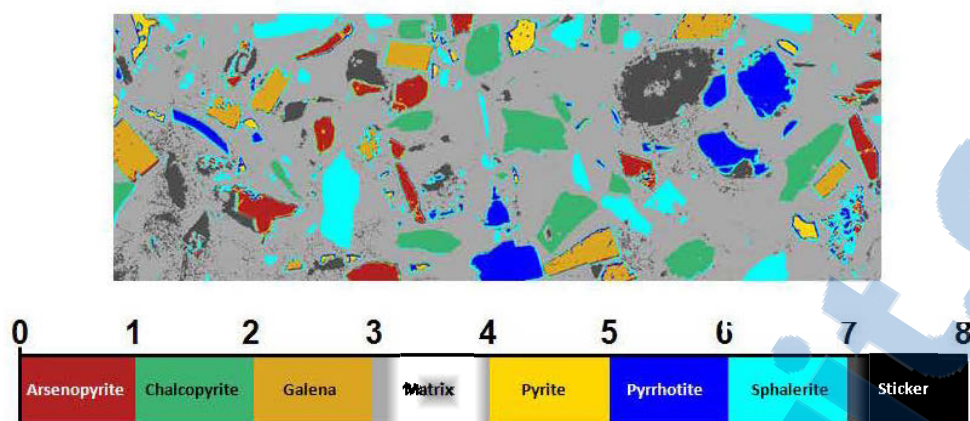


Figure 6.11 Post classification (30 classes) of the image with identification of the minerals. All minerals are identified.

6.7 Identifying minerals through grey thresholding

Alternatively, the initial images were processed using the Clemex Vision PE® software. The advantages of this software are the flexibility and ease-of-use in acquiring and measuring images, and for building analysis routines for automated microscopy. The automation of all analyses processes can be done. The Clemex Vision PE® software is rarely used in applied mineralogy. However, gold search routines, liberation and association routines, porosity and physical property (aspect ratio) or compilations of these parameters into a single routine can be performed with the software (Lane *et al.*, 2008). When using Clemex Vision PE®, the mineralogist initially has to identify the mineral phases by traditional recognition and assign them into categories identified as bitplanes. Successive grey thresholds were applied according to the image loaded for discriminating different mineral phases. The three images suggested by the PCA analysis were used for a full recognition of the phases. I436, I480, and I605 were chosen. In the routine analyses, a delineation filter was used for all images before each grey threshold. The Child area percent command was used to create conditions on the bitplanes. The routine was processed in order to fill holes and delete the artifacts of the image. Figure 6.12 shows the final false-color image. The routine developed is presented in Appendix 2.



Figure 6.12 False-color image processed by Clemex Vision PE® using I436, I480 and I605

6.8 Mineral quantification and comparisons

The frame of the three images was processed and analyzed. As presented in the "Materials and methods" section, each mineral would represent 14.3% of the total surface of the polished section, but the number of grains contained in this frame is not enough to be representative of the section (Califice *et al.*, 2013), and the reference mineralogy of the sample cannot therefore be used for approving the image analysis quantification results. Scanning electron microscopy (SEM) using backscattered electrons (BSE) was obtained on a Hitachi S-3500N microscope equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS; Silicon drift spectrometer X-Max 20 mm²) with the INCA platform (450 Energy) to obtain the mineralogical quantification of the same frame. The SmartMap option of the INCA software was used to identify the mineral phases on the BSE image. The operating conditions were 20 keV, ~100 μA and 15 mm working distance. SmartMap performs the simultaneous acquisition of X-ray data for all emitting chemical elements from each pixel on a user-defined area of an image. Cameo+ was used to identify the different minerals. The BSE image is shown together with a full color overlay showing variation in the X-ray spectrum, which indicates compositional changes. A Color is assigned to individual X-ray photons which depends on their energy. The automatic threshold of Cameo+ was used to obtain a false-color image discriminating all minerals. The quantification of the mineral

phases was made by thresholding using the ImageJ software. Figure 6.13 shows the Cameo+ image used for the quantification by the free ImageJ software.

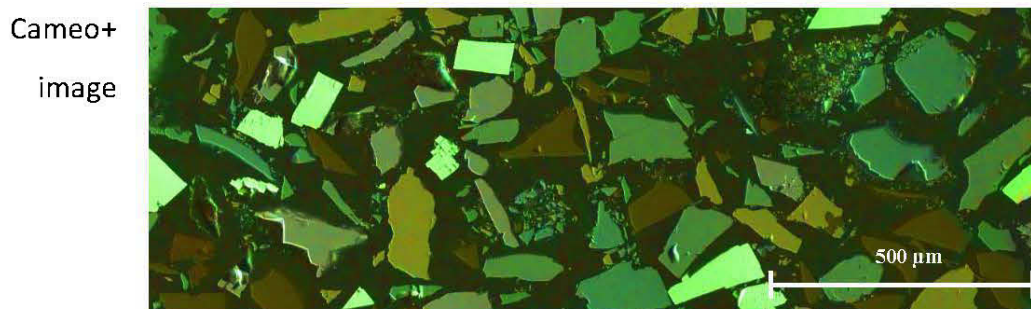


Figure 6.13 BSE image processed using the Cameo+ module of the INCA software

The quantification results obtained by the GOCAD[®] classification, the Clemex Vision PE[®] software classification and by Cameo+/ImageJ classification were compared (Table 6.3). The observed differences in the results can be explained by several parameters. The optical images can present edge effects due to polishing (for example between soft and hard minerals). Moreover, the Clemex Vision PE[®] quantification ignored the fine grains, and most of them were classified as unknown. Agglomerations of fragmented fine grains of pyrite present in this part of the polished section explain the big differences of results for this mineral. The GOCAD[®] procedure classified the contour of all grains in the sphalerite class, except for chalcopyrite and galena (Figure 6.11). It is an artefact due to the surface polishing, as the contours are darker. The percentage area of sphalerite is therefore overestimated and the percentage area of pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite are underestimated. Moreover, pyrite shows a bigger difference due to the misclassification of the fine grains. These statements are verified by the relative error value, which is the difference between the value of the method tested (GOCAD[®] and Clemex Vision PE[®]) and the Cameo+/ImageJ value (considered as the reference), divided by the Cameo+/ImageJ value. In this case, a relative error of around 20 % is acceptable as the desired precision is in this order of magnitude (Köse

et al., 2012). However, improvements have to be made for reducing the relative error on sphalerite and pyrite quantification, in working on the issues raised above.

Table 6.3 Comparison between the SEM and multispectral microscopy quantification

Sample	Mineral	SEM Cameo+ ImageJ (area %)	GOCAD® supervised classification (area %)	Relative error (%)	CLEMEX (area %)	Relative error (%)
Standard in transparent epoxy resin	Arsenopyrite	13.3	11.10	-16.6	15.91	19.6
	Chalcopyrite	23.5	22.99	-2.2	22.03	-6.3
	Galena	17.1	17.17	0.38	18.21	6.5
	Pyrite	7.9	3.41	-56.8	4.91	-37.9
	Pyrrhotite	19.1	14.91	-21.9	18.20	-4.7
	Sphalerite	19.1	30.42	59.3	20.73	8.5
	Unknown				3.14	
Total		100.0	100.0		100.0	

6.8.1 Use of UV images

To assess the usefulness of the UV image, two classifications and quantifications were done by the Clemex Vision PE® software using two different sets of images. The first trio is VIS, I436, and I605 and the second couple is the visible image and the UV image. Routines were set up to identify and quantify the six mineral phases. The results are very similar for both sets and are shown in Table 6.4. As shown in the channel selection part by the PCA analysis, the 436 nm and UV images are strongly correlated. The information given by both are so close that we can use either one or the other. The plus-value of the UV image could be exploited when a mineral has a different reflectance value in the 436 nm domain and in the 365 nm domain, for example for pentlandite or stibnite according to their reflectance curves (Criddle & Stanley, 2012). This will be investigated in a further study.

Table 6.4 Clemex Vision PE® quantification comparison between two different identifications, one with the UV image, the other, without.

Sample	Mineral (area %)	Vis + 436 + 605	Vis + UV	Relative error (%)
Standard in transparent epoxy resin	Arsenopyrite	16.6	17.29	4.2
	Chalcopyrite	22.0	21.35	-3.0
	Galena	19.8	16.76	-15.4
	Pyrite	8.0	6.81	-14.9
	Pyrrhotite	15.9	16.44	3.4
	Sphalerite	19.6	17.39	-11.3
	Unclassified		3.96	
Total		100.0	100.0	

6.8.2 Simplification of the procedure and routine analysis

With a better optical pathway and a better polished section preparation, the Clemex Vision PE® software could allow a routine classification and quantification of these common sulfides by different color threshold under the white light image only. Some improvements can be suggested especially at the preparation stages of the polished section in order to avoid polishing artifacts. Moreover, a light background will extend the color histogram and then allow a bigger range in the threshold. At the processing stage, it could be suggested to develop a database of mineral spectral responses in the considered wavelength range. Coupled with a calibration polished section on which proportions of minerals are well identified, the cluster procedure could avoid the training set phase, minerals being already identified in the reference polished sections. The PCA cluster method seems to automatically misidentify the contour around some minerals, resulting in an overestimation of their proportions. An improved step would be to eliminate these fringes before mineral quantification.

The objectives were not to measure the absolute reflectance of minerals nor compare them with the reference curves, but to exploit the reflectance properties of the mineral according to the excitation wavelength and to do the identification by using two methods: the grey threshold method step by step of Clemex Vision PE®, and the supervised cluster analysis of GOCAD®.

Finally, the Clemex Vision PE[®] software allows to set up routines that are repeatable. After classifying the minerals present in one frame of the section, the whole polished section can be scanned in 30 minutes, by applying the routine developed on one frame. This is not developed in the present paper as the acquisition in the UV-light mode was not set up to automatically scan the whole polished section. Tests were done using the first trio of images (VIS, I436 and I605) and have approached the wished 14.3% of surfacic mineral proportions.

6.9 Conclusions and perspectives

This work has described some image processing and analyzing procedures based on multispectral techniques under optical microscopy. A new optical pathway of image acquisition in the UV-band (365 nm) was developed to improve the differentiation of some common sulfide minerals (e.g. arsenopyrite and pyrite). On one hand, the combination of a PCA analysis on six images acquired in different wavelength bands (UV, 436, 480, 605, 650 nm and white light) and a supervised cluster analysis with a training set allows to identify all the minerals studied: arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite, pyrrhotite, and sphalerite. On the other hand, the results of the PCA analysis were used to choose the necessary images to identify and quantify six sulfide minerals. Therefore, the application of successive grey thresholding on only three images (436, 480, 605) also allows to identify all the minerals. The quantification results of each method are close to one another and the differences are due to the different image processing procedure (contours, remove of fine grains), which can be optimized. For the common sulfides observed in this study, the acquisition of an image in the UV-band does not seem to be necessary for the discrimination between the minerals, even if the discrimination is clearer for pyrite and arsenopyrite. Other minerals have to be tested in a further study. The illumination stability of the optical microscope and the polished section preparation might be the limiting factors for developing an approach based on repeatable responses of the same minerals. These

limiting factors can be overcome with the new LED light sources, more stable, and with systematic and meticulous polished section preparation. The results show that systems based on simple hardware architecture can replace more sophisticated and expensive devices, in the cases of well-known opaque minerals. In fact, the two procedures elaborated in this study give good results and have lower costs than systems based on electron beam instruments. The next step for this global research work is to assess the reliability of such methods for other standards and real ore samples and compare them with more sophisticated systems results.

The potential of more sophisticated and faster systems based on SEM technologies for example, does not influence the validity of the experimental results previously discussed. On the contrary, it allows further improvement of the results in the case of high-resolution cameras and digitizing systems. Other applications of automated imaging optics could be used for identifying reflected light sulfides on polished sections and has a potential for development in process mineralogy, process modeling (digital model grinding simulation on these images) and environmental mineralogy. Mineralogical work (quantification, liberation, particle size distribution, minerals associations, etc.) can be routinely done on samples of known minerals. It could be relevant to use this capability for free gold research, mineral liberation, or environmental studies.

6.10 Acknowledgments

This work was supported with funds from the Canada Research Chair on Integrated Mine Waste Management and the NSERC Industrial chair Polytechnique-UQAT on mining environment. Some financial support was also provided by the UQAT foundation (FUQAT) and the ASGA (Scientific association for geology and its applications). The authors warmly thank Dr Hassan Bouzahzah for the images acquisition and Ing. Emmanuel Humbert of the Lordil company in Vandoeuvre-lès-Nancy, France, for his support in optical microscopy and in the development of the UV

image acquisition. The authors are also grateful to the GOCAD team members for their help and time in using the GOCAD® software. The authors gratefully acknowledge the Clemex company for allowing the use of the Clemex Vision PE software®.

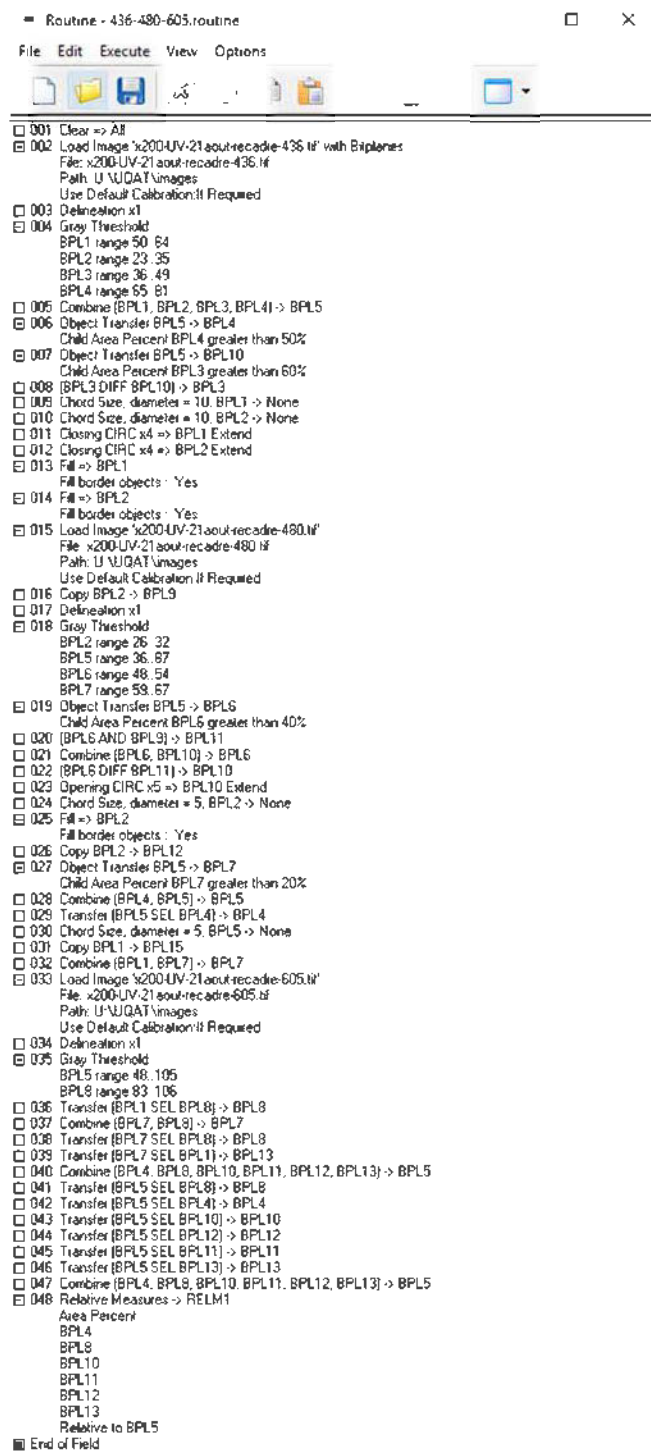
6.11 Appendices

6.11.1 Appendix 1: Coordinates of the cluster centers of the supervised cluster analysis

	Factors F1 F2 split in 9 classes																	
Classes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	0.3	0.0	1.7	0.9	3.1	-0.2	-0.7	0.5	-0.5	-0.4	-0.3	-0.6	-0.6	-1.7	-0.6	-0.6	-0.8	2.0
2	0.3	0.0	1.7	0.9	3.1	-0.2	-0.7	0.5	-0.5	-0.4	-0.4	-0.6	-0.6	-1.7	-0.6	-0.6	-0.8	2.0
3	0.3	-0.1	1.7	0.8	3.1	-0.1	-0.7	0.4	-0.5	-0.4	-0.4	-0.6	-0.6	-1.7	-0.6	-0.6	-0.8	2.0
4	0.5	0.0	-1.1	1.1	3.1	1.0	-0.7	0.6	-0.2	-0.4	-0.3	-0.1	-0.6	-1.7	-0.1	-0.6	-0.9	-1.9
5	0.4	0.0	-1.1	1.1	3.1	1.0	-0.7	0.5	-0.2	-0.4	-0.4	0.0	-0.6	-1.7	-0.1	-0.6	-0.9	-1.9
6	0.4	0.0	-1.1	1.0	3.1	1.0	-0.7	0.5	-0.2	-0.4	-0.3	-0.1	-0.6	-1.7	-0.1	-0.6	-0.8	-1.9
7	0.6	0.6	-1.1	1.3	-0.5	1.0	-0.7	1.5	-0.2	-0.4	-0.8	-0.1	-0.6	-0.9	-0.1	-0.6	-0.6	-1.9
8	0.6	0.6	-1.1	1.3	-0.5	1.0	-0.7	1.5	-0.2	-0.4	-0.8	0.0	-0.6	-0.9	-0.1	-0.6	-0.6	-1.9
9	0.6	0.6	-1.1	1.2	-0.5	1.0	-0.7	1.5	-0.2	-0.4	-0.8	-0.1	-0.6	-0.9	-0.1	-0.6	-0.6	-1.9
10	-1.3	0.5	-1.1	-2.6	-0.5	0.9	-0.1	1.5	-0.2	0.4	-0.8	-0.1	-0.2	-0.9	-0.1	0.1	-0.5	-1.9
11	-1.3	0.6	-1.1	-2.6	-0.5	0.9	-0.1	1.5	-0.2	0.4	-0.8	-0.1	-0.2	-0.9	-0.1	0.1	-0.5	-1.9
12	-1.3	0.6	-1.1	-2.5	-0.5	0.9	-0.1	1.5	-0.2	0.4	-0.8	-0.1	-0.2	-0.9	-0.1	0.1	-0.6	-1.9
13	-1.4	0.5	-0.9	-2.7	-0.5	0.4	-0.1	1.5	-0.7	0.4	-0.8	2.4	-0.2	-0.8	-0.4	0.1	-0.5	1.6
14	-1.5	0.5	-0.9	-2.8	-0.5	0.4	-0.1	1.5	-0.7	0.4	-0.8	2.4	-0.2	-0.9	-0.5	0.1	-0.5	1.6
15	-1.4	0.5	-0.9	-2.7	-0.5	0.4	-0.1	1.5	-0.7	0.4	-0.8	2.4	-0.2	-0.9	-0.5	0.1	-0.5	1.6
16	-1.4	1.8	-0.9	-2.6	0.0	0.4	-0.1	0.0	-0.7	0.3	-0.3	2.4	-0.2	-0.6	-0.4	0.1	-0.3	1.6

17	-1.4	1.9	-0.9	-2.7	0.0	0.4	-0.1	0.0	-0.7	0.3	-0.3	2.4	-0.2	-0.6	-0.4	0.1	-0.3	1.6
18	-1.4	1.8	-0.9	-2.7	0.0	0.4	-0.1	0.0	-0.7	0.3	-0.3	2.4	-0.2	-0.6	-0.5	0.1	-0.3	1.6
19	-0.1	1.9	-0.9	1.3	0.0	0.4	0.4	0.1	-0.7	-0.7	-0.3	2.4	2.8	-0.7	-0.4	-0.2	-0.3	1.6
20	-0.1	1.9	-0.9	1.3	0.0	0.4	0.4	0.1	-0.7	-0.7	-0.3	2.4	2.8	-0.7	-0.4	-0.2	-0.3	1.6
21	-0.1	1.9	-0.9	1.3	0.0	0.4	0.4	0.1	-0.7	-0.7	-0.3	2.3	2.8	-0.7	-0.4	-0.2	-0.3	1.6
22	0.0	1.8	-0.5	1.3	0.0	-0.3	0.4	0.2	-0.2	-0.7	-0.3	0.2	2.8	-0.7	-0.4	-0.1	-0.3	0.7
23	-0.1	1.9	-0.5	1.3	0.0	-0.3	0.4	0.1	-0.2	-0.7	-0.3	0.2	2.8	-0.7	-0.4	-0.1	-0.3	0.7
24	-0.1	1.8	-0.5	1.3	0.0	-0.3	0.4	0.1	-0.2	-0.7	-0.3	0.2	2.8	-0.7	-0.4	-0.2	-0.3	0.7
25	0.0	1.7	-0.5	1.3	-0.1	-0.3	0.4	-0.5	-0.2	-0.7	-0.6	0.2	2.8	-0.6	-0.5	0.0	2.0	0.7
26	0.0	1.7	-0.5	1.3	-0.1	-0.3	0.4	-0.5	-0.2	-0.7	-0.6	0.2	2.8	-0.6	-0.5	0.0	2.0	0.7
27	0.0	1.7	-0.5	1.3	-0.1	-0.3	0.4	-0.5	-0.2	-0.7	-0.6	0.2	2.8	-0.6	-0.4	-0.1	2.0	0.7
28	0.0	1.7	-0.5	3.1	-0.1	-0.3	0.4	-0.5	-0.2	-0.3	-0.6	0.3	-1.7	-0.6	-0.5	-0.7	2.0	0.8
29	0.0	1.7	-0.5	3.1	-0.1	-0.3	0.4	-0.5	-0.2	-0.3	-0.6	0.3	-1.7	-0.6	-0.5	-0.7	2.0	0.8
30	-0.1	1.7	-0.5	3.0	-0.1	-0.3	0.4	-0.5	-0.2	-0.3	-0.6	0.3	-1.7	-0.6	-0.5	-0.7	2.0	0.7

6.11.2 Appendix 2: Clemex Vision PE® routine



6.12 References

- Adam, K., A. Kourtis, B. Gazea and A. Kontopoulos (1997). "Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites." *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy-Section A-Mining Industry* 106: A1.
- Aubertin, M., B. Bussière and L. Bernier (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers*. P. I. d. Polytechnique. Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal. Manuel sur cédérom.
- Bellehumeur, C. (1992). *Application des techniques géostatistiques et d'analyse multivariable à l'interprétation des relevés géochimiques régionaux*, Université du Québec à Chicoutimi Chicoutimi.
- Bernhardt, H.-J. (1987). "A simple, fully-automated system for ore mineral identification." *Mineralogy and Petrology* 36(3-4): 241-245.
- Berry, R., S. G. Walters and C. McMahon (2008). *Automated mineral identification by optical microscopy*.
- Blowes, D. W., C. J. Ptacek, J. L. Jambor, C. G. Weisener, D. Paktunc, W. D. Gould and D. B. Johnson (2014). 11.5 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. H. D. Holland and K. K. Turekian. Oxford, Elsevier: 131-190.
- Bonifazi, G. (1995). "Digital multispectral techniques and automated image analysis procedures for industrial ore modelling." *Minerals Engineering* 8(7): 779-794.
- Bouzahzah, H. (2006). *Prédiction du potentiel du drainage minier acide des résidus sulfurés DESS*, Université de Liège.
- Bouzahzah, H., M. Benzaazoua, B. Bussiere and B. Plante (2014). "Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests." *Mine Water and the Environment* 33(1): 54-65.
- Bouzahzah, H., A. Califice, M. Benzaazoua, R. Mermillod-Blondin and E. Pirard (2008). *Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction*. *Proceedings of International Congress for Applied Mineralogy ICAM08, AusIMM*.
- Butcher, A., P. Gottlieb, G. Miller, D. French, A. Cropp, R. Gupta, A. Sharma and T. Wall (2003). *Automated measurement of coal and mineral matter by QEMSCAN*. *Proceedings of the 12th International Conference on Coal Science*.
- Criddle, A. J. and C. J. Stanley (1993). *Quantitative data file for ore minerals*, Chapman & Hall.
- Criddle, A. J. and C. J. Stanley (2012). *Quantitative data file for ore minerals*, Springer Science & Business Media.
- Goodall, W. R. and A. Cropp (2013). *Integrating Mineralogy Into Everyday Solutions*. MinAssist.

- Gottlieb, P. (2008). The revolutionary impact of automated mineralogy on mining and mineral processing. The XXIV International Mineral Processing Congress.
- Gu, Y. (2003). "Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis an introduction to JKMRC/FEI mineral liberation analyser." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2: 33.
- Gu, Y., R. P. Schouwstra and C. Rule (2014). "The value of automated mineralogy." *Minerals Engineering* 58: 100-103.
- Henry, N. (1977). "IMA/COM Quantitative Data File, 1st Issue." McCrone Research Associates Ltd, London, UK.
- Jaimes Contreras, R. A., D. Pilawski, A. Califice and E. Pirard (2010). "Quantitative Microtexture Analysis of Carbonate Rocks Using Bireflectance Imaging." *Proceedings IAMG 2010*.
- Labrunye, E. (2004). Extraction automatique d'information géologique à partir d'images sismiques tridimensionnelles, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Lane, G. R., C. Martin and E. Pirard (2008). "Techniques and applications for predictive metallurgy and ore characterization using optical image analysis." *Minerals Engineering* 21(7): 568-577.
- Oosthuyzen, E. (1983). The application of automatic image analysis to mineralogy and extractive metallurgy, Mintek.
- Parbhakar-Fox, A., B. Lottermoser and D. Bradshaw (2013). "Evaluating waste rock mineralogy and microtexture during kinetic testing for improved acid rock drainage prediction." *Minerals Engineering* 52: 111-124.
- Petruk, W. (2000). Applied mineralogy in the mining industry, Access Online via Elsevier.
- Pirard, E. (2004). "Multispectral imaging of ore minerals in optical microscopy." *Mineralogical Magazine* 68(2): 323-333.
- Pirard, E. and V. Bertholet (2000). "Segmentation of multispectral images in optical metallography." *Revue de Métallurgie-Sciences et Génie des Matériaux*.
- Pirard, E. and L. De Colnet (2000). Enhancing mineral segmentation in optical microscopy with multispectral imaging. *Proceedings 8th European Congress for Stereology*.
- Saporta, G. (2006). Probabilités, analyse des données et statistique, Editions Technip.

CHAPITRE VII

KINETIC TESTS TO EVALUATE THE RELATIVE OXIDATION RATES OF VARIOUS SULFIDES AND SULFOSALTS

Préambule : cet article a été présenté lors de la 10^{ème} conférence conjointe ICARD – IMWA à Santiago de Chile en avril 2015. Il a été publié dans les Proceedings de la conférence. Chopard, A., Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., Marion, P., 2015. Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts.

7.1 Abstract

Mine wastes produced from sulfide-bearing ores exploitation and processing are often characterized by acid mine drainage (AMD) generation, which leads to high dissolved metal concentrations in addition to acidity. When the acidic drainage is neutralized (generally through neutralization by carbonates), the phenomenon is called contaminated neutral drainage (CND). The quality of these drainages can be predicted by static tests, which can quickly assess the acid-generating potential (AP) and the neutralization potential (NP) by chemical and/or mineralogical calculations. With the Paktunc static test, the mineralogical composition of the sample is used to calculate both AP and NP. For AP calculation, equal oxidation rates are assumed for all sulfides. Since the sulfide minerals oxidize at different rates, the objective of the present paper is to compare the oxidation rates of various sulfides and sulfosalts often encountered in mine wastes in order to take them into account in AP prediction. Thus, seventeen pure sulfide minerals and sulfosalts (pyrite, pyrrhotite, bornite, chalcocite,

chalcopyrite, covellite, galena, sphalerite, arsenopyrite, stibnite, gersdorffite, and fahlore) were characterized physically, chemically and mineralogically, and submitted to kinetic tests (modified weathering cells) in order to compare their oxidation rates, acidity generation, and metal leaching potentials (As, Cu, Fe, Ni, Sb, or Zn). The oxidation rates vary from 2 to 15 times between the sulfide minerals studied. Moreover, the metal concentrations in leachates from the sulfosalts are 30 to 40 times higher than those of the sulfide minerals. This study fills a knowledge gap in the oxidation rates of common sulfides and sulfosalts, which enable a more precise prediction of AMD and CND generation, mainly through the integration of a kinetic parameter in the modified Paktunc AP calculation.

7.2 Résumé

Les déchets miniers provenant de l'exploitation des gisements sulfurés polymétalliques sont souvent générateurs de drainage minier acide (DMA). En effet, l'oxydation des sulfures et sulfosels qu'ils contiennent génère une qualité d'eau acide et entraîne les métaux et métalloïdes en solution. Ces minéraux sulfurés ont des taux d'oxydation différents. Lorsque des minéraux neutralisants sont présents dans les rejets miniers, le pH augmente, et le drainage est alors appelé drainage neutre contaminé (DNC). Les tests statiques permettent de prédire la qualité du drainage en comparant le potentiel de génération d'acidité (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) du rejet minier. Le test statique de Paktunc utilise l'approche minéralogique pour calculer le PA et le PN. Dans le cas du PN, les taux d'oxydation sont également pris en compte pour le calcul; ce qui est différent du PA, où les taux d'oxydation des minéraux sulfurés ne sont pas pris en compte. Ainsi, cette étude propose d'évaluer leur taux d'oxydation pour les intégrer au calcul du PA dans le test statique minéralogique. Dix-sept échantillons purs de minéraux sulfurés (pyrite, pyrrhotite, bornite, chalcocite, chalcopyrite, covellite, galène, sphalérite, arsenopyrite, stibnite, gersdorffite et cuivre gris) ont fait l'objet de caractérisations physiques, chimiques et minéralogiques et ont été soumis à des tests

géochimiques en mini-cellule d'altération. Les résultats de taux d'oxydation, de génération d'acidité et de relargage de métaux lourds (As, Cu, Fe, Ni, Sb ou Zn) ont été comparés. Les taux d'oxydation varient de 2 à 15 fois selon le minéral sulfuré étudié. Les sulfosels ont présenté des concentrations en métaux et métalloïdes (Cu, Fe, Ni, Zn, Sb et As) dans leurs lixiviats 30 à 40 fois plus élevées que dans les lixiviats des mini-cellules de sulfures. Cette étude complète les données concernant les taux d'oxydation de sulfures et sulfosels fréquemment trouvés dans les rejets des gisements polymétalliques à sulfures, en conditions naturelles (pH non ajusté, T°C réelle, humidité contrôlée). Ces données permettront une estimation plus précise du DMA et du DNC en intégrant ces taux d'oxydation dans le calcul du PA des tests statiques par l'approche minéralogique.

7.3 Introduction

Solid mine wastes resulting from extraction and ore treatment are often stored at the surface in waste rock piles and tailings impoundments. Mine wastes from sulfide-bearing ores contain different sulfide minerals which, upon exposure to atmospheric conditions, may generate acidic effluents in the absence of neutralizing minerals. The phenomenon, well-known as Acid Mine Drainage (AMD), is a complex process of chemical, physical and biological reactions. The prediction of water quality is of significant importance for the mining industry, due to increasingly restrictive regulations and higher social awareness.

AMD is very well documented in the literature (Brodie *et al.*, 1991; Alpers & Nordstrom, 1999; Aubertin *et al.*, 2002; Blowes *et al.*, 2014). A reliable prediction of the quality of mine drainage at the earliest stage of the mining projects is beneficial. Different water quality prediction tools such as static and kinetic testing were developed in the past 30 years (Sobek *et al.*, 1978; Adam *et al.*, 1997; Lawrence & Scheske, 1997; Paktunc, 1999b; Blowes *et al.*, 2014). Prediction static procedures often

examine the balance between the acid generating potential (AP) and neutralization potential (NP) of samples and are called acid–base accounting (ABA) tests (Ferguson & Morin, 1991). There are distinct classes of static tests: chemical methods and mineralogical methods. Chemical methods require testing in a chemistry lab, while mineralogical methods are mainly based on the mineralogical composition of the mine wastes. The AP and NP are calculated as the sum of the individual contributions of each acidifying and neutralizing mineral, based on their proportions in the sample and their relative reactivity (only for NP). The NP procedure has been largely investigated in the literature (Lapakko, 1994a; Lawrence & Wang, 1997; Li, 1997; Paktunc, 1999b). On the other hand, the AP is still often simply calculated on the basis of the bulk sulfide concentration in the sample, considering all sulfides are present as pyrite and based on the stoichiometry of pyrite oxidation (Equation 7.1). Thus, this simple AP calculation is biased because the possible different acid generation (on a molar basis) of other sulfides is not taken into account. To overcome this issue, (Paktunc, 1999b) proposed an AP calculation based on the theoretical oxidation rates of the different sulfides (Equation 7.2).

$$AP = 31.25 \times \%S_{\text{sulfide}} \quad (\text{kg CaCO}_3/\text{t}) \quad (7.1)$$

$$AP = \sum_{s=1}^m \left(\frac{n_s \times 98 \times X_s \times 10}{w_s} \right) \quad (\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}) \quad (7.2)$$

- AP: acidification potential;
- n_s : number of moles of H_2SO_4 formed by the oxidation of one mole of sulfide mineral s ;
- 98: molecular weight of H_2SO_4 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- 10: conversion factor for recasting in $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$;
- X_s : amount of sulfide mineral s in wt%;
- w_s : molecular weight of sulfide mineral s ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- m : number of sulfide minerals in the sample.

This equation improves the AP calculation but does not take into consideration the relative acidity production rates of the different sulfides; the latter was evaluated by several other authors (Nicholson, 1994; Rimstidt *et al.*, 1994; Jambor & Blowes, 1998; Plumlee *et al.*, 1999). Moreover, based on the Paktunc equation, Bouzahzah *et al.* (2013a) proposed another modified equation taking into account the relative rates of acidity production of each sulfide by using a relative reactivity factor. This factor is determined by the average of the total acidity produced by each sulfide calculated relatively to the acidity production of pyrite. However, only five common sulfides have been studied (arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite and sphalerite). Thus, based on their work, seventeen sulfide minerals were submitted to kinetic testing. The main objective of this study is to compare the acidity production rate of various sulfide minerals and sulfosalts often encountered in mine wastes, including pyrite (FeS_2), As and Ni-bearing pyrite, and pyrrhotite ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, $0 < x < 0.17$) (hereinafter referred to as iron-sulfides); bornite (Cu_5FeS_4), chalcocite (Cu_2S), chalcopyrite (CuFeS_2), covellite (CuS), galena (PbS), sphalerite ($(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$), and sphalerite-Fe (hereinafter referred to as base-metals sulfides); arsenopyrite (FeAsS), fahlore (tetrahedrite-tennantite solid solution) $(\text{Cu},\text{Fe},\text{Ag},\text{Zn})_{12}(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}$, gersdorffite (NiAsS), and stibnite (Sb_2S_3) (hereinafter referred to as As/Sb-bearing sulfides). To do this, a series of standard samples were prepared by mixing pure sulfide minerals with quartz (considered as inert). The reactivity of each compound within standard samples is evaluated by kinetic laboratory tests in modified weathering cells (small-scale humidity cell tests; see Cruz *et al.* (2001a) and Benzaazoua *et al.* (2004) for details).

7.4 Methodology

7.4.1 Materials

A total of 17 sulfides and sulfosalts were selected based on their presences in typical polymetallic sulfides-rich deposits. These sulfides were acquired as pure mineral samples from a specialized minerals supplier. Five of these seventeen sulfides

(arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pyrite and sphalerite) were previously studied at the Research Institute on Mines and Environnement (RIME) (Bouzahzah *et al.* (2013a); Bouzahzah *et al.* (2008). The other samples were hand sorted to remove macroscopic impurities under a binocular lens before grinding to reach typical tailings grain size distribution ((Aubertin *et al.*, 2002) according to their own grindability. Representative samples of the pure mineral powders were submitted to a full characterization and then used into the kinetic test.

Polished sections of the powders were examined and showed that some materials contain minor sulfide and/or gangue contaminants. Pure quartz was mixed with the pure sulfides and sulfosalts (95 wt% quartz and 5 wt% pure minerals) for kinetic testing.

7.4.2 Solid material characterization

The physical, chemical and mineralogical properties were determined for all studied materials (pure and mixtures). The grain size distributions were measured with a Microtrac S3500 laser grain size analyzer. The D10, D50 and D90 values taken from the grain size distributions are presented below. The grain size distributions of the studied pure minerals are typical of tailings with D10 values ranging approximately from 1 to 20 μm and 80 to 95 % passing 130 μm . The total sulfur content S_t , including S from sulfide and sulfate minerals, was analyzed by an ELTRA induction furnace coupled with an infrared analyzer. The bulk chemical composition was analyzed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100-RL) following a multi-acid digestion ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$). Table 7.1 summarizes the physical and chemical properties of the pure minerals. Polished sections were observed by optical microscopy to identify the gangue minerals or/and other minor sulfides. The composition of gersdorffite and fahlore was first evaluated using a JEOL J7600F Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) coupled with an Oxford EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) spectrometer.

Table 7.1 Physical and chemical properties of the pure studied minerals as solid samples

Mineral	D ₁₀ (μ m)	D ₅₀ (μ m)	D ₉₀ (μ m)	St (%)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)	As (ppm)	Ni (ppm)	Sb (ppm)	Other traces (<2000ppm)
<i>Iron- sulfides</i>												
Pyrite 1	8.7	49.0	129.2	50.1	46.46	0.04	0.01					
Pyrite 2	5.8	29.8	75.9	45.62	45.29	0.14	2.48	0.65	1110	458	<4	Bi, Cd, Co, Mn
Pyrite 3	6.2	35.9	98.3	34.89	32.75	1.72	0.1	0.15	3280	498	<4	Bi, Cd, Co, Mn
Pyrrhotite 1	4.6	21.1	74.3	36.63	64.29	0.24	0.11	0.04	1050	71	<4	Bi, Co, Mn
Pyrrhotite 2	11.7	54.5	128.8	37.67	58.2	0.22	0.03	0	917	47410	981	Bi, Co, Mn
<i>Base-metals sulfides</i>												
Bornite	19.9	75.9	163.7	24.13	11.44	61.56	0.18	0.02	148	9	699	Bi, Co, Mn
Chalcocite	17.1	66.1	151.3	20.34	0.04	78.57	0.23	0.02	<30	10	90	Co, Mn
Chalcopyrite 1	6.2	33.3	94.8	32.5	34.49	21.1	1.55	0.01	752	69	<4	Bi, Co, Mn, Se
Chalcopyrite 2	10.5	44	161.0	32.77	29.74	30.2	0.02	0.02				
Covellite	14.4	72.2	161.7	32.39	0.02	64.18	0.21	0.01	<30	12	6	Se
Galena	6.1	41.3	115.1	12.64	<0.001	0	<0.0055	87.36	<30	6	527	
Sphalerite	4.6	43.2	160	32.19	6.9	0.01	63.1	0.02				Cd, Mn
Sphalerite-Fe	10.4	57.9	142.1	32.94	11.6	0.1	60.43	0.01	177	16	<4	Co, Mn (0.5%)
<i>As/Sb-bearing sulfides</i>												
Arsenopyrite	3.6	18	102.9	18.83	32.35	0.01	0	0.07	434000	94	399	Bi, Mn
Gersdorffite	4.2	18.2	49.2	11.56	0.8		0.12		385000	235500	14900	Mn, Co (3.5%), Se
Fahlore	4.5	21.9	68.7	24.81	4.71	40.63	2.03	0.01	105000	240	62000	Bi, Co, Mn
Stibnite	4.5	30.5	84.6	28.74	<0.001	0.02	<0.0055	<5	<30	<5	712000	Co, Se

The more precise composition of these two samples and trace elements in pyrite 2 and 3, pyrrhotite 1 and 2, and in sphalerite-Fe (chosen along the assay of the sample and/or the oxidation behavior) was determined by analyzing 10 particles from each section using a Castaing Cameca SX100 Electron Probe MicroAnalyser (EPMA) coupled with a WDS (Wavelength-dispersive X-ray Spectrometry) spectrometer for the

microanalysis. All quantitative EPMA were done in wavelength-dispersive mode with an accelerating voltage of 20 kV and a constant beam current of 20 nA. The counting time on each peak was 10 s with the exception of Mn (40 s), Ag (40 s) and trace elements (Cd, Co:40 s). The results are shown in Table 7.2. Gersdorffite is a solid solution (Fanlo *et al.*, 2004; Ahmed *et al.*, 2009) which contains more As and less S and Ni than the gersdorffite approved by the IMA, and also contains Co. Fahlore is a solid solution between the tetrahedrite and tennantite poles.

Table 7.2 Microanalysis by EPMA of the pure studied minerals as solid samples

Element (w%) DDL (ppm)	S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Ni	Cd	Mn	Co
Fahlore	27.73	3.58	42.68	3.31	14.97	0.12	8.23				
Gersdorffite	11.8	0.63			56.65			27.24			5.21
Pyrite 2 (As)	53.27	47.12			0.1						
Pyrite 3 (Ni)	52.47	46.24						0.24			0.13
Pyrrhotite 1 (SEM)	40.38	60.83									
Pyrrhotite 2	39.19	57.44						1.18			
Sphalerite-Fe											
50% of type 1	33.57	7.29		58.98					0.08		
50% of type 2	33.65	8.71		56.54					0.16	1.18	

7.4.3 Modified kinetic testing

The samples were submitted to kinetic testing in modified weathering cells. These weathering cells (Cruz *et al.*, 2001a) are small-scale humidity cells which render similar results for the rates of reactions (Cruz *et al.*, 2001a). These tests could be considered as reproducible (Demers *et al.*, 2011). Moreover, weathering cells can be used as an alternative to humidity cells when working on small sample quantities (< 100 g). This method is also known to be more aggressive than humidity cells (Villeneuve, 2004). The procedure consists of a 100 mm Büchner funnel with a 0.45 µm glass-fiber filter holding a 67 g sample. The sample is leached twice a week (3 days between flushes) with 50 mL deionized water. The cells were placed in a controlled-weather box to maintain the samples under optimal saturation conditions

and avoid extreme drying (Bouzahzah *et al.* (2013a). Leachates from the weathering cells were analyzed for pH, conductivity, acidity, sulfur and elemental concentrations. The element concentrations in the leachates are analyzed by ICP-AES on an aliquot acidified to 2% HNO₃ for preservation. The weathering cells were run for 55 to 70 cycles (stopped upon reaching steady-state of sulfate generation).

7.5 Results and discussion

7.5.1 pH

Figure 7.1 shows the comparison of the pH leachate of all studied minerals. The pyrrhotite 1 provided neutral pH at the beginning of the test which is related to the neutralization by calcite (6.8%). After its complete dissolution, the pH became acidic and then reached the pH value of the pyrrhotite 2. Almost all of the iron sulfide minerals showed more acidic pH at the beginning, probably due to the dissolution of secondary products at the surface of the samples. The sphalerite and sphalerite-Fe display very similar pH around 6. The covellite pH fluctuated between 5 and 6. The arsenopyrite generated the most acidic leachates of all samples. The gersdorffite produces acidic leachates at the test start and increases to more neutral pH along the test.

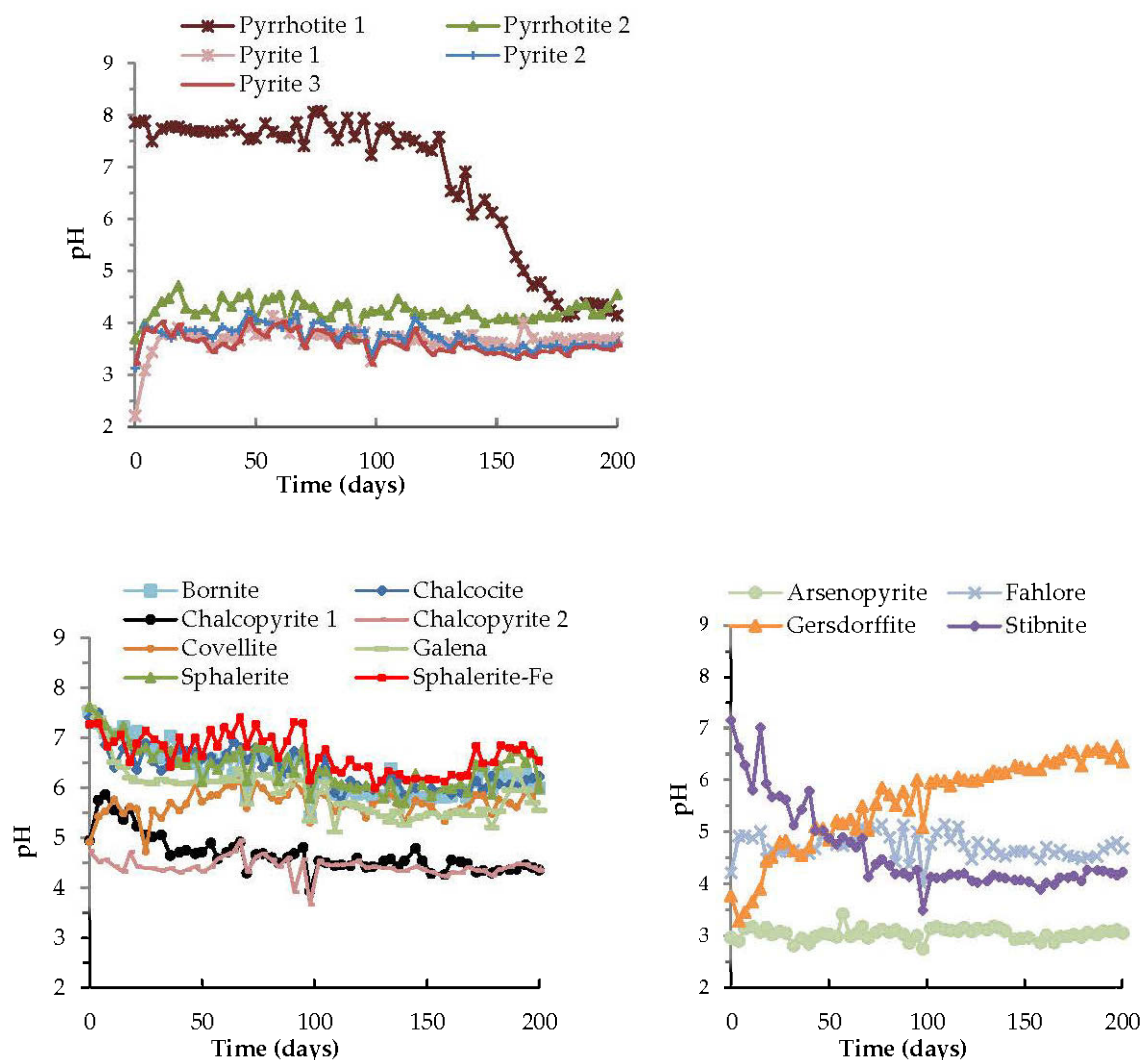


Figure 7.1 pH results of the leachates of the weathering cells for all minerals studied

7.5.2 Reactivity rates

As no other S-bearing oxidation products are suspected to form under the acidic and highly oxidative conditions of the kinetic tests ($\text{pH} > 2$ and $\text{Eh} > 0.4$ V during all experiments), it is assumed that the entire S was present as sulfate in solution and ended up in the leachates. Therefore, this study uses the rate of sulfate production as the direct indicator of the sulfide oxidation rate. The cumulative dissolved element loads are

normalized regarding the initial sample mass for expressing the rates. Figure 7.2 shows the S release rate of the studied sulfides.

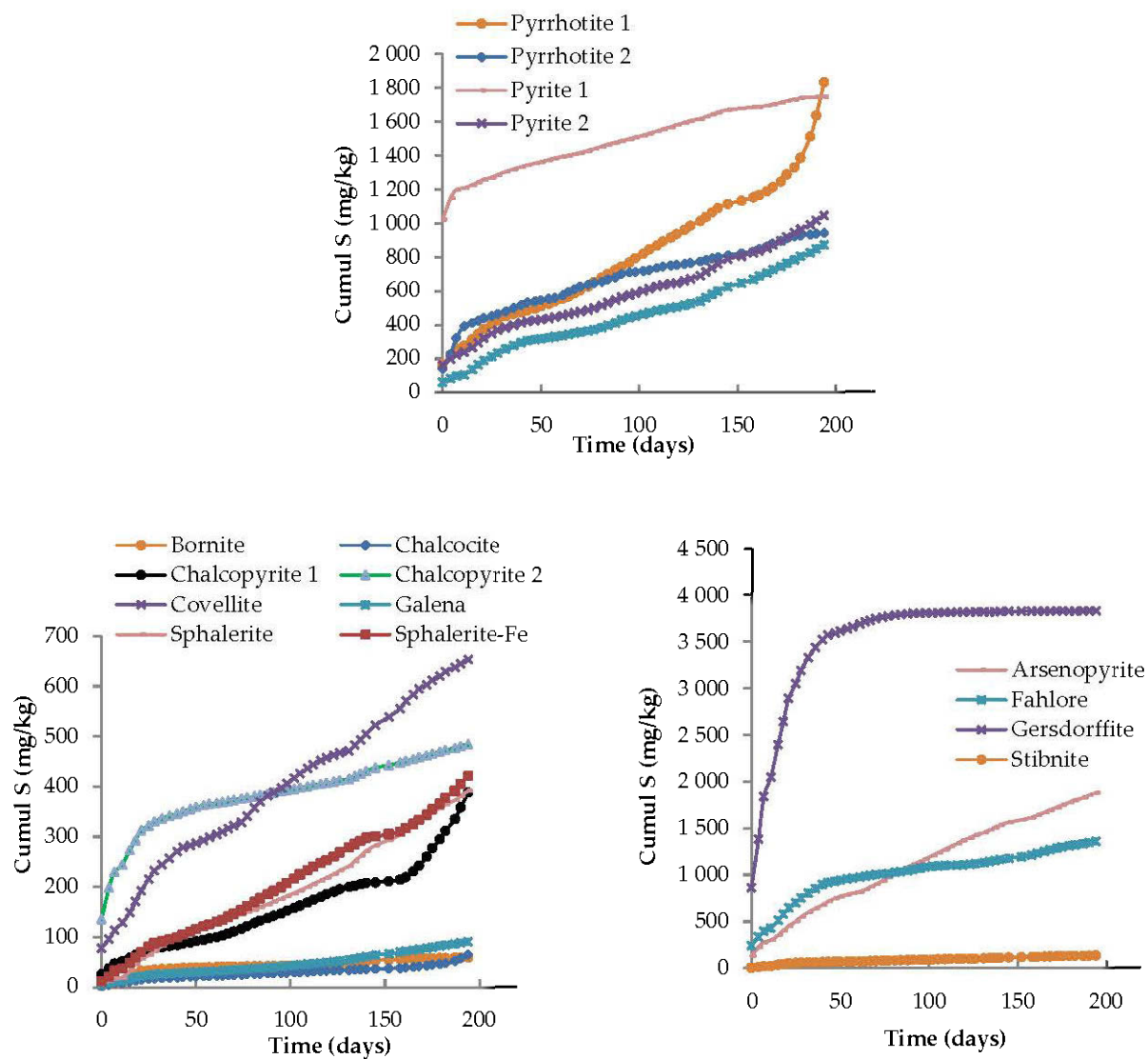


Figure 7.2 Cumulative normalized charges of S for the studied sulfides. Black arrows show points of inflexion for three specific minerals curves

The inflexion point of pyrrhotite 1 is due to the complete depletion of the carbonates content in the sample. The inflexion points of the sphalerites and chalcopyrites need

further investigations and are not currently explained. We can note that the Mn content of the sphalerite-Fe may influence its rate of oxidation. This will be verified in a further study. Table 7.3 shows the oxidation rates of the studied sulfides, obtained by calculating the slope of the linear regression within the stabilized portion of these cumulative normalized loadings over time (mg of S/kg/day). These rates allowed the classification of iron-sulfides based on their reactivity as follows: pyrrhotite 1 > pyrite 2 > pyrite 3 > pyrrhotite 2 > pyrite 1. We have to mention that the pyrrhotite 2 sample is not pure and contains 10 % of pentlandite. Moreover, this pyrrhotite contains trace Ni, certainly in its crystal network (about 1%, see Table 7.2), which may influence its reactivity (Dold, 2010). For this mineral, the Ni concentration in the leachates is higher (from 2 to 16 mg/L). The high concentration of Ni in pyrrhotite's leachates is probably both due to the presence of pentlandite and trace Ni in the pyrrhotite grains. At the end of the test, the outline of almost all pyrrhotite grains is altered. For the base-metals sulfides, the classification is as follow: sphalerite-Fe > covellite > sphalerite > chalcopyrite 1 > chalcopyrite 2 > galena > chalcocite > bornite. Chalcopyrite 1 is more reactive than chalcopyrite 2 because it contains 26.5% of pyrrhotite. The sphalerite-Fe is more reactive than the sphalerite because of the presence of trace Mn (see Table 7.2) and its higher Fe-content. The As/Sb-bearing sulfides can be classified as: gersdorffite >>> arsenopyrite > fahlore > stibnite. We have to keep in mind that the gersdorffite is very reactive at the beginning of the test. Actually, the stabilized portion for gersdorffite either shows a depletion of the mineral of 70% (calculated by depletion of S) or could be due to a passivation of the reactive surfaces. Another duplicate test is currently ongoing.

Table 7.3 Experimental oxidation rates for the studied sulfides

Oxidation rates (mg of S/kg/d)					
Iron-sulfides		Base-metals sulfides		As/Sb-bearing sulfides	
Pyrrhotite 1	8.2	Bornite	0.23	Arsenopyrite	6.9
Pyrrhotite 2	2.6	Chalcocite	0.28	Gersdorffite	93.6
Pyrite 1	2.4	Chalcopyrite 1	2.0	Fahlore	3.2
Pyrite 2	4.8	Chalcopyrite 2	1.0	Stibnite	0.49
Pyrite 3	4.6	Covellite	2.7		
		Galena	0.53		
		Sphalerite	2.3		
		Sphalerite-Fe	3.2		

7.6 Conclusions and further work

In order to complete the lack of knowledge about the oxidation rates of certain sulfide and sulfosalt minerals often encountered in mine wastes, the oxidation rates of seventeen of them were assessed by a modified weathering cell test. Based on the obtained results, these minerals can be classified in terms of oxidation based on their S release rates from the highest to the lowest: gersdorffite > pyrrhotite > arsenopyrite > pyrite > fahlore > covellite > sphalerite-Fe ≥ chalcopyrite > sphalerite > galena > stibnite > chalcocite > bornite. The results highlight the importance of trace element composition in the stability of individual sulfides (Dold, 2010). Pyrrhotite 2, which contains around 1.2% Ni, is less reactive than the pure pyrrhotite 1. Gersdorffite shows a different behavior which can be interpreted as a high initial oxidation rate and a high initial release of As. On the other hand, this study demonstrates that minerals could be very problematic for the environment, even if present at low concentrations in a sample. In fact, gersdorffite (As), arsenopyrite (As), stibnite (Sb) and fahlore (As, Sb) are very reactive minerals and release metal and metalloids. Further work will consist in the evaluation of their influence in real mine waste samples. Moreover, other metals or metalloids, like Cd, Co, Mo, Mn, Ni or Zn have been found in the leachates at concentrations over the existing regulation. More work will be done to improve the prediction of CND.

7.7 References

- Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B. & Kontopoulos, A. (1997). "Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites." Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy-Section A-Mining Industry **106**: A1.
- Ahmed, A. H., Arai, S. & Ikenne, M. (2009). "Mineralogy and Paragenesis of the Co-Ni Arsenide Ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco." Economic Geology **104**(2): 249-266.
- Alpers, C. & Nordstrom, D. (1999). "Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments." The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: processes, techniques, and health issues **6**: 289-323.
- Aubertin, M., Bussière, B. & Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. P. I. d. Polytechnique. Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal. **Manuel sur cédérom**.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M. & Archambault, M. (2004). "Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential." Environmental Geology **46**(8): 1086-1101.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D. & Johnson, D. B. (2014). 11.5 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. Treatise on Geochemistry (Second Edition). H. D. Holland & K. K. Turekian. Oxford, Elsevier: 131-190.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M. & Bussière, B. 2013. «Acid-generating potential calculation using mineralogical static test : modification of the Paktunc equation». In *World Mining Congress (WMC 2013)* (Montréal, Québec, Canada., Août 11-14, 2013).
- Bouzahzah, H., Califice, A., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R. & Pirard, E. 2008. «Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction». In *Proceedings of International Congress for Applied Mineralogy ICAM08* (AusIMM).
- Brodie, M., Broughton, L. & Robertson, A. 1991. «A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles». In *Proc. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage* (Montreal, Quebec), p. 119-135. Quebec Mining Association, Ottawa.
- Bussière, B., (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical journal* **44**, 1019-1052.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M. & González, I. (2001). "Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach." Applied Geochemistry **16**(7-8): 803-819.

- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M. & Aubertin, M. (2011). "Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage." Water, Air, & Soil Pollution **219**(1-4): 113-128.
- Dold, B. (2010). "Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management." Waste management: 173-198.
- Fanlo, I., Subías, I., Gervilla, F., Paniagua, A. & García, B. (2004). "The composition of Co–Ni–Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposit, Central Pyrenees, Spain." The Canadian Mineralogist **42**(4): 1221-1240.
- Ferguson, K. & Morin, K. 1991. «The prediction of acid rock drainage - Lessons from the database». In *Second international conference on the abatement of acidic drainage. Conference proceedings* (Montreal, Quebec), p. 83-106. Quebec Mining Association, Ottawa.
- Jambor, J. & Blowes, D. (1998). "Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes." Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canadá, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series **27**: 367-401.
- Lapakko, K. A. 1994. «Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative». In *Proceeding: of the international land reclamation and mine drainage conference and 3rd ICARD* (Pittsburgh), p. 129-137.
- Lawrence, R. W. & Scheske, M. (1997). "A method to calculate the neutralization potential of mining wastes." Environmental Geology **32**(2): 100-106.
- Lawrence, R. W. & Wang, Y. 1997. «Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage». In *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC*, p. 449-464.
- Li, M. 1997. «Neutralization potential versus observed mineral dissolution in humidity cell tests for Louvicourt tailings». In *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, p. 149-164.
- Nicholson, R. (1994). "Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies." Environmental Geochemistry of Sulphide Mine-Wastes **22**: 163-183.
- Paktunc, A. D. (1999). "Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage." Environmental Geology **39**(2): 103-112.
- Plumlee, G. S., Logsdon, M. J. & Filipek, L. H. (1999). The environmental geochemistry of mineral deposits, Pacific Section Society of economic.
- Rimstidt, J. D., Chermak, J. A. & Gagen, P. M. 1994. «Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions». In *ACS symposium series*, p. 2-13. Washington, DC: American Chemical Society,[1974]-.

- Sobek, A. A., Schuller, W., Freeman, J. & Smith, R. (1978). "Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils." US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio **45268**: 47-50.
- Villeneuve, M. (2004). Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. Maîtrise, Université de Montréal - Ecole Polytechnique Montréal.

CHAPITRE VIII

GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF THE GALVANIC EFFECTS DURING OXIDATION OF PYRITE AND BASE-METALS SULFIDES

Préambule : cet article a été publié dans la revue *Chemosphere* le 2 octobre 2016. Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Marion, P., 2017. Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides.

- A geochemical investigation of galvanic interactions is proposed.
- Pyrite is galvanically protected upon contact with chalcopyrite or sphalerite.
- Sphalerite and chalcopyrite show higher reactivity rates in the presence of pyrite.

8.1 Abstract

Predicting the water quality at mine sites is of significant importance for developing mines with respect for the environment. Acid mine drainage (AMD) occurs when sulfides are in contact with oxygen and water, and several parameters and mechanisms influence final drainage quality. Galvanic interactions influence the reactivity of sulfide minerals, which act as semi-conductors. These galvanic interactions have been insufficiently studied in the context of AMD generation. In this study, the influence of pyrite on the reactivity of sphalerite and chalcopyrite was investigated. Five blends, comprised of free grains of quartz/pyrite, quartz/chalcopyrite, quartz/sphalerite,

quartz/pyrite/chalcopyrite, and quartz/pyrite/sphalerite, were subjected to geochemical testing. Five weathering cells were monitored over a 200-day period during which they were leached twice weekly. Leachates were analyzed for pH, Eh, electrical conductivity, and sulfate and metal concentrations. The results of these analyses showed that galvanic interactions occurred between free sulfide grains. Pyrite was galvanically protected over the full testing period in the quartz/pyrite/chalcopyrite blend, and partially protected in the quartz/pyrite/sphalerite blend. Moreover, the release of Cu from chalcopyrite and Zn, Mn, and Cd from sphalerite was accelerated in the presence of pyrite. This work provides a better understanding of the influence of pyrite on chalcopyrite and sphalerite reactivity by highlighting the galvanic effects. In the future, to improve the reliability of AMD prediction tests, galvanic interactions should be considered in both the prediction of the acid generation potential and the estimation of metal and metalloid release rates.

8.2 Résumé

La prédiction de la qualité d'eau de drainage des sites miniers est primordiale pour une exploitation des ressources respectueuse de l'environnement. Le drainage minier acide (DMA) se produit lorsque des minéraux sulfurés sont en contact avec l'oxygène de l'air et l'eau, et s'oxydent, générant ainsi des eaux acides et entraînant des métaux en solution. Lorsque des minéraux neutralisants sont présents, le pH devient proche de la neutralité, mais les concentrations en métaux sont encore trop élevées. Un grand nombre de paramètres influence la qualité du drainage : parmi eux, les taux de réactivité des minéraux sulfurés. D'autres mécanismes influencent eux-mêmes ces taux de réactivité. Entre autres, des interactions galvaniques peuvent se produire en présence de minéraux semi-conducteurs tels que les sulfures. Les interactions galvaniques n'ont pas été suffisamment étudiées en contexte de DMA ou DNC et leur degré d'influence reste méconnu. Cette étude propose donc de déterminer l'influence de la pyrite sur le taux d'oxydation de la sphalérite et de la chalcopyrite. Pour ce faire, cinq mélanges

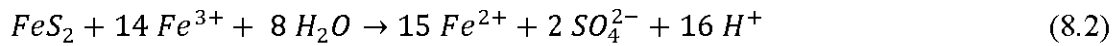
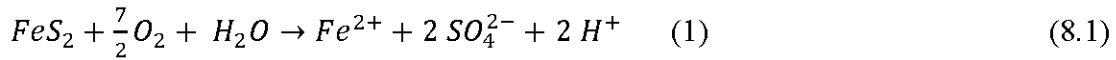
constitués de grains libres de quartz/pyrite, quartz/chalcopryrite, quartz/sphalérite, quartz/pyrite/chalcopryrite et quartz/pyrite/sphalérite ont été soumis à des tests géochimiques. Cinq mini-cellules d'altération ont été mises en place et le suivi des lixiviats pour les analyses de pH, Eh, conductivité, concentrations en sulfates et en métaux, a été effectué durant 200 jours. Les résultats ont montré que les interactions galvaniques avaient bien lieu entre les grains libres. La pyrite a été protégée par l'effet galvanique pendant toute la durée du test dans le mélange quartz/pyrite/chalcopryrite et partiellement protégée dans le mélange quartz/pyrite/sphalérite. Les relargages du cuivre de la chalcopryrite et du zinc, manganèse et cadmium de la sphalérite ont été accélérés en présence de pyrite. Cette étude permet de mieux comprendre l'influence des interactions galvaniques entre la pyrite et la chalcopryrite, et entre la pyrite et la sphalérite, afin de mieux considérer ces interactions dans la prédiction du drainage minier.

8.3 Introduction

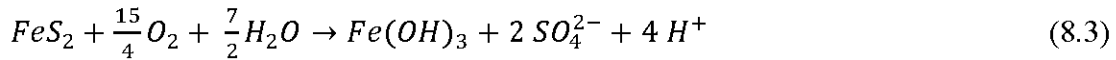
The mining industry contributes greatly to the economic strength of many countries around the world, including Canada. In 2013, the extraction of minerals (metals, non-metals, coal) contributed \$22 billion to Canada's GDP (Marshall, 2014). Although Canada is a country of vast natural resources and natural habitats, including large forests and lakes, it is impacted by past practices and pollution caused by mineral extraction. Indeed, mining generates large amounts of liquid and solid wastes which must be managed properly to safeguard, maintain, and restore the environment. Currently, these wastes are mostly stored at the surface of mine sites. They may also generate contaminated mine drainage due to their exposure to air and water. Acid mine drainage (AMD) is the most well-known and problematic type of drainage facing the mining industry. Other types of drainage, such as contaminated neutral drainage (CND), saline drainage, or alkaline drainage can also occur. As these drainages can

have a significant impact on the environment, these phenomena must be predicted during the feasibility stage by mining companies primarily to meet environmental regulations such as those required by an environmental impact assessment (EIA) study.

AMD occurs when a reactive mineral is exposed to an oxidant and water, either in oxygenated or anoxic systems, depending on the oxidant. Reactive minerals are sulfides and sulfosalts which are largely present in coal and metal mines. The processes leading to AMD are numerous and complex and involve chemical, biological, and electrochemical reactions. The chemical oxidation of sulfides can follow a variety of pathways involving surface interactions with dissolved O_2 , Fe^{3+} , and other mineral catalysts (e.g., MnO_2) (Blowes *et al.*, 2014). Equation 8.1 presents the oxidation reaction of pyrite by O_2 at near-neutral pH, and Equation 8.2 by ferric iron Fe^{3+} at acidic pH under abiotic conditions.



The rate of pyrite oxidation by Fe^{3+} is faster than by O_2 (Mylona *et al.*, 2000). In addition, the Fe^{2+} generated in Equation 8.1 can oxidize into Fe^{3+} and hydrolyze, which leads to the overall pyrite oxidation reaction presented in Equation 8.3.



The catalysis of AMD reactions by bacterial activity is well-known. Thus, biological reactions and associated microorganisms have been increasingly studied in mine environments. Recently, Nordstrom *et al.* (2015) highlighted advances in the knowledge of microbial activity. For example, microbial activity can increase the oxidation rate of chalcopyrite by up to three orders of magnitude with respect to purely

chemical weathering (Kwong *et al.*, 2003), and can significantly enhance zinc dissolution in sphalerite (Natarajan, 1992).

Electrochemical reactions also play a significant role in the rates of oxidation of sulfides. Holmes and Crundwell (2000) showed that the electrochemical reaction steps occurring at the mineral – solution interface control the rate of dissolution of sulfides. More recently, Crundwell (2013) discussed the dissolution and leaching of minerals and concluded that the transfer of electrons at the mineral surface during leaching reactions controls the dissolution rate of minerals. These electrochemical reactions are responsible for the galvanic effects, which have been largely investigated in hydrometallurgy.

Galvanic reactions occur between conductive or semi-conductive minerals in aqueous systems. They play an important role in the aqueous processing of ores and minerals, such as in flotation and leaching (Buckley *et al.*, 1989). For semi-conductive minerals, such as sulfides, direct contact of minerals with different rest potentials initiates the galvanic effect. This effect has been modeled with galvanic cells through redox reactions, where the mineral with the highest rest potential acts as the cathode, which is galvanically protected, while the mineral with the lowest rest potential acts as an anode and its dissolution is favored through electronic interactions. Galvanic interactions are a function of the mineralogical associations between the phases present in a material. Cruz *et al.* (2005) showed that even small inclusions of other minerals in pyrite can cause a significant modification of its reactivity. Moreover, the rest potential of a mineral can vary, to a limited extent, depending on the sulfide's detailed composition (Shuey, 2012). In addition to the absolute difference in electrode potential between two contacting sulfides, the relative surface areas of the galvanic couple greatly influence the rate of oxidative dissolution of the anode sulfide because of the resultant current density generated. The larger the anodic area, the more widely distributed is the current generated by the galvanic cell; thus, the current density

becomes lower. Low current density results in a slow dissolution of the anode sulfide. If the anode sulfide occurs as a minor inclusion in the cathode sulfide, its dissolution rate is increased due to the greater current density generated (Kwong *et al.*, 2003).

In order to determine the galvanic interactions in a complex mineral association, strategies like cyclic voltammetry were suggested (Cruz *et al.*, 2005). Mehta and Murr (1983) explained the phenomenon of galvanic interactions in terms of the rest potential of each mineral with respect to the standard hydrogen electrode (SHE). The authors examined a number of galvanic couples, including chalcopyrite and sphalerite in electrical contact with pyrite. It was observed that as the amount of pyrite in contact with another mineral increases, the rate of leaching of this mineral increases. Although galvanic interaction is a well-known phenomenon, the exact processes and mechanisms occurring are not thoroughly understood in sulfide mineral systems. Research to describe galvanic interactions in sulfide mineral systems is primarily qualitative. Hepel (1984) investigated the mechanisms which lead to selective leaching in sulfide mineral systems and observed that galvanic cell formation between electrically conducting minerals hindered the leaching of some sulfides (Holmes & Crundwell, 1995). Galvanic interactions could also lead to preferential leaching of metals. Recent advances in hydrometallurgy have taken full advantage of this preferential leaching of metals by galvanic interactions among contacting sulfides to enhance metal extraction, especially base metals, both *in situ* and in mineral processing plants (Natarajan, 1992).

More recently, galvanic sulfide oxidation has also been investigated from an environmental perspective (Kwong, 1995b; Kwong *et al.*, 1997; Kalinnikov *et al.*, 2001; Kwong, 2001). However, the concept of galvanic sulfide oxidation as an important and natural metal leaching mechanism has not been widely accepted (Kwong *et al.*, 2003). Cruz *et al.* (2005) showed that the occurrence of AMD can be delayed due to cathodic protection of an acid-generating sulfide such as pyrite. Moreover, water pollution from galvanic interactions can continue to occur for a long period of time,

even after mining closure (Benvenuti *et al.*, 1997). Some authors believe that the oxidative dissolution of sulfides through galvanic interactions is one of the most important factors that lead to environmental pollution in metal sulfide mine areas (Byerley & Scharer, 1992; Subrahmanyam & Forssberg, 1993; Salomons, 1995; Lin, 1997; Cruz *et al.*, 2001a; Liu *et al.*, 2008).

Despite the complexity of sulfide oxidation and the possible influence of galvanic interactions, AMD prediction tests are still widely based on oversimplifications of AMD generating processes. This may lead to mismanagement of tailings and waste rocks and result in significant environmental problems and added costs. For AMD prediction, static tests are used as a screening tool to predict if a material will generate acid or not. These predictive tests are based only on basic calculations from chemical assay data or on the proportions of different mineralogical phases present in a material (Bouzahzah *et al.*, 2014a; Hageman *et al.*, 2015).

The main objective of this study was to investigate the influence of coupling sulfide minerals on their respective reaction rates. Five kinetic tests (weathering cells) were set up with three common sulfides. Two sulfide mixtures were prepared and consisted of pyrite and chalcopyrite, and pyrite and sphalerite. In addition, pure chalcopyrite, pure sphalerite, and pure pyrite were tested under the same conditions. Three main questions are addressed in this paper: 1) Is pyrite protected from oxidation by galvanic effects when it is coupled with base-metal sulfides? 2) Do free particles of chalcopyrite and sphalerite oxidize more rapidly in contact with free pyrite particles? 3) Is the leaching rate of Cu and Zn higher in the presence of pyrite?

8.4 Material & methods

8.4.1 Quartz, pyrite, chalcopyrite, and sphalerite pure samples characterization

Quartz, pyrite, chalcopyrite, and sphalerite were acquired as pure mineral samples from a specialized minerals supplier. The quartz came from St. Ludger, Canada; the pyrite from Peru; the chalcopyrite from Lemieux, Canada; and the ferrous sphalerite from Balmat, USA. Chalcopyrite and sphalerite were hand sorted under a binocular lens to remove macroscopic impurities. The chalcopyrite was 97% pure, the sphalerite 96% pure, and both were contaminated with quartz.

The samples were pulverized to reach a typical grain size distribution for tailings, $d_{95} < 150 \mu\text{m}$, which is about 95% of particles under $150 \mu\text{m}$ (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière, 2007). Pure mineral powders were submitted to physical and chemical characterizations (Table 8.1).

The particle size distribution was determined using a Microtrac S3500 laser grain size analyzer (Merkus, 2009). The specific gravity, G_s , of each pure mineral specimen was measured with a Micromeritics Accupyc 1330 helium gas pycnometer. The specific surface area (SSA) was determined using a Micromeritics surface area analyzer using the B.E.T method (Brunauer *et al.*, 1938). The total sulfur content, S_t , was determined using an ELTRA CS-2000 induction furnace coupled with an infrared analyzer. The bulk chemical composition was analyzed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100-RL) following a multi-acid digestion ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) developed in the laboratory after Potts (1987). The exact stoichiometry of the sphalerite was determined using a Castaing Cameca SX100 Electron Probe MicroAnalyser (EPMA) coupled with a wavelength-dispersive X-ray spectrometry (WDS) spectrometer for the microanalysis. All quantitative EPMA were done in wavelength-dispersive mode with an accelerating voltage of 20 kV and a constant beam current of 20 nA. The counting time on each peak was 10 s with the exception of Mn (40 s) and Cd (40 s). The atomic percentages obtained gave a stoichiometry of $(\text{Zn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{S}$ for the sphalerite. Polished sections of the initial samples and the samples after 200 days of leaching were observed under optical microscopy with a polarizing microscope Zeiss AxioImager M2m in reflected

light mode. Polished sections were observed under a Hitachi S-3500N scanning electron microscope (SEM) using backscattered electrons. The SEM was equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) silicon drift spectrometer X-Max 20 mm² with an INCA platform (450 energy). The operating conditions were 20 keV, ~ 100 μ A and 15 mm working distance. Secondary electrons were used to observe the bulk powders of the samples.

Table 8.1 Physical and chemical characterizations of the pure minerals: quartz, pyrite, chalcopyrite and sphalerite

	Quartz	Pyrite	Chalcopyrite	Sphalerite
Physical characteristics				
D10 (μm)	6.8	7.8	9.1	6.2
D50 (μm)	52.0	45.6	48.3	49.6
D90 (μm)	131.8	154.6	156.5	158.6
Gs (g.cm-3)	2.68	5.02	4.16	3.98
SSA (m².g-1)	0.45	0.69	0.63	0.31
Chemical characteristics (wt.%)				
Fe (wt.%)	0.45	48.20	31.18	6.91
Mn (wt.%)	0.007	0.006	0.003	0.05
Stotal (wt.%)	< 0.02	52.99	32.00	32.19
Cd (wt.%)	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	0.07
Cu (wt.%)	0.003	0.04	31.60	0.01
Zn (wt.%)	< 0.0055	0.04	0.06	58.78
Mineralogical composition (wt.%)				
Quartz	100			
Pyrite		100		
Chalcopyrite	3		97	
Sphalerite	4			96

Synthetic mineral mixtures were prepared as follows: 1) a mixture containing 25 wt.% of chalcopyrite and 25 wt.% of pyrite with 50 wt.% of quartz (considered as inert for the geochemical test), called pyrite-chalcopyrite mixture (PC); 2) a mixture containing 25 wt.% of sphalerite and 25 wt.% of pyrite with 50 wt.% of quartz, called pyrite-sphalerite mixture (PS). The relatively high amount of base metal sulfides, which would be unusual in typical mine wastes, was chosen in order to enhance the effect of the galvanic interactions during the experiments; 3) three other pure-mineral mixture

samples were prepared by mixing either 5 wt.% of chalcopyrite, 5 wt.% of sphalerite, or 5 wt.% of pyrite with 95 wt.% of quartz.

8.4.2 Weathering cells

The geochemical behavior of the pure minerals and mixtures was evaluated using modified weathering cell tests (Bouzahzah *et al.*, 2014a). Weathering cells can be used as an alternative to humidity cells when working on small sample quantities (< 100 g). This method is known to be slightly more aggressive than humidity cells (Cruz *et al.*, 2001a; Villeneuve *et al.*, 2009; Plante *et al.*, 2011). The procedure consists of a 100 mm Büchner funnel with a 0.45 µm glass-fiber filter holding 67 g of powder sample. Twice a week, 50 mL of deionized water was added to each cell, then drained after a period of 3 to 4 hours. Leachates were collected and analyzed for pH, electrical conductivity, Eh, and sulfur and metal concentrations. The metal concentrations in the leachates were analyzed by ICP-AES on an aliquot acidified with 2% HNO₃ for preservation. The cells were placed in a temperature-controlled box (22 °C) to maintain the samples under optimal saturation conditions and avoid extreme drying (Bouzahzah *et al.*, 2014a). The relative humidity and the moisture content were not monitored and were left to natural variability. The weathering cells were run for 200 days, or 58 cycles.

8.4.3 Modeling

Thermodynamic equilibrium calculations were performed using PhreeqC Interactive version 3.3.3 (USGS) on weathering cell data in order to estimate the proportions of the different species in solution in the range of pH values encountered in the present study. The database used was the latest version developed at BRGM, the French Geological Survey (BRGM, 2014).

8.4.4 Surface characteristics: pH_{pzc}

The pH at the point of zero charge, pH_{pzc} , was determined by a Zetameter ZetaCompact version 7.06, using the micro-electrophoresis technique. The pH_{pzc} is the pH value related to zero electrical charge density of the sorbent surface. It allows for a qualitative evaluation of the charge at the sorbent surface at a given pH: at a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, the sorbent surface is positively charged; at a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, the sorbent surface is negatively charged. A negatively charged surface attracts cations, whereas a positively charged surface attracts oxyanions.

8.5 Results

8.5.1 Geochemical behavior of chalcopyrite with and without pyrite coupling

The pH, electrical conductivity, and corrected Eh results of the weathering cells containing pure chalcopyrite and the pyrite-chalcopyrite mixture (PC) are shown in Figures 8.1a, 8.1b, and 8.1c and summarized in average on the entire period of the test in Table 8.2. Only the three first flushes were removed for the calculations for the solute concentrations. For the PC mixture, the leachates had a relatively stable pH, varying between 2.9 and 3.8. The leachates of the pure chalcopyrite showed a higher pH, varying between 3.7 and 5. The leachates of the pure pyrite showed a pH varying between 2.2 and 4.1. The electrical conductivity of the PC mixture ($1100 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) was one order of magnitude higher than pure chalcopyrite ($90 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) and pure pyrite ($250 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$). The redox potential varied from 563 to 603 mV for the PC mixture leachates, whereas the Eh varied from 447 to 604 mV for the leachates of pure chalcopyrite, and from 512 to 654 mV for pure pyrite. The concentrations of dissolved elements (sulfates and metals) generated by sulfide oxidation are shown in Figures 8.1d, 8.1e, and 8.1f. The concentrations of SO_4^{2-} ($320 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$), Cu ($330 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$), and Fe ($160 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$) in the PC mixture were one to two orders of magnitude higher than in the pure chalcopyrite ($10 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, $15 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, $\text{mg}.\text{L}^{-1}$) and pure pyrite ($11 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$) samples. The concentrations were often higher in the first flushes due to the leaching

of oxidation products formed prior to the kinetic test, which is typical of kinetic testing (Benzaazoua *et al.*, 2004).

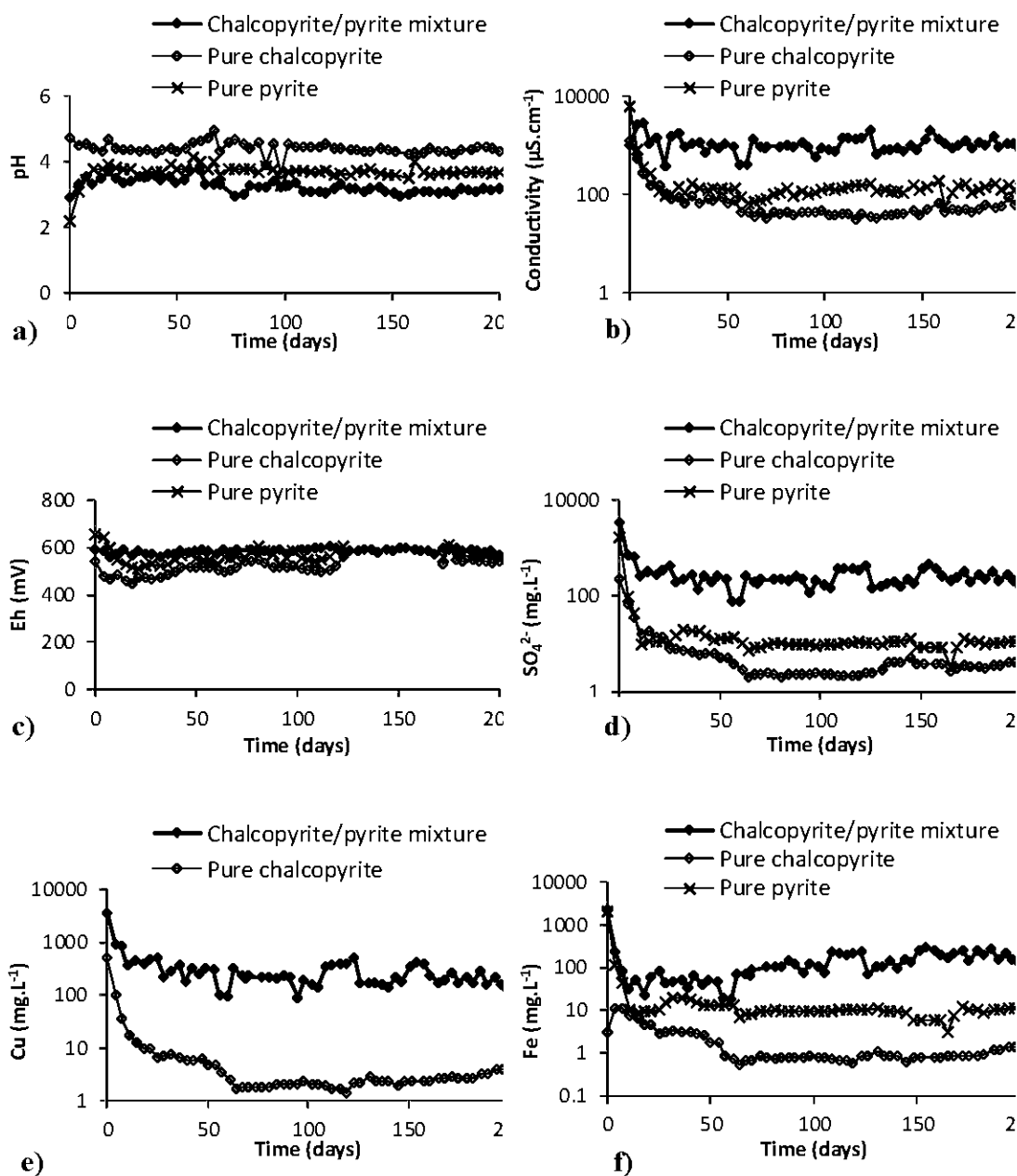


Figure 8.1 pH (a), electrical conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (b), Eh (mV) (c), leachates punctual concentrations in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of elements associated with the oxidation of pure pyrite, chalcopyrite and the PC chalcopyrite/pyrite mixture: SO_4^{2-} (d), Cu (e), Fe(f).

Table 8.2 Summary of the water quality data for the chalcopyrite tests

	Pure chalcopyrite	Pure pyrite	PC
Mass of pyrite	0 g	3.35 g	16.75 g
Mass of chalcopyrite	3.25 g	0 g	16.25 g
pH	4.4	3.7	3.3
Electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	90	250	1100
Corrected Eh (mV)	615	562	586
Elemental concentrations (mg.L ⁻¹)			
SO ₄ ²⁻	10	11	320
Cu	15	0.1	330
Fe	1.9	10	160

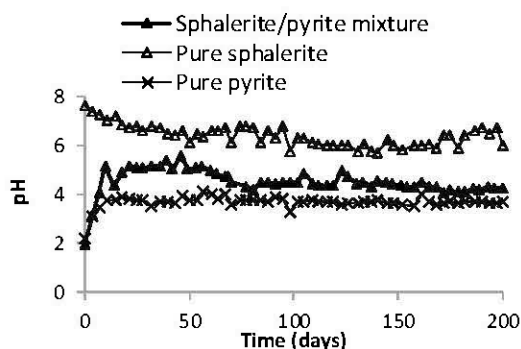
8.5.2 Geochemical behavior of sphalerite with and without pyrite coupling

The pH, electrical conductivity, and Eh results of the weathering cells of the pure sphalerite and pure pyrite samples and of the pyrite-sphalerite mixture (PS) are shown in Figures 8.2a, 8.2b, and 8.2c and summarized in Table 8.3. The pH values of the PS leachates varied between 4.1 and 5.6. Leachates of pure sphalerite had higher pH values than those of the PS mixture, varying between 5.7 and 7.6. The pH values of pure sphalerite showed a totally different behavior than PS at the beginning of the test, as the pH was about 7.3. Contrary to PC, the pH was higher in pure pyrite than in the PS mixture. The electrical conductivity ($660 \mu\text{S.cm}^{-1}$) of the PS mixture was one order of magnitude higher than the pure sphalerite ($67 \mu\text{S.cm}^{-1}$) at the beginning of the test, but the gap was reduced at the end. The Eh of the PS leachates varied from 415 to 576 mV, and the Eh values of pure sphalerite varied from 318 to 771 mV. For pure pyrite, the Eh varied from 512 to 654 mV. The concentrations of dissolved elements (sulfates and metals) generated by sulfide oxidation are shown in Figures 8.2d to 8.2h. The concentrations of SO_4^{2-} , Zn, Cd, and Mn in the PS mixture were largely higher than in the pure sphalerite. No Zn or Cd were found in the leachates of pure pyrite. The Zn

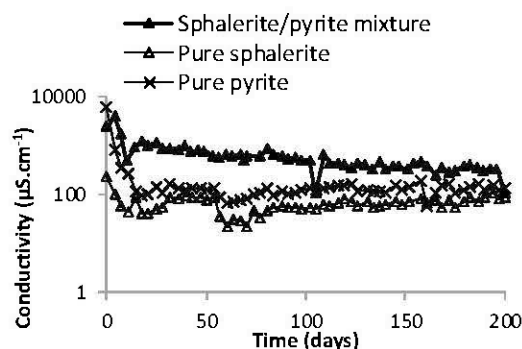
concentrations of pure sphalerite had an average of 14 mg.L^{-1} during the test, whereas they reached an average of 310 mg.L^{-1} in the PS mixture. Iron concentrations were below the limit of detection in pure sphalerite, and were about one order of magnitude higher in pyrite (10 mg.L^{-1}) than in the PS mixture (1.5 mg.L^{-1}). Since the pH of the solution was about 4.5 in the pure sphalerite leachates, the precipitation of iron oxyhydroxides was probably controlling Fe concentrations, as suggested by thermodynamical equilibrium calculations (using PhreeqC Interactive 3.3.3). Cd and Mn concentrations were significantly higher for PS (average of 0.9 and 3.1 mg.L^{-1} respectively) than for pure sphalerite (average of 0.01 and 0.22 mg.L^{-1}).

Table 8.3 Summary of the water quality results for the sphalerite study

	Pure sphalerite	Pure pyrite	PS
Mass of pyrite	0 g	3.35 g	16.75 g
Mass of sphalerite	3.22 g	0 g	16.10 g
pH	6.4	3.7	4.5
Electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	67	250	660
Corrected Eh (mV)	515	562	520
Elemental concentrations (mg.L^{-1})			
SO ₄ ²⁻	7.8	11	150
Zn	14	0	310
Cd	0.01	0	0.9
Mn	0.22	0.04	3.1
Fe	< 0.006	10	1.5



a)



b)

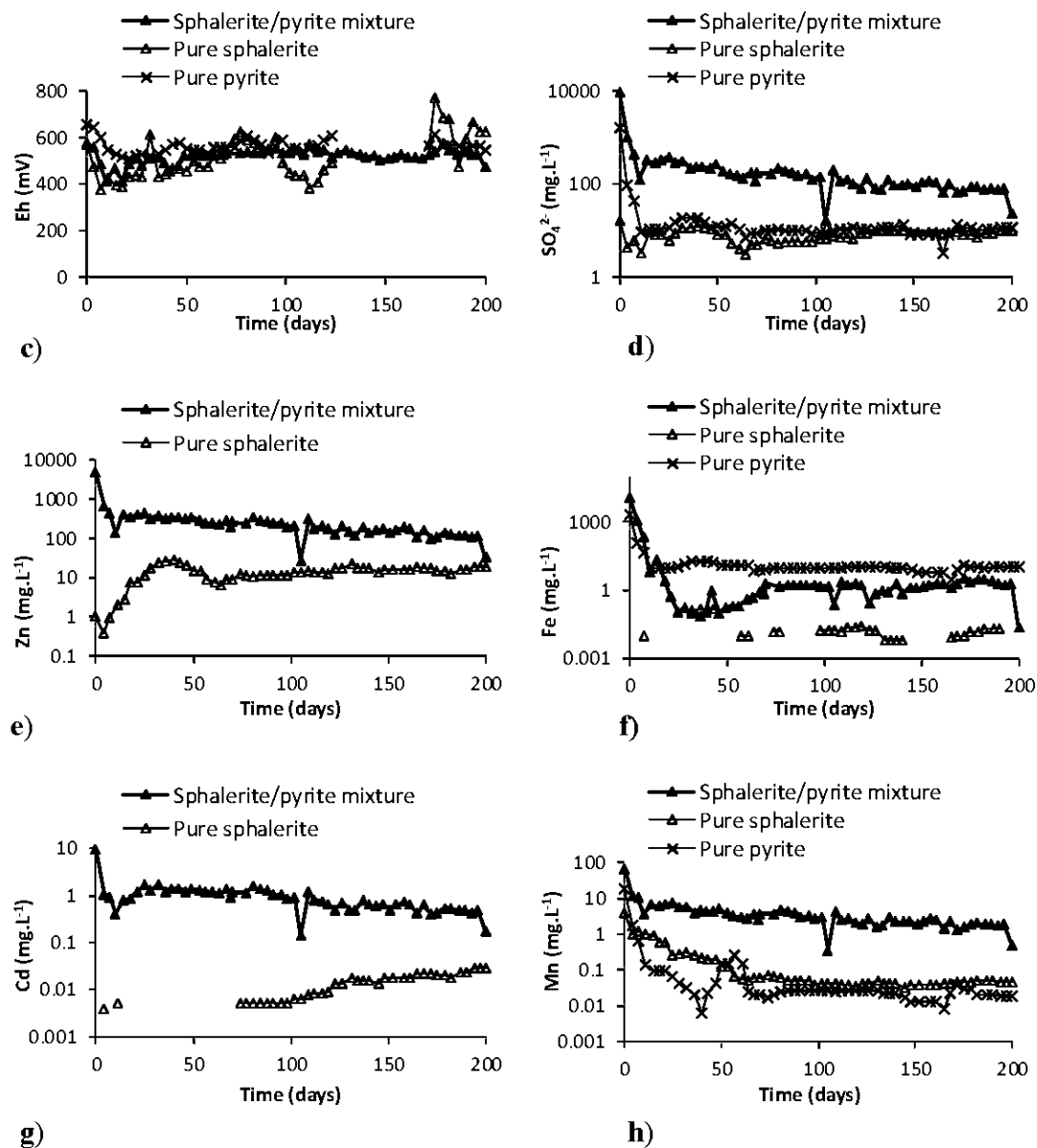
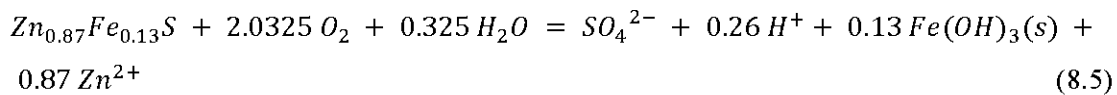
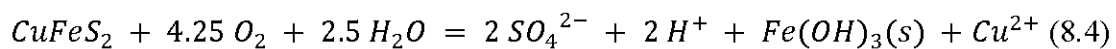


Figure 8.2 pH (a), electrical conductivity ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) (b), Eh (mV) (c), leachates punctual concentrations of elements associated with the oxidations of pure sphalerite, pyrite, and PS sphalerite/pyrite mixture: SO_4^{2-} (d), Zn (e), Fe (f), Cd (g) and Mn (h).

8.6 Discussion

The first objective of this study was to investigate if pyrite is protected from oxidation by galvanic effects when it is coupled with chalcopyrite or sphalerite. The significant role played by galvanic interactions in the preferential weathering of a given sulfide is assessed by comparing the cumulative sulfate and the cumulative tracer element leached from the materials, with the theoretical stoichiometry of the reaction.

The measured sulfur content in the leachates by ICP-AES was considered completely as sulfate based on thermodynamical equilibrium calculations using PhreeqC Interactive 3.3.3. Sulfate release was used here as the indicator of sulfide oxidation since no solid sulfate phases were identified in the materials (Table 8.1). For each mixture, a tracer element was used to follow the oxidation of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite. Cu was chosen as the chalcopyrite tracer, and Zn for sphalerite. To assess the proportion of sulfur associated with the oxidation of pyrite or chalcopyrite in PC, and the oxidation of pyrite or sphalerite in PS, the stoichiometry of the theoretical reactions given by Equations 8.4 and 8.5 below were used to calculate the equivalent sulfur S:



8.6.1 Chalcopyrite – Pyrite coupling

From Equation 8.4 the cumulative values of Cu (in mol), were converted to estimate the equivalent sulfates generated. Table 8.4 summarizes the different rates obtained for SO_4^{2-} , Fe, and Cu, in the initial period of the test (the first 40 days) and after 40 days of testing. Figure 8.3a shows a good correlation between the S_{total} measured in the leachates and the S_{calc} obtained from the conversion of the cumulative values of Cu into

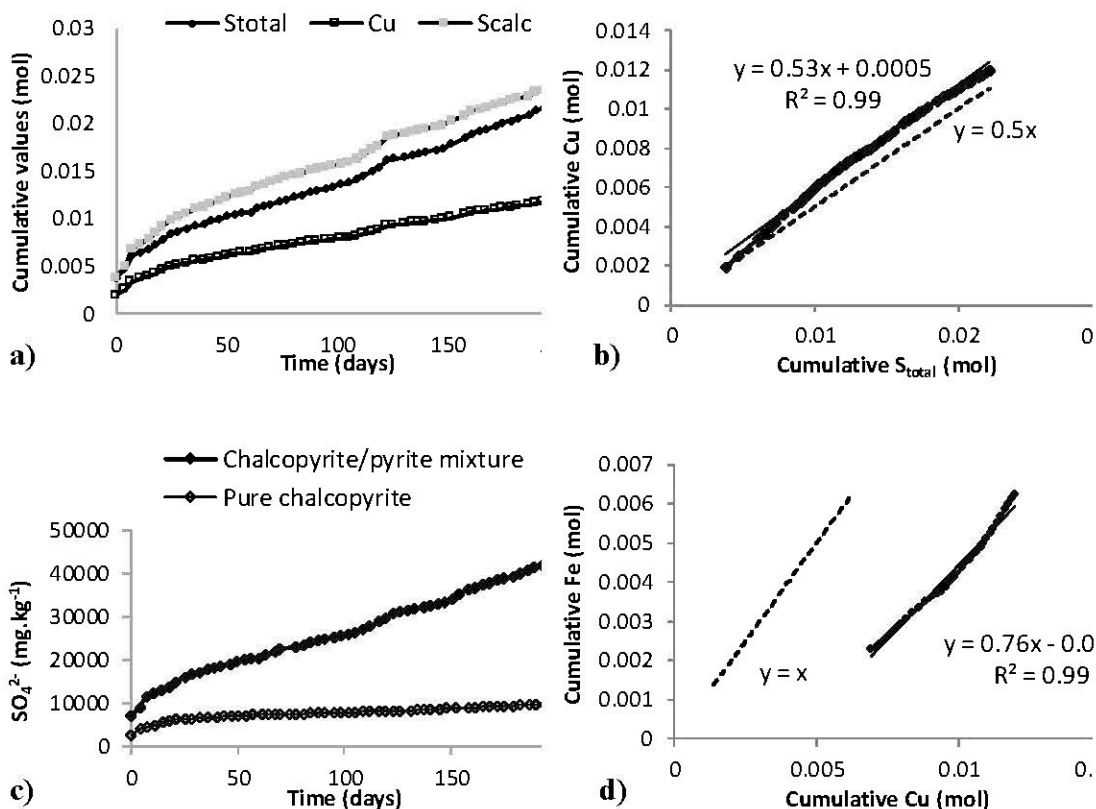
SO_4^{2-} . Thus, these results show that the entire sulfate concentrations in the leachates are attributed to chalcopyrite oxidation, and that no pyrite reacted during the kinetic test. Figure 8.3b shows that the slope of the cumulative molar Cu as a function of the cumulative molar S_{total} is close to 0.5, which matches the stoichiometric dissolution of chalcopyrite. Figure 8.3c shows the normalized cumulative SO_4^{2-} concentrations (mg.kg^{-1}) to compare the dissolution behavior of the pure chalcopyrite and the chalcopyrite coupled to pyrite. These results show that chalcopyrite generates more sulfates in contact with pyrite. When calculating the punctual concentrations of SO_4^{2-} in pure chalcopyrite and in PC in mg.kg^{-1} , the initial values were 2714 and 7240 mg.kg^{-1} , respectively, with an initial factor between the two tests of 2.7. During the entire test, the ratio between the punctual concentrations of pure chalcopyrite and PC varied from 1.3 to 23.0. Figures 8.3e and 8.3f show the normalized cumulative Cu and Fe concentrations (mg.kg^{-1}). These elements follow the same behavior of that of SO_4^{2-} , thus concluding that chalcopyrite releases more Cu when in contact with pyrite.

Table 8.4 SO_4^{2-} , Cu, and Fe release rates r (in $\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$) during the initial solute release and after 40 days of testing

	Pure chalcopyrite		PC		Cp/Cp+Py	
	Before 40 days	After 40 days	Before 40 days	After 40 days	Before 40 days	After 40 days
$r\text{SO}_4^{2-}$ ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	102.3	18.4	263.4	123.9	0.39	0.15
$r\text{Cu}$ ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	96.6	14.1	343.1	155.9	0.28	0.09
$r\text{Fe}$ ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	33.9	5.1	44.4	93.8	0.76	0.05

The ratios of release rates were calculated between the pure chalcopyrite and PC tests. After 40 days of testing, the ratios were similar for Cu and SO_4^{2-} with an oxidation rate of pure chalcopyrite 0.1 times the oxidation rate of the PC mixture on the stabilized portion. However, the Cu release rate in PC was higher than the SO_4^{2-} release rate in

the initial period of oxidation. For Fe, the mechanisms could be a little different. Figure 8.3d shows that the slope of the Fe cumulative molar concentration as a function of the Cu cumulative molar concentration was lower (0.76) than the stoichiometric dissolution of chalcopyrite (1.0). At least three phenomena could explain this difference: 1) precipitation of iron oxyhydroxides, 2) incongruent dissolution of chalcopyrite, and 3) Fe sorption on mineral surfaces. Thermodynamical equilibrium calculations using PhreeqC Interactive 3.3.3 suggest the precipitation of different iron oxides (mainly hematite Fe_2O_3) and hydroxides (goethite: $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, lepidocrocite: $\text{FeO}(\text{OH})$, and schwertmannite: $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Optical and SEM observations revealed the formation of iron oxyhydroxides as coatings on chalcopyrite particles, explaining the lack of Fe in the leachates. Figures 8.4c to 8.4f show the iron oxide coatings in and around chalcopyrite.



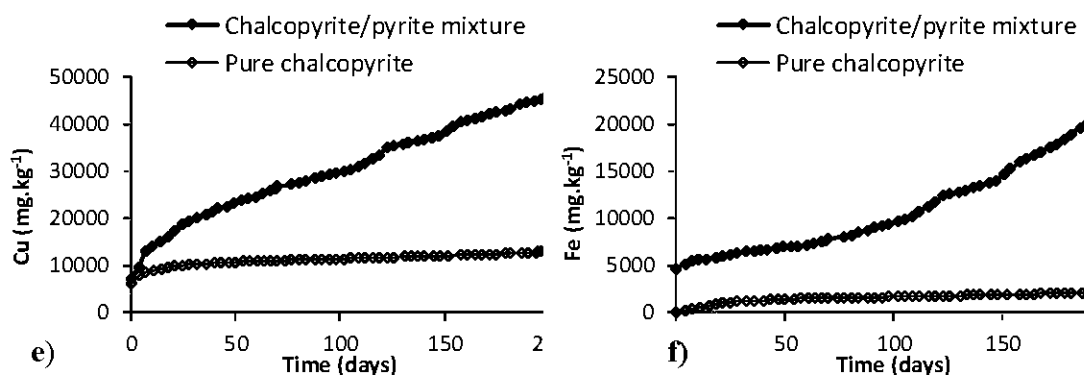


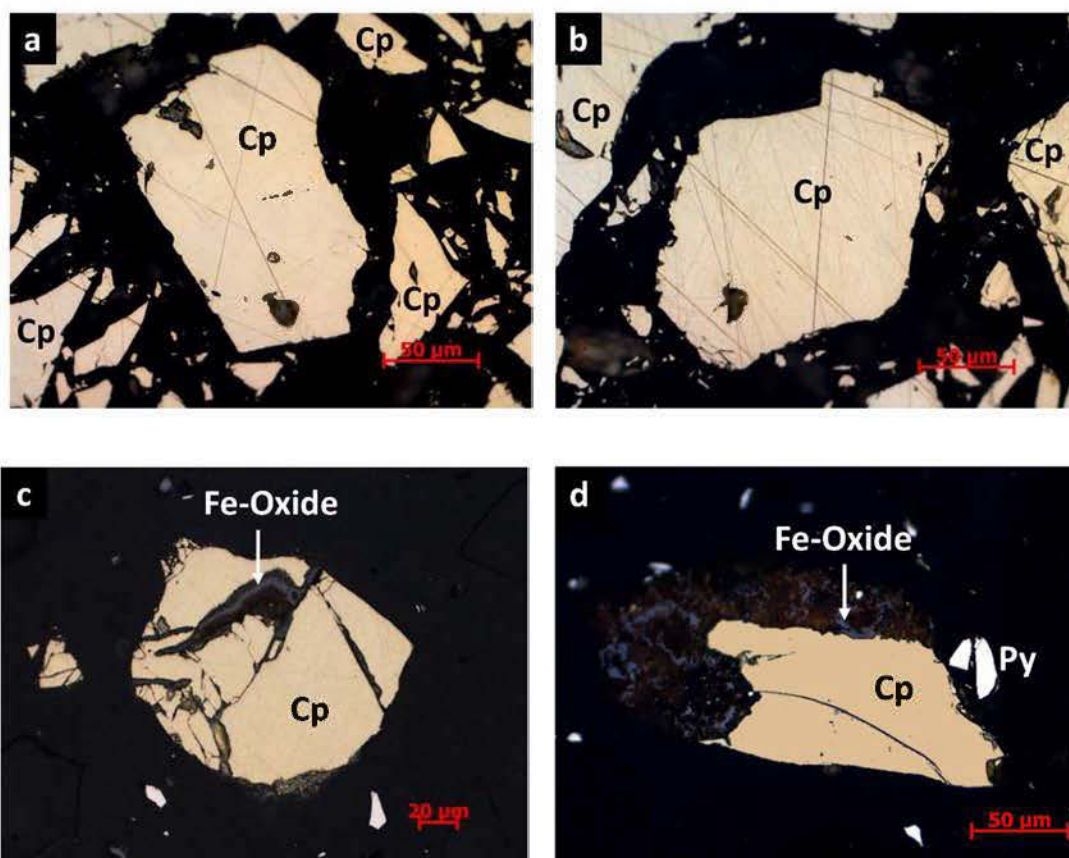
Figure 8.3 Cumulative values in mol of Stotal, Cu and S calculated from Cu (a), cumulative values in mol of Cu in function of normalized cumulative values of Stotal in mol (b) SO₄²⁻ normalized cumulative values in mg/kg of pure chalcopyrite and PC (c), cumulative values in mol of Fe in function of cumulative values of Cu in mol (d), Cu and Fe normalized cumulative values in mg.kg⁻¹ for pure chalcopyrite and PC, (e) and (f)

Acero *et al.* (2007); (2009) noted an incongruent dissolution of chalcopyrite with a faster Fe leaching compared to Cu (the steady-state Fe:Cu in solution was as high as 3:1). This incongruent dissolution could not be demonstrated in the present study, as iron precipitated as oxyhydroxides.

Abramov and Avdohin (1998) presented solution pH values corresponding to the zero charge potentials of certain sulfide minerals according to the data of M.C. Fuerstenau (Fuerstenau *et al.*, 2007), with a pH_{pzc} between 2 and 3 for chalcopyrite, whereas Kosmulski (2009) listed a pH_{pzc} of 5.1. As for quartz and pyrite, the pH_{pzc} could vary between 1.8 to 4.1 and 5.5 to 6.8, respectively (Kosmulski, 2009, 2011), according to its origin and determined by isoelectric point methods. The pH_{pzc} of quartz and pyrite found in the present study were 2.8 and 7.2, which is consistent with the literature. Thus, the sorption of Fe on pyrite is unlikely given that the pH values of the leachates (3.3 in average) were lower than its pH_{pzc}. Usually, quartz is considered as inert; in this study, Cu did not seem to be sorbed onto quartz, even though its pH_{pzc} showed a

possible attraction of cations, as demonstrated by the stoichiometric dissolution of Cu and sulfate with regards to the chalcopyrite composition.

Finally, to confirm that only chalcopyrite grains oxidized during the kinetic test, the final pure chalcopyrite and PC samples were compared by optical and scanning electron microscopy on polished sections. Chalcopyrite grains from the pure sample didn't bear oxyhydroxides (Figures 8.4a and 4b), while the chalcopyrite grains in PC (Figures 8.4c to 8.4f) did.



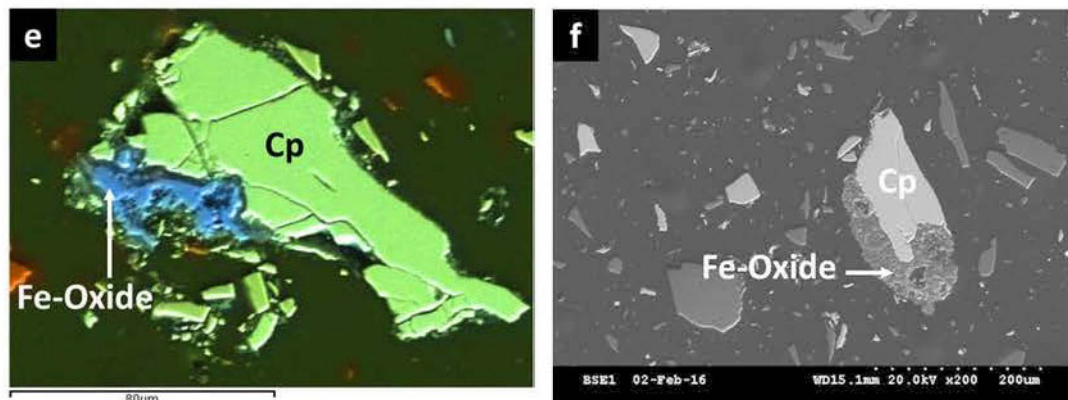


Figure 8.4 Chalcopyrite particles from pure samples before kinetic testing (a), (b) and chalcopyrite grains after mixing with pyrite and kinetic testing (c) to (f); under optical (a) to (d) and electron (e), (f) microscopy.

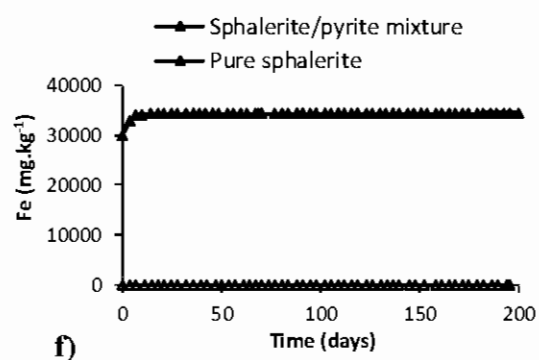
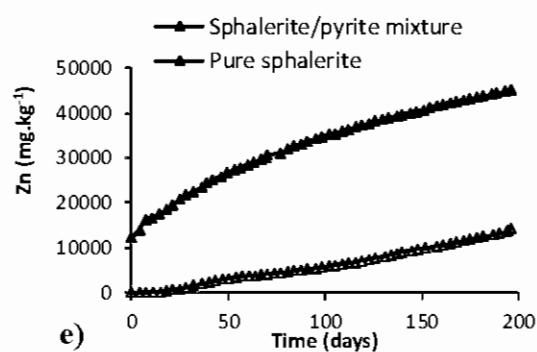
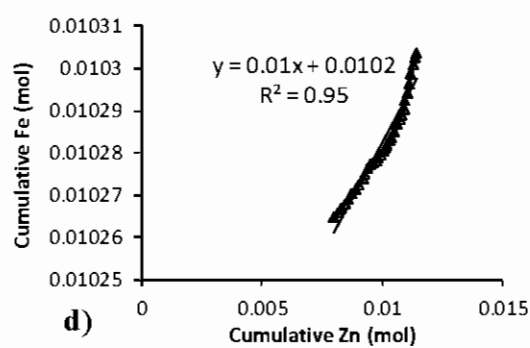
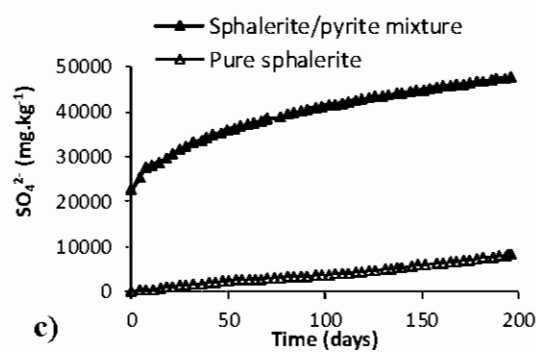
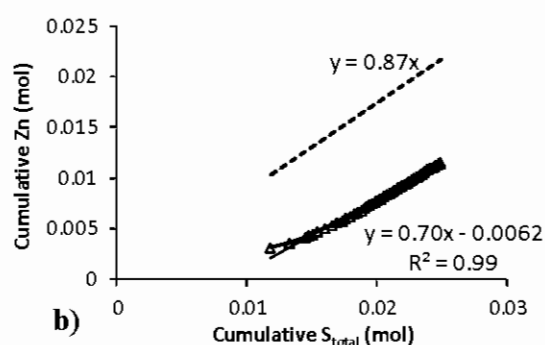
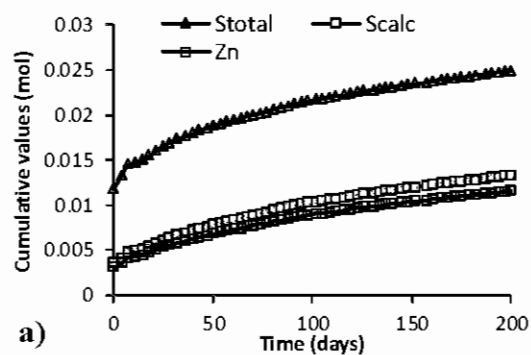
8.6.2 Sphalerite – Pyrite coupling

From Equation 8.5, the cumulative molar concentrations of Zn (in mol) were converted into equivalent sulfates (S_{calc}) and plotted in Figure 8.5. Figure 8.5a shows that the S_{total} measured in the leachates was higher than the calculated sulfates (S_{calc}) obtained from Zn. The slope of 0.7 in Figure 8.5b (Zn vs S), which is lower than the stoichiometric dissolution of sphalerite (0.87), suggests either an excess of S that may be released from pyrite oxidation, or a deficiency in Zn released from sphalerite oxidation. Throughout the test, Zn was sorbed on other mineral surfaces, and therefore the oxidation rate of sphalerite could not be calculated from Zn concentrations. A deficiency in Zn was found in iron oxides (more details are given later). Figure 8.5c shows the different behavior of SO_4^{2-} leaching in the PS mixture and the pure sphalerite normalized to the amount of sphalerite ($mg \cdot kg^{-1}$). More sulfates in the PS mixture were generated at the beginning of the test, and tended to reach the same concentrations of that of pure sphalerite after 200 days of testing. Figure 8.5e shows the Zn cumulative concentrations normalized to the amount of sphalerite ($mg \cdot kg^{-1}$). The behavior of Zn follows the behavior of SO_4^{2-} , and the concentrations of Zn at the beginning of the test

were higher in the presence of pyrite. Table 8.5 summarizes the release rates of SO_4^{2-} , Zn, and Fe prior to 40 days of testing and on the stabilized portion after 40 days of testing. The ratios between pure sphalerite and PS were higher after 40 days of testing, also meaning that the release was more rapid in the initial part of the test for PS than for pure sphalerite. This behavior can be explained by two factors: 1) the initial products contained more oxidation products or readily soluble phases for PS than for pure sphalerite, or 2) the galvanic reaction of sphalerite was largely more rapid than the geochemical reaction. As the laboratory protocol was the same for the two tests, the first assumption can be ruled out. As the second assumption is more probable, the decrease in the rate of the galvanic reaction during the test has also to be explained. This slowdown could be due to three phenomena: 1) the disappearance of fine particles due to complete dissolution, 2) surface passivation due to precipitation of secondary minerals, and/or 3) an increase in non-touching sulfides. It can also be expected that galvanic interactions will decrease during the test period because of these phenomena, with the surface passivation of pyrite grains. Moreover, the contribution of the pH was also important. The initial pH of pure sphalerite was around 7.5 whereas the pH of PS was about 2.0; acidic conditions enhance galvanic reactions (Kwong *et al.*, 2003). Then, the pH of PS increases until reaching 4.2. Thus, for these reasons, the galvanic interactions were expected to slow down during the test.

Table 8.5 SO_4^{2-} , Zn, and Fe release rates r (in $\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$) during the initial solute release and after 40 days of testing

	Pure sphalerite		PS		Sph/Sph+Py	
	Before 40 days	After 40 days	Before 40 days	After 40 days	Before 40 days	After 40 days
$r\text{SO}_4^{2-}$ ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	48.1	39.7	267	79.6	0.18	0.50
$r\text{Zn}$ ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	59	72.9	293.3	125.5	0.20	0.58
$r\text{Fe}$ ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	0.12	0.05	58.6	0.9	0.00	0.06



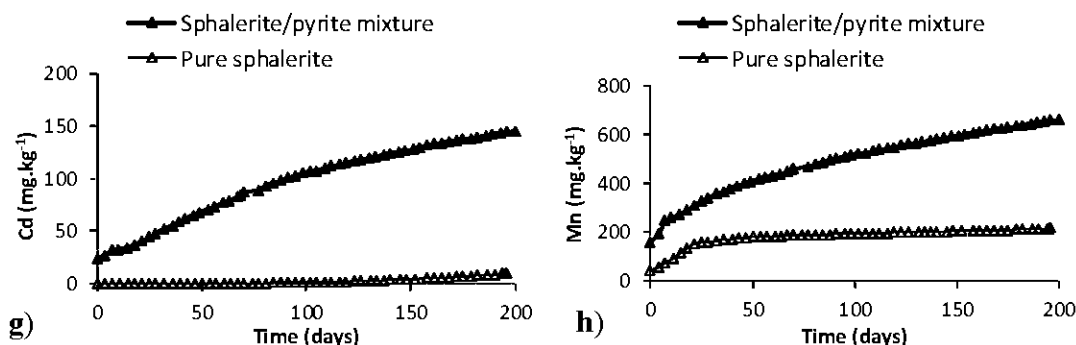


Figure 8.5 Cumulative values in mol of Stotal, Cu and S calculated from Cu (a), cumulative values in mol of Cu in function of cumulative values of Stotal in mol (b) SO_4^{2-} normalized cumulative values in mg.kg^{-1} of pure sphalerite and PS (c) cumulative values in mol of Fe in function of cumulative values of Cu in mol (d), Zn, Fe, Cd and Mn normalized cumulative values in mg.kg^{-1} of pure sphalerite and PS (e), (f), (g) and (h)

The normalized cumulative concentrations of Mn and Cd in the leachates (Figures 8.5g and 8.5h, respectively) suggest that these elements were released in higher concentrations from sphalerite dissolution in the presence of pyrite. Figure 8.5d shows that almost no Fe was released during the test, and that the Fe released did not follow the stoichiometry of Equation 8.5. Figure 8.5f show the cumulative Fe concentrations normalized to the amount of sphalerite (mg.kg^{-1}). Fe concentrations in the PS mixture were negligible after the first flush. The same three hypotheses for chalcopyrite can be made to explain this behavior: 1) precipitation of iron oxyhydroxides, 2) incongruent dissolution of sphalerite, and 3) Zn and Fe sorption on mineral surfaces. Thermodynamic equilibrium calculations using PhreeqC suggest iron precipitation in the form of ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goethite FeOOH , hematite Fe_2O_3 , lepidocrocite $\text{FeO}(\text{OH})$, magnetite Fe_3O_4 , and schwertmannite $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. In fact, SEM observations after the geochemical kinetic test dismantling showed that iron oxyhydroxides occurred as very small particles in the PS mixture. These fine oxyhydroxides particles ($< 10 \mu\text{m}$) were amorphous and did not coat sphalerite particles, contrary to what was seen for chalcopyrite. However, some pyrite grains were coated by iron oxyhydroxides, which could explain the higher release rate of SO_4^{2-} at

the beginning of the test (Table 8.5) and the excess in SO_4^{2-} (Figure 8.5a) due to the oxidation of pyrite grains at the beginning of the test, before passivation by iron oxyhydroxides coatings. Thus, the lack of Fe in the leachates can be explained by its precipitation as oxyhydroxides on pyrite grains (Figures 8.6a and 8.6b) and as small amorphous particles. Moreover, the Zn deficiency in the leachates for sphalerite in the PS mixture is explained by its sorption on iron oxyhydroxides, pyrite, and quartz. Microanalyses show Zn concentrations from 0.56 to 7.13% (average of 2.7%) on amorphous oxides, from 0.36% to 1.22% (average of 0.58%) on pyrite, and from 0.24% to 1.13% on quartz at the end of the geochemical test.

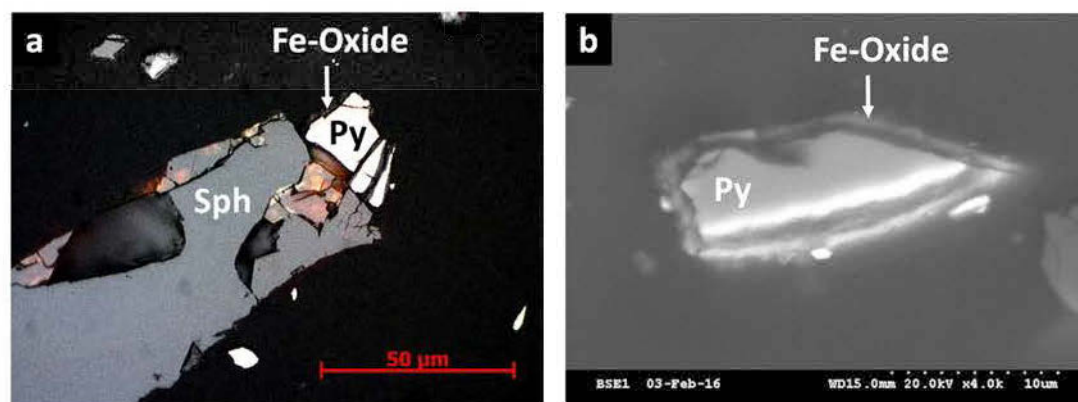


Figure 8.6 Iron oxides around pyrite grains in the mixture of pyrite and sphalerite under optical (a), and electron (b) microscopy

8.6.3 Galvanic couples and rest potentials

The rest potentials of the studied sulfides in 1.0 M H_2SO_4 at room temperature were 0.63 V for pyrite, 0.52 V for chalcopyrite, and -0.24 V for sphalerite, versus the SHE (Kwong *et al.*, 2003). When two or more sulfides were in contact in a solution, the mineral with the lowest rest potential is dissolved first, while the other was protected. As shown in this study, this phenomenon occurred even in the presence of free particles, if these particles were in contact. Thus, when chalcopyrite and pyrite were

coupled, pyrite was protected and chalcopyrite oxidized first, which is explained by their difference in rest potential. It was shown by Kwong *et al.* (2003) that in natural systems, the difference in rest potential between contacting semi-conducting minerals provides the driving force for galvanic interactions. As the difference of rest potential between pyrite and chalcopyrite is smaller than the difference between sphalerite and pyrite, the effect of the galvanic interactions should be smaller. However, in the present study, this could not be proven because Fe precipitated as oxyhydroxides, Zn sorbed to these precipitates on the surfaces of quartz and pyrite, and pyrite appeared to oxidize in PS, at least at the beginning of the test. Moreover, chalcopyrite in the PC mixture was more oxidized than sphalerite in the PS mixture. The remaining Cu and Zn in the final materials were 87% and 92% respectively, as calculated using solute releases. These behaviors can be explained by the different conditions of the tests in terms of pH and Fe concentrations. In the PC mixture, the average pH was 3.3 while it was 4.5 in the PS mixture. Moreover, the dissolved Fe concentration was much higher in PC than in PS and thus, catalyzed the oxidation reactions. Thus, parameters which control the chemical oxidation (pH, Fe concentration) are of primary importance.

8.7 Conclusions and perspectives

The present study confirms that galvanic interactions occur when different sulfides are in contact in solution, even as free particles. Pyrite was galvanically protected upon contact with chalcopyrite and partially protected upon contact with sphalerite. In the present study, pyrite did not oxidize during the 200 days of kinetic testing when in contact with chalcopyrite. Comparison of the sulfate release rates showed that chalcopyrite oxidized more rapidly in the presence of pyrite. The Zn leaching rates of sphalerite indicated that the oxidation of sphalerite was accelerated in presence of pyrite, particularly during the initial period of the test. The Cu and Zn leaching rates were increased in the presence of pyrite. The next step of this research is to quantify the proportions of each mineral as free particles necessary to induce galvanic

interactions. Moreover, these experiments must be maintained over a longer period of time to assess the temporal evolution of these galvanic interactions with respect to other oxidation mechanisms, such as oxidation by O_2 or Fe^{3+} .

The implications for the prediction of the quality of mine drainage are significant. Galvanic interactions are considered in AMD prediction tests and geochemical investigations as one of the mechanisms contributing to bulk oxidation rates, but these interactions are not assessed on their own. A better understanding of the role of galvanic interactions in geochemical testing and geochemical modelling will improve the interpretation and extrapolation (to field conditions for example) of the results. Such understanding may also influence design and selection of mitigating measures.

8.8 Acknowledgments

The authors thank the UQAT foundation (FUQAT) for their financial support of this project. Thank you to the IRME partners: Agnico Eagle Mines Limited, Canadian Malartic Mine, IamGold Corporation, Raglan Mine – Glencore, and Rio Tinto Fer and Titane Inc. The technical staff and Ms. Loubna Belachkar are also gratefully acknowledged for following the geochemical tests.

8.9 References

- Abramov, A. and V. M. Avdohin (1998). Oxidation of sulfide minerals in beneficiation processes, CRC Press.
- Acero, P., J. Cama and C. Ayora (2007). "Kinetics of chalcopyrite dissolution at pH 3." *European Journal of Mineralogy* 19(2): 173-182.
- Acero, P., J. Cama, C. Ayora and M. A. ANDRÉS (2009). "Chalcopyrite dissolution rate law from pH 1 to 3." *Geologica Acta* 7(3): 389-397.
- Aubertin, M., B. Bussière and L. Bernier (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers*. P. I. d. Polytechnique. Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal. Manuel sur cédérom.
- Benvenuti, M., I. Mascaro, F. Corsini, P. Lattanzi, P. Parrini and G. Tanelli (1997). "Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of

- Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy)." *Environmental Geology* 30(3-4): 238-243.
- Benzaazoua, M., B. Bussière, A.-M. Dagenais and M. Archambault (2004). "Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential." *Environmental Geology* 46(8): 1086-1101.
- Blowes, D. W., C. J. Ptacek, J. L. Jambor, C. G. Weisener, D. Paktunc, W. D. Gould and D. B. Johnson (2014). 11.5 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). H. D. Holland and K. K. Turekian. Oxford, Elsevier: 131-190.
- Bouzahzah, H., M. Benzaazoua, B. Bussiere and B. Plante (2014). "Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests." *Mine Water and the Environment* 33(1): 54-65.
- BRGM (2014). Thermochemical and Mineralogical Tables for Geochemical Modeling. Thermoddem. BRGM. <http://thermoddem.brgm.fr/>, BRGM.
- Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers." *Journal of the American chemical society* 60(2): 309-319.
- Buckley, A., H. Wouterlood and R. Woods (1989). "The surface composition of natural sphalerites under oxidative leaching conditions." *Hydrometallurgy* 22(1): 39-56.
- Bussière, B. (2007). "Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches." *Canadian Geotechnical Journal* 44(9): 1019-1052.
- Byerley, J. and J. Scharer (1992). "Natural release of copper and zinc into the aquatic environment." *Hydrometallurgy* 30(1): 107-126.
- Crundwell, F. K. (2013). "The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings." *Hydrometallurgy* 139: 132-148.
- Cruz, R., V. Bertrand, M. Monroy and I. González (2001). "Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach." *Applied Geochemistry* 16(7-8): 803-819.
- Cruz, R., R. M. Luna-Sánchez, G. T. Lapidus, I. González and M. Monroy (2005). "An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates." *Hydrometallurgy* 78(3-4): 198-208.
- Fuerstenau, M. C., S. Chander and R. Woods (2007). "Sulfide mineral flotation." *Froth flotation a century of Innovation*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.(SME), Littleton, Colorado: 425-464.
- Hageman, P. L., R. R. Seal, S. F. Diehl, N. M. Piatak and H. A. Lowers (2015). "Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes." *Applied Geochemistry* 57(0): 125-139.

- Hepel, T. (1984). Electrochemistry of selective and competitive leaching of metals from sulphide concentrates. Proc. Int. Symp. on Electrochem. in Min. and Metal Processing. Electrochem. Soc., Pennington.
- Holmes, P. and F. Crundwell (1995). "Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution." *Hydrometallurgy* 39(1): 353-375.
- Holmes, P. and F. Crundwell (2000). "The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(2): 263-274.
- Kalinnikov, V., D. Makarov and V. Makarov (2001). "Oxidation sequence of sulfide minerals in operating and out-of-service mine waste storage." *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 35(1): 63-68.
- Kosmulski, M. (2009). "pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach." *Journal of Colloid and Interface Science* 337(2): 439-448.
- Kosmulski, M. (2011). "The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update." *Journal of Colloid and Interface Science* 353(1): 1-15.
- Kwong, Y. (1995). Influence of galvanic sulfide oxidation on mine water chemistry. *Proceedings of Sudbury'95, Conference on Mining and the Environment II*.
- Kwong, Y. (2001). Metal leaching through galvanic interaction-Implications for mine waste management. Proc. Securing the Future, Int. Conf. on Mining and the Environment, Skellefteå, Sweden.
- Kwong, Y., C. Roots, P. Roach and W. Kettley (1997). "Post-mine metal transport and attenuation in the Keno Hill mining district, central Yukon, Canada." *Environmental Geology* 30(1-2): 98-107.
- Kwong, Y. J., G. W. Swerhone and J. R. Lawrence (2003). "Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications." *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 3(4): 337-343.
- Lin, Z. (1997). "Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden." *Science of the total environment* 198(1): 13-31.
- Liu, Q., H. Li and L. Zhou (2008). "Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration." *Applied geochemistry* 23(8): 2316-2323.
- Marshall, B. (2014). "Facts and figures of the Canadian mining industry." *The Mining Association of Canada (MAC)*: 112.
- Mehta, A. and L. Murr (1983). "Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides." *Hydrometallurgy* 9(3): 235-256.
- Merkus, H. G. (2009). Particle size measurements: fundamentals, practice, quality, Springer Science & Business Media.

- Mylona, E., A. Xenidis and I. Paspaliaris (2000). "Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone." *Minerals Engineering* 13(10): 1161-1175.
- Natarajan, K. (1992). "Electrobioremediation of base metal sulfides." *Metallurgical Transactions B* 23(1): 5-11.
- Nordstrom, D. K., D. W. Blowes and C. J. Ptacek (2015). "Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update." *Applied Geochemistry* 57(0): 3-16.
- Plante, B., M. Benzaazoua and B. Bussière (2011). "Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage." *Mine Water and the Environment* 30(1): 22-37.
- Potts, P. (1987). Classical and rapid methods of analysis. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Springer: 47-76.
- Salomons, W. (1995). "Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention." *Journal of Geochemical exploration* 52(1): 5-23.
- Shuey, R. (2012). *Semiconducting ore minerals*, Elsevier.
- Subrahmanyam, T. and K. Forssberg (1993). "Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering." *Minerals Engineering* 6(5): 439-454.
- Villeneuve, M., B. Bussière, M. Benzaazoua and M. Aubertin (2009). "Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential." *Proceedings, Securing the Future and 8th ICARD*, Skelleftea, Sweden.

CHAPITRE IX

A CONTRIBUTION TO IMPROVE THE CALCULATION OF THE ACID GENERATING POTENTIAL OF MINING WASTES

Préambule : cet article a été publié dans la revue *Chemosphere* le 7 février 2017. Chopard, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., Marion, P., 2017. A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes.

9.1 Abstract

Mine wastes from sulfide-bearing ore extraction and processing are often stored at the surface of mine sites and could generate mine drainage. Prediction tests have to be completed to predict the water quality associated with the deposition of mining wastes. Static tests can quickly assess the acid-generating potential (AP) and the neutralization potential (NP). Whereas some studies recommend to take into account a mineral reactivity factor for the NP determination, the reactivity rates of acidifying minerals are not considered in the AP calculation. The aim of this study is to bring contribution to the improvement of the static test determination by adding kinetic factors in the AP determination. Eight sulfides (pyrite, Ni-pyrite, pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, chalcopyrite, galena, sphalerite, arsenopyrite) and a sulfosalt (gersdorffite) were separately submitted to kinetic tests in modified weathering cells. This test was selected for its rapidity of results and for the low amount of material used, as it is somewhat difficult to obtain pure minerals samples. Five synthetic tailings were composed by mixing pure sulfides in various proportions and submitted to the same kinetic tests. The oxidation rates of synthetic tailings were compared with the weighted combined oxidation rates

of individual pure sulfides. The oxidation rates of the synthetic tailings calculated from those of pure sulfides are within the same order of magnitude than those obtained through the kinetic experiments. The AP of synthetic tailings were calculated according to standard equations of the literature and compared with the new method.

9.2 Résumé

Les rejets miniers résultant de l'extraction et du traitement des minerais sulfurés polymétalliques sont la plupart du temps entreposés à la surface des sites miniers et peuvent générer du drainage minier. Des tests de prédiction doivent être effectués afin de prédire la qualité des eaux de drainage. Les tests statiques permettent de comparer rapidement le potentiel de génération d'acidité (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) d'un matériau minier. Les tests statiques minéralogiques se basent la plupart sur la quantification des minéraux ainsi que sur leur génération d'acidité propre et sur leur taux d'oxydation. Bien que le test statique de Paktunc utilise les taux de réactivité des minéraux neutralisants dans le calcul du PN, les taux de réactivité des minéraux sulfurés ne sont considérés dans aucune méthode de calcul du PA. Cette étude a donc pour but d'intégrer un facteur de réactivité dans ce calcul. Huit sulfures (pyrite, Ni-pyrite, pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, chalcopryrite, galène, sphalérite, arsénopyrite) et un sulfosel (gersdorffite) ont été soumis à des tests géochimiques en mini-cellule d'altération. Ce test a été sélectionné pour sa rapidité de résultats et pour la faible quantité de matériau qu'il requiert, puisqu'il est difficile de se procurer des échantillons de minéraux purs. Cinq rejets miniers ont été reconstitués d'après la composition en minéraux sulfurés de rejets miniers réels et soumis aux mêmes essais cinétiques. Les taux d'oxydation des rejets miniers reconstitués ont été comparés avec les taux d'oxydation des minéraux purs seuls pondérés par leur quantité présente dans le rejet reconstitué. Les taux calculés sont du même ordre de grandeur que les taux expérimentaux. Ensuite, le PA des rejets reconstitués a été calculé selon les équations connues de la littérature et selon une nouvelle méthode proposée dans ce travail. La

présence de pyrrhotite, d'arsénopyrite et de gersdorffite ont montré les plus grandes différences dans les résultats de détermination du PA. Cette étude contribue à l'estimation des taux de réactivité de matériau minier à l'aide de leur minéralogie connue et à améliorer le test statique minéralogique en ajoutant un facteur de réactivité dans le calcul du PA.

9.3 Introduction

Mining industry worldwide is of economic importance for many countries. However, this industry impacts the environment, particularly through the various wastes generated. The solid mine wastes, mainly waste rocks (resulting from ore extraction) and tailings (generated by ore processing) are mostly stored at the surface of mine sites in waste rock piles and tailings impoundments. These wastes often contain sulfide minerals, and are exposed to climatic conditions and leaching, which can lead to poor water quality. Sulfides, upon exposure to water and oxygen, generate acidic effluents in the absence of neutralizing minerals. The phenomenon, well-known as acid mine drainage (AMD) or acid rock drainage (ARD), is a complex process of chemical, physical and biological reactions. AMD is probably the main environmental problem associated with polymetallic sulfide deposits mining (Adam *et al.*, 1997; Aubertin *et al.*, 2002; Blowes *et al.*, 2014).

AMD is mainly produced by the oxidation of iron-bearing sulfides, mainly pyrite and pyrrhotite, commonly found in polymetallic and precious metals deposits. Iron plays a role in the reactivity mechanisms of these sulfides. Their oxidation produces SO_4^{2-} , Fe^{2+} and H^+ . Then, the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and the precipitation of iron oxides and hydroxides will produce additional acidity. Fe^{3+} is a more effective oxidant than oxygen and catalyzes the reaction (Nordstrom *et al.*, 2015). Other iron-bearing sulfides, such as chalcopyrite (CuFeS_2), arsenopyrite (FeAsS) or iron sphalerite ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$), also oxidize, either directly by water and oxygen action, or indirectly by the Fe^{3+} action.

The oxidation of sulfide minerals is catalyzed by microbial activity (Nordstrom & Southam, 1997; Blowes *et al.*, 2014) particularly at acidic pH.

Mine wastes presenting a strong potential for the generation of acid drainage and metal releases have to be managed more carefully to respect the surrounding environments. Therefore, the prediction of the drainage quality is an essential step towards the development of best practices for mine wastes management and for controlling generation of acidic solutions and/or release of contaminants into the environment. Various prediction tests were developed in the last decades, like the static and kinetic tests, developed in the past 30 years (Sobek *et al.*, 1978; Lawrence & Scheske, 1997; Paktunc, 1999b; Plante *et al.*, 2012). A general summary of ARD prediction methods can be found in MEND (1991), Lappako (2002), MEND (2004), INAP (2009) and Plante *et al.* (2012). Despite the complexity of the phenomena involved, current practices still use the simple static tests to roughly assess the quality of mine drainage. The principle of the static tests is the balance between the acid-generating potential (AP) and the neutralization potential (NP) of a material, at a given time, without taking into account the kinetics of the reactions, which vary considerably from one mineral to another (Chopard *et al.*, 2015). Each sulfide, depending on its crystal-chemistry and on many other external parameters, presents specific oxidation rate and typical geochemical behavior. For instance, pyrrhotite has long been known to be more reactive than pyrite (Kwong and Ferguson (1990)).

A static test is a one-time determination and is largely used, because it is rapid, simple and relatively low cost. Static tests can be accomplished on many samples and are can be used as a first screening to assess which samples (or orebody unit) will be problematic and which will need additional testing (kinetic tests and/or modelling). In contrast, kinetic tests involve repeated cycles or continuous leaching for extended periods (months to years) and are sampled on a periodic basis. Thus, kinetic tests can provide information on weathering rates and elemental concentrations in the leachates,

including all possible geochemical interactions, which are not provided by static tests (Blowes *et al.*, 2003; Hageman *et al.*, 2015). Moreover, the static tests are based only on basic balance calculations from chemical assay or on the amounts of the different mineralogical phases present in the material (Bouzahzah *et al.*, 2013a).

AP and NP are separately evaluated and can be determined by chemical and/or mineralogical approaches. The Sobek test (Sobek *et al.*, 1978) was the first chemical static test proposed, and remains the most popular in North America. The NP is determined by acid-base titration. The AP is calculated based on the total sulfur content in the sample, considering all sulfides occurrences as pyrite and based on the stoichiometry of the pyrite/calcite oxidation/neutralization (Equation 9.1; Sobek *et al.* (1978)). This AP value can be misestimated if significant quantities of non-sulfide species are present and as it considers all sulfur is present as pyrite. Moreover, the rates of acid generation of other sulfides, on a molar basis, are not considered.

AP and NP can also be calculated by mineralogical methods, by summing the individual contributions of each acidifying and neutralizing mineral, based on their proportions in the sample. These methods consider the contribution of the various minerals. Many authors suggested NP calculations based on the mineralogical composition of the samples (Kwong, 1993; Morin & Hutt, 1994; Lawrence & Scheske, 1997; Lawrence & Wang, 1997; Li, 1997; Paktunc, 1999a; Paktunc, 1999b; Miller *et al.*, 2010). For the AP calculation, Paktunc (1999b) proposed an equation based on the theoretical number of moles of sulfuric acid formed by the oxidation by oxygen of one mole of each sulfide present (Equation 9.2; Paktunc (1999b)).

$$AP = 31.25 \times \%S_{\text{sulfide}} \quad (\text{kg CaCO}_3.\text{t}^{-1})(1)$$

$$AP = \sum_{s=1}^m \left(\frac{n_s \times 98 \times X_s \times 10}{w_s} \right) \quad (\text{kg H}_2\text{SO}_4.\text{t}^{-1}) (2)$$

AP: acidification potential;

n_s: number of moles of H₂SO₄ formed by the oxidation of one mole of sulfide mineral *s*;

98: molecular weight of H₂SO₄ (g.mol⁻¹);

10: conversion factor for recasting in kg.t⁻¹;

X_s: amount of sulfide mineral *s* in wt. %;

w_s: molecular weight of sulfide mineral *s* (g.mol⁻¹);

m: number of sulfide minerals in the sample.

This equation improves the AP calculation as it considers other sulfides than pyrite. Based on Paktunc's equation, Bouzahzah *et al.* (2013a) suggested a modified equation to attempt to include the reaction's kinetics of each sulfide. The relative experimental acidity production of each sulfide was used to calculate a relative "reactivity factor" (Equation 9.3; Bouzahzah *et al.* (2013a)). As it is calculated by the average of the acidity produced during a kinetic test in modified weathering cells, it should be called a relative "acidity production factor". The statement of Bouzahzah *et al.* (2013) was that, for example, the calculated AP for 10 wt.% sphalerite (100.7 kg CaCO₃.t⁻¹) is greater than the calculated AP for 10 wt.% arsenopyrite (60.2 kg CaCO₃.t⁻¹) with Paktunc's equation. However, kinetic test results show that arsenopyrite generates 10 times more acidity (≈ 850 mg CaCO₃.L⁻¹) than sphalerite (≈ 90 mg CaCO₃.L⁻¹) when submitted to similar oxidation conditions. The relative acidity production factor was determined experimentally by calculating the average of the total acidity produced by each sulfide in the leachates of the kinetic tests during 200 days. Six common sulfides have been tested by the authors: arsenopyrite (FeAsS), chalcopyrite (CuFeS₂), galena (PbS), pyrite (FeS₂), pyrrhotite (Fe_(1-x)S, 0<x<0,17) and sphalerite ((Zn,Fe)S).

$$AP = \sum_{s=1}^m \left(\frac{n_s \times 98 \times X_s \times 10}{w_s} \right) * \mathbf{r_s} \quad (3)$$

With $r = 1$ for pyrite and pyrrhotite, 0.06 for galena, 0.23 for chalcopyrite, 0.26 for sphalerite and 2.54 for arsenopyrite, meaning that arsenopyrite produces about 2.5 times acidity than pyrite.

However, this factor does not really consider the oxidation rates of each sulfide - and thus the kinetics of the reaction - as this factor is based on the acidity production in average and does not refer to a reaction rate. The acidity production was measured in the laboratory and the interpretations and reliability of this measure can be affected by several parameters like the chemical instability of samples (Kirby & Cravotta, 2005a, 2005b). Moreover, this factor does not consider the influence of minerals between them. These influences, occurring between semi-conducting minerals, called galvanic interactions, modify (inhibit or activate) the geochemical behavior of sulfide minerals. As sulfides are mostly semi-conducting minerals, galvanic interactions occur during the weathering processes (Kwong *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2008; Chopard *et al.*, 2016b). These galvanic effects increase the oxidation rate of the sulfides with the lowest rest potential, and protect the sulfides with the highest rest potential from oxidation. Among the common sulfides (pyrite, pyrrhotite, sphalerite, galena, arsenopyrite and chalcopyrite), pyrite has the highest rest potential and pyrrhotite the lowest, in an acidic media (1M H₂SO₄ solution) at 20-25°C (Cisneros-González *et al.*, 2000; Kwong *et al.*, 2003).

In the present study, the use of an oxidation factor considering the kinetics of reactions of each sulfide for the mineralogical AP calculation is suggested to improve the AP estimation, as the kinetics of neutralizing minerals dissolution are considered in the NP determination. The final objective is to improve the reliability of the ABA static tests while keeping it relatively fast, being aware of the complexity of the phenomena involved in AMD generation and that the static tests will not – and do not have to – replace the kinetic test. Firstly, experimental oxidation rates obtained from modified weathering cells tests on synthetic tailings prepared by a mix of pure sulfide minerals

are compared with the mass weighted combination calculation of the experimental oxidation rates of pure sulfides, determined in a previous study (Chopard *et al.*, 2015), taking into account possible galvanic interactions. Secondly, a new AP calculation method is suggested, considering a kinetic factor, and compared with the Sobek calculation and the equations of Paktunc (1999b) and Bouzahzah *et al.* (2013a).

9.4 Material and methods

9.4.1 Pure sulfides

Eight sulfides (pyrite, Ni-pyrite, pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, chalcopyrite, galena, sphalerite, arsenopyrite) and one sulfosalt (gersdorffite) were selected for this study, based on their occurrence in typical polymetallic sulfides-rich deposits. Samples which were not completely pure (Ni-pyrite, pyrrhotite, Ni-pyrrhotite and chalcopyrite) were hand-sorted to remove macroscopic impurities under a binocular lens. The nine pure sulfides were ground to reach typical tailings grain size distribution (approximately 95% of particles under 150 μm ; Aubertin *et al.* (2002); Bussière (2007)). All particles are free, so no liberation issues are involved. Pure mineral powders were fully characterized and used to prepare the mixtures mimicking concentrator tailings, henceforth called synthetic tailings, and abbreviated to ST.

9.4.1.1 Physical characterization

The particle size distribution was determined using a Microtrac S3500 laser grain size analyzer. The specific gravity (G_s) of each pure mineral specimen was measured with a Micromeritics Accupyc 1330 helium gas pycnometer. The specific surface area (SSA) was determined by using a Micromeritics surface area analyzer using the B.E.T method (Brunauer *et al.*, 1938). More details can be found in the thesis of Bouzahzah (2013).

9.4.1.2 Chemical characterization

The total sulfur content (S_t) of solid materials was analyzed by an induction furnace (ELTRA CS-2000) coupled with an infrared analyzer. The bulk chemical composition was analyzed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100-RL) following a multi-acid digestion ($HNO_3/Br_2/HF/HCl$).

9.4.1.3 Mineralogical investigation

Mineralogy was further determined by visual observations with a polarizing microscope (Zeiss AxioImager M2m) in reflected light mode. The stoichiometry of the pure minerals was first determined by a Hitachi S-3500N scanning electron microscope (SEM) using backscattered electrons. The SEM is equipped with an X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS; Silicon drift spectrometer X-Max 20 mm²) with an INCA platform (450 Energy). The operating conditions were 20 keV, $\sim 100 \mu A$, and 15 mm working distance. The more precise composition of some samples (sphalerite, gersdorffite) and trace elements quantification in pyrite, pyrrhotite and iron sphalerite was achieved by analyzing about 10 particles from each sample using a Cameca SX100 Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) coupled with a WDS (Wavelength-dispersive X-ray Spectrometry) spectrometer. The EPMA was calibrated with pure standards of pyrite, pyrrhotite, sphalerite, and arsenopyrite. All quantitative analyzes were done with an accelerating voltage of 20 kV and a constant beam current of 20 nA. The counting time on each peak was 10 s with the exception of As, Cd, Co, Mn and Ni, with a counting time of 40 s.

9.4.1.4 Characterization results

Table 9.1 present the physical, chemical and mineralogical characteristics of the pure minerals. The D_{10} values of the studied pure minerals ranging approximately from 1 to 20 μm and are typical of tailings (Bussière, 2007; Lottermoser, 2010). Pyrite, Ni-

pyrrhotite, chalcopyrite and Fe-sphalerite are a little coarser than the other pure minerals, with $D_{90} \approx 155 \mu\text{m}$. The specific surface area of sulfides varies from $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ for galena to $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ for pyrrhotite. The arsenopyrite samples was 94 wt.% pure with some contamination by albite (2 wt.%), muscovite (1.5 wt.%) and quartz (2 wt.%). The optical and scanning electron microscopies confirmed results obtained from XRD. Pyrite, chalcopyrite, galena, gersdorffite, and quartz appeared as pure materials. Sphalerite is contaminated with quartz. The most impure samples are pyrrhotite, contaminated with 6.9 wt.% of calcite, Ni-pyrrhotite, contaminated with pentlandite and quartz, and Ni-pyrite, contaminated with 0.71 wt.% of As-pyrite, 5.0 wt.% of chalcopyrite and 14.3 wt.% of quartz.

EPMA analyses were performed on Ni-pyrite, Ni-pyrrhotite, and gersdorffite (Table 9.1). Ni-pyrite contains 0.08 wt.% Ni and 0.06 wt.% Co. Ni-pyrrhotite contains 1.21 wt.% Ni. The gersdorffite sample is a solid solution between NiAsS and CoAsS (Fanlo *et al.*, 2004; Ahmed *et al.*, 2009), which contains Co and more As than standard gersdorffite. Twenty grains of gersdorffite were analyzed and the stoichiometry of the gersdorffite studied is 11.62 wt.% S, 0.62 wt.% Fe, 55.80 wt.% As, 26.83 wt.% Ni and 5.13 wt.% Co. This sample of pure gersdorffite contains more arsenic and cobalt; and less nickel and sulfur than the standard composition of gersdorffite.

Table 9.1 Physical properties and chemical composition of the pure minerals (element grades in wt.%). The highlighted line is the total sulfur (in wt.%) attributed to the sulfides, determined by the Leco method.

	Quartz Qz	Pyrite Py	Ni-pyrite Ni-Py	Pyrrhotite Po	Ni-pyrrhotite Ni-Po	Chalcopyrite Cpy	Galena Gn	Sphalerite 7%Fe Sph	Arsenopyrite Aspy	Gersdorffite Gf
Physical characteristics										
D10 (µm)	6.8	7.8	6.2	4.6	11.7	9.1	6.1	6.2	3.7	4.2
D50 (µm)	52.0	45.6	35.9	21.1	54.5	48.3	41.3	49.6	16.3	18.2
D90 (µm)	131.8	154.6	98.3	74.3	128.8	156.5	115.1	158.6	81.8	49.2
Gs	2.68	5.02	3.81	4.47	4.58	4.16	7.61	3.98	5.60	5.95
SSA (m ² /g)	0.45	0.69	0.45	0.80	0.27	0.63	0.20	0.31	0.62	0.70
Chemical characteristics (wt.%)										
Ca (wt.%)				2.77						0.23
Fe (wt.%)		48.20	39.01	62.29	68.69	31.18		6.94	37.18	0.80
Mg (wt.%)		0.03	0.01	0.03	0.08			0.14	0.02	0.27
Mn (wt.%)				0.20				0.05		0.02
Stotal (wt.%)		52.99	34.89	36.63	37.67	32.00	12.64	32.19	18.57	11.56
As (wt.%)		0.07	0.33	0.11	0.09			0.02	41.85	38.96
Co (wt.%)		0.01	0.02	0.02	0.06				0.12	3.50
Cd (wt.%)								0.07		
Cu (wt.%)		0.04	1.72	0.24	0.22	31.6		0.01		
Ni (wt.%)		0.01	0.05		4.74					23.55
Pb (wt.%)			0.15	0.04			86.8	0.09	0.06	
Sb (wt.%)					0.10		0.05		0.04	1.49
Zn (wt.%)		0.04	0.10	0.11	0.03			58.78		0.12
EPMA results (wt.%)										
S (wt.%)			52.96		40.05					11.62
As (wt.%)										55.79
Fe (wt.%)			46.41		58.70					0.62
Ni (wt.%)			0.24		1.21					26.83
Co (wt.%)			0.06							5.13

9.4.2 Synthetic tailings

Five synthetic tailings (ST) were prepared by mixing the pure sulfide minerals previously described, with quartz (considered as geochemically inert). The composition of the ST was chosen based on the composition in sulfides of real tailings. As the acid mine drainage (AMD) of any deposit is very complex in terms of mineralogy and related processes, as they contain both oxidation and neutralization products, it was chosen to mix only pure sulfides for facilitating the interpretations and assessing their absolute relative reactivity rates. Table 9.2 shows the composition of the ST samples, in weight percentage. ST were also submitted to a full characterization.

Table 9.2 Origin and composition of the five synthetic tailings

Mineral (wt.%)	Purity (%)	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5
Quartz - St Ludger, Canada	100	99	85	60.6	95	95
Pyrite - Perou	100	0.7	0.5	38	1.7	1.7
Ni-pyrite - Bathurst, Canada	80	0.3				
Pyrrhotite - Knowlton Landing, Canada	93		13	0.8	2	2
Ni-pyrrhotite - Sudbury, Canada	97		1			
Chalcopyrite - Lemieux, Canada	100		0.5	0.2		
Galena - unknown origin	100			0.1		
Sphalerite 7%Fe - Balmat, USA	96			0.3		
Arsenopyrite - Panasqueira, Portugal	94				1.3	1
Gersdorffite - Bou Azzer, Maroc	100					0.3

9.5 Methods : weathering cells

The geochemistry of the pure minerals and ST samples was evaluated using modified weathering cells tests. These weathering cells are small-scale humidity cells which render similar results for the rates of reactions (Cruz *et al.*, 2001a; Villeneuve *et al.*, 2009; Plante *et al.*, 2011). Moreover, weathering cells can be used as an alternative to humidity cells when working on small sample quantities (< 100 g). The apparatus consists of a 100 mm Büchner funnel with a 0.45 µm glass-fiber filter holding 67 g of material. The sample is leached twice a week with 50 ml deionized water. The cells

were placed in a controlled-weather box to avoid extreme drying (Bouzahzah *et al.*, 2014a). Leachates from the weathering cells were analyzed for pH, conductivity, Eh, acidity, alkalinity, sulfur and elemental concentrations. The element concentrations in the leachates are analyzed by ICP-AES on an aliquot acidified to 2% HNO₃ for preservation. The weathering cells were run for 200 days, 58 cycles. All tests reached the steady-state of the oxidation curves (determined by SO₄²⁻ content).

9.6 Results

9.6.1 Leachates: pH, Eh, conductivity and acidity

9.6.1.1 Pure minerals

The results of the electrical conductivity, pH and Eh of the leachates analyses of the pure minerals will be given in average and the minimum and maximum, after 100 days of testing, except for gersdorffite. Gersdorffite is a sulfosalt; its geochemical behavior is different from sulfides as gersdorffite dissolves like a salt. Thus, the more relevant results are found during the first 50 days of testing, as the dissolution occurs quickly. The results are shown in Table 9.3, in Inline Supplementary Figures 9.1a to 9.1l and descriptions can be found in Chopard *et al.* (2015).

Iron sulfide minerals leachates show more acidic pH than the others. Arsenopyrite presents the most acidic pH (average of 3.1) and the highest electrical conductivity (average of 510 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Pure pyrite leachates present a pH of 3.7, whereas Ni-pyrite leachates present a pH of 3.5. It can be due to the presence of nickel in certain grains of the pyrite sample, which weaken the chemical bonds, and would favorize the oxidation. The redox potentials are in the same order of magnitude for all the leachates. The electrical conductivities of chalcopyrite, Ni-pyrrhotite, galena, and sphalerite are lower than the others sulfides. Theoretically, the pH of galena is expected to be less acidic than the pH of iron-sphalerite. However, this behavior can be due to higher

concentrations in iron in the leachates of galena. During the first 50 days of testing, the pure gersdorffite sulfosalt leachates present a pH of 4.4, a high electrical conductivity (average of $1640 \mu\text{S.cm}^{-1}$) due to the dissolution of the gersdorffite and the high concentrations of metals present in the leachates.

Table 9.3 Geochemical results of the weathering cells for pure minerals: pH, electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$), and Eh (mV). The values are given in average after 100 days of testing, except for gersdorffite, which an average value on the 50 first days of testing.

	pH		Electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)		Eh (mV)	
	<i>Min - Max</i>	<i>Average</i>	<i>Min - Max</i>	<i>Average</i>	<i>Min - Max</i>	<i>Average</i>
Pyrite	3.5 - 4.0	3.7	55 - 190	135	540 - 610	560
Ni-pyrite	3.3 - 3.9	3.5	100 - 330	245	550 - 660	580
Pyrrhotite	4.3 - 5.2	4.5	65 - 270	140	430 - 540	480
Ni-pyrrhotite	4.0 - 4.6	4.2	35 - 120	85	400 - 570	475
Chalcopyrite	4.2 - 4.5	4.4	30 - 90	50	500 - 600	530
Galena	5.1 - 6.4	5.6	15 - 40	20	400 - 600	510
Sphalerite 7%Fe	5.7 - 6.7	6.2	50 - 110	70	380 - 770	550
Arsenopyrite	2.9 - 3.2	3.1	385 - 710	510	510 - 570	530
Gersdorffite	3.3 - 5.1	4.4	290 - 5080	1640	430 - 610	510

9.6.1.2 Synthetic tailings

Results regarding the water quality of the leachates over time from synthetic tailings tests are divided into two groups synthetic for each parameter (pH, redox potential, conductivity and acidity) for clarity reasons. ST1, ST2 and ST3 (Fig. 9.1) are synthetic tailings containing mainly pyrite and pyrrhotite. ST4 and ST5 (Fig. 9.2) were simulated to assess the influence of gersdorffite on the geochemical behavior of mine wastes containing gersdorffite, and compared with pure gersdorffite on the graphs. The pH of ST1 leachates increases slowly from 3.2 to 4.2 with an average of 4.1. As expected, the pH of ST2 (containing 13% of pyrrhotite) shows a neutral pH at the beginning of the test, due to the neutralization by calcite (pyrrhotite being contaminated by 2.77 wt.% Ca, as calcite). The pH decreases to less than 4 after 200 days. The pH of ST3 is more acidic due to the higher amount of pyrite (38%). The acidity values show an average

of 25, 45, and 670 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ for ST1, ST2, and ST3, respectively. As ST3 contains 38% pyrite, its electrical conductivity is the highest (average of $1200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) compared to ST1 (average of $100\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and ST2 (average of $350\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). The redox potentials of the leachates are in the same order of magnitude, particularly at the end of the test.

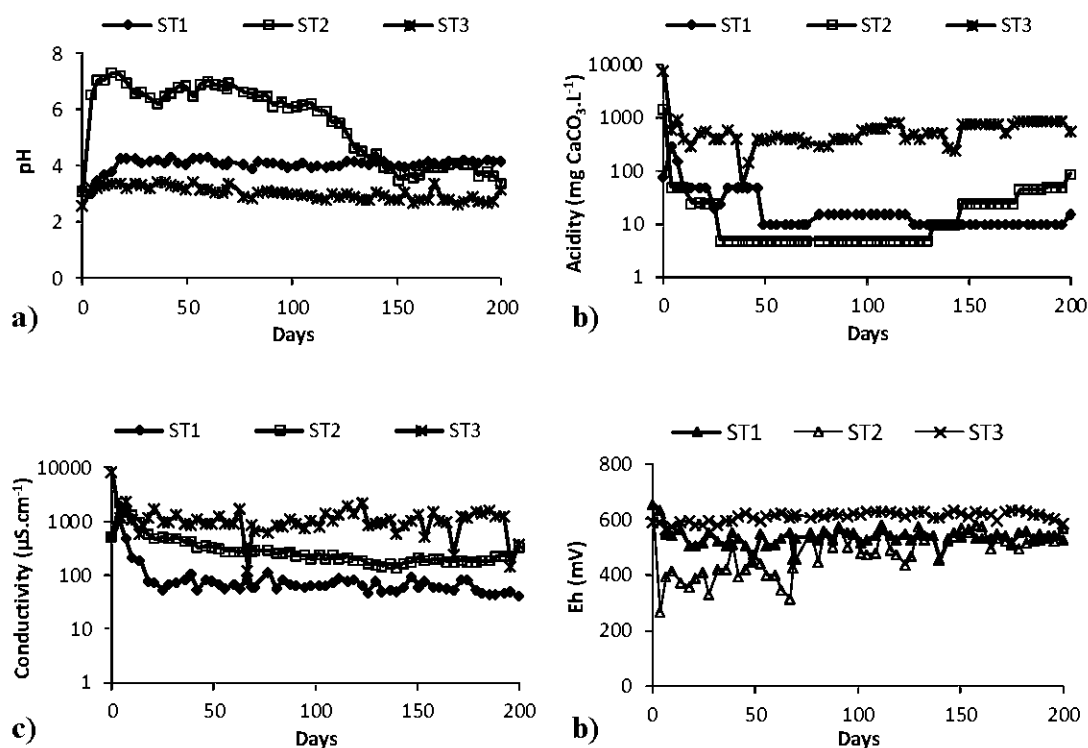


Figure 9.1 Geochemical results from the modified weathering cells for ST1, ST2 and ST3: (a) pH (b) acidity (in $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) (c) electrical conductivity (in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and (d) redox potential (in mV)

The first 100 days, ST4 shows a higher pH (average of 5.6) than ST5 (average of 4.1), due to the gersdorffite content and its dissolution, generating more acidity at the beginning of the test than at the end, as shown in pure gersdorffite too. Indeed, the pH of pure gersdorffite varies from 3.6 to 4.8 during the first 100 days. In the last 100 days of testing, the pH of ST4 decreases (average of 3.9) due to the ongoing oxidation of

arsenopyrite. The pH of pure gersdorffite increases slowly during the kinetic test, reaching a value of 6 at 200 days, due to the depletion of approximately 66% of the gersdorffite. During the first 100 days of testing, the acidity values show an average of 90, 80, and 650 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ for ST4, ST5 and pure gersdorffite, respectively. In the last 100 days of testing, the acidity values show an average of 40, 15, and 25 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ for ST4, ST5 and pure gersdorffite, respectively. The electrical conductivity varies from 40 to 3900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (average of 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) for ST4, from 42 to 2360 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (average of 240 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) for ST5, and from 20 to 4690 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (average of 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) for gersdorffite. The redox potential of the leachates varies from 200 to 644 mV (average of 443 mV) for ST4, from 454 to 574 mV (average of 526 mV) for ST5, and from 277 to 561 mV (average of 507 mV) for gersdorffite.

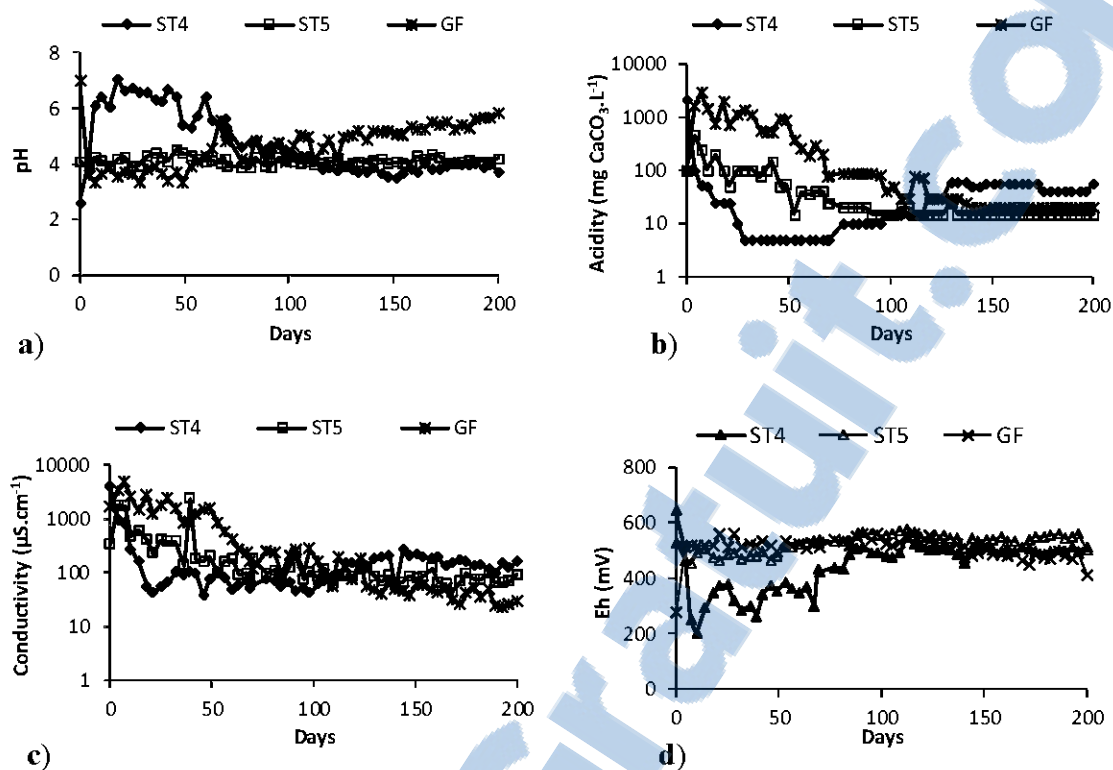


Figure 9.2 Geochemical results from the modified weathering cells for ST4, ST5 and gersdorffite: (a) pH (b) acidity (in $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) (c) electrical conductivity (in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) and (d) redox potential (in mV)

9.6.2 Punctual metal and sulfur concentrations in the leachates of the synthetic tailings

Relevant metal and metalloid concentrations in the leachates recovered from the weathering cells are presented through Figure 9.3 for ST1, ST2 and ST3, and Figure 9.4 for ST4, ST5 and pure gersdorffite. The first flushes usually show higher concentrations due to the leaching of pre-oxidized products and the rapid depletion of the more reactive finer particles. This behavior has been observed in other kinetic tests (Benzaazoua *et al.*, 2004; Villeneuve *et al.*, 2009).

The sulfur concentrations - considered to be entirely expressed as sulfates - are generated by sulfide oxidation and are higher in ST2 and ST3, as these synthetic tailings contain more sulfides (Fig. 9.3a). After 100 days of testing, S concentrations (Fig. 9.3a) vary between 2 and 6 mg.L⁻¹ for ST1 (average of 4 mg.L⁻¹), between 34 and 72 mg.L⁻¹ for ST2 (average of 46 mg.L⁻¹), and between 30 and 480 mg.L⁻¹ for ST3 (average of 230 mg.L⁻¹). The [Ca+Mg+Mn] concentrations represent the neutralization products in the samples (Benzaazoua *et al.*, 2004; Plante *et al.*, 2012). During the entire duration of the test, ST2 shows higher concentrations (Fig. 9.3b) (from 7 to 600 mg.L⁻¹) than ST1 (from 0.3 to 25 mg.L⁻¹) and ST3 (from 1 to 18 mg.L⁻¹), due to the higher content in pyrrhotite (which contains calcite) in ST2. After 100 days of testing, Cu concentrations (Fig. 9.3c) are lower for ST1 (less than 0.3 mg.L⁻¹) and ST2 (less than 0.1 mg.L⁻¹), although ST2 contains 0.5 wt.% of chalcopyrite, which may be due to the elevated pH. ST3 shows Cu concentrations varying between 1 and 33 mg.L⁻¹ (average of 12 mg.L⁻¹). Fe concentrations (Fig. 9.3d) are correlated with the pH of the leachates and the content in iron sulfides. ST2 presents no iron in the leachates at the beginning of the test (pH $\approx$ 6.3). Iron concentrations increase as pH decreases and vary from 0 to 30 mg.L⁻¹ after 100 days of testing. Fe concentrations vary between 1.5 and 5 mg.L⁻¹ for ST1 and between 28 and 545 mg.L⁻¹ for ST3. Ni and Zn concentrations (Fig. 9.3e and 3f) follow the same behavior than Fe in ST2, since ST1 contains 0.3 wt.% of Ni-pyrite, ST2 contains 1 wt.% of Ni-pyrrhotite, and ST3 contains 0.3 wt.% of Fe-sphalerite. After 100 days of testing, Ni and Zn concentrations are lower for ST1 (less than 0.1 mg.L⁻¹). For ST2, Ni concentrations vary between 0.2 and 1.7 mg.L⁻¹ (average of 1 mg.L⁻¹) while Zn concentrations vary between 0.5 and 3.3 mg.L⁻¹ (average of 1.8 mg.L⁻¹). Ni concentrations vary between 0 and 1 mg.L⁻¹ (average of 0.3 mg.L⁻¹) and Zn concentrations vary between 1.5 and 80 mg.L⁻¹ (average of 23 mg.L⁻¹).

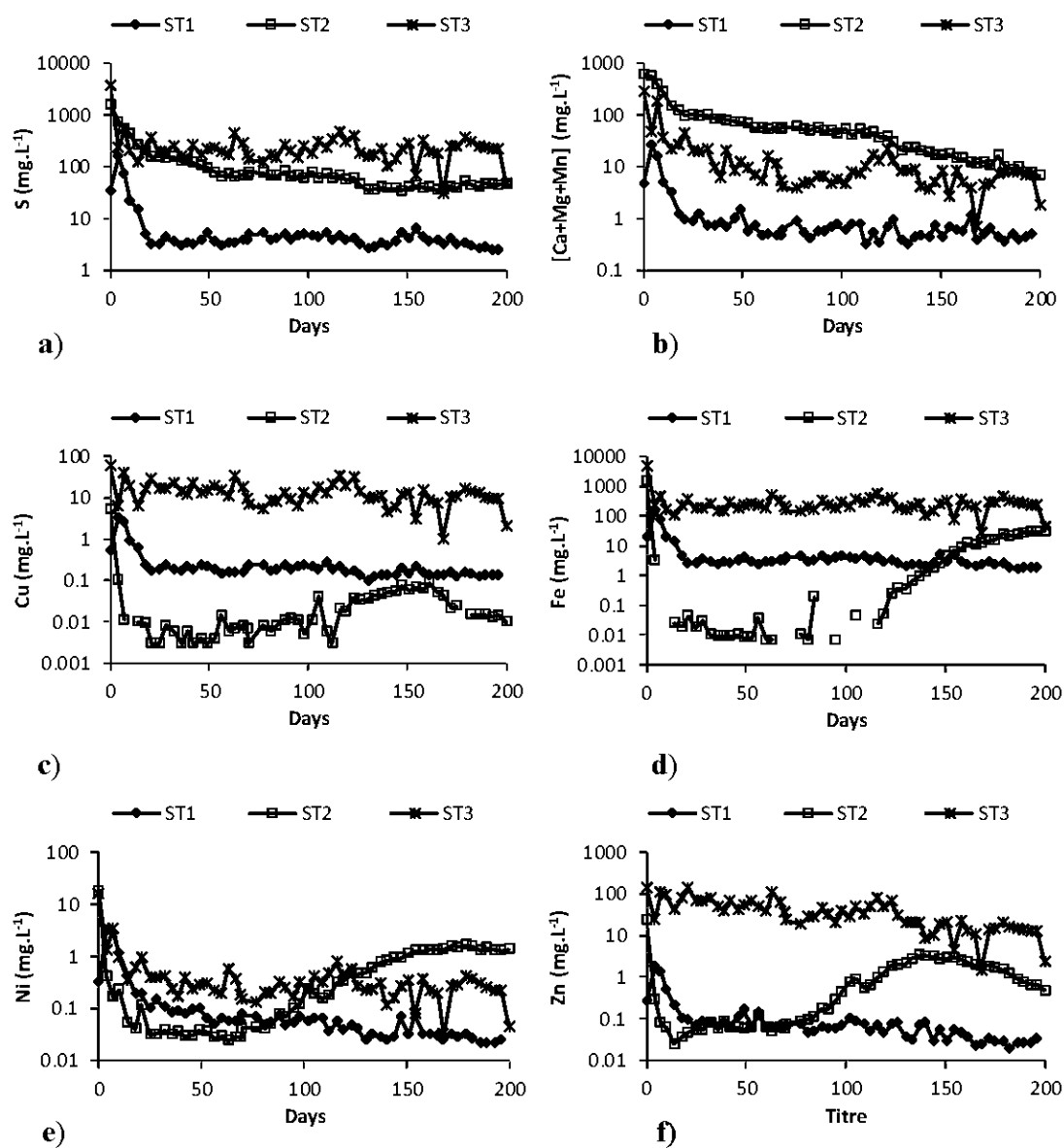


Figure 9.3 Leachate concentrations (mg.L⁻¹) of metals of interest associated with sulfides oxidation in the synthetic tailings ST1, ST2 and ST3: (a) S (b) [Ca+Mg+Mn] (c) Cu (d) Fe (e) Ni (f) Zn

During the test, S concentrations (Fig. 9.4a) decrease from 850 mg.L⁻¹ to 0.5 mg.L⁻¹ for gersdorffite, reaching 34% of S remaining. After 100 days of testing, S concentrations vary between 9 and 32 mg.L⁻¹ for ST4 (average of 17 mg.L⁻¹), and between 4 and 21 mg.L⁻¹ for ST5 (average of 11 mg.L⁻¹). The [Ca+Mg+Mn] concentrations (Fig. 9.4b) vary between 0.5 and 5.8 mg.L⁻¹ for ST4 (average of 1.5 mg.L⁻¹), between 1 and 7 mg.L⁻¹ for ST5 (average of 2.7 mg.L⁻¹) and between 0.5 and 3.5 mg.L⁻¹ for gersdorffite (average of 1.2 mg.L⁻¹). As gersdorffite is a sulfosalt of arsenic, nickel, and cobalt, these elements are supposed to follow the same behavior to follow a congruent dissolution. Figures 9.4c, 4d and 4f demonstrate this behavior for gersdorffite, reaching 66% of As, Ni, and S depletions. After 100 days of testing, As concentrations (Fig. 9.4c) vary between 4 and 13 mg.L⁻¹ (average of 7 mg.L⁻¹) for ST4 (containing 1.3 wt.% arsenopyrite and no gersdorffite), and between 0.6 and 4.7 mg.L⁻¹ (average of 1 mg.L⁻¹) for ST5 (containing 1 wt.% arsenopyrite and 0.3 wt.% gersdorffite). During the entire test, As concentrations decrease from 4300 to 20 mg.L⁻¹ for gersdorffite (average of 420 mg.L⁻¹), while Co concentrations (Fig. 9.4d) decrease from 145 to 0.5 mg.L⁻¹, and Ni concentrations (Fig. 9.4f) decrease from 2140 to 10 mg.L⁻¹. After 100 days of testing, ST4, ST5 and pure gersdorffite show Co concentrations (Fig. 9.4d) varying between 0.1 and 0.2 mg.L⁻¹ (average of 0.1 mg.L⁻¹), 0.1 and 0.6 mg.L⁻¹ (average of 0.3 mg.L⁻¹), and 0.4 and 4 mg.L⁻¹ (average of 1.2 mg.L⁻¹), respectively. Ni concentrations (Fig. 9.4f) are almost 0 (average of 0.04 mg.L⁻¹) for ST4 (as it contains no gersdorffite), vary between 0.7 and 3.6 mg.L⁻¹ for ST5 (average of 1.8 mg.L⁻¹), and between 5 and 66 mg.L⁻¹ (average of 17.5 mg.L⁻¹) for gersdorffite. For ST4, Fe concentrations (Fig. 9.4e) increase as pH decrease and vary from 4.4 to 43.2 mg.L⁻¹ (average of 20 mg.L⁻¹) after 100 days of testing. Pure gersdorffite presents no iron in the leachates. For ST5, Fe concentrations vary between 2 and 11 mg.L⁻¹ (average of 4.5 mg.L⁻¹).

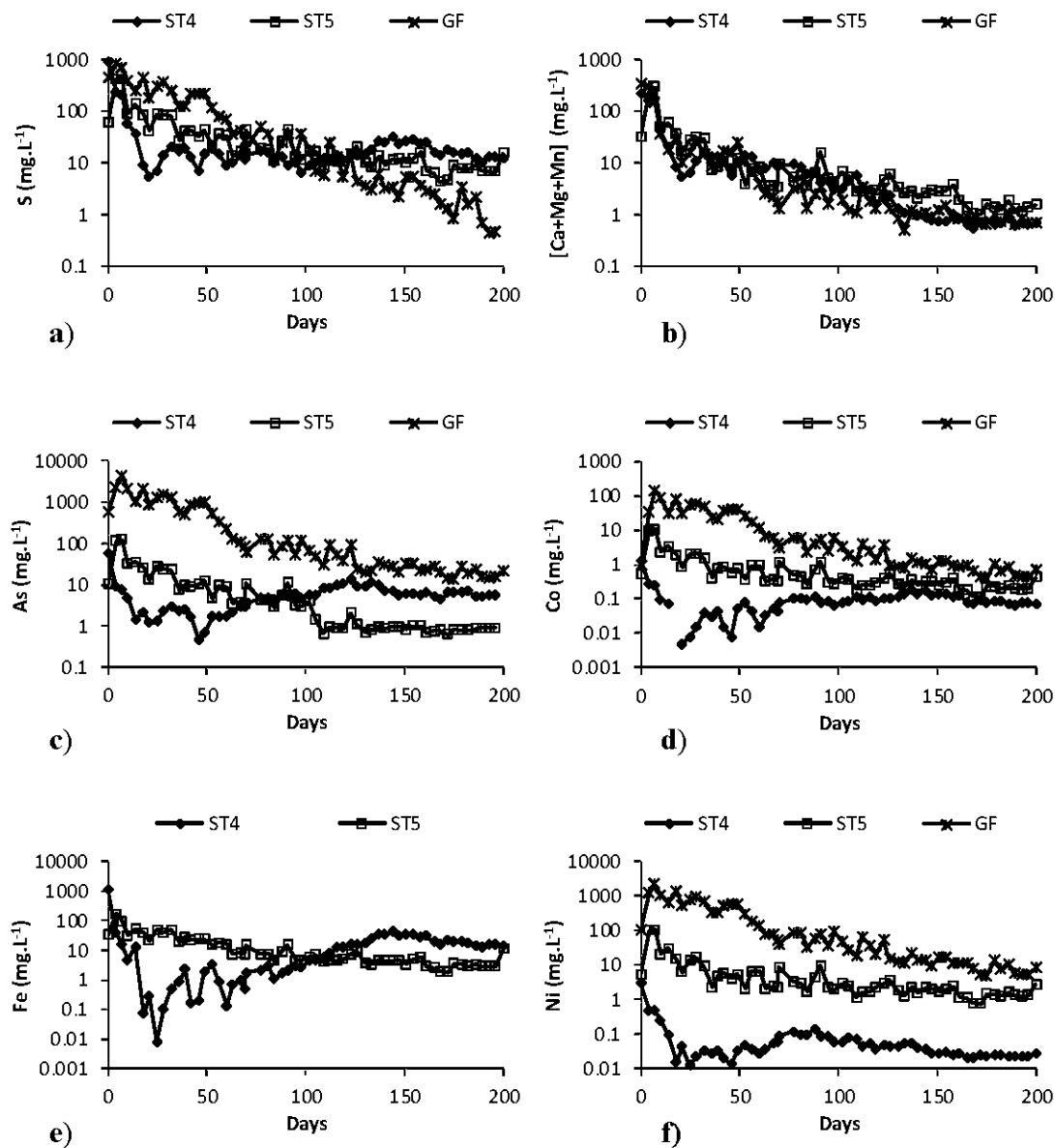


Figure 9.4 Leachate concentrations (mg.L⁻¹) of metals of interest associated with sulfides oxidation in the synthetic tailings ST4 and ST5, and in gersdorffite: (a) S (b) [Ca+Mg+Mn] (c) As (d) Co (e) Fe (f) Ni

9.6.3 Cumulative sulfur concentrations in the leachates

9.6.3.1 Pure minerals

The cumulative sulfur concentrations of the pure minerals have been fully described in Chopard *et al.* (2015) and can be found in Inline Supplementary Figures 9.2a to 9.2c.

9.6.3.2 Synthetic tailings

The cumulative sulfur concentrations of ST, normalized by the mass of initial sulfide and by the SSA, are presented in Figure 9.5. A steady-state was reached relatively quickly for all the samples, while pure gersdorffite reaches a second plateau after 100 days of testing.

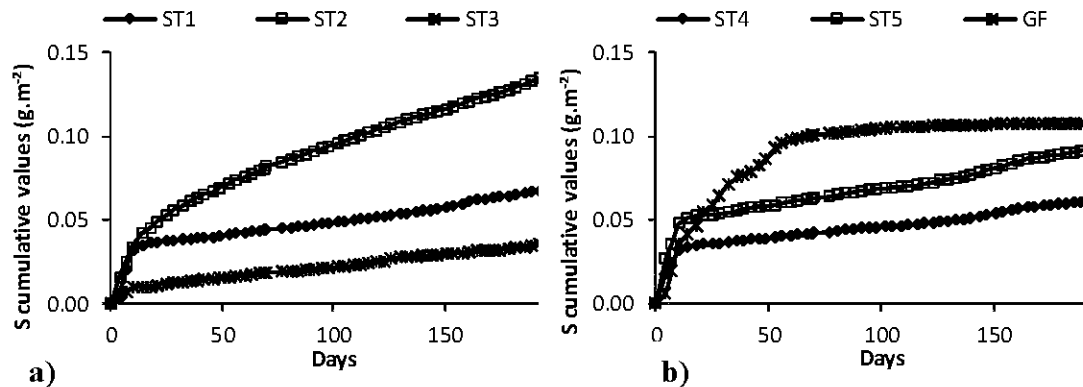


Figure 9.5 Cumulative sulfur concentrations in g.m^{-2} measured in the leachates of (a) ST1, ST2 and ST3, (b) ST4, ST5 and GF

9.7 Discussion

9.7.1 Oxidation rates calculation

Measured sulfur values in the leachates are considered to be sulfate. The sulfate release is used as an indicator of sulfide oxidation since no significant sulfate phases were identified in the materials. Oxidation rates are calculated by the slope of the stabilized cumulative curves of S versus time, normalized by the mass of initial sulfide and their specific surface area.

9.7.1.1 Pure sulfides

The oxidation rates of the pure minerals - noted r ($\text{g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$) - are presented in Table 9.4. The pure minerals can be classified in terms of oxidation based on their S release rates during the stabilized portion of the cumulative curve of S during the test. As gersdorffite presents a different behavior than the other sulfides, the stabilized portion of its dissolution is at the beginning of the test; whereas it is after 100 days in average for other sulfides. From the highest to the lowest, the pure minerals can be ordered, in term of reactivity, as: gersdorffite > pyrrhotite > arsenopyrite > Ni-pyrite > Ni-pyrrhotite > Fe-sphalerite > pyrite > galena > chalcopyrite.

Table 9.4 Oxidation rates of the pure sulfide minerals (in $\text{g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$), normalized by gram of sulfides and specific surface area

	SSA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	r	$\log r$
Gersdorffite	0.696	1.48E-03	-2.830
Pyrrhotite	0.321	6.38E-04	-3.195
Arsenopyrite	0.621	2.44E-04	-3.613
Ni-pyrite	0.453	2.10E-04	-3.677
Ni-pyrrhotite	0.266	1.91E-04	-3.719
Sphalerite	0.314	1.51E-04	-3.821
Pyrite	0.686	7.57E-05	-4.121
Galena	0.201	6.52E-05	-4.186
Chalcopyrite	0.630	3.30E-05	-4.481

9.7.1.2 Synthetic tailings (ST)

The oxidation rates of the ST - noted r ($\text{g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$) - are presented in Table 9.5. These oxidation rates were determined using the method previously described for the pure minerals. The calculated oxidation rates (r_{calc}) obtained by multiplying the percentage of each sulfide in the ST by their own oxidation rates are compared with the experimental oxidation rates of the ST. The difference between the experimental values and the calculated values varies from -47 to 84 %. To compare the results of the two batches of geochemical tests in weathering cells, pure gersdorffite was tested in the two batches (batch 1: pure minerals; batch 2: synthetic tailings). The oxidation rate of the first batch is of $1.56\text{E-}03 \text{ g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ and the oxidation rate of the second batch is of $1.48 \text{ E-}03 \text{ g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$. The results present a difference of only 5 %.

Table 9.5 Specific surface area and oxidation rates of the synthetic tailings, normalized by gram of sulfides and by specific surface area

	SSA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	r	$\log r$	r_{calc}	$\log r_{\text{calc}}$
ST1	0.616	2.14E-04	-3.670	1.16E-04	-3.935
ST2	0.339	4.17E-04	-3.380	5.69E-04	-3.245
ST3	0.675	1.37E-04	-3.863	8.74E-05	-4.058
ST4	0.523	1.83E-04	-3.737	3.44E-04	-3.463
ST5	0.528	2.75E-04	-3.560	4.18E-04	-3.379

The r_{calc} values calculated from the pure minerals oxidation rates, were plotted versus r obtained by experiment (Fig. 9.6). The figure shows that the values are within the same order of magnitude for each different ST. The differences may be explained, in part, by galvanic interactions. Based on the rest potential of the sulfides tested, theoretical galvanic effects were taken into account in the calculations. Galvanic effects could occur in ST2, ST4, and ST5, as the sulfides are present in sufficient amounts to lead to galvanic interactions. Theoretically, the respective rest potential of each sulfide are 0.63V (versus standard hydrogen electrode) for pyrite, 0.52V for chalcopyrite, 0.4V

for arsenopyrite, 0.28V for galena, -0.24V for sphalerite, and -0.28V for pyrrhotite in a 1M H₂SO₄ solution at 20-25°C (Buckley & Walker, 1988; Cisneros-González *et al.*, 2000; Kwong *et al.*, 2003). Thus, when enough sulfides are present, pyrite is galvanically protected by the other sulfides, while the other sulfides are oxidized preferentially (Chopard *et al.*, 2016b). The calculation was adapted to take into account these galvanic interactions in ST4 and ST5, by subtracting the reactivity of pyrite. For ST2, the contribution of pyrite and chalcopryrite was removed to calculate the oxidation rate. Considering the theoretical galvanic effects, the differences between the calculated oxidation rate and the experimental oxidation rate for the ST in question decreased (Fig. 9.6). More tests have to be done to precisely assess the contribution of galvanic interactions and from which amounts of sulfides they must be considered.

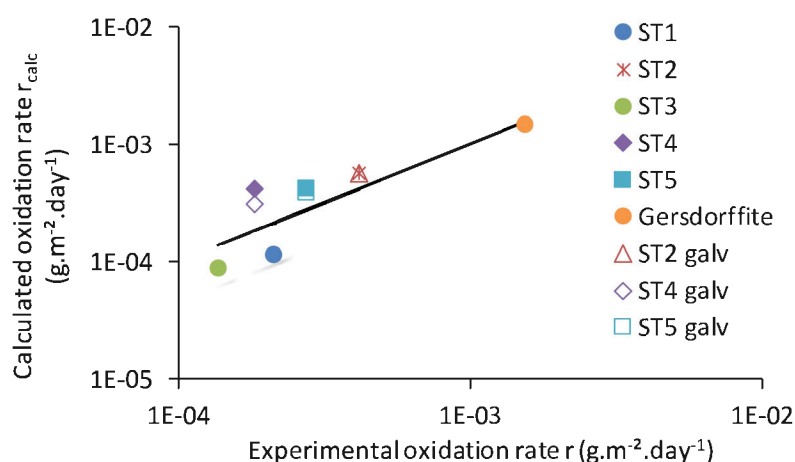


Figure 9.6 Comparison of the experimental oxidation rates of the 5 synthetic tailings with the oxidation rates calculated from the combination of the oxidation rates of each pure sulfide; without considering galvanic effects (filled marks) and considering the galvanic effects (empty marks).

9.7.2 Results of weathering cells compared to ABA results and new AP calculation

A new method is suggested by including a kinetic factor in the mineralogical AP calculation considering the effect of sulfide minerals in the acid generating potential. Based on the work of Lawrence and Scheske (1997) for NP calculation, the new method includes a kinetic factor relative to the oxidation rate of pure pyrite, r_s . This factor replaces the average acidity production factor of Bouzahzah *et al.* (2013a). The factor r_s is set as 1 for pure pyrite, and the others are calculated relatively to pyrite according to Equation 9.4. The factors vary from 0.44 for chalcopyrite to 19.53 for gersdorffite (Fig. 9.7). Figure 9.7 shows that the pyrrhotite studied oxidizes approximately 8 times faster than the pyrite studied. Arsenopyrite oxidizes approximately 3 times more quickly. Ni-pyrite (80 wt.% pure) and Ni-pyrrhotite (97 wt.%) oxidize about 2.5 times more rapidly; iron sphalerite about 2 times, and galena about 0.9 times. Although the classification of the reactivity of sulfides seems more complex than the classification of the dissolution of carbonates and silicates to determine the NP, this relative factor is a first element to improve the AP calculation.

The AP was also calculated according to the four mineralogical methods considered (Fig. 9.8); three were described in the section Introduction and the last one is the new method presented above. Samples containing above 2% of pyrrhotite, arsenopyrite and gersdorffite (ST2, ST4 and ST5) show strong differences between the new method and the equations of Paktunc and Bouzahzah. ST3, containing 38 wt.% pyrite, is the less affected material, as all the equations were based considering pyrite as the major sulfide present in the tailings and as the new method and the relative factor are based on the oxidation rate of pyrite.

$$r_s = \frac{r_i}{r_{pyrite}} \quad (4)$$

r_s : relative factor

r_i : oxidation rate of the mineral i

r_{pyrite} : oxidation rate of pyrite

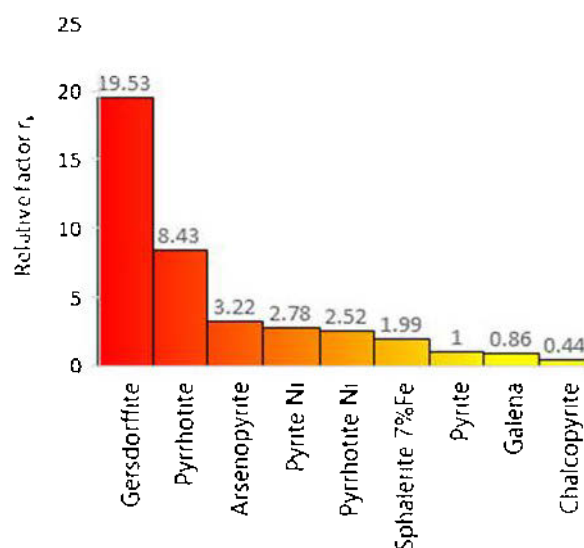


Figure 9.7 Relative factors appreciating the kinetics of reaction for each sulfide

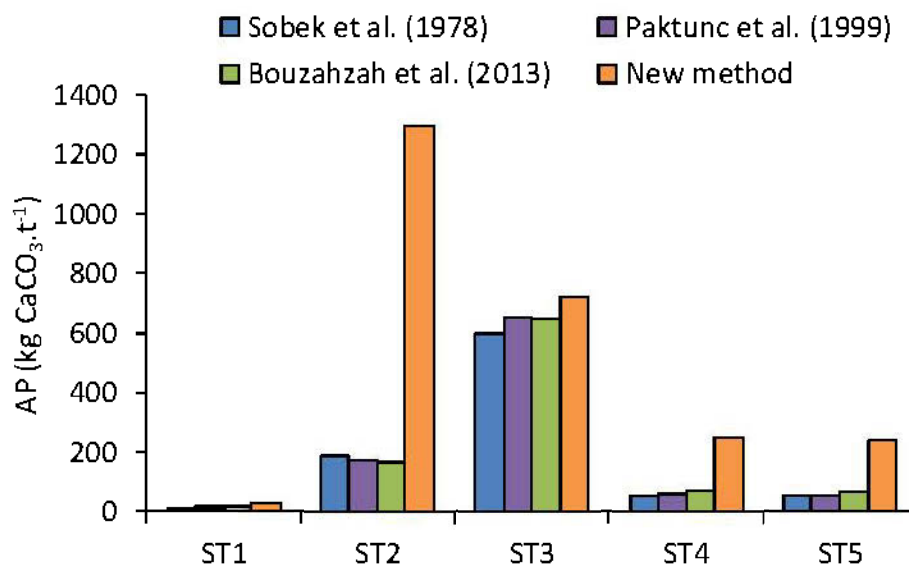


Figure 9.8 AP determination by four different methods: Sobek, Paktunc, Bouzahzah and the new method proposed in this study

9.8 Conclusions and perspectives

The experimental oxidation rates of five sulfidic synthetic tailings are within the same order of magnitude than the oxidation rates calculated from the oxidation rates of the pure sulfides, in the conditions of the tests. This means that it is possible to estimate the oxidation rate of a tailings from its sulfides content, assuming that the sulfides react similarly to the pure sulfides tested in this study. Likewise, a preliminary relative reactivity factor was suggested to determine the AP of a tailings. Samples containing high amounts ($> 2\%$ in this study) of pyrrhotite, arsenopyrite, and gersdorffite showed strong differences between the four methods considered. When tailings contain these sulfides, the relative kinetic factor can be included in the AP determination in order not to underestimate its value. The reliability of the mineralogical static test for the prediction of the acid mine drainage will be improved by taking into account the kinetics of the reactions. This work is a first proposition to improve the AP calculation by taking into account the kinetics of the acidifying sulfide minerals. Future work has to be done to determine the influence of the redox conditions, the pH, and the dissolved iron concentrations on the oxidation rates of the sulfides. Other sulfides and sulfosalts, as well as other types of acidifying minerals (for example iron oxides), have to be tested to determine their oxidation rates and complete the database of the pure oxidation rates in natural conditions. The minerals have to be tested in geochemical tests with different buffered pH, as well as under circumneutral conditions. Other research work should determine the amounts of semi-conductive minerals from which galvanic interactions occurs and influence their geochemical behavior. Afterwards, the AP calculation should be modified to consider these galvanic interactions. More investigations have to be done to consider the liberation degree of the acidifying and neutralizing minerals in the ABA static test for AMD prediction studies.

9.9 Acknowledgments

The authors thank the UQAT foundation (FUQAT) for their financial support of the project. Our thanks go also to the IRME partners: Agnico Eagle Mines Limited, Canadian Malartic Mine, IamGold Corporation, Raglan Mine – Glencore, and Rio Tinto Fer and Titane Inc. The technical staff and Ms. Loubna Belachkar are also gratefully acknowledged for their technical helps; and the analysis services of the GeoRessources laboratory at the University of Lorraine, in France.

9.10 References

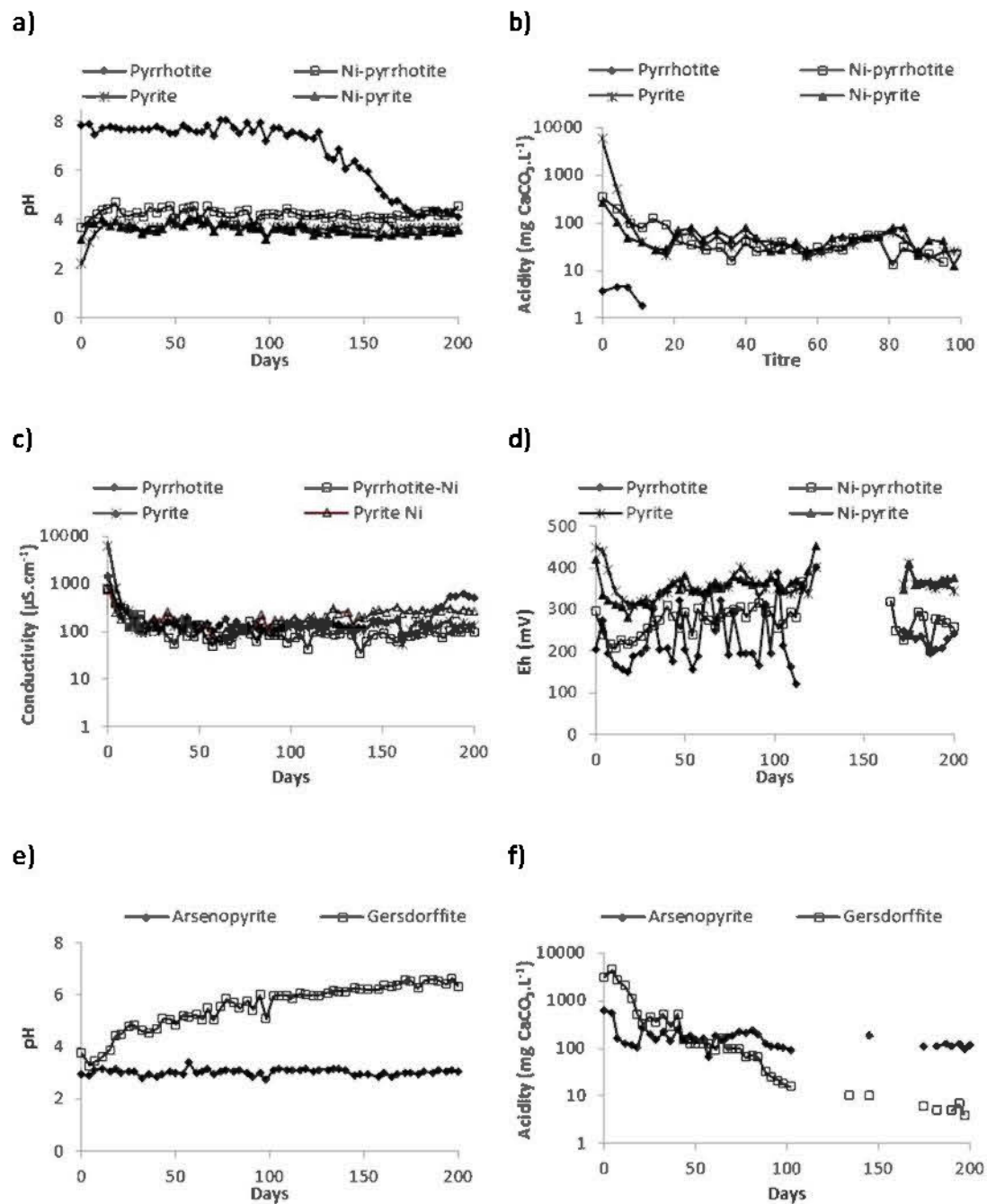
- Adam, K., Kourti, A., Gazea, B., & Kontopoulos, A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy-Section A-Mining Industry*, 106, A1.
- Ahmed, A. H., Arai, S., & Ikenne, M. (2009). Mineralogy and Paragenesis of the Co-Ni Arsenide Ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco. *Economic Geology*, 104(2), 249-266.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers* Vol. Manuel sur cédérom. P. I. d. Polytechnique (Ed.)
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., & Weisener, C. G. (2003). 9.05 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (pp. 149-204). Oxford: Pergamon.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). 11.5 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (pp. 131-190). Oxford: Elsevier.
- Bouzaahzah, H. (2013). *Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide*. Articles, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).
- Bouzaahzah, H., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2013). *Acid-generating potential calculation using mineralogical static test : modification of the Paktunc equation*. Paper presented at the World Mining Congress (WMC 2013), Montréal, Québec, Canada.

- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., & Plante, B. (2014). Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. *Mine Water and the Environment*, 33(1), 54-65.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Buckley, A. N., & Walker, G. W. (1988). The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Applied Surface Science*, 35(2), 227-240.
- Bussière, B. (2007). Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052.
- Chopard, A., Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2015). *Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts*. Paper presented at the ICARD 2015, Santiago de Chile.
- Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2016). *Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides*. Journal Article. Paper accepted on 8/5/2016 with moderate revision. . Elsevier, Chemosphere.
- Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M., González, I. E., Woods, R., & Doyle, F. (2000). Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 803-819. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Evangelou, V., & Zhang, Y. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.
- Fanlo, I., Subías, I., Gervilla, F., Paniagua, A., & García, B. (2004). The composition of Co–Ni–Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposit, Central Pyrenees, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 42(4), 1221-1240.
- Hageman, P. L., Seal, R. R., Diehl, S. F., Piatak, N. M., & Lowers, H. A. (2015). Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes. *Applied Geochemistry*, 57(0), 125-139. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.007>
- INAP. (2009). Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide). Retrieved from <<http://www.gardguide.com>>
- Jambor, J., & Blowes, D. (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. *Modern Approaches to*

- Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 27, 367-401.*
- Kirby, C. S., & Cravotta, C. A. (2005a). Net alkalinity and net acidity 2: practical considerations. *Applied Geochemistry*, 20(10), 1941-1964.
- Kirby, C. S., & Cravotta, C. A. (2005b). Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Applied Geochemistry*, 20(10), 1920-1940.
- Kwong, Y.-T. J. (1993). *Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective: MEND.*
- Kwong, Y., & Ferguson, K. (1990). Water chemistry and mineralogy at Mt. Washington: Implications to acid generation and metal leaching. *Acid Mine Drainage: Designing for Closure.* (JW Gadsby, JA Malick & SJ Day, eds). Bitech Publishers, Vancouver, British Columbia, 217-230.
- Kwong, Y. J., Swerhone, G. W., & Lawrence, J. R. (2003). Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3(4), 337-343.
- Lappako, K. (2002). *Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools*. Retrieved from MMSD.
- Lawrence, R. W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32(2), 100-106. doi:10.1007/s002540050198
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). *Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage*. Paper presented at the Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC.
- Li, M. (1997). *Neutralization potential versus observed mineral dissolution in humidity cell tests for Louvicourt tailings*. Paper presented at the Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage.
- Liu, Q., Li, H., & Zhou, L. (2008). Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2316-2323.
- Lottermoser, B. (2010). *Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts*: Springer.
- MEND. (1991). *Acid Rock Drainage Prediction Manual 1.16.1b*.
- Miller, S. D., Stewart, W. S., Rusdinar, Y., Schumann, R. E., Ciccarelli, J. M., Li, J., & Smart, R. S. C. (2010). Methods for estimation of long-term non-carbonate neutralisation of acid rock drainage. *Science of The Total Environment*, 408(9), 2129-2135. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.011>
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (1994). *Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios*. Paper presented at the IN: Proceedings of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, April.

- Nicholson, R. (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. *Environmental Geochemistry of Sulphide Mine-Wastes*, 22, 163-183.
- Nordstrom, D. K., & Southam, G. (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Reviews in mineralogy*, 35, 361-390.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57(0), 3-16. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Paktunc, A. (1999a). Discussion of "A method to calculate the neutralization potential of mining wastes" by Lawrence and Scheske. *Environmental Geology*, 38(1), 82-84.
- Paktunc, A. D. (1999b). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39(2), 103-112. doi:10.1007/s002540050440
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011). Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 22-37. doi:10.1007/s10230-010-0131-3
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69. doi:10.1016/j.gexplo.2011.12.003
- Plumlee, G. S., Logsdon, M. J., & Filipek, L. H. (1999). *The environmental geochemistry of mineral deposits* (Vol. 6): Pacific Section Society of economic.
- Rimstidt, J. D., Chermak, J. A., & Gagen, P. M. (1994). *Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions*. Paper presented at the ACS symposium series.
- Sobek, A. A., Schuller, W., Freeman, J., & Smith, R. (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. *US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio*, 45268, 47-50.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Aubertin, M. (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. *Proceedings, Securing the Future and 8th ICARD, Skelleftea, Sweden*.

9.11 Inline Supplementary Material



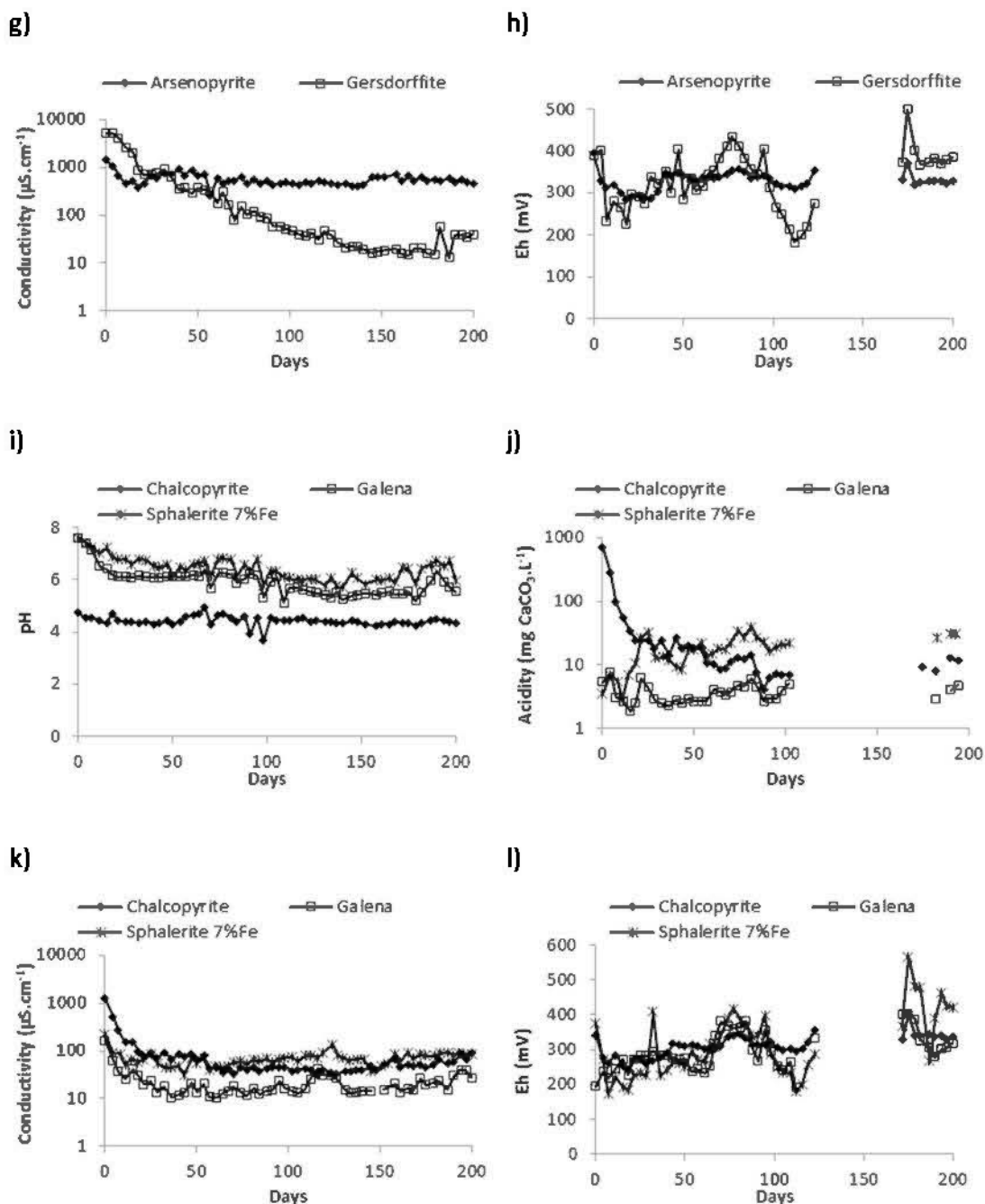


Figure 9.9 Geochemical results from the modified weathering cells for pure minerals: Pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, Pyrite, Ni-pyrite: (a) pH (b) acidity (in $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) (c) electrical conductivity (in $\mu\text{S.cm}^{-1}$) and (d) redox potential (in mV); Chalcopyrite, Galena, Sphalerite 7%Fe: (e) pH (f) acidity (g) electrical conductivity and (h) redox potential; Arsenopyrite and Gersdorffite: (i) pH (j) acidity (k) electrical conductivity and (l) redox potential.

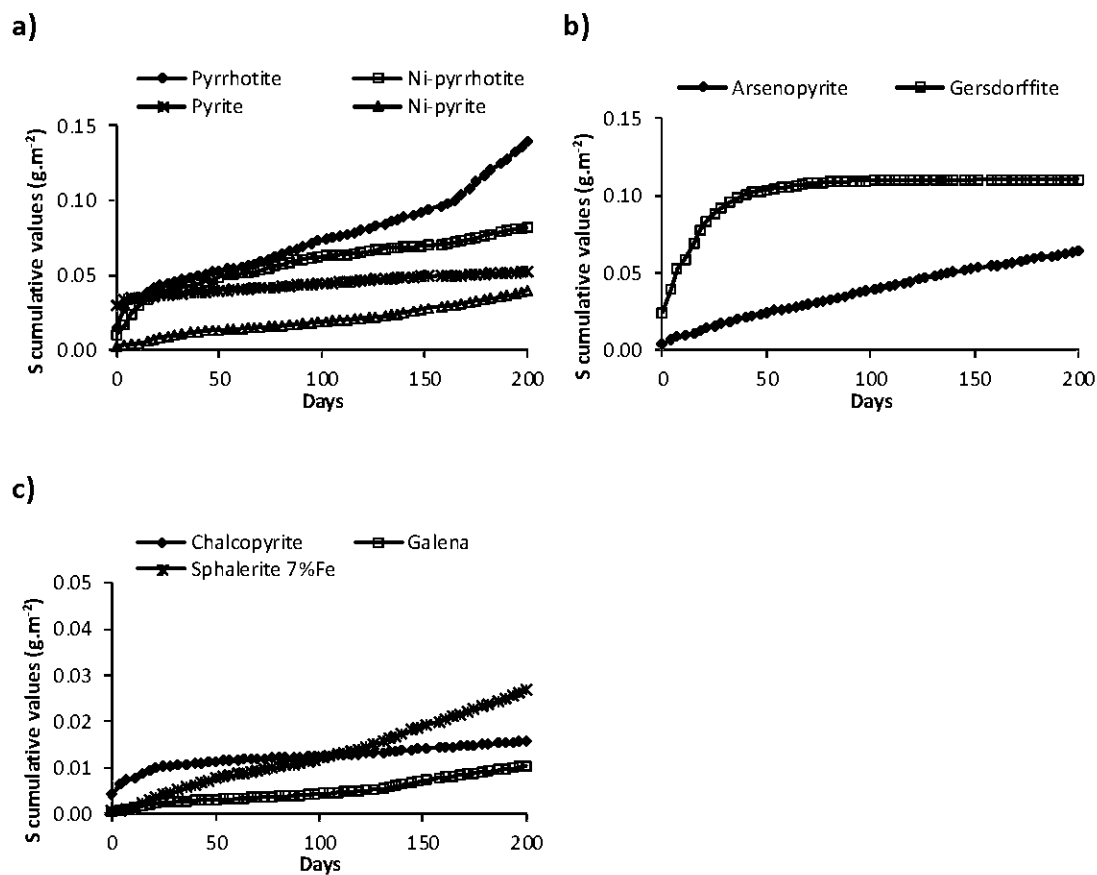


Figure 9.10 Cumulative sulfur concentrations in g.m⁻² measured in the leachates of (a) Pyrrhotite, Ni-pyrrhotite, Pyrite, Ni-pyrite, (b) Arsenopyrite and Gersdorffite, (c) Chalcopyrite, Galena, Sphalerite 7%Fe

CHAPITRE X

ENVIRONMENTAL IMPACT OF MINE EXPLOITATION: AN EARLY PREDICTIVE METHODOLOGY BASED ON ORE MINERALOGY AND CONTAMINANT SPECIATION

Préambule : Cet article a été soumis à la conférence *Process Mineralogy 2017* qui aura lieu en mars 2017 à Cape Town, Afrique du Sud. Sa publication est prévue dans le numéro spécial de la conférence de la revue *Minerals Engineering*. Chopard, A., Marion, P., Mermillod-Blondin, R., Plante, B., Benzaazoua, M., 2017. Environmental impact of mine exploitation: an early predictive methodology based on ore mineralogy and contaminant speciation.

10.1 Abstract

Mining wastes containing sulfide minerals can generate contaminated waters as acid mine drainage (AMD) and contaminated neutral drainage (CND). It occurs when such minerals are exposed to oxygen and water. Nowadays, mineralogical work – when it is done – is independently and differentially done according to the needs of the department (exploration, geotechnics, metallurgy and environment), at different stages in the mine development process. Moreover, environmental impact assessments (EIA) are realized late in the process and rarely contain pertinent mineralogical characterization on ores and piloting wastes. Contaminant-bearing minerals are often not detected at the early stages of life mining cycle and environmental problems could occur at the production or mine closure steps. This work proposes to implement a reliable methodology, based on mineralogical characterization of the ore at the

exploration stages, which is useful for each stage of the mine projects and limit the surprising environmental or metallurgical issues. Three polymetallic sulfide ores and seven gold deposits from various origins around the world were studied. Crushed ore samples representing feed ore of advanced projects and of production mines were used to validate the methodology with realistic cases. The mineralogical methodology consisted in chemical assays and XRD, optical microscopy, SEM and EPMA were done. Five of the ores were also submitted to geochemical tests to compare mineralogical prediction results with their experimental leaching behavior. Major, minor, and trace minerals were identified, quantified, and the bearing-minerals were searched for the polluting elements (and valuables). The main conclusion is that detailed mineralogical work can save redundant work, time and money, and allows detecting the problems at the beginning of mining developments, improving mine waste management and mine closure planning.

10.2 Résumé

Les rejets miniers contenant des minéraux sulfurés, lorsque ceux-ci sont exposés à l'oxygène de l'air et à l'eau, génèrent du drainage minier contaminé comme le drainage minier acide (DMA) et le drainage neutre contaminé (DNC). La minéralogie des rejets est importante afin de prédire la qualité du drainage. De nos jours, la caractérisation minéralogique d'un matériau est indépendamment effectuée en fonction des besoins de chaque département (exploration, géotechnique, métallurgie, génie minier et environnement) et à différentes étapes du cycle de développement minier. De plus, les études d'impact environnemental sont souvent réalisées tard dans le processus minier (aux étapes de pré-faisabilité et faisabilité) et contiennent rarement des caractérisations minéralogiques des minerais et des rejets engendrés. Pourtant, les minéraux porteurs de contaminants pourraient être détectés dès l'étape d'exploration. Des problèmes environnementaux « surprises » pourraient ainsi être évités lors des étapes de production et de fermeture des sites miniers. Ce travail propose donc une méthodologie

d'évaluation environnementale des minerais, basée sur des caractérisations minéralogiques, à réaliser dès l'étape d'exploration. Ces caractérisations minéralogiques seront également utiles à toutes les étapes du cycle de développement minier, pour chaque département. Trois minerais sulfurés polymétalliques et sept minerais aurifères ont été étudiés à l'aide d'échantillons représentatifs de l'alimentation des usines. Ces échantillons ont été utilisés afin de pouvoir valider la méthode d'évaluation, pour pouvoir l'appliquer à des échantillons de carottes de forage. La méthodologie est basée sur diverses caractérisations chimiques, physiques et minéralogiques (DRX, microscope optique, MEB-EDS et MSE) et sur la réconciliation des résultats obtenus, absolument nécessaire. Par ailleurs, cinq des dix minerais ont également été soumis à des essais cinétiques en mini-cellule d'altération afin de comparer les prédictions minéralogiques avec leur comportement géochimique. Les minéraux majeurs, mineurs et en traces ont été identifiés et quantifiés ainsi que les minéraux porteurs pour chaque élément considéré contaminant par rapport à un seuil de référence. La méthodologie de caractérisation minéralogique détaillée a permis de détecter des défis autant métallurgiques qu'environnementaux et de retrouver les données géochimiques (métaux et métalloïdes en solution) à partir des données minéralogiques. Le potentiel de génération d'acidité des minerais a également été calculé par différents tests statiques minéralogiques. Ce travail de caractérisation minéralogique en amont entraîne des gains de temps et d'argent et minimise le risque associé à l'évaluation d'un projet minier tout en évitant les problèmes environnementaux tardifs et en améliorant le mode de gestion des futurs rejets miniers et le plan de réhabilitation du site à exploiter.

10.3 Introduction

With the growing demand in new technologies and in life quality of emerging countries, minerals and metals production will become critical in the next years. The industry has to adapt their practices to be more efficient. Moreover, the mining

industry, like other industries, produces waste that have negative impacts on the environment (EPA, 1994). To maintain license-to-operate, companies must consider and address social issues and these environmental concerns throughout the life cycle of the project (Natural Resources Canada, 2015). Moreover, decisions in mining projects are mainly based on valuable metal grades without taking into account environmental issues. Contaminants are often not pointed-out during the first stages (exploration or feasibility stages) of a mine project. And if they are, geologists will not consider them at their potential contaminating value because they focus on mineralization and deposit geology where trace elements are less informative. This can lead to major environmental challenges underestimation. Frequently, problems regarding the release of some toxic elements are discovered after mine start up. Consequently, mining companies should modify their treatment techniques, their effluent management (liquid and solid) or their closure plan, which generates unexpected and supplementary costs. In the case of a belated discovery of a contaminant, the issue is generally explained by the mineralogy of the ore or of the waste (Plante *et al.*, 2010; El Adnani *et al.*, 2015).

The contaminants are mostly brought through weathering of sulfides containing metals and metalloids (such as As, Cu, Ni, Sb, Zn, etc.). Indeed, when solid mine wastes contain sulfides or sulfosalts, and are exposed to air and oxygen, chemical reactions will occur and the mine wastes will generate poor water quality. When the pH is acidic, the phenomenon is called acid mine drainage (AMD). Sulfides react at different oxidation rates according to their nature and crystallography and differently contribute to the water pollution (Steger & Desjardins, 1978, 1980; Nicholson, 1994; Rimstidt *et al.*, 1994; Morin *et al.*, 1995; Thomas *et al.*, 2000; Frostad *et al.*, 2002; Chopard *et al.*, 2015). Sulfosalt minerals are considered as “trash minerals”, as they contain numerous toxic elements (As, Bi, Co, Hg, Ni, Tl, Sb, Se, etc.), and easily dissolve. Sulfosalts are rapidly dissolvable when exposed to weathering conditions and are more likely to generate contaminants in solution. Another phenomenon, called contaminated neutral

drainage (CND), can occur when neutralizing minerals are present or when not enough sulfides are present in the solids. The pH is circumneutral but metals and metalloids concentrations are present in the leachates above the regulation levels.

Microscale mineral dissolution in mine wastes determine the weathering processes and the minerals are the sources of metal concentrations in the leachates (Diehl *et al.*, 2006). Mineral dissolution, oxidation, or precipitation are depending on a lot of mineralogical parameters: amount, composition, particle size distribution, liberation degree, other mineral associations, ore texture, surface properties (Petruk, 2000). For example, the associations of minerals can play a significant role in the acidity and contaminants generation, as their association can change the reactivity rates of the minerals. In the case of sulfides, which are semi-conducting minerals, galvanic interactions occur and will accelerate or inhibit the oxidation of the affected sulfides (Kwong *et al.*, 2003; Cruz *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2008). Over the last few years, some authors have brought to light that the mineralogy is decisive in AMD and CND formation (Lottermoser, 2010; Parbhakar-Fox *et al.*, 2011; Brough *et al.*, 2013; Dold, 2015). Applied mineralogy in environmental studies would help to predict the water quality and to characterize the problematic minerals in a sample (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013; Bouzahzah *et al.*, 2014a). The various elements dispersed into the environment from a given sample are strongly influenced by the major and trace element composition of the minerals present in this sample.

Mineralogical information is important for all the mining departments: geology, metallurgy, and environment (Goodall & Cropp, 2013). Mineralogical investigations are necessary to identify and quantify major, minor and trace minerals and can detect valuable elements as by-products that could improve the recovery efficiency of the ore and increase the value of the deposit. The valuable elements can be found as the main element of trace minerals like platinum in sperrylite (PtAs_2), or as a trace element in major, minor, or trace minerals like indium in sphalerite (ZnS). Moreover, valuable

minerals in small amounts can be detected and beneficiated as well. If their detection is early in the development process, therefore, the appropriate treatment can be implemented.

Moreover, AMD and DNC prediction studies can be conducted on the wastes to assess their environmental behavior. They mainly consist in geochemical testing. A few mineralogical characterizations can be done in particular cases (e.g. contaminant detection in the leachates of the geochemical tests) (Paktunc, 1999c). But tailing samples are only available after metallurgical pilot tests, which means that the project is in an advanced stage. In order to predict the environmental impact of the mining deposit at an earlier stage of the mine development (like exploration), the studies could be performed directly on the ore. Unfortunately, the quality of the mine drainage is not always predicted with ore products. As Dold (2015) recommends, refined methodologies have to be applied to characterize ore deposits before mine start up and to assess the geochemical behavior of mine products. This might give the opportunity to design optimized processes for efficient metal recovery of the different mineral assemblages in an ore deposit and, at the same time, to minimize the future environmental impact and costs for mine waste management.

This study proposes to implement a reliable and simple methodology for ore characterization, combining accurate chemical analysis and rigorous mineralogical analysis and observations, as early as the exploration stage. The procurement of an ore profile will allow to detect the contaminating elements as well as the valuable elements, related to metallurgical and environmental challenges. This approach is based on the mineralogy of the ores and will take into account bearing-minerals and the element speciation. Geochemical tests have been also completed on five ores to link the mineralogical results with the geochemical results. The final aim is to develop tools to obtain information for a gaining cost, allowing the companies a better assessment of the environmental impact of a future exploitation.

10.4 Material and methods

10.4.1 Material

Three polymetallic and seven gold deposits were studied, mainly from Canada, but also from Argentina, Finland and Mexico. Table 10.1 briefly describes the deposits. The samples of these ores were collected by operators on the mine sites, except for Westwood, where the collection was done by the authors. Certain samples collected were already prepared in the mine's lab. Then, all samples were submitted to a meticulous lab preparation to stay representative compared with the initial sample. The initial sample was considered to be a part of the feed. The feed ore is the first solid material to meticulously characterize to assess environmental and ore processing behaviors. Inline Supplementary Table S-I describes in detail the different samples collection and mine's preparation. The preparation described in Figure 10.1 aimed to obtain two 500 g samples of different particle size. The first one is a 2-5 mm sample, prepared in polished section, to observe the ore texture. The second one is a milled sample with a D_{80} approximatively the same as the final products of the real plant. The latter was used for all chemical and mineralogical analyses and to be quantitatively representative when observed on polished sections by microscopy. The samples already with a particle size of minus 2 mm were directly screened at 1 mm to keep grains despite of the too fine particle size distribution for the procedure, and then rod milled to obtain the chosen D_{80} . The representativeness of the initial material was kept thanks to successive homogenization and dividing by appropriate techniques (Figure 10.1). The ore powders containing less than 5 wt.% sulfur were also concentrated with a heavy liquid (bromoform) by centrifugation to maximize the sulfide grains observation. The polished sections were prepared with epoxy resin, hardener and black carbon powder. The black carbon powder aims to avoid particles sedimentation and improve the representativeness of the analyzed surface, to limit differential removal of particles by polishing, and to reduce the particles in contact in the polished section

(Bouzahzah *et al.*, 2015). This preparation has the advantage to make the surface conductive without carbon coating, which allows successive observations by optical and electron microscopy.

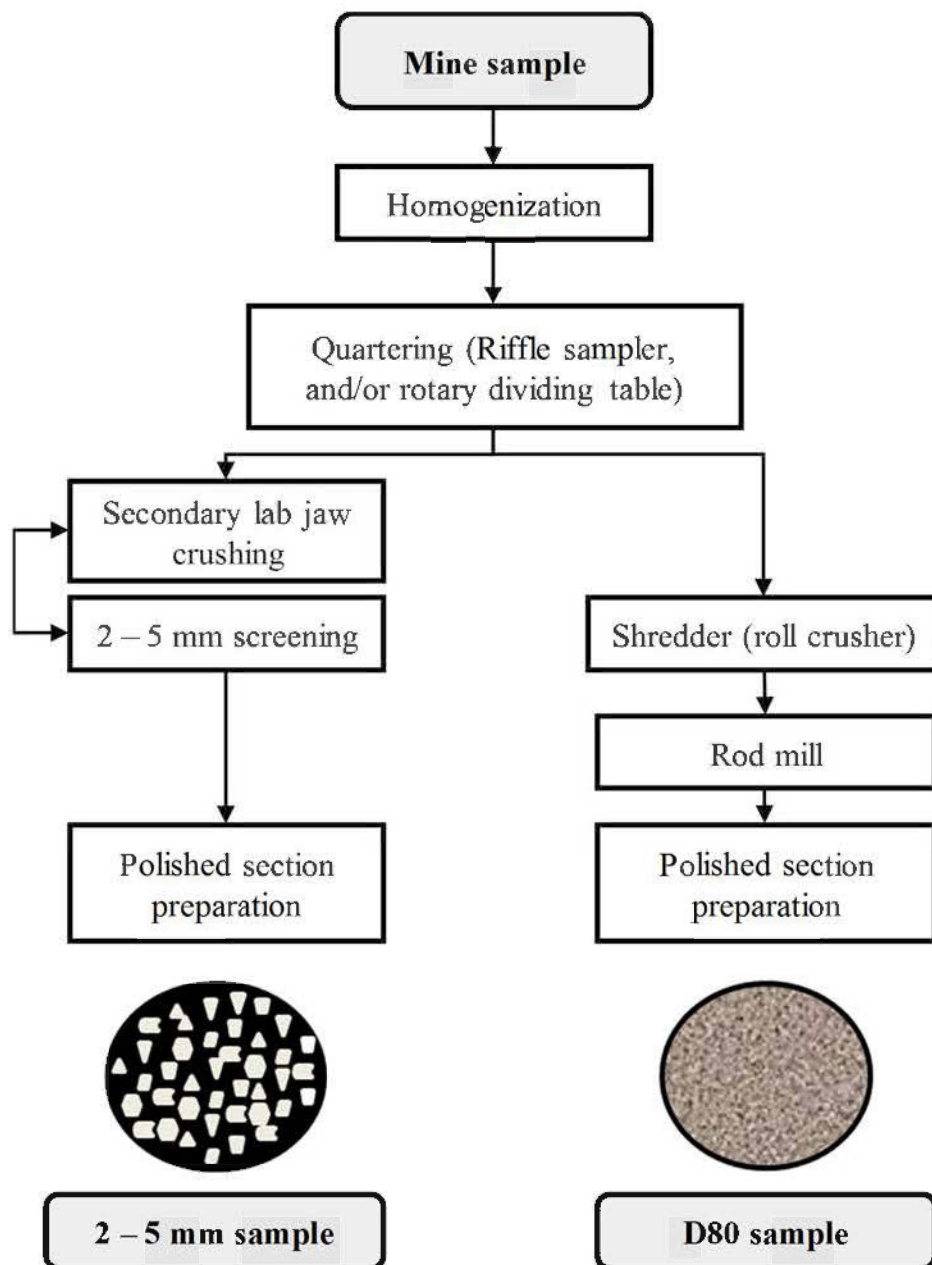


Figure 10.1 Lab preparation procedure to obtain the two different polished sections

Table 10.1 Deposits description: country, geology, mineralization, and products

Mine's name	Country	Ore Type	Host rock	Mineralization	Main product	By-product(s)
LaRonde	Canada	Volcanogenic massive sulfide (VMS)	Metamorphosed volcanic rocks	Massive and disseminated sulfide lenses	Au	Ag, Cu, Pb, Zn
Pirquitas	Argentina	Epithermal Ag-Sn	Low-grade metamorphosed marine sandstone, siltstone and minor shale beds	Sulfide and quartz-sulfide vein systems	Ag	Sn, Zn
Raglan	Canada	Komatiite Ni-Cu-Platinum-group element	Mafic and ultramafic volcanic rocks (peridotite)	Magmatic immiscibility sulfides lenses, associated with ultramafic flows	Ni	Co, Cu, Pd, Pt, Rh
C. Malartic	Canada	Archean porphyry gold system	Potassic-altered, silicified greywackes, altered porphyry and gabbro dykes and ultramafic rocks	Widespread shell of disseminated gold-bearing pyrite	Au	
Goldex	Canada	Shear zone gold	Granodiorite	Stockwork veins; microscopic gold within pyrite and coarse native gold	Au	
Kittilä	Finland	Shear zone gold	Mafic volcanic and sedimentary rocks	Structural gold in arsenopyrite and pyrite	Au	
Lapa	Canada	Shear zone gold	Volcanic rocks	Quartz veins, tabular zones, biotite-altered zones	Au	Ag
Meliadine, Project	Canada	Shear zone gold	Sedimentary and volcanic sequences	Sulfide quartz veins, quartz lodes and sulfide replacement	Au	
Pinos Altos	Mexico	Epithermal Au-Ag	Volcanic and intrusive rocks (Andesite and ignimbrite)	Low sulfidation epithermal type hydrothermal quartz veins, stockworks and breccias	Au	Ag
Westwood	Canada	Volcanogenic massive sulfide (VMS)	Metamorphosed volcanic rocks	Sulfide quartz veins, disseminated and semi-massive to massive sulfide lenses	Au	

10.4.2 Methods

10.4.2.1 Particle size distribution

The particle size distributions of the successive milling steps samples and of the final powders were measured with a Microtrac S3500 laser grain size analyzer (Merkus, 2009).

10.4.2.2 Chemical characterization

Several chemical analysis techniques were tested to obtain a reliable chemical composition of the samples. The selected methods only are described here. The sulfur and carbon content were analyzed by an ELTRA CS-2000 induction furnace coupled with an infrared analyzer. The major elemental composition (Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe) was determined by a whole rock analysis by fused disc (Lithium metaborate fusion) (Couture, 1989; Alvarez, 1990; Spangenberg *et al.*, 1994; Claisse, 1995) and also by multi-acid digestion in the microwave followed by a Perkin Elmer Optima 3100 ICP-AES analysis to obtain more accurate results for the smaller concentrations of these elements. The elementary chemical composition (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, and Zn) was determined by a Perkin Elmer Optima 3100 ICP-AES following a multi-acid digestion (HNO_3 - Br_2 - HF - HCl) of 500 mg of a pulverized aliquot in the microwave and also by a combined ICP-AES and ICP-MS following a sodium peroxide fusion. The trace elements (rare earths and others) were analyzed by ICP-MS following the sodium peroxide fusion. The analysis of gold was performed using a 50 g subsample by the fire assay procedure combined with both gravimetric and atomic absorption spectroscopy (AAS). The PGEs (Pd and Pt) were analyzed by fire assay combined with AAS. The mercury content was determined by thermal decomposition, amalgamation and AAS.

10.4.2.3 Mineralogical characterization

The powder samples were micronized to be analyzed by X-ray diffraction with a Bruker AXS Advance D8 with a copper cathode, acquired at a rate of $0.02^{\circ} \text{ s}^{-1}$ between 2θ values of 5° and 70° . The DiffracPlus EVA software (v. 9.0) was used to identify the mineral species, and the quantitative mineralogical compositions were evaluated using the TOPAS software (v. 2.1) with a Rietveld refinement (Young *et al.*, 1993). The absolute precision of this quantification method is ± 0.5 to 1% (Raudsepp & Pani, 2003; Bouzahzah *et al.*, 2008), but in practice, 1% to 5% should be considered. The identification of the minerals and the texture observations were performed in reflected light mode using a Zeiss AxioImager M2m optical microscope, equipped with the AxioVision (v. 4.8) software. Scanning electron microscopy (SEM) observations using backscattered electrons (BSE) for texture observations were made on a Hitachi S-3500N microscope with the INCA software (450 Energy). The major element chemical composition of individual minerals was determined using an energy dispersive spectrometer (EDS; Oxford SDD, X-Max 20mm²). The SEM observations and microanalyses were performed with 15 mm working distance and 100 μA current at 20 kV. Then, the more precise composition of some minerals and trace elements quantification in arsenopyrite, chalcopyrite, galena, pentlandite, pyrite, pyrrhotite and sphalerite were achieved by analyzing a minimum of 10 particles from each mineral using a Cameca SX100 Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) coupled with four WDS (Wavelength-dispersive X-ray Spectrometry) spectrometers. All quantitative analyzes were done with an accelerating voltage of 20 kV and a constant beam current of 20 nA. The counting time on each peak/background was 10 s on the major elements and 40 s on the trace elements: Ag, As, Au, Cd, Co, In, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Te, and Tl. Depending on the sample studied, pyrite was analyzed for S, Fe, As, Au, Ag, Tl, and Se; pyrrhotite for S, Fe, Co, and Ni; arsenopyrite for S, Fe, As, and Au; chalcopyrite

for S, Cu, Fe, Ag, As, Sn, Tl, Te, and Cd; sphalerite for S, Zn, Fe, Ag, In, Cd, Mn, Pb, and Tl; galena for S, Pb, Fe, and Ag; and pentlandite for S, Fe, Ni, and Co.

10.4.2.4 Geochemical testing

The geochemical behavior of five ores was evaluated using modified weathering cell tests. These weathering cells are small-scale humidity cells which render similar results for the rates of reactions (Cruz *et al.*, 2001a; Villeneuve *et al.*, 2009; Plante *et al.*, 2011). A 100 mm Büchner funnel with a 0.45 µm glass-fiber filter is hold with 67 g of material. The sample is leached twice a week with 50 ml deionized water. The cells were placed in a controlled-weather box to maintain the samples under optimal saturation conditions ranges and avoid extreme drying (Bouzahzah *et al.*, 2014a). Leachates from the weathering cells were analyzed for pH, conductivity, Eh, sulfur and elemental concentrations. The element concentrations in the leachates were analyzed by ICP-AES on an aliquot acidified to 2% HNO₃ for preservation. The weathering cells were run for 30 cycles.

10.4.3 General methodology

The approach used in this study is mainly based on the chemical assay, obtained with a thorough methodology taking into account the mineralogy of the sample. In this paper, the reliability of the chemical assay is considered. Each element, valuable or contaminant, present in a higher concentration than one or several defined thresholds, are searched for their bearing-minerals. The thresholds chosen in this study are when the elemental grade is either superior at ten times the Clarke value (Clarke, 1920; Taylor, 1964), or superior at the threshold values determined in the Directive 019 of Québec, in the regulation on mine solid materials. As most of the elements sought are contained in sulfides or sulfosalts, the identification of these opaque minerals are made by optical microscopy in reflected light mode. Then, the minerals of interest are circled to be further analyzed by electron microscopy, to get a higher magnification or EDS-microanalyses with a detection limit around 5000 ppm. For the detection of suspected

trace elements in certain minerals, EPMA analyses were used with different detection limits according to the counting time of the detectors. Figure 10.2 present the logical diagram of the methodology.

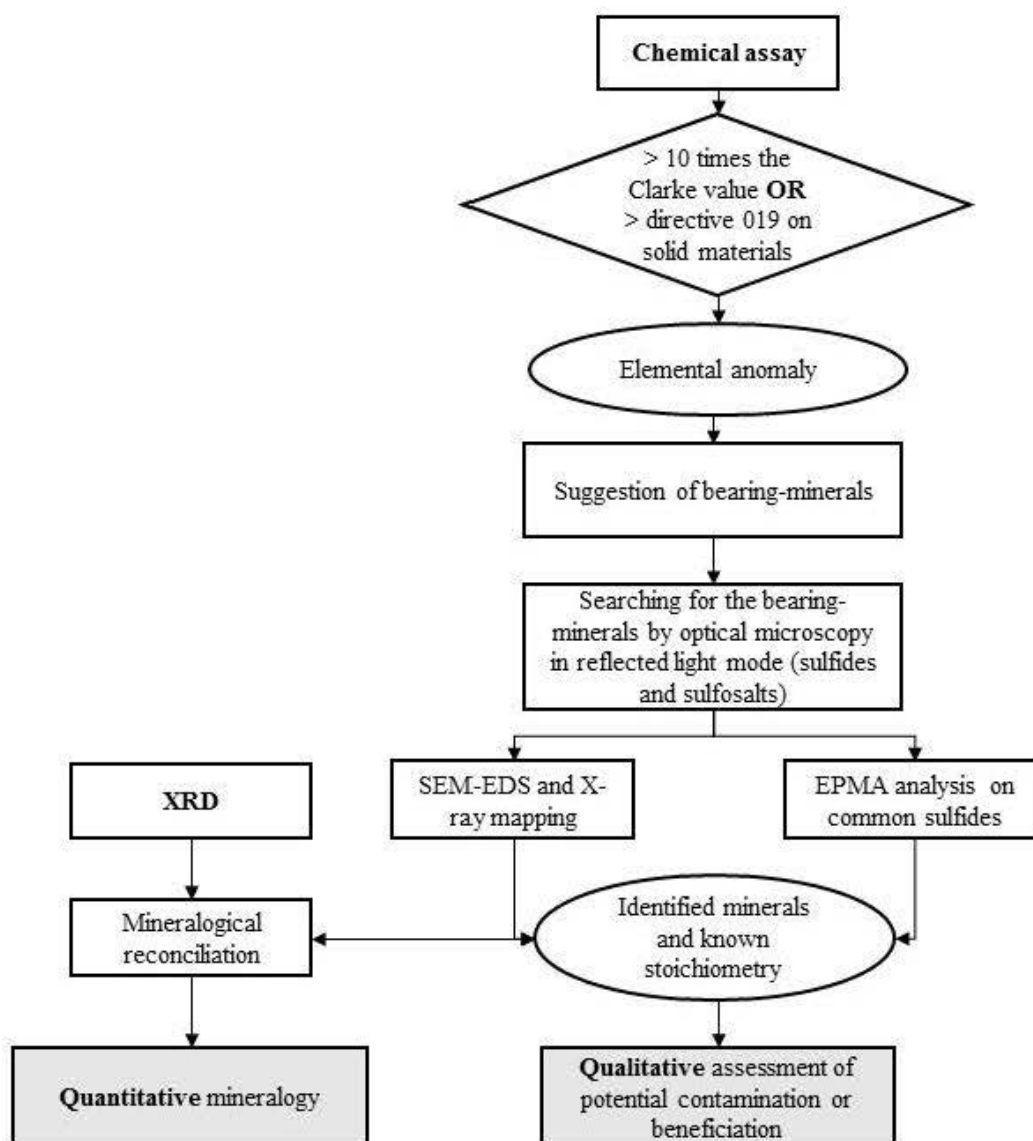


Figure 10.2 Logical diagram of the methodology of environmental and processing prediction, applied at the stage of exploration

The greyed-out rectangles represent the results obtained and necessary for the following steps of exploitation and management. Then, a reconciliation of all the results is made by spreadsheet calculations to obtain a quantitative mineralogical characterization. The quantitative mineralogy was calculated with XRD mineralogy, chemical assay, and stoichiometry of the minerals. This stoichiometry was either theoretic or determined by EPMA.

10.5 Results and discussion

10.5.1 Chemical characterization

Major, minor, and trace elements contained in the ore samples are presented in Inline Supplementary Table S-II. Elements were classified per grade value in the ore. The interest can be either for contamination or for recovery. In this paper, the focus is given on the contaminating elements. All the studied ores contain sulfur in significant amounts ($> 0.3\%$ S), except for Pinos Altos. Arsenic (As), mercury (Hg) and antimony (Sb) are largely above the defined thresholds in all the ores. The most abundant polluting elements in the ores studied are: As, Hg, Sb, bismuth (Bi), cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb), selenium (Se) and zinc (Zn). To a lesser extent, barium (Ba), cobalt (Co), chromium (Cr), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), tin (Sn), strontium (Sr), tellurium (Te), and thallium (Tl) are present in the ores. The rare-earth elements were analyzed too, but no significant amount was identified. It was chosen to exclude these elements from the study. The valuable elements Ag, Au, In, Li, Pd, and Pt were identified. Gold was found in all the ores, even in small amount in Raglan and Pirquitas. Silver was found in most of the ores, except in Canadian Malartic, Goldex, and Kittilä. A significant amount of indium (30 ppm) was found in the Pirquitas sample and a non-negligible amount in LaRonde and Westwood (1 and 0.5 ppm, respectively). It is complicated to state the amount of lithium in the ores. Palladium and platinum were logically found in Raglan, but platinum was also found in small amounts in Meliadine and Pinos Altos.

10.5.2 Mineralogical characterization and identification of the bearing-minerals

After selecting the potential contaminating elements, the polished sections were observed under the optical microscope. The optical microscope is very useful to identify accessory minerals. As most of the contaminants identified are contained in accessory minerals, the optical microscope was used to detect the bearing-minerals of these contaminants. Then, a SEM-EDS analyze allows to confirm the approximate stoichiometry of the mineral and/or to recognize the minerals not identifiable only by the physical and optical properties under optical microscopy. As the mineralogical state of a given element determines its geochemical behavior during dissolution and further transport, it is of importance to know the elemental speciation to assess the contaminating potential (or recovery potential). Table 10.2 presents the bearing-minerals of the elements of interest for all the ores, classified in a decreasing order of elemental concentrations. The LaRonde sample presents a complex mix of sulfide minerals, incorporating varied metals (Cu, Zn, Pb, Bi, Sn, Ag, Cd, Au, Tl, In) and metalloids (As, Sb, Te). The Pirquitas sample presents a very complex mix of sulfides and sulfosalts. The sulfosalts of Pirquitas (Aramayoite, Freibergite, Matildite, Owyheeite, Pyrargyrite, see Table 10.2 for formulae) contain Ag, Cu, Sb, As, Bi, Pb, and Co. The Raglan sample shows lower concentrations (Zn < 88 ppm; As, Se < 20 ppm; Sb, Bi, Te, Ag, Cd < 10 ppm; and Pt, Hg, Au < 1 ppm). Therefore, it was more difficult to identify the bearing-minerals and to detect the elements in the minerals, in a relatively short time, since the mineral phase detection limit depends on the number of observed grains and the elemental detection limit depends on photon counting time. Only pentlandite, pyrrhotite, chalcopyrite, chromite, and sperrylite were observed and analyzed. The principal assemblage in the sample consists of pyrrhotite and pentlandite, with pentlandite in “flames” (Figure 10.3).

Table 10.2 Observed bearing-minerals of the elements of interest for the polymetallic ores and for the gold ores

LaRonde			
S (%)	16.2		
Fe (%)	15.5		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Cu**	3039	Chalcopyrite	CuFeS ₂
		Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄
		Ferrokesterite	Cu ₂ (Fe,Zn)SnS ₄
		Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Tetrahedrite	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
Zn**	946	Sphalerite	(Zn,Fe)S
		Ferrokesterite	Cu ₂ (Fe,Zn)SnS ₄
Pb	219	Galena	PbS
Bi	169	Bismuth	Bi
		Kawazulite	Bi ₂ (Te,Se,S) ₃
As	143	Arsenopyrite	FeAsS
		Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄
Sn	22	Ferrokesterite	Cu ₂ (Fe,Zn)SnS ₄
		Electrum	(Ag,Au)
Ag*	14	Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Chalcopyrite	CuFeS ₂
Te	14	Benleonardite	Ag ₈ (Sb,As)Te ₂ S ₃
		Kawazulite	Bi ₂ (Te,Se,S) ₃
Sb	5	Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Tetrahedrite	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
		Benleonardite	Ag ₈ (Sb,As)Te ₂ S ₃
Cd	3.5	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Au*	2.5	Electrum	(Ag,Au)
Tl	2.4		
In	1	Sphalerite	(Zn,Fe)S

*products

** by-products

Pirquitas			
S (%)	5.50		
Fe (%)	4.74		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Zn	8380	Sphalerite	(Zn,Fe)S
		Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
Sn	2280	Cassiterite	SnO ₂
		Kesterite	Cu ₂ (Zn,Fe)SnS ₄
		Solid solution hocartite - pirquitasite	Ag ₂ (Fe,Zn)SnS ₄
		Arsenopyrite	FeAsS
As	1160	Pyrite	(Fe,As)S
		Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
Sr	460		
Ba	360		
Cu	307	Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Galena	(Pb,Ag)S
Ag*	141	Aramayoite	Ag ₃ Sb ₂ (Sb,Bi)S ₆
		Acanthite	Ag ₂ S
		Matildite	AgBiS ₂
		Pyrargyrite	Ag ₃ SbS ₃
		Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Owyheeite	Pb ₇ Ag ₂ (Sb,Bi) ₈ S ₂₀
		Owyheeite	Pb ₇ Ag ₂ (Sb,Bi) ₈ S ₂₀
Pb	134	Galena	(Pb,Ag)S
		Galena	(Pb,Ag)S
Bi	123	Aramayoite	Ag ₃ Sb ₂ (Sb,Bi)S ₆
		Owyheeite	Pb ₇ Ag ₂ (Sb,Bi) ₈ S ₂₀
		Matildite	AgBiS ₂
Sb	54.8	Freibergite	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
		Aramayoite	Ag ₃ Sb ₂ (Sb,Bi)S ₆
		Pyrargyrite	Ag ₃ SbS ₃
		Owyheeite	Pb ₇ Ag ₂ (Sb,Bi) ₈ S ₂₀
Cd	40	Sphalerite	(Zn,Fe)S
		Kesterite	Cu ₂ (Zn,Fe)SnS ₄
In**	30.2	Sphalerite	(Zn,Fe)S
		Cassiterite	SnO ₂
Se	25.4		
Tl	11		
Te	1.88		
Hg	0.07		
Au	0.04		

Raglan			
S (%)	10.1		
Fe (%)	21.7		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Ni*	24460	Pentlandite	(Fe,Ni) ₉ S ₈
		Pyrrhotite	Fe _{0.86} S
Cu**	6033	Chalcopyrite	CuFeS ₂
Cr	2300	Chromite	Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄
Co	548	Pentlandite	(Fe,Ni) ₉ S ₈
Zn	88		
As	16		
Se	14.2		
Sb	7.8		
Bi	4.9		
Te	4		
Ag	2		
Cd	1.55		
Pt**	0.69	Sperrylite	PtAs ₂
Hg	0.09		
Au	0.06		

Canadian Malartic			
S (%)	0.94		
Fe (%)	3.67		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Ba	700	Barite	BaSO ₄
Sr	570	Barite	BaSO ₄
Cu	122	Chalcopyrite	CuFeS ₂
Pb	25	Galena	PbS
Sb	23		
As	17		
Mo	5.3		
Bi	5.1		
Se	1.6		
Au	0.56	Free grains	Au

+ Monazite-Ce

Goldex			
S (%)	0.75		
Fe (%)	2.91		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Sr	460		
Sb	446		
Ni	126	Crusher pieces	
Cu	79	Chalcopyrite	CuFeS ₂
As	36	Arsenopyrite	FeAsS
Bi	10.4		
Mo	2.6		
Au	2.1		
Hg	0.51		

Kittilä			
S (%)	0.11		
Fe (%)	2.07		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
As	12200	Arsenopyrite	FeAsS
		Pyrite	(Fe,As) ₂ S ₂
		Gersdorffite	(Ni,Co)AsS
Mn	2400	Clinocllore	
Zn	197	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Cu	104	Chalcopyrite	CuFeS ₂
		Tetrahedrite	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
		Ullmannite	NiSbS
Sb	77	Tetrahedrite	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
Au	6.63	Free grains	Au
		Arsenopyrite	FeAsS
Se	1.3		
Tl	1		
Hg	0.4		
Cd	0.75		

Lapa			
S (%)	0.45		
Fe (%)	6.35		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
As	1865	Arsenopyrite	FeAsS
		Ullmannite	Ni(Sb,As)S
		Gersdorffite-Fe	(Ni,Fe,Co)AsS
Ni	623.1	Pentlandite	(Fe,Ni) ₉ S ₈
		Pyrrhotite	Fe _{0.93} S
		Ullmannite	Ni(Sb,As)S
Sb	140.7	Berthierite	FeSb ₂ S ₄
Se	139		
Zn	115	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Co	52	Gersdorffite	(Ni,Fe,Co)AsS

Pinos Altos			
S (%)	0.11		
Fe (%)	2.07		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Ba	730	Barite	BaSO ₄
		Coronadite	Pb(Mn ⁴⁺ ,Mn ²⁺) ₈ O ₁₆
Zn	197	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Li	90		
Ni	89	Argentopentlandite	Ag(Fe,Ni) ₈ S ₈
		Lenaite	AgFeS ₂
		Argentopyrite	AgFe ₂ S ₃
		Argentojarosite	AgFe ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Free grains	Ag
Pb	66	Coronadite	Pb(Mn ⁴⁺ ,Mn ²⁺) ₈ O ₁₆
As	44	Pyrite	(Fe,As) ₂ S ₂
Au	3.2	Free grains	Au
Bi	2.8		
Mo	1.7		
Tl	1.4		
Cd	1		
Hg	0.82		
Se	0.43	Lenaite	AgFeS ₂
Pt	0.03		

Meliadine			
S (%)	1.66		
Fe (%)	9.78		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
As	13600	Arsenopyrite	FeAsS
		Pyrite	(Fe,As) ₂ S ₂
Ba	450	Barite	BaSO ₄
Zn	213	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Pb	101	Galena	PbS
Cu	92	Chalcopyrite	CuFeS ₂
Sb	17		
Mo	8		
Bi	5		
Au	4.0	Arsenopyrite	FeAsS
		Free grains	Au
		Electrum	(Ag,Au)
Ag	1	Galena	PbS
		Electrum	(Ag,Au)
Cd	0.77	Chalcopyrite	CuFeS ₂
Se	0.33		
Pt	0.02		

Westwood			
S (%)	5.66		
Fe (%)	7.06		
Elements	Grade (ppm)	Observed bearing-minerals	Formula
Zn	3244	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Ba	810	Barite	BaSO ₄
Cu	245	Chalcopyrite	CuFeS ₂
		Cubanite	CuFe ₂ S ₃
Pb	186	Altaite	PbTe
		Plumbotellurite	PbTe ⁴⁺ O ₃
		Kochkarite	PbBi ₄ Te ₇
Sb	57		
As	42	Arsenopyrite	FeAsS
Bi	10	Kochkarite	PbBi ₄ Te ₇
Cd	7.6	Sphalerite	(Zn,Fe)S
Se	3.6		
Au	3.6	Free grains	Au
		Lenaite	AgFeS ₂
Ag	3	Argentopyrite	AgFe ₂ S ₃
		Lenaite	AgFeS ₂
Mo	1.7		
In	0.5		
Hg	0.02		

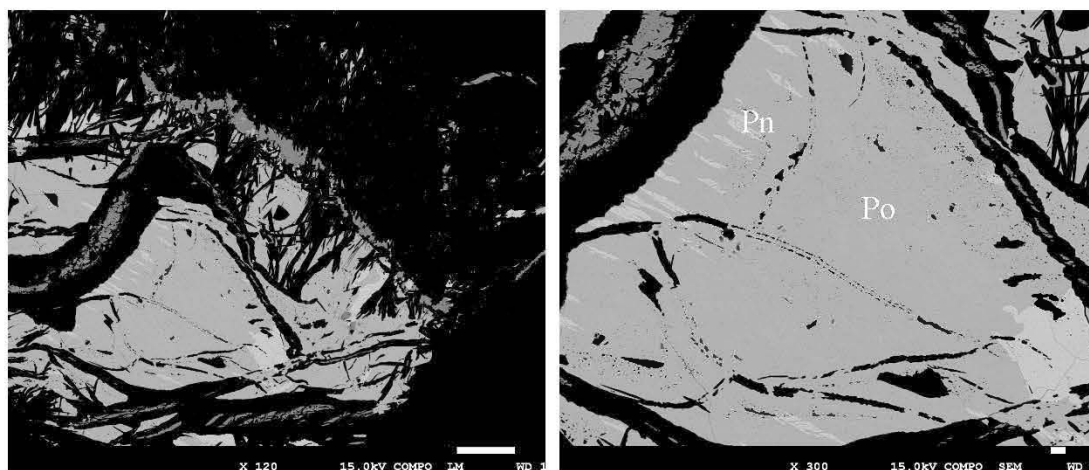


Figure 10.3 Flames of pentlandite in pyrrhotite, Raglan sample

The gold ore samples present mainly pyrite as sulfide, except for Lapa, where pyrrhotite is dominant. In general, all the gold ores contain Zn in too high concentrations, except for Goldex and Canadian Malartic. The main bearing-mineral for Zn is sphalerite. Cd and Tl was also found in sphalerite. Mo is present in several gold ores (from 1.7 to 8 ppm). Sb is present in all samples, except for Pinos Altos, where the geological context is different. The bearing-minerals for Sb are often difficult to identify as an unique grain of this mineral is enough to give concentrations above 10 times the Clarke value. Ullmannite (NiSbS), and the berthierite (FeSb_2S_4) and tetrahedrite ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) sulfosalts were identified. As and Cu are present most of the time as arsenopyrite and chalcopyrite, but sulfosalts are also present, as gersdorffite (NiAsS) and tetrahedrite. Cubanite (CuFe_2S_3) was also found in Westwood, As-pyrite in Pinos Altos, Kittilä, and Meliadine, and As-ullmannite in Lapa. Ni was present only in two samples, as argentopentlandite ($\text{Ag}(\text{Fe,Ni})_8\text{S}_8$) in Pinos Altos and pentlandite ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$) and pyrrhotite ($\text{Fe}_{0.93}\text{S}$) in Lapa and Raglan. Lead tellurides were found in Westwood, however, galena is the main bearing-mineral for Pb. Se and Bi are present in almost all the samples, in amount varying from 0.33 ppm to 139 ppm, and from 2.8 ppm to 169 ppm. No bearing-minerals were identified for Se. Bi was found as kochkarite (PbBi_4Te_7) in Westwood; as native bismuth and

kawazulite ($\text{Bi}_2(\text{Te,Se,S})_3$) in LaRonde; as matildite and in galena, aramayoite and owyheeite in Pirquitas. Co was found in Lapa as gersdorffite. Finally, Tl and Hg were found in very low amount (from 0.02 to 1.4 ppm) in Pinos Altos, Goldex, Kittilä, and Westwood. Gold is present as free grains, electrum and inclusions in arsenopyrite. Structural gold was not analyzed in the present study, as the focus is on contaminating elements. The Pinos Altos sample is different from the others as its sulfur content is below 0.3 wt.% and the sample presents oxides and sulfates.

As a general remark, it was difficult to spot the bearing-minerals of elements present in too small concentrations (it is clear in the tables as it is classified in decreasing order of concentrations), except if the element is coupled with another major element, present in higher concentrations (e.g. Cd in sphalerite as Zn is searched for and Cd is suspected to be included in sphalerite). For certain major elements not identified, suspected to be found in minor minerals, longer SEM work would be necessary with the applications of X-ray mapping on polished sections.

EPMA results are presented in Inline Supplementary Table S-III. The major sulfides known for bearing the elements of interest only were analyzed by EPMA, as this mineralogical technique is less available and more time-consuming than the others. The methodology has to stay simple and affordable. However, EPMA analysis is very useful to know the exact concentration of trace elements in a known mineral and the exact stoichiometry of a rarer mineral (like a sulfosalt). In this study, the major sulfides (cited later) are the main bearing-minerals of the main contaminants (As, Cd, Co, Cu, Mn, Zn) except for sulfosalts and for certain valuable elements (Ag, In). So, grains of pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, and pentlandite were analyzed. The pyrite grains were arseniferous in the Pirquitas and Kittilä samples. The pyrite of Pirquitas also contain Ag and Tl. The pyrrhotite grains were nickeliferous in the Raglan and Meliadine samples. No cobalt was found in the pyrrhotite grains. For arsenopyrite, according to the percentage of arsenic, it is possible to estimate the

amount of gold possibly present in the arsenopyrite grains (Benzaazoua *et al.*, 2007). According to the atomic percentage of arsenic in Kittilä (30.9) and Meliadine (31.1), no more than 4000 ppm in weight of gold could be present in these arsenopyrite grains. The detection limit was of 1300 ppm and no gold was detected. The chalcopyrite grains of Meliadine contain Cd, but no other trace element in chalcopyrite was not found in any sample. All the grains of sphalerite analyzed were iron sphalerite and contain Cd: 1.16 +/- 0.09 wt.% in the LaRonde sample, 0.37 +/- 0.21 wt.% in the Pirquitas sample, and 1.00 +/- 0.12 wt.% in the Westwood sample. Tl was also found in sphalerite in no negligible amount: 0.1 +/- 0.09 wt.% in LaRonde and 0.33 +/- 0.22 wt.% in Pirquitas. The LaRonde and Pirquitas grains of sphalerite contain In, 0.45 +/- 0.10 wt.% and 0.25 +/- 0.18 wt.% respectively. Galena was only analyzed in the Meliadine sample. Galena exhibits composition close to the theoretical stoichiometry, but contains Fe (1.37 +/- 0.20 wt.%) and Ag (0.09 +/- 0.04 wt.%). These elements have already be found in traces in galena (Blackburn & Schwendeman, 1977; George *et al.*, 2015). Finally, the pentlandite of Raglan contains Co, 0.75 +/- 0.08 wt.%.

10.5.3 Chemical and mineralogical data reconciliation

The quantification of the major gangue minerals and of the bearing-minerals of major and minor elements was determined thanks to the combination of XRD analysis and data reconciliation with the chemical analyses (Bouzahzah, 2013; Mermillod-Blondin *et al.*, 2016). The trace elements are not considered in the reconciliation, as their amount is not significant enough to be quantified. Thus, the bearing-minerals of precious metals are not quantified, as well as the bearing-minerals of sparse elements. 26 elements were used for the data reconciliation: Al, As, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Si, Ti, Zn, and Sn. Se and Sr were not used as their bearing-minerals were not identified, likely due to their presence in very few grains. The EPMA results were used to a better quantification of the sulfides. The results are presented in Table 10.3. The main issue in the reconciliation between the chemical and mineralogical data was about the Al content. For example, for the Raglan

sample, the chemistry calculated by the mineralogical composition and the whole rock result are not corresponding. Moreover, senaite and chromite are not considered for the Raglan sample. Another issue is about the pyrite and pyrrhotite quantification, as well as the hematite and magnetite quantification, where linear systems of N equations with N unknowns should be solved, and several solutions can be found. Then, the content of pyrite, pyrrhotite, hematite, or still magnetite can be misestimated. This issues can be resolved by analyzing the polished sections under optical microscopy (Chopard *et al.*, 2016a).

Table 10.3 Quantitative mineralogical composition determined by chemical/mineralogical reconciliation

		Polymetallic ores		
Dana class		LaRonde	Pirquitas	Raglan
Group	Minerals	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)
Sulfides	Arsenopyrite	0.03	0.08	
	Chalcopyrite	0.89		1.72
	Galena	0.03		
	Pentlandite			6.86
	Pyrite	26.82	9.66	
	Pyrrhotite	3.99		18.34
	Sphalerite	0.16	1.08	
	Stannite		0.10	
Plagioclases	Albite			
	Labradorite	2.19		
Chlorites	Chamosite	0.93		
	Clinocllore		0.90	10.40
Sulfates	Anhydrite		0.32	
	Barite		0.06	
Micas	Biotite	0.48		
	Muscovite	7.55	18.22	
	Paragonite	7.5		
Oxides	Cassiterite		0.25	
	Hematite			5.29
	Magnetite			
	Quartz	46.27	49.75	
	Rutile	0.52	0.58	
Serpentine	Ilmenite			
	Antigorite			16.77
Kaolinite	Lizardite			40.62
	Dickite		15.51	
Phosphates	Kaolinite	2.4		
	Apatite	0.25		
Zeolite	Gobbsinite		3.51	
	SOMME	100.01	100.02	100.00

Table 10.3 (continued)

Dana class		Gold ores						
		Canadian Malartic	Goldex	Kittilä	Lapa	Meliadine	Pinos Altos	Westwood
Group	Minerals	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)
Sulfides	Arsenopyrite			2.45	0.25	3.12		0.07
	Chalcopyrite	0.04		0.03		0.03		0.02
	Galena					0.01		
	Pentlandite				0.06			
	Pyrite	1.71	1.41	4.46	0.10	0.84	0.02	10.03
	Pyrrhotite			2.83	0.86	1.00		
	Sphalerite			0.03	0.02	0.04	0.03	0.57
	Ullmannite			0.01	0.02			
Sulfosalt	Gersdorffite				0.10			
Plagioclases	Albite	42.25	39.34	14.65		16.38	1.66	12.82
	Labradorite			0.00				
Chlorites	Chamosite	7.85	6.73	6.19	10.47			3.97
	Clinocllore			0.00		7.64	2.34	
Carbonates	Ankerite		1.08	9.14	13.83	1.20		
	Calcite	3.24	9.22	0.00		5.14	0.23	2.30
	Dolomite	1.34		14.35				
	Siderite			0.10		7.31		
Sulfates	Barite	0.12					0.12	0.14
Epidote	Epidote							4.93
Pyrophyllite	Talc				26.46			
Micas	Biotite	7.08	0.23	5.84	10.64			
	Muscovite		4.25	11.91		15.02	7.15	20.56
	Siderophyllite							
Oxides	Hematite					2.85	2.57	
	Magnetite					1.65		
	Quartz	22.24	20.74	26.05	16.93	36.94	66.36	43.47
	Rutile	0.48	0.32	1.63	0.52		0.25	0.67
Tourmaline	Dravite		16.68					
Smectite	Montmorillonite						5.51	
Feldspaths	Microcline							
	Orthoclase	13.19					12.53	
Phosphates	Apatite			0.48				0.45
Cordierite	Cordierite				20.02			
Sodalite	Lazurite						1.22	
	SOMME	99.54	100.00	100.15	100.00	99.17	99.99	100.00

10.5.4 Geochemical results

The pH and electrical conductivity results from the modified weathering cells are shown in Figures 10.4a and 10.4b, respectively. The pH is neutral and relatively stable for Kittilä, Meliadine, and Westwood, varying from 7.2 to 8.5, 7.2 to 8.4, and 7.1 to 8.1, respectively. The electrical conductivities of Kittilä and Meliadine are quite low (average of 230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively), whereas Westwood presents

electrical conductivity values higher (average of 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and median of 470 $\mu\text{S}/\text{cm}$). The pH of the LaRonde leachates decrease from 6.9 in the beginning, to 3.4 after 100 days of testing, with an average of 4.2. The electrical conductivity (median of 490 $\mu\text{S}/\text{cm}$) decreases from 2770 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ after 60 days of testing, and increases until 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ after 100 days. The pH of the Pirquitas sample is acidic and relatively stable, varying from 3.7 to 4.6, with a slight drop all along the test. Its electrical conductivity is very high the first three flushes (2250, 970, and 540 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and then stabilizes (median of 440 $\mu\text{S}/\text{cm}$). This behavior is due to the dissolution of initial oxidation products and probably to the sulfosalts in the beginning of leaching. Sulfur concentrations are in the same order of magnitude for Kittilä and Meliadine (average of 30 mg/l) and for Pirquitas, LaRonde, and Westwood (average of 110 mg/l, and 190 mg/l, respectively). Besides, Westwood present the highest $[\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}]$ concentrations (average of 230 mg/l), which is representative of the neutralization potential (Bouzahzah, 2013), and mainly due to Ca concentrations. Ca is totally present in calcite in the Westwood sample. Although Kittilä contains the highest Ca concentration in solid, the leachates of the sample do not present the highest concentrations in Ca (average of 25 mg/l) as Ca is present as dolomite and ankerite which are dissolved slower than calcite. The neutralizing element concentrations $[\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}]$ decreases quickly until 10 mg/l for LaRonde. Meliadine presents concentrations decreasing from 170 mg/l to 30 mg/l with Ca and Mg the major contributing elements. Calcite, siderite and ankerite are present in the Meliadine sample. Pirquitas has the highest Mn concentrations and $[\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}]$ concentrations decrease from 190 to 2 mg/l.

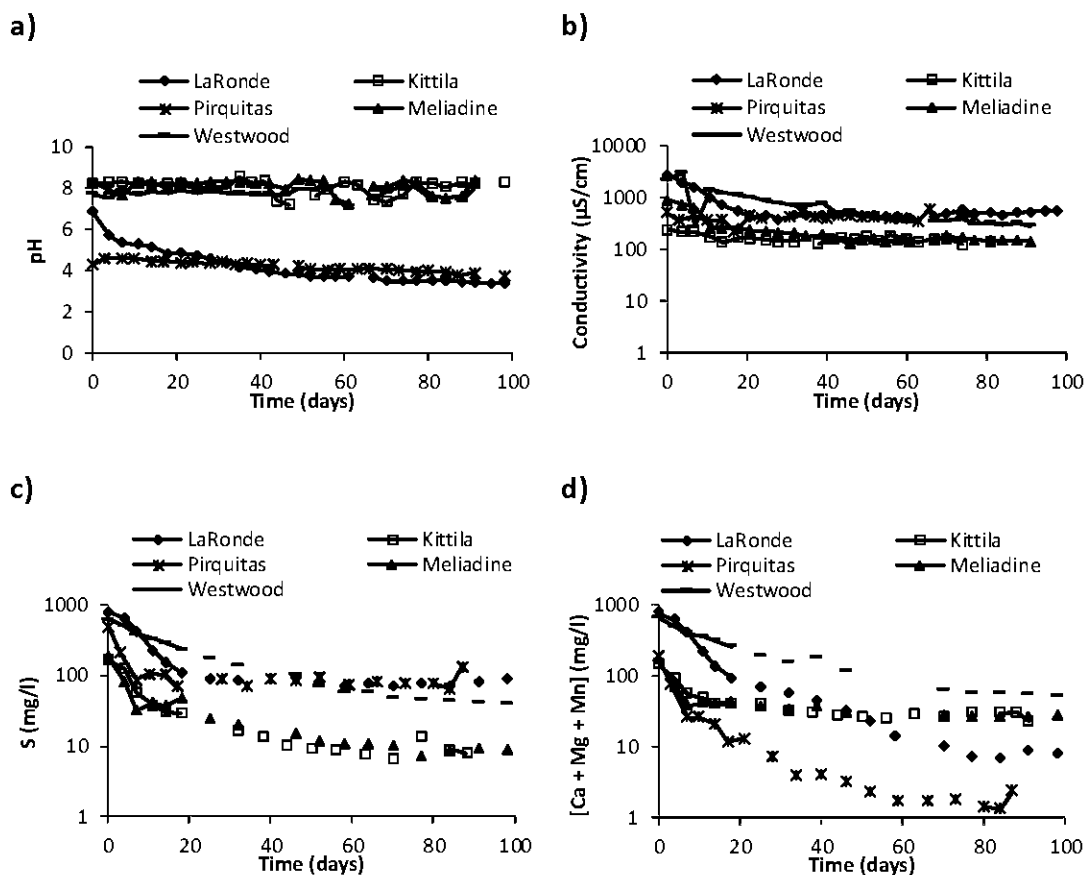
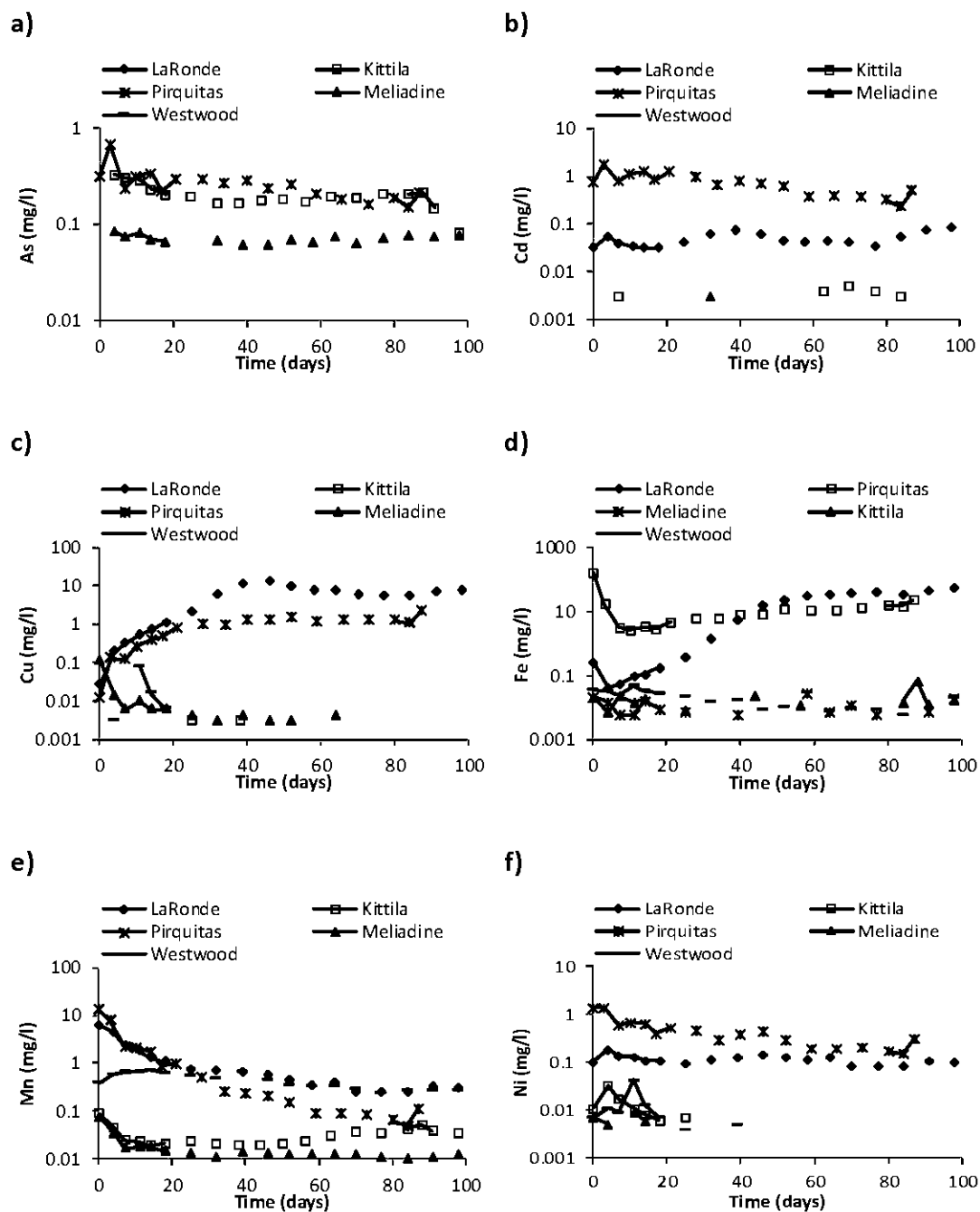


Figure 10.4 Geochemical results from the weathering cells: (a) pH and (b) electrical conductivity; concentrations (in mg/l) of metals associated with sulfide oxidation in the ore samples: (c) S, (d) Ca+Mg+Mn

The concentrations of elements associated with metal sulfide oxidation (sulfates and metals) are shown in Figure 10.5.



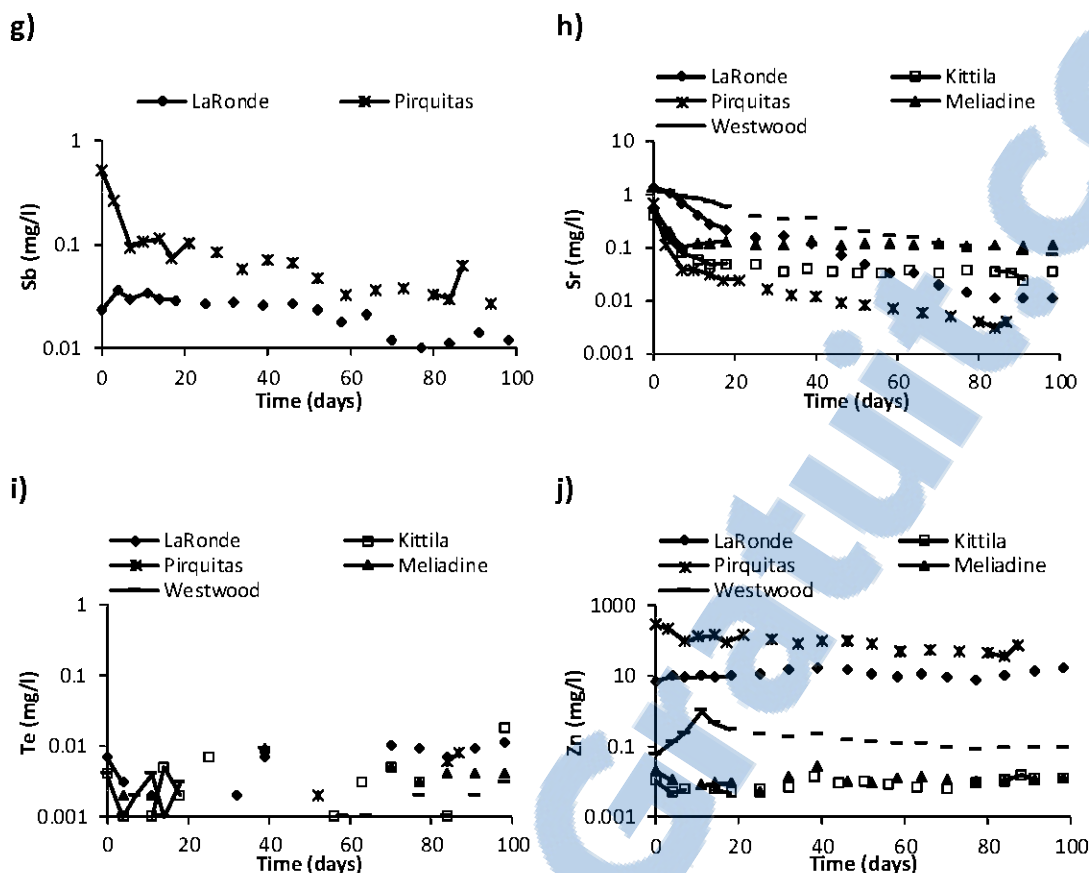


Figure 10.5 Geochemical results from the weathering cells: concentrations (in mg/l) of metals associated with sulfide oxidation in the ore samples; (a) As, (b) Cd, (c) Cu, (d) Fe, (e) Mn, (f) Ni, (g) Sb, (h) Sr, (i) Te, (j) Zn

Despite of their content in the solid samples, no Bi concentrations were found in the leachates. Pb was found in the first flush for Pirquitas, and in the leachates of LaRonde (average of 0.6 mg/l). Mo was found in the leachates of Meliadine. Hg, Sn and Tl were not analyzed. Table 10.4 presents the average and median leachates concentrations in mg/l and the initial content in the solid samples. Although all the ores contain Sb in significant amount, it was only found in the leachates with an acidic pH (LaRonde and Pirquitas). For the other elements, the concentrations are generally higher in the first leachates, except for certain elements as Cd, Cu, Fe, or Te. Cd is relatively stable all along the test for LaRonde, Pirquitas (average of 0.05 mg/l, 0.7 mg/l, respectively).



These concentrations are above the resurgence criterion of the directive 019 of Québec (0.0021 mg/l). In the LaRonde leachates, Cu and Fe follow the same behavior, which could highlight galvanic interactions between the sulfides (Chopard *et al.*, 2017b) and a preferential oxidation of chalcopyrite. Although the Sb and As content are lower in Pirquitas and Kittilä than in Meliadine, their concentrations in the leachates are higher (average of 0.26 mg/l and 0.20 mg/l for Pirquitas and Kittilä, respectively, and average of 0.07 mg/l for Meliadine) than in the leachates of Meliadine, because As and Sb are present as sulfosalts in Pirquitas and Kittilä.

The mineralogy of the various ores in this study has influenced the water quality results. Metals have been leached from both acid generating and buffering reactions. However, these metals would stay under soluble form depending on the solubility product on the compound and of the sorption mechanisms at different pH. Table 10.5 presents the yield of the release of elements, that are possible to follow. Therefore, the release of Zn, Cd, Cu, Pb, Co, As, and Sb was assessed by calculating the yield according to the following equation 10.1:

$$\eta = \frac{E_{t100}}{E_i} \quad (10.1)$$

With η = yield in %, E_{t100} : cumulative values of the element E after 100 days of testing, E_i : initial amount of the element E in the weathering cell.

The yield was calculated for the element in the five ores and also in the weathering cells of pure materials (see Chopard *et al.* (2015)), to compare the reactivity of these minerals according to their associations and their occurrence in a material. Similarly, the reactivity rates of the same elements were calculated on the stabilized portion of the geochemical tests, that means from 40 to 100 days, normalized by the initial amount in the sample (Table 10.5). As expected, the release of elements is strongly correlated with the pH of the solution. For example, for Zn and Cd of sphalerite, the yield of

release is 20 times higher in LaRonde and Pirquitas than in the pure sphalerite sample. That can be explained in part with the pH as the pH of the leachates of the pure sphalerite sample is of 6.3. However, arsenopyrite has a different behavior in the ores than in the pure samples. Despite the content in the initial solid, the LaRonde sample does not release arsenic. This should be due to the liberation parameters of the arsenopyrite grains. In contrast, Kittilä (As-pyrite and gersdorffite) and Pirquitas (As-pyrite and freibergite) release arsenic, because the bearing-minerals differ, and the grains are accessible for the reaction. The yields for chalcopyrite dissolution are the same for the pure mineral geochemical test than in LaRonde and Pirquitas tests. The reactivity rate is 10 times higher in LaRonde and Pirquitas than in the pure chalcopyrite sample. That can be due to galvanic interactions occurring in the ore samples (Chopard *et al.*, 2017b). For sphalerite, it is less evident as the pH plays a great role in the reaction mechanisms.

Table 10.4 Initial content and metal concentrations in the leachates of geochemical testing in the Kittilä, Meliadine, Westwood, LaRonde and Pirquitas ore samples

	<u>Kittilä</u>	<i>Average pH = 8.0</i>			<u>Meliadine</u>	<i>Average pH = 8.1</i>			<u>Westwood</u>	<i>Average pH = 7.7</i>		
Element	Solid content (in ppm)	Leachates average content (in mg/l)	Leachates median content (in mg/l)	Resurgence criterion (mg/l)	Solid content (in ppm)	Leachates average content (in mg/l)	Leachates median content (in mg/l)		Solid content (in ppm)	Leachates average content (in mg/l)	Leachates median content (in mg/l)	
S	1100	31.2	12.1		16600	32.8	15.3		56600	186	104	
As	12200	0.2	0.2	0.34	13600	0.07	0.07		42	0	0	
Cd	0.75	0	0	0.0021	0.77	0	0		7.6	0	0	
Cu	104	0.003	0.003	0.0073	92	0.01	0.01		245	0.03	0.01	
Fe	20700	0.02	0.02		97800	0.01	0.01		70600	0.02	0.02	
Mn	2400	0.03	0.03		320	0.02	0.01		660	0.45	0.42	
Ni	32	0.01	0.01	0.26	0	0	0		0	0	0	
Sb	77	0	0	0.088	17	0	0		57	0	0	
Sr	120	0.06	0.04		260	0.14	0.12		110	0.42	0.28	
Te	NA	0.003	0.001		NA	0.002	0		NA	0.002	0.001	
Zn	197	0.01	0.01	0.067	213	0.012	0.011		3244	0.21	0.13	

	<u>LaRonde</u>	<i>Average pH = 4.2</i>			<u>Pirquitas</u>	<i>Average pH = 4.2</i>		
Element	Solid content (in ppm)	Leachates average content (in mg/l)	Leachates median content (in mg/l)	Resurgence criterion (in mg/l)	Solid content (in ppm)	Leachates average conc. (in mg/l)	Leachates median conc. (in mg/l)	
S	162000	189	88		55000	114	85.5	
As	143	0	0	0.34	1160	0.26	0.24	
Cd	3.5	0.05	0.04	0.0021	40	0.73	0.73	
Cu	3039	5.09	5.67	0.0073	307	0.92	1.07	
Fe	155000	18.35	11.07		47400	18.04	10.6	
Mn	401	1.25	0.62		2430	1.62	0.24	
Ni	40	0.12	0.11	0.26	0	0.47	0.4	
Sb	5	0.02	0.02	0.088	55	0.1	0.07	
Sr	110	0.26	0.1		460	0.05	0.01	
Te	14	0.004	0.002		1.9	0.002	0	
Zn	946	10.85	9.88	0.067	8380	97.3	86.7	

Table 10.5 Geochemical parameters of the LaRonde, Kittilä, Pirquitas, Meliadine, and Westwood samples, and pure samples of sphalerite, chalcopyrite, galena, and arsenopyrite

Yields after 100 days of testing

		Ore	LaRonde	Kittilä	Pirquitas	Meliadine	Westwood
Elements	Pure mineral	pH ₁₀₀	3.4	8.2	3.7	8.3	8
SO ₄ ²⁻	-	η pure mineral	1.5%	1.0%	2.4%	2.8%	5.8%
Zn	Sphalerite	1.0%	20.6%	0.08%	14.1%	0.09%	0.12%
Cd	Sphalerite	0.17%	25.4%	2.4%	22%	-	-
Cu	Chalcopyrite	3.5%	3.4%	-	3.7%	0.1%	0.03%
Pb	Galena	0.27%	5%	-	-	-	-
Co	-	-	3.3%	-	-	-	-
As	Arsenopyrite	7.4%	-	0.02%	0.28%	0.01%	-
Sb	-	-	7.5%	-	2.1%	-	-

Reactivity rates, from 40 to 100 days

		Ore	LaRonde	Kittilä	Pirquitas	Meliadine	Westwood
Elements	Pure mineral	r pure mineral					
SO ₄ ²⁻	-		8.30E-05	3.54E-05	2.09E-04	9.49E-05	1.85E-04
Zn	Sphalerite	8.73E-05	1.87E-03	8.71E-06	9.20E-04	7.57E-06	5.80E-06
Cd	Sphalerite	2.16E-05	2.48E-03	5.22E-04	1.46E-03	-	-
Cu	Chalcopyrite	4.21E-05	4.00E-04	-	6.01E-04	2.23E-06	-
Pb	Galena	3.28E-05	4.82E-04	-	-	-	-
Co	-	-	2.23E-04	-	5.65E-04	-	1.78E-05
As	Arsenopyrite	5.77E-04	-	2.37E-06	2.35E-05	8.44E-07	-
Sb	-	-	5.32E-04	-	1.02E-04	-	-

10.6 Acid mine drainage estimation

After determining the precise mineralogy of the ores, the quality of the drainage generated by the wastes can be assessed. The differences in mineral textures and rock competency bring complications, as well as microbial activity and the different oxidation rates of the sulfide minerals according to their trace-element content. Approximations are unavoidable (Kwong, 1993). Moreover, static tests are used in this study, as they are a first screening to determine which sample and which part of the deposit will need careful geochemical testing and further mineralogical characterization (as liberation degree and mineralogical associations). Inline Supplementary Table-IV presents the different estimations of the acid-generation potential (AP) and the neutralization potential (NP) according to different

mineralogical methods: Sobek *et al.* (1978), Paktunc (1999c), Bouzahzah *et al.* (2013a) and unpublished work of the authors for the AP calculation and Lawrence and Scheske (1997), Paktunc (1999b), Plante *et al.* (2012) and the CNP/CCNP methods (Frostad *et al.*, 2003) for the NP calculations. These static tests, their characteristics, their advantages and disadvantages are fully explained in Plante *et al.* (2012) and in Bouzahzah (2013). In the case of the polymetallic ores, the minerals of economic interest are, in a first approximation, considered to be 95% recovered in the plant. Therefore, the contribution of chalcopyrite, sphalerite, and galena has been removed from the calculations in the AP determination for the LaRonde sample, the contribution of sphalerite and stannite for the Pirquitas sample, and of pentlandite and chalcopyrite for the Raglan sample. This estimation can change according to the ore processing method and its particular extraction yields. The net neutralization potential (NNP) and the ratio AP/NP were calculated with all possibilities of AP and NP results according to the various methods, by matrix. Two combinations were kept to calculate NNP and AP/NP: the AP and NP calculations by the Paktunc (1999b) methods, and the AP by Chopard *et al.* (2017a) with the NP by Plante *et al.* (2012). The classification used here is from Ferguson and Morin (1991) for the NNP value and from Price *et al.* (1997) for the NP/AP ratio value. If the NNP is below -20 kg CaCO₃/t, the material is considered as acid-generating; if the NNP is comprised between -20 and +20 kg CaCO₃/t, the material is classified as uncertain, and if the NNP is above 20 kg CaCO₃/t, therefore, the material is considered as no acid-generating. If NP/AP < 1, the wastes are acid-generating; if $1 < \text{NP/AP} < 2$, the wastes are likely acid-generating. If $2 < \text{NP/AP} < 4$, the wastes are likely no acid-generating. Finally, if NP/AP > 4, the wastes are considered as no acid-generating. Bouzahzah (2013) recommend the use of the NNP as classification's criterion, whereas Sherlock *et al.* (1995) recommend the use of the NP/AP ratio. Figure 10.6 shows the results for the NNP calculation with the methods of Plante (2012) and Chopard *et al.* (2017a).

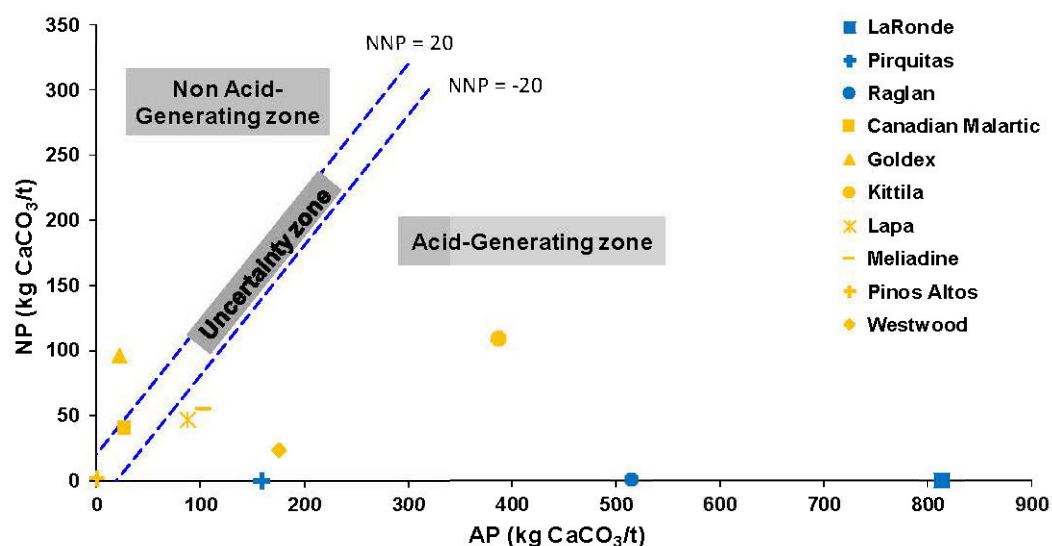


Figure 10.6 Net neutralization potential values for the ten ore samples calculated from the NP by Plante (2012) and from the AP by Chopard *et al.* (2017)

Despite the possible removal of certain minerals by flotation, all polymetallic samples studied will generate acid-generating wastes. Therefore, contaminants will also be released. This is confirmed by the geochemical tests on the LaRonde and Pirquitas samples, as their pH is acidic (average of 4.2) and by the elemental concentrations found in the leachates. For gold ores, it was supposed that all sulfides will go into the waste materials. Westwood, Kittilä and Meliadine will be acid-generating. However, the kinetic test results are in contradiction with this estimation, on the first hundred days of testing, as the pH of the leachates is comprised between 7.0 and 8.2 for these samples. This contradiction may be explained by the texture of the ores and by the short testing time. The lag time to acid generation is indeed an important consideration in ARD prevention and the early results of geochemical testing may not be representative of long-term behavior (GARD, 2016). However, the SEM observations have shown partially or totally liberated sulfides. Thus, the oxidation-neutralization curve (Benzaazoua *et al.*, 2001; Benzaazoua *et al.*, 2004) was plotted to compare the cumulative extracted amounts of the main sulfide oxidation products (sulfates) and the main acid neutralization products (calcium, magnesium, and manganese) (Figure 10.7)

to attempt to explain the prediction results. The acid-generating potential can be assessed by extrapolating the oxidation-neutralization curve on a longer period and by projecting the initial sulfur and Ca+Mg+Mn initial contents of the sample.

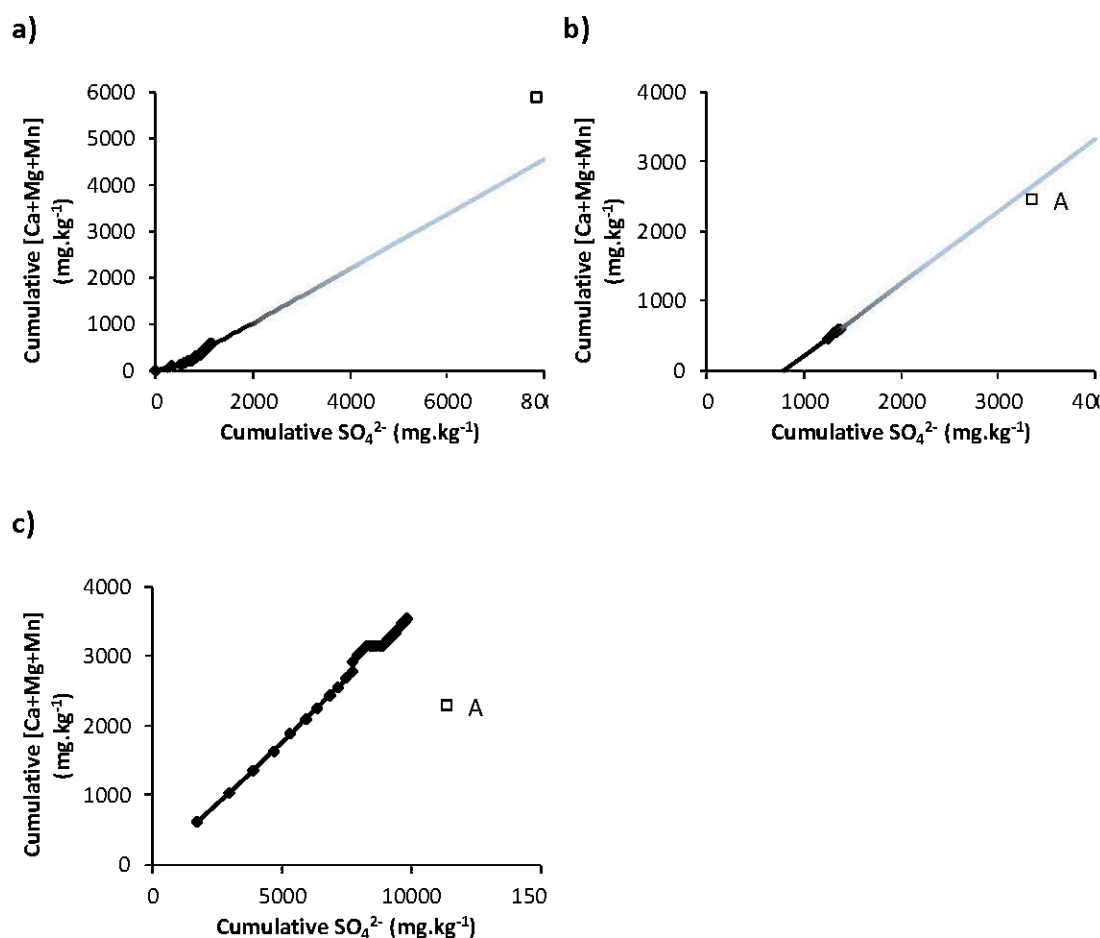


Figure 10.7 Extrapolation of the oxidation-neutralization curves and projection of the samples initial compositions for (a) Kittilä, (b) Meliadine, and (c) Westwood. A: acid-generating sample; N: neutralizing sample

For Kittilä, the initial composition projection is over the oxidation-neutralization curve, which means that the sample contains neutralizing minerals in sufficient amount to neutralize the acidity generated by sulfide oxidation. In this case, the material should be not acid-generating in the long-term. This statement should be qualified by taking

account the ore's texture and the other mineralogical parameters than modal mineralogy. Contrariwise, for Meliadine and Westwood, the initial composition projections are under the oxidation-neutralization curve. The samples would be acid-generating in the long-term, and thus the results of the static test were relevant and the initial geochemical behavior of the two samples would not reflect the whole behavior in long-term. Lapa will be acid-generating too, but according to the methods of Paktunc (1999), it would be classified as uncertain. Canadian Malartic and Pinos Altos will be uncertain. Only the Goldex wastes will be classified as no acid-generating.

10.7 Conclusions and perspectives

Ten ores were submitted to a detailed mineralogical characterization to identify the possible issues of their exploitation, for environmental and ore processing considerations. This work allowed to determine the speciation of valuable elements (Ag, Au, Li, In, Pd, Pt) and potential contaminants (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, Sr, Te, Tl, and Zn). About the methodology itself, firstly, it is important to be confident in the assay, using the appropriate chemical methods. Then, the reconciliation of mineralogical data (XRD, optical microscopy, SEM-EDS, and EPMA) with the assay is necessary to obtain a reliable quantitative mineralogy (as XRD is only a semi-quantification technique) and improve the estimation of the acid-generation potential. The mineralogical difficulties were when the concentrations of an element were too low to detect its bearing-mineral. The geochemical interpretations difficulties were in the changing pH of the leachates. The possible contaminants will be found in the leachates only if they are soluble under the pH conditions of the water. It was difficult to consider this parameter here, as three of the five ores tests have presented neutral pH at the beginning of the geochemical test and so have not presented high levels of concentrations of the possible contaminants identified by the mineralogical characterization. The pH effects on the geochemical and environmental

behavior of samples (like the release of contaminants) will be investigated in a further study.

The strength of this study is due to the availability and relatively cost-effective of the main mineralogical techniques used to identify the elements and the minerals (optical and electron microscopy), and the possibility to choose if EPMA will be necessary to bring added-value for the eventual decisions to take. The cost of the methodology is very low compared with the time and costs saved by the mineralogical information obtained on the ores and on the following mine products by interpretation. This knowledge enables to complete planning and integrated waste management at the stage of exploration. Concerning the identification of secondary valuable elements, a detailed mineralogical characterization could also allow junior companies to minimize the risks associated to a deposit and then to increase the economic value of a potential site after its sell.

The goal of this study was to propose a simple and low-cost methodology based on a mineralogical characterization. However, other work could be done at the stage of exploration to still better estimate the environmental and mineral processing challenges. Particularly, automated mineralogy could be done in addition to this methodology to bring supplementary information. Samples must be carefully chosen as automated mineralogy is largely more expensive. The information of particle size distribution, liberation and minerals association should be integrated in the methodology to assess for instance the availability of the minerals for reactions or the elements to be leached (or recovered). More work could be done for thermochemical equilibrium calculations with PhreeqC to perform mineral speciation and saturation index calculations to determine the major sources of ionic elements in water, from the mineralogy of the samples.

10.8 Acknowledgments

The authors greatly thank to the technical staff of the URSTM for helping in the preparation samples and making the chemical digestions and analysis. Thank you to the IRME partners: Agnico Eagle Mines Limited, Canadian Malartic Mine, IamGold Corporation, Raglan Mine – Glencore, and Rio Tinto Fer and Titane Inc. The analysis services of the GeoRessources laboratory at the University of Lorraine in France are also gratefully acknowledged.

10.9 References

- Alvarez M (1990) Glass disk fusion method for the X-ray fluorescence analysis of rocks and silicates. *X-ray Spectrometry* 19:203-206.
- Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais A (2001) Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. *Proceedings of tailings and mine waste '01*, Balkema, Fort Collins:263-272.
- Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais A-M, Archambault M (2004) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology* 46:1086-1101.
- Benzaazoua M, Marion P, Robaut F, Pinto A (2007) Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy. *Mineralogical Magazine* 71:123-142.
- Blackburn WH, Schwendeman JF (1977) Trace-element substitution in galena. *Canadian Mineralogist* 15:365.
- Bouzaahzah H, Califice A, Benzaazoua M, Mermillod-Blondin R, Pirard E (2008) Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction *Proceedings of International Congress for Applied Mineralogy ICAM08*. AusIMM.
- Bouzaahzah H (2013) Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide *Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME)*. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), pp 276 pages.
- Bouzaahzah H, Benzaazoua M, Bussière B (2013) Acid-generating potential calculation using mineralogical static test : modification of the Paktunc equation *World Mining Congress (WMC 2013)*. Montréal, Québec, Canada.

- Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussiere B, Plante B (2014) Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. *Mine Water and the Environment* 33:54-65.
- Bouzahzah H, Benzaazoua M, Mermillod-Blondin R, Pirard E (2015) A novel procedure for polished section preparation for automated mineralogy avoiding internal particle settlement 12th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey.
- Brough CP, Warrender R, Howell RJ, Barnes A, Parbhakar-Fox A (2013) The process mineralogy of mine wastes. *Minerals Engineering* 52:125-135. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.003>.
- Chopard A, Benzaazoua M, Plante B, Bouzahzah H, Marion P (2015) Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts ICARD 2015. Santiago de Chile.
- Chopard A, Plante B, Benzaazoua M, Bouzahzah H, Marion P (2016) Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides In: *Chemosphere* (ed). Paper accepted on 8/5/2016 with moderate revision. , Elsevier, Chemosphere.
- Claisse F (1995) Glass disks and solutions by fusion in borates for users of claisse fluxers. Publication by Corporation Scientific Claisse Inc, Sainte-Foy, Quebec, Canada (Doc PUB951115).
- Clarke FW (1920) The data of geochemistry. US Government Printing Office.
- Couture RA (1989) An improved fusion technique for major-element rock analysis by XRF. *Advances in X-ray Analysis* 32:233-238.
- Cruz R, Bertrand V, Monroy M, González I (2001) Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* 16:803-819. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8).
- Cruz R, Luna-Sánchez RM, Lapidus GT, González I, Monroy M (2005) An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy* 78:198-208. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.03.006>.
- Diehl S, Hageman PL, Smith KS (2006) What's weathering? Mineralogy and field leach studies in mine waste, Leadville and Montezuma mining districts, Colorado Proceedings of the Seventh International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 7), St Louis, Missouri. pp 507-527.
- Dold B (2015) Pre-mining Characterization of Ore Deposits: What Information Do We Need to Increase Sustainability of the Mining Process? In: Gecamin (ed) 10th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) & IMWA Annual Conference. Santiago de Chile, Chile.

- El Adnani M, Plante B, Benzaazoua M, Hakkou R, Bouzahzah H (2015) Tailings Weathering and Arsenic Mobility at the Abandoned Zgounder Silver Mine, Morocco. *Mine Water and the Environment*:1-17.
- EPA U (1994) Acid Mine Drainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Special Waste Branch, US.
- Ferguson K, Morin K (1991) The prediction of acid rock drainage - Lessons from the database In: MEND (ed) Second international conference on the abatement of acidic drainage Conference proceedings. Quebec Mining Association, Ottawa, Montreal, Quebec, pp 83-106.
- Frostad S, Klein B, Lawrence RW (2002) Evaluation of Laboratory Kinetic Test Methods for Measuring Rates of Weathering. *Mine Water and the Environment* 21:183-192. doi: 10.1007/s102300200042.
- Frostad SR, Price WA, Bent H (2003) Operational NP determination—accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. *Mining and the environment, Sudbury*:231-237.
- George L, Cook NJ, Cristiana L, Wade BP (2015) Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist* 100:548-569.
- Goodall WR, Cropp A (2013) Integrating Mineralogy Into Everyday Solutions In: MinAssist (ed).
- Kwong Y-TJ (1993) Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. MEND.
- Kwong YJ, Swerhone GW, Lawrence JR (2003) Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 3:337-343.
- Lawrence RW, Scheske M (1997) A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology* 32:100-106. doi: 10.1007/s002540050198.
- Liu Q, Li H, Zhou L (2008) Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration. *Applied geochemistry* 23:2316-2323.
- Lottermoser B (2010) Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts. Springer.
- Merkus HG (2009) Particle size measurements: fundamentals, practice, quality. Springer Science & Business Media.
- Mermillod-Blondin R, Benzaazoua M, H. B, Leroux D (2016) Development and calibration of a reconciliated mineralogy method based on multitechnique analyses: application to acid mine drainage prediction XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC). Québec City.
- Morin K, Hutt N, Ferguson K (1995) Measured rates of sulfide oxidation and acid neutralization in humidity cells: Statistical lessons from the database IN: Proceedings of Sudbury.

- Natural Resources Canada N (2015) Evaluation Report: Green Mining Initiative In: Canada NR (ed).
- Nicholson R (1994) Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. *Environmental Geochemistry of Sulphide Mine-Wastes* 22:163-183.
- Paktunc AD (1999a) Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology* 39:103-112. doi: 10.1007/s002540050440.
- Paktunc AD (1999b) Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. *Environmental impacts of mining activities*. Springer, pp 19-40.
- Parbhakar-Fox A, Lottermoser B, Bradshaw D (2013) Evaluating waste rock mineralogy and microtexture during kinetic testing for improved acid rock drainage prediction. *Minerals Engineering* 52:111-124. doi: 10.1016/j.mineng.2013.04.022.
- Parbhakar-Fox AK, Edraki M, Walters S, Bradshaw D (2011) Development of a textural index for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering* 24:1277-1287. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.019>.
- Petruk W (2000) *Applied mineralogy in the mining industry*. Access Online via Elsevier.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2010) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment* 30:2-21. doi: 10.1007/s10230-010-0127-z.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011) Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water and the Environment* 30:22-37. doi: 10.1007/s10230-010-0131-3.
- Plante B, Bussière B, Benzaazoua M (2012) Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration* 114:57-69. doi: 10.1016/j.gexplo.2011.12.003.
- Price WA, Morin K, Hutt N (1997) Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing. *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*. pp 15-30.
- Raudsepp M, Pani E (2003) Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. *Environmental aspects of mine wastes* 31:165-180.
- Rimstidt JD, Chermak JA, Gagen PM (1994) Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions. *ACS symposium series*. Washington, DC: American Chemical Society, [1974]-, pp 2-13.
- Sherlock EJ, Lawrence RW, Poulin R (1995) On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *International Journal of Rock Mechanics*

- and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts 32:A416. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0148-9062\(95\)99813-D](http://dx.doi.org/10.1016/0148-9062(95)99813-D).
- Sobek AA, Schuller W, Freeman J, Smith R (1978) Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268:47-50.
- Spangenberg J, Fontbote L, Pernicka E (1994) X-Ray fluorescence analysis of base metal sulphide and iron-manganese oxide ore samples in fused glass disc. X-Ray Spectrometry 23:83-90.
- Steger H, Desjardins L (1978) Oxidation of sulfide minerals, 4. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. Chemical geology 23:225-237.
- Steger H, Desjardins L (1980) Oxidation of sulfide minerals; V, Galena, sphalerite and chalcocite. The Canadian Mineralogist 18:365-372.
- Taylor S (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochimica et cosmochimica acta 28:1273-1285.
- Thomas JE, Smart RSC, Skinner WM (2000) Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides. Minerals engineering 13:1149-1159.
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M (2009) Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. Proceedings, Securing the Future and 8th ICARD, Skelleftea, Sweden.
- Young DS, Sachais BS, Jefferies LC (1993) The rietveld method.

10.10 Inline Supplementary Material

Table S-I Initial samples description and final D80 desired

Mine's name	Sample	Mine's lab preparation	Initial mass (g)	Initial particle size	Final D80 (μm)
LaRonde	Blasted ore	No	2,150	D80 ≈ 80 mm	68
Pirquitas	JIG feed ore	Unknown	900	< 10 mm	48
Raglan	Blasted ore	No	39,000	D80 ≈ 80 mm	79
C. Malartic	Stockpile	No	12,000	D80 ≈ 100 mm	64
Goldex	Jaw crusher sample	Crushed, split	1,630	D80 ≈ 7.1 mm	66
Kittilä	GTK composite	Crushed, split	2,650	< 1 mm	85
Lapa	Composite	Crushed, split	1,000	< 2 mm	80
Meliadine	Tiriganiaq open pit Composite	Crushed, split	1,000	< 2 mm	63
Pinos Altos	Santo Niño Composite	Unknown	4,300	< 2 mm	74
Westwood	Stockpile	No	35,000	D80 ≈ 100 mm	64

Table S-II Precious elements in the ore's samples. The values above the Clarke value are in light gray, the values above 10 times the Clarke value are dark gray.

Precious metals, in ppb						
	Ag	Au	In	Li	Pd	Pt
Clarke value	70	1.1	50	60000	15	1
LaRonde	14000	2534	1000	20000		
Pirquitas	141000	42	30200	60000		
Raglan	2000	60			1627	694
C. Malartic		560		20000		
Goldex		2097				
Kittilä		6628		20000		
Lapa						
Meliadine	1000	4018		20000		22
Pinos Altos	88000	3207		90000		30
Westwood	3000	3582	500	20000		

Table S-II continued Major, minor and trace elements of the ores' sample. For minor and trace elements, and for Cr, Mn, and S, the values above the Clarke value are in light gray, the values above 10 times the Clarke value are dark gray.

Minor and trace elements, in ppm																	
	As*	Ba	Bi	Cd	Co	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Te	Tl	Zn
Clarke value	5	250	0.2	0.15	25	70	0.007	1.5	80	16	0.2	0.05	2.2	375	0.005	0.45	75
Directive 019	5	200		0.9	20	50	0.1	6	50	40		3	5				120
LaRonde	143	150	168.8	3.47	11	3039	0.04	0.7	39	219	5.0			110	14	2.4	946
Pirquitas	1160	360	122.5	40.0	10	307	0.07	1.1		134	54.8	1.88	2280	460		11	8380
Raglan	16	20	4.9	1.55	548	6033	0.09	0.6	24460	13	7.8	14.2		20	4		88
C. Malartic	17	700	5.1	0.09	16	122	< 0.01	5.3	20	25	22.7	1.56		570			65
Goldex	36	250	10.4	0.08	386	79	0.51	2.6	126	7	445.9	0.05		460			54
Kittilä	12200	220	1.9	0.75	25	104	0.40	1.5	32	15	76.9	1.25		120		1	153
Lapa	1865	250	< 0.1	0.48	52	65		1.2	623	13	141		1.3				114
Meliadine	13600	450	5.0	0.77	15	92	< 0.01	8.0		101	16.8	0.33		260			213
Pinos Altos	44	730	2.8	1.00	6	67	0.82	1.7		89	65.9	0.43		100		1.4	197
Westwood	42	810	10.1	7.62	18	245	0.02	1.7		186	57.4	3.55		110			3244
Major elements, in wt.%																	
	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	S						
Clarke value	0.08	3.6 - 4.1	0.01 - 0.02	4.1 - 5	2.1 - 2.5	2.1 - 2.3	0.04 - 0.16	2.4 - 2.8		0.45	0.03 - 0.05						
Directive 019	NA	NA	0.0085	NA	NA	NA	0.1	NA	NA	NA	NA						
LaRonde	5.79	0.30	0.0069	15.5	0.78	0.12	0.04	0.53	26.17	0.31	16.2						
Pirquitas	7.46	0.16	0.0079	4.70	2.00	0.14	0.00	0.26	32.81	0.35	5.50						
Raglan	1.20	0.25	0.2294	21.7	0.39	17.49	0.07	0.01	13.15	0.05	10.1						
C. Malartic	7.79	1.91	0.0169	3.67	2.49	1.62	0.04	3.51	26.31	0.29	0.94						
Goldex	8.22	3.55	0.0099	2.91	0.44	1.72	0.03	3.67	26.22	0.19	0.75						
Kittilä	5.88	5.19	0.0155	9.67	1.69	3.39	0.24	1.22	21.24	0.98	3.91						
Lapa	4.80	3.97	0.1008	6.35	0.96	9.33	0.10	0.90	24.01	0.31	0.45						
Meliadine	5.66	2.42	0.0079	9.78	1.47	1.21	0.03	1.36	26.69	0.19	1.66						
Pinos Altos	3.80	0.25	0.0074	2.07	2.46	0.36	0.07	0.36	38.51	0.15	0.11						
Westwood	7.40	1.96	0.0066	7.06	2.02	1.39	0.07	1.06	28.16	0.40	0.08						

Table S-III EPMA analysis of the elements of interest in certain minerals observed

Mineral	Elt (%)	DDL (ppm)	Polymetallic ores			Gold Ores				
			LaRonde	Pirquitas	Raglan	Canadian Malartic	Goldex	Kittilä	Meliadine	Westwood
Pyrite	S		53.53 +/- 0.31	51.8 +/- 3.71		53.2 +/- 3.07	53.3 +/- 3.07	50.4 +/- 3.92	53.2 +/- 3.08	54.1 +/- 0.31
	Fe		46.47 +/- 0.44	46.9 +/- 1.79		46.8 +/- 2.15	46.7 +/- 2.14	46.3 +/- 2.37	46.8 +/- 2.15	45.9 +/- 0.44
	As	650	< 2000 ppm	0.83 +/- 0.26		< 650 ppm	< 650 ppm	3.26 +/- 0.49	< 650 ppm	< 2000 ppm
	Au	1100	NA	NA		NA	NA	< 1100 ppm	NA	NA
	Ag	1400	NA	0.40 +/- 0.25		NA	NA	NA	NA	NA
	Tl	1500	NA	0.45 +/- 0.27		NA	NA	NA	NA	NA
	Se	650	< 650 ppm	NA		NA	< 650 ppm	< 650 ppm	NA	< 650 ppm
Pyrrhotite	S				40.0 +/- 1.82			39.8 +/- 1.81	39.3 +/- 1.76	
	Fe				59.7 +/- 1.94			60.2 +/- 1.95	60.6 +/- 1.92	
	Co	330			< 330 ppm			< 330 ppm	< 330 ppm	
Arsenopyrite	Ni	550			0.37 +/- 0.22			< 550 ppm	0.10 +/- 0.10	
	S							21.1 +/- 1.88	21.1 +/- 1.89	
	As							43.9 +/- 3.08	43.6 +/- 3.08	
Chalcopyrite	Fe							35.0 +/- 1.90	35.2 +/- 1.92	
	Au	1300						< 1300 ppm	< 1300 ppm	
	S		35.5 +/- 1.74						34.7 +/- 1.64	NA
	Cu		34.2 +/- 1.85						34.5 +/- 1.22	NA
	Fe		30.2 +/- 1.39						30.5 +/- 1.21	NA
	Ag	430	NA					< 430 ppm	NA	< 430 ppm
	As	1700	< 1700 ppm					NA	NA	NA
Sphalerite	Sn	700	< 700 ppm					NA	NA	NA
	Tl	2000	< 2000 ppm					NA	NA	NA
	Te	1600	< 1600 ppm					NA	NA	NA
	Cd	500	< 500 ppm					0.37 +/- 0.10	NA	NA
	S		33.1 +/- 1.57	33.6 +/- 2.53						33.4 +/- 1.62
	Zn		60.7 +/- 2.33	63.8 +/- 2.13						61.2 +/- 2.64
	Fe	950	4.39 +/- 0.43	2.06 +/- 0.30						4.31 +/- 0.42
Galena	Ag	680	NA	0.84 +/- 0.27						NA
	In	475	0.45 +/- 0.10	0.25 +/- 0.18						NA
	Cd	550	1.16 +/- 0.09	0.37 +/- 0.21						1.00 +/- 0.12
	Mn	400	0.25 +/- 0.09	NA						0.16 +/- 0.09
	Pb	2600	NA	0.71 +/- 0.65						NA
	Tl	1500	0.1 +/- 0.09	0.33 +/- 0.22						NA
	S								13.2 +/- 0.32	
Pentlandite	Pb								85.4 +/- 1.06	
	Fe								1.37 +/- 0.20	
	Ag	430							0.09 +/- 0.04	
	S				33.8 +/- 1.67					
Pentlandite	Fe				30.0 +/- 1.22					
	Ni				35.5 +/- 1.34					
	Co	330			0.75 +/- 0.08					

Table S-IV Different estimations of the acid-generation potential (AP) and the neutralization potential (NP) according to different mineralogical methods; and neutralization net potential (NNP) and NP/AP ratios

		LaRonde	Pirquitas	Raglan
NP (kg CaCO₃/t)	Lawrence & Scheske (1997)	2	2	88
	CNP	0	6	8
	CCNP	0	6	8
	Paktunc (1999)	0	0	0
	Plante (2012)	0	0	0
AP (kg CaCO₃/t)	Sobek <i>et al.</i> (1978)	496	160	225
	Paktunc (1999)	483	158	205
	Bouzahzah <i>et al.</i> (2011)	483	159	205
	Chopard <i>et al.</i> (2017)	814	159	516
NNP	Paktunc (1999)	-483	-158	-205
	Chopard <i>et al.</i> (2017) & Plante (2012)	-814	-159	-516
NP/AP	Paktunc (1999)	0	0	0
	Chopard <i>et al.</i> (2017) & Plante (2012)	0	0	0

		Canadian Malartic	Goldex	Kittilä	Lapa	Meliadine	Pinos Altos	Westwood
NP (kg CaCO ₃ /t)	Lawrence & Scheske (1997)	55	105	134	101	127	5	31
	CNP	47	103	302	101	126	0	23
	CCNP	47	103	302	101	63	0	23
	Paktunc (1999)	40	95	103	38	55	2	23
	Plante (2012)	40	96	109	47	55	2	23
AP (kg CaCO ₃ /t)	Sobek <i>et al.</i> (1978)	29	23	122	14	52	3	177
	Paktunc (1999)	28	23	120	13	44	1	171
	Bouzahzah <i>et al.</i> (2011)	28	23	142	15	73	0	166
	Chopard <i>et al.</i> (2016)	28	23	387	88	103	1	176
NNP	Paktunc (1999)	11	72	-17	25	10	2	-148
	Chopard <i>et al.</i> (2016) & Plante (2012)	12	73	-278	-41	-48	1	-153
NP/AP	Paktunc (1999)	1.40	4.12	0.86	2.89	1.23	3.66	0.13
	Chopard <i>et al.</i> (2016) & Plante (2012)	1.41	4.16	0.28	0.53	0.54	2.48	0.13

CHAPITRE XI

DISCUSSION

Les études expérimentales réalisées dans cette thèse ont permis d'obtenir des données géochimiques quantitatives sur quinze sulfures communs et deux sulfosels. La discussion pourrait revenir sur les taux de réactivité et les confronter avec la littérature. Cependant, même si cette comparaison est pertinente pour enrichir les données de la littérature concernant, par exemple, les essais en mini-cellules d'altération et les différents taux de réactivité, cela ne correspond pas aux objectifs de cette thèse.

Tout l'enjeu de la thèse est de proposer des outils pertinents pour l'évaluation environnementale et géométallurgique de minerais polymétalliques à sulfures, et ce, dès l'étape d'exploration. L'expérimentation des techniques ainsi que les résultats obtenus et leur interprétation ont permis l'écriture de la discussion suivante, qui sera effectuée en trois temps. En premier lieu, l'apport de la minéralogie appliquée à chaque étape du cycle minier est montré par un organigramme et discuté selon la disponibilité de chaque technique, le résultat et les coûts associés par échantillon. En second lieu, l'importance d'une caractérisation minéralogique multitechnique est défendue afin d'obtenir des résultats détaillés et fiables. En dernier lieu, un guide d'évaluation environnementale préliminaire à partir de carottes de forage concassées est proposé.

Cette discussion est destinée à démystifier les techniques d'analyse minéralogique, en les rendant accessibles et en fournissant les bonnes questions à se poser lors de l'étude de minerais et de produits miniers (rejets, concentrés...).

11.1 La minéralogie appliquée au sein du cycle de vie minier

Le cycle de vie d'une mine se compose de plusieurs étapes : tout d'abord, l'étape de prospection vise à chercher un indice minéralisé. Lorsqu'un ou plusieurs éléments valorisables (or, argent, cuivre, plomb, zinc, nickel, fer...) présentent des teneurs assez élevées selon les critères des marchés économiques, l'étape d'exploration avancée débute alors. Cette étape consiste à étudier l'endroit prospecté devenu gisement afin d'estimer les ressources élémentaires précises. Des forages sont alors réalisés selon des mailles de forage définies par la géologie locale et par des calculs géostatistiques selon les teneurs en élément d'intérêt. Le volume de roches contenant l'élément à valoriser ainsi que la teneur moyenne de cet élément dans les roches permet de faire le calcul des ressources. Lors de cette étape, une étude économique préliminaire permet de classer les ressources comme réserves, terme qui intègre, entre autres, la dimension économique (rapports NI 43-101 (2012)). Ainsi, les ressources sont les quantités réelles présentes dans les roches qui constituent le gisement et ne peuvent varier que si la maille des travaux de forage est reserrée et la précision des analyses augmentée. Par contre, la quantité des réserves peut largement fluctuer selon les cours des métaux, dans le cas des gisement polymétalliques. Ces deux premières étapes (prospection et exploration avancée) sont souvent réalisées par des entreprises *junior* qui chercheront alors à vendre leur projet, ainsi que les données et connaissances acquises, à une *major*. L'entreprise *major* entame alors les étapes de faisabilité (études techniques), planification et construction, production et restauration du site. Le but d'une entreprise *major* est de procéder à l'achat de gisements dont le risque économique est très faible. Ainsi, plus le gisement est bien caractérisé et plus les réserves sont bien définies, plus il sera intéressant d'acheter le projet de l'entreprise *junior*. Jadis, le risque entrepris ne se basait que sur les teneurs en éléments valorisables. Or, aujourd'hui, les coûts liés à la gestion environnementale sont très importants et l'environnement doit également être pris en compte dans le risque encouru, tout comme le risque social. En effet, les coûts de restauration varient généralement de 5 à 50 millions de \$ US par année mais

peuvent atteindre des sommes importantes allant jusqu'au milliard de dollars (Mines Giant, Yellowknife ou Mines de Faro, Territoires du Yukon) (MEND, 2004). La prise en compte du risque environnemental dès le début du développement des projets miniers est nécessaire afin de minimiser les coûts liés à la gestion environnementale par la suite. L'entreprise qui détient le projet suite aux étapes de prospection et d'exploration procède aux études techniques et à la demande de permis. Lors de cette étape, le projet a beaucoup de chances d'aboutir à l'exploitation, mais dépend toujours du cours économique des éléments à exploiter. Les études de faisabilité sont primordiales et définissent les méthodes d'exploitation du gisement. C'est à cette étape que la construction d'une usine-pilote peut s'avérer nécessaire afin d'effectuer des essais de traitement minéralurgiques et métallurgiques. Des rejets sont alors disponibles afin d'effectuer les essais environnementaux statiques et cinétiques. Cependant, les caractérisations environnementales effectuées à ce stade n'auront pas pu être prises en compte dans le risque encouru. Cette thèse avait pour but de rendre compte de ce risque dès l'étape d'exploration. La méthodologie proposée dans le chapitre 10 de cette thèse répond à cet objectif.

Le plan de fermeture et de restauration du site est également effectué lors de l'étape de faisabilité. Lorsque toutes les études d'ingénierie et d'environnement sont effectuées et les permis accordés, la construction et la mise en production de la mine peut alors débuter.

Le développement des projets miniers jusqu'à l'étape de production proprement dite est un long processus pouvant durer au minimum 8 ans et s'étendre jusqu'à des dizaines d'années, dans le cas où le cours des métaux entraîne un arrêt temporaire des travaux d'exploration ou une rentabilité moins importante de la production. Les coûts associés à chaque étape sont différents, avec la part la plus importante associée au pôle construction, bien que celui-ci soit le plus rapide, en moyenne de deux à quatre ans (CSMOIM, 2017). La figure 11.1 présente la matrice des coûts en fonction de la durée

des étapes tout au long du développement d'un projet minier. Ainsi, étant donné les durées mises en jeu, les caractérisations minéralogiques et environnementales effectuées sur le minerai donneront une information de qualité tout au long du processus, et participeront à la diminution du risque, avec un indice de confiance différent selon l'étape à laquelle le projet est situé.

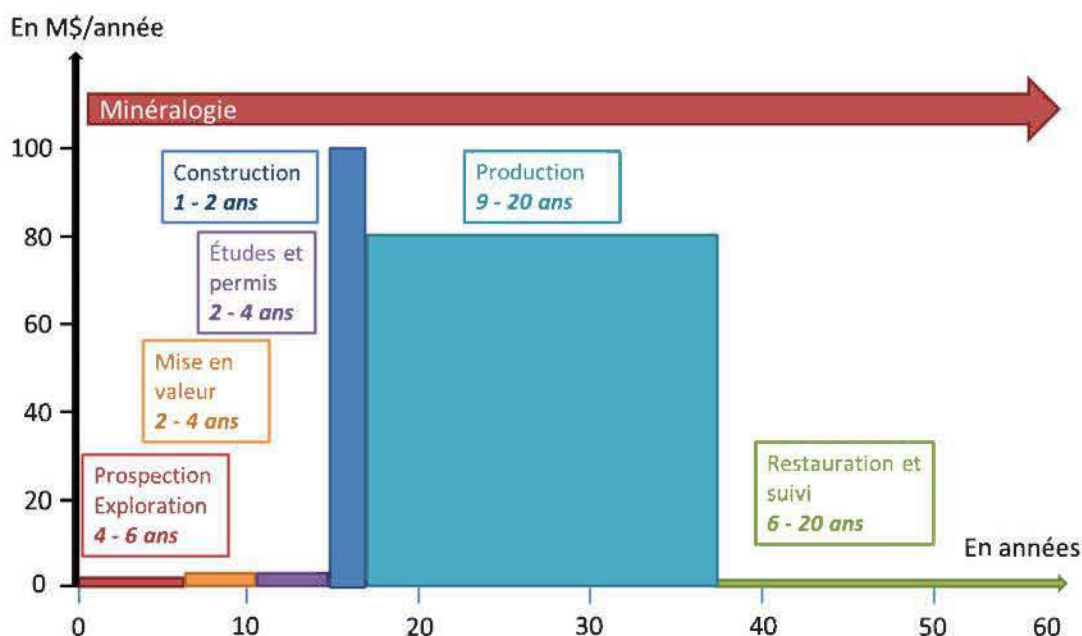


Figure 11.1 Matrice des coûts en fonction du temps de développement d'un projet minier et durabilité des données minéralogiques (modifié de Lessard et Gilbert, 2011)

Par ailleurs, chaque étape du cycle minier a ses propres besoins en données et en détails dans ces données. La figure 11.2 illustre les analyses actuellement effectuées à chaque étape du projet, en intégrant la minéralogie pour chaque département, selon le temps nécessaire et les coûts. La caractérisation proposée dans la thèse permet d'ajouter les caractérisations minéralogiques dès la phase d'exploration. Ces caractérisations devraient être effectuées sur des échantillons représentatifs des variations géologiques du gisement. Ces échantillons pourraient par exemple être choisis selon les résultats

d'une analyse en fluorescence X par pistolet portatif. À la figure 11.2, la colonne de droite présente toutes les caractérisations minéralogiques à effectuer durant les étapes du cycle minier. Les caractérisations en orange sont les caractérisations proposées dans la thèse. Le symbole \$ inscrit à côté de chaque méthode représente un ordre de grandeur des coûts associés à chaque analyse, avec \$ $\approx$ 10 \$ US/échantillon, \$\$ $\approx$ 100 \$ US/échantillon, \$\$\$ $\approx$ 1000 \$ US/échantillon et \$\$\$\$ $\approx$ 10 000 \$ US/échantillon.

Le premier rectangle orange intitulé « analyses chimiques selon minéralogie » propose d'effectuer, dans un premier temps, la caractérisation chimique des échantillons de carottes solides selon la méthodologie développée au chapitre 5 de la thèse. Quatre grands flux d'informations peuvent être tracés partant des caractérisations minéralogiques. De manière chronologique, le premier, celui pointant vers les essais métallurgiques, permet de montrer que les caractérisations minéralogiques de départ auraient permis de détecter des éléments valorisables en sous-produits, d'adapter le procédé de traitement du minerai en conséquence, d'observer la texture du minerai (or libre ou réfractaire, libération des sulfures pour la flottation...), de connaître la nature des minéraux contenant l'élément d'intérêt (par exemple bornite ou chalcoppyrite pour le cuivre), de repérer les minéraux problématiques à certains procédés de traitement, de connaître les associations de sulfures (afin d'évaluer les interactions galvaniques et leurs effets dans le procédé (Huang & Grano, 2006; Ahmadi *et al.*, 2012)), de connaître la spéciation des éléments ou la stoechiométrie des minéraux afin de faire des liens avec leurs caractéristiques de flottation comme l'influence de la teneur en fer dans la sphalérite (Boulton *et al.*, 2005). Le deuxième flux d'informations pointe directement vers la répartition élémentaire de plus en plus demandée dans le domaine de la minéralogie des procédés. Le coût d'une telle caractérisation est le plus élevé des caractérisations minéralogiques proposées dans la figure 11.2, de l'ordre de 10 000 \$ US par échantillon. Cependant, si de l'information est déjà disponible en amont, cela pourrait diminuer les coûts d'une telle caractérisation. Les répartitions

élémentaires permettent de déterminer précisément les flux de l'élément d'intérêt et des minéraux porteurs de l'élément dans tout le circuit de traitement du minerai, afin d'évaluer, par exemple, quelle est l'étape où la récupération est la moins bonne, ou quelle est la teneur de l'élément d'intérêt restante dans les rejets. Le troisième flux d'informations concerne directement les analyses et les tests environnementaux. Cette thèse a montré combien la minéralogie pouvait influencer le comportement géochimique des rejets miniers. Enfin, le dernier flux d'informations est d'ordre plus général. En effet, il pointe vers des orientations stratégiques et la prise de décisions. Ce flux est le plus difficile à quantifier. Sa plus-value est également moins facile à apprécier que pour les autres flux. Cependant, des exemples de projets très avancés ont avorté à cause d'un problème environnemental dû à la minéralogie du minerai. Les exemples les plus fréquents sont lorsque la présence de sulfosels n'est pas détectée dès le départ, et qu'ainsi, à l'étape d'évaluation environnementale, les essais géochimiques montrent alors des concentrations importantes en contaminants (As, Ni ou Sb par exemple). Les coûts de gestion des rejets se trouvent alors multipliés, et ceci a déjà mené à l'abandon définitif de projets (exemple de la gersdorffite dans le projet minier de la côte Joannès, Abitibi). De plus en plus, la réhabilitation des sites miniers s'intègre tout au long de la durée de vie de la mine. Des décisions concernant la gestion des rejets selon leur caractère polluant sont alors possibles. Cette approche est en lien avec la géométallurgie et ce qu'on pourrait appeler le géoenvironnement, et permet de changer l'ancienne manière de travailler, c'est-à-dire la gestion de projets en silos, en nouveau mode de gestion : la synergie entre les départements.

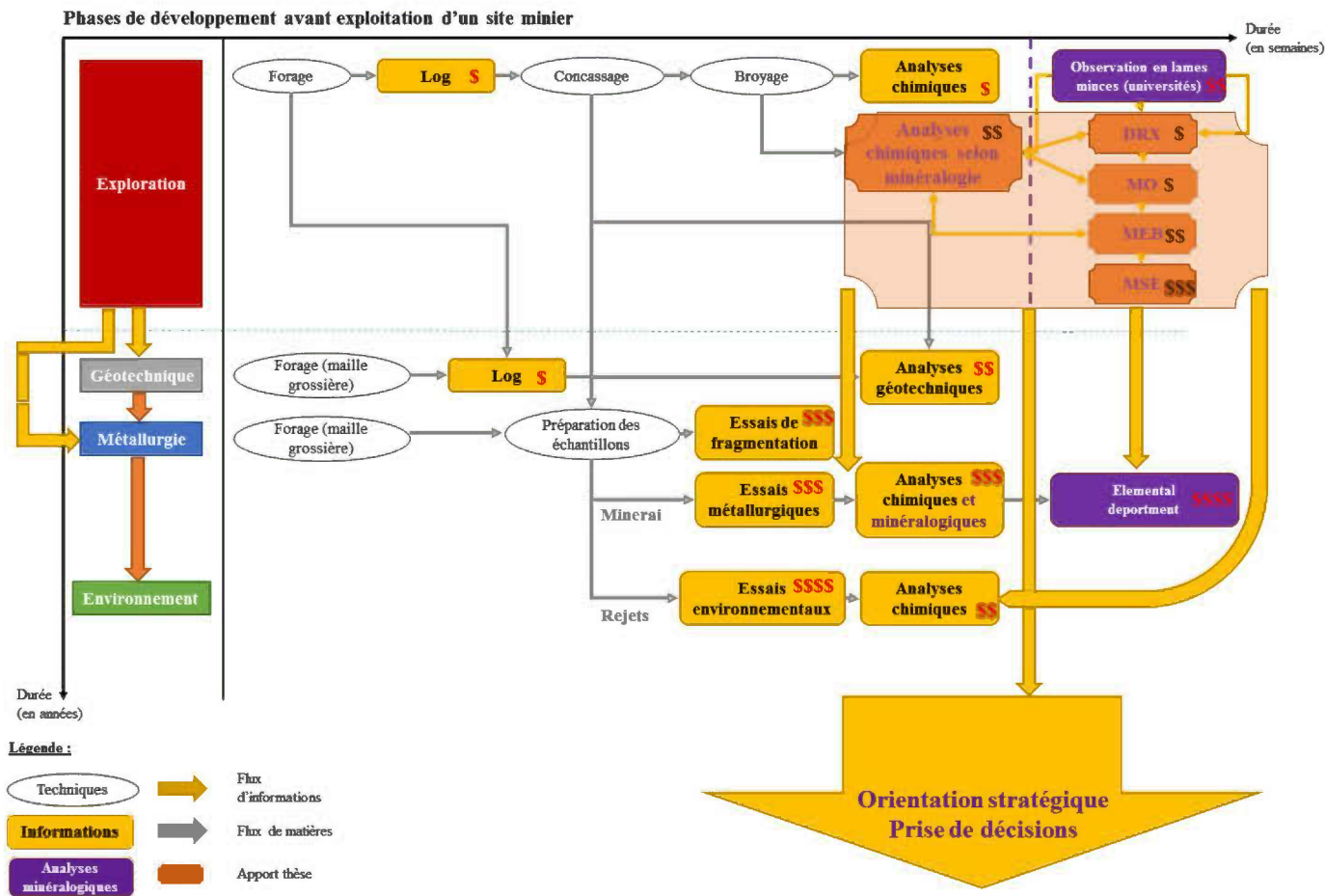


Figure 11.2 Phases de développement avant l'exploitation d'un site minier et intégration de la minéralogie

11.2 L'importance de la minéralogie multitechnique

Un grand nombre de techniques minéralogiques sont disponibles pour obtenir de l'information minéralogique. Malheureusement, avec l'engouement envers les systèmes automatisés basés sur le MEB, l'apport de l'analyse multitechnique est oublié. Ainsi, il est commun de penser que l'analyse d'un échantillon par un tel système permet d'obtenir toutes les données minéralogiques suffisantes et que cette analyse seule permet d'aboutir à des résultats minéralogiques fiables et précis permettant des prises de décision. Or, la diversité des résultats obtenus par les différentes techniques est très importante. Le tableau 11.1 propose une comparaison entre la caractérisation multitechnique d'un échantillon et sa caractérisation par minéralogie automatisée. Pour donner un ordre de grandeur des coûts associés, l'analyse multitechnique pour un même échantillon coûte environ 4500 \$CAD alors que l'analyse par minéralogie automatisée coûte environ 6000 \$CAD. Il est vrai que dans cette comparaison, le fait de fractionner l'échantillon de départ en plusieurs fractions (généralement de 5 à 7) pour l'analyse par système automatisé afin de s'affranchir des effets stéréologiques est un avantage de taille par rapport à la minéralogie multitechnique. Il serait intéressant de comparer les données de libération, de granulométrie et d'associations minéralogiques obtenues par les deux méthodes. Des études sont en cours à ce sujet. Lorsque les cases du tableau sont grisées, cela signifie que la technique ne permet pas d'obtenir le type d'informations minéralogiques désiré. Le classement de la précision et du temps et des coûts associés à chaque technique est effectué à l'aide des symboles « + » et « - ». Concernant la précision, trois symboles « + » signifient que la technique a une très bonne précision, et trois symboles « - » signifient que la technique donne des résultats avec une moins bonne précision, avec une gradation selon le nombre de symboles annotés, un, deux, ou trois. Du côté des coûts et du temps nécessaire pour obtenir le type d'information recherché grâce à la technique utilisée, le même principe est utilisé avec le « + » utilisé de manière positive, c'est-à-dire lorsque la technique est peu coûteuse et nécessite peu de temps, trois marques « +++ » sont alors apposées.

Tableau 11.1 Comparaison en précision, temps et coûts des informations minéralogiques obtenues par la méthode de caractérisation minéralogique multitechnique et par les méthodes de caractérisation minéralogique automatisée.
+ : évaluation positive ; - : évaluation négative

Type d'information minéralogique obtenue	Caractérisations minéralogiques multitechniques										Minéralogie automatisée	
	DRX		MO		MEB		Réconciliation		MSE		Préci- sion	Coût et temps
	Préci- sion	Coût et temps	Préci- sion	Coût et temps	Préci- sion	Coût et temps	Préci- sion	Coût et temps	Préci- sion	Coût et temps		
Identification des minéraux majeurs	+	+++	+	+	++	-					+++	-
Identification des minéraux mineurs			+	+	++	-					++	-
Identification des minéraux en traces			+	--	-	---					+/-	-
Quantification des minéraux majeurs	+	+++	++	---	++	---	+++	+++			+++	-
Quantification des minéraux mineurs	---	+++	++	---	-	---	+++	++			++	-
Quantification des minéraux en traces			++	---			+++	+			-	-
Stœchiométrie des minéraux					+	-			+++	---	+	--
Textures et associations minéralogiques - Qualitatif			+++	++	+++	-					+++	-
Associations minéralogiques - Quantitatif			---	---	--	--					+/-	-
Libération - Qualitatif			+	-	+	--					+++	-
Libération - Quantitatif			---	---	-	--					++	-
Granulominéralogie			---	---	---	---					++	-
Répartition élémentaire							++	++			++	-
Analyse chimique					--	---	++	---			+	-

Plusieurs remarques accompagnent ce tableau. Chaque case pourrait être expliquée et discutée, mais pour des raisons de redondance et de clarté dans l'énoncé, seules quelques cases sont expliquées et discutées ici. Les remarques suivantes sont effectuées pour certaines techniques minéralogiques. Tout d'abord, la microscopie optique, quant à la quantification des minéraux majeurs, mineurs et en traces a été évaluée sur la base de la méthode manuelle par comptage de points. Or, avec le développement possible de systèmes automatisés basés sur l'analyse d'images multispectrales en microscopie optique, cette évaluation pourrait ainsi être revue, au moins pour certaines applications spéciales (comme la quantification des minéraux opaques, qu'ils soient présents comme minéraux majeurs, mineurs ou en traces). Concernant l'évaluation des libérations au microscope optique, ceci devrait se développer au cours des années à venir. Pour ce qui est de l'utilisation du MEB traditionnel pour la quantification des minéraux majeurs et mineurs, l'évaluation est portée sur les logiciels existants des fournisseurs de MEB tel que le logiciel INCA[®] de la société Oxford Instruments, mais également sur la méthodologie SEMIAD développée par Mermillod-Blondin *et al.* (2011). Pour la réconciliation minéralogique, l'évaluation est basée sur la technique de réconciliation minéralogique utilisée au sein des laboratoires de l'IRME et développée par Bouzahzah (2013), ainsi que sur la méthode MODAN développée par Paktunc (1998). De plus, l'analyse chimique obtenue par réconciliation minéralogique s'avère très coûteuse et peut être longue du fait de la nécessité d'avoir des analyses de microsonde pour obtenir des résultats chimiques ponctuels précis. Enfin, concernant la minéralogie automatisée, comme plusieurs systèmes commerciaux existent, les évaluations sont effectuées de manière globale et sont basées sur des caractéristiques générales, ne prenant pas forcément en compte les différents modes d'acquisition disponibles. La détermination stœchiométrique des minéraux est aussi précise qu'au MEB, étant donné que la même technologie est utilisée, mais le coût et le temps nécessaires sont plus élevés, du fait des temps de comptage plus longs pour une bonne précision, et que les modes d'analyse disponibles ne permettent pas de définir un seuil

de nombre de particules analysées nécessaires pour obtenir une précision correcte de l'analyse stœchiométrique des minéraux. L'évaluation indécise de la détermination des associations minéralogiques de manière quantitative par la minéralogie automatisée est due aux différentes façons possibles de présenter les résultats. Lastra et Paktunc (2016) expliquent très bien les différences obtenues entre les résultats concernant les associations minéralogiques, donnés par différents laboratoires.

11.3 Guide d'évaluation environnementale des minerais à l'étape d'exploration

Ce guide d'évaluation du potentiel contaminant de minerais à sulfures a été préparé dans le but de :

- Déterminer les constituants polluants qui, sous certaines conditions, pourront être libérés pendant l'exploitation;
- Identifier de nouveaux sous-produits d'exploitation possiblement valorisables;
- Estimer le potentiel de génération d'acidité des rejets qui seraient engendrés par l'exploitation des minerais;
- Faciliter l'estimation des futurs impacts environnementaux en fournissant des outils adaptés;
- Proposer un guide simple afin de mettre en pratique concrètement les avancées présentées dans la thèse;
- Intégrer la minéralogie dès le début du cycle de développement des projets miniers et mettre en valeur la plus-value apportée par des caractérisations chimiques et minéralogique bien choisies.

Ainsi, ce guide contient trois étapes fondamentales (échantillonnage, caractérisations chimiques et minéralogiques, prédiction préliminaire). Ces trois étapes fondamentales proposées dès l'étape d'exploration ont pour objectifs la prise de décisions en amont et la mise en place de solutions adaptées au traitement du minerai et à la gestion intégrée des rejets miniers. Le degré de précision de chaque technique est jaugé en fonction de

l'avancement du projet, tout en considérant que l'étape d'exploration avancée mène bien souvent à l'exploitation d'un site minier proprement dit, et que le travail de caractérisation effectué à cette étape est donc nécessaire pour toutes les étapes suivantes (pré faisabilité, faisabilité, construction, production et restauration des sites miniers). De plus, la notion de risque est importante, surtout dans le cas de projets d'exploration menés par les compagnies *junior* qui estiment la valeur des gisements par le risque associé à l'exploitation et dont le prix de vente du projet dépend grandement de ce risque. Ce guide méthodologique permettra ainsi de diminuer fortement le risque environnemental associé à l'exploitation future d'un gisement.

Au niveau réglementaire, au Québec, ce guide pourrait également être intégré dans le Guide et modalités de préparation du plan et exigences générales en matière de restauration des sites miniers au Québec (MERN, 1997). Ce guide est dédié aux personnes qui effectuent certains travaux miniers et qui doivent obligatoirement soumettre un plan de restauration avant de commencer leurs activités. De plus, le Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai (Ministère du Développement Durable, 2003) est en cours de mise à jour et pourrait également intégrer ce guide.

11.3.1 Échantillonnage et préparation des échantillons

L'objectif principal d'un programme d'échantillonnage environnemental fiable est d'obtenir des échantillons représentatifs des différentes unités lithologiques liées au plan d'exploitation de la mine (BC AMD Task Force, 1989; EPA, 1994). De plus, les échantillons de minerai testés doivent être représentatifs de la totalité des gammes de matériaux d'un site minier et des différentes sections du plan d'exploitation de la mine (EPA, 1994; Ministère du Développement Durable, 2003; Kentwell *et al.*, 2012). Par ailleurs, les résultats de caractérisations et de prédictions environnementales pourront alors être directement intégrés dans le bloc-modèle, au même titre que les données géologiques. Par exemple, si les résultats de prédiction indiquent que certaines sections

seront génératrices de DMA, la gestion des roches provenant de cette section pourra être adaptée en conséquence.

Une fois les échantillons sélectionnés, leur préparation en vue d'effectuer les caractérisations physiques, chimiques et minéralogiques est un autre paramètre important à considérer. En effet, selon l'objectif visé, la quantité initiale d'échantillons à préparer est importante pour la représentativité des échantillons soumis aux analyses. Le chapitre 10 décrit les règles d'échantillonnage et de préparation afin d'éviter au maximum les erreurs de préparation. Cependant, une dernière étape de division, suivie de l'homogénéisation, pour passer d'un échantillon d'une masse de 50 g à des échantillons d'une masse d'environ 2 g permettrait d'éviter au maximum les erreurs d'échantillonnage lors de la dernière étape de prélèvement d'une petite quantité d'échantillon pour les analyses. En effet, la plupart des caractérisations ne nécessite qu'une petite quantité d'échantillon allant de 0.1 g à quelques grammes pour la confection des sections polies. Afin de réconcilier les résultats entre eux, la représentativité de chaque échantillon prélevé doit être conservée. L'appareil permettant cette dernière étape s'appelle un *microriffler*, que l'on pourrait traduire par microdiviseur. Cet appareil est principalement utilisé lors de la caractérisation minéralogique par systèmes automatisés, pour comparer les analyses chimiques obtenues par les méthodes chimiques et celles calculées par la minéralogie.

11.3.2 Caractérisations minéralogiques et chimiques

Historiquement, des caractérisations minéralogiques étaient d'abord réalisées par les géologues afin d'identifier les gîtes minéralisés, les textures des roches et les transformations minérales. Puis, avec le développement des techniques de chimie analytique et des appareils portatifs (telle que la fluorescence X pour la détermination des éléments majeurs et mineurs), les données qualitatives et quantitatives de caractérisation d'un gisement se transformèrent en caractérisations chimiques. En effet,

comme l'élément chimique est le composant à extraire et à valoriser, l'intérêt s'est focalisé sur les teneurs en éléments plutôt qu'en minéraux. Cependant, cette évolution a peu à peu mis de côté les caractérisations minéralogiques jusqu'à même ne parler que de concentration de cuivre, de zinc ou d'or, alors que ce sont bien les minéraux de chalcoppyrite, de sphalérite ou d'électrum, pyrite ou arsénopyrite qui sont extraits puis traités à l'usine. Les principaux composants exploités restent donc les minéraux. Ces dernières années, grâce à l'expansion des systèmes automatisés facilitant la minéralogie de procédés (*Process Mineralogy*), l'intégration de la minéralogie dans les étapes de traitement du minerai revient peu à peu aux esprits des métallurgistes. Pour ce qui est de l'environnement, les minéraux sulfurés sont les principaux composants polluants d'un gisement polymétallique. Ceux-ci s'oxydent et génèrent de l'acidité et la mise en solution d'éléments chimiques contaminants. Cependant, les tests de prédiction du drainage minier sont encore trop souvent basés sur la chimie des échantillons et sur des essais chimiques et géochimiques (tests statiques comme tests cinétiques). Plusieurs auteurs prônent l'intégration de la minéralogie dans les tests statiques et dans l'interprétation des essais cinétiques, mais ceci tarde à être exigé au niveau des réglementations, bien que la minéralogie explique toujours les données géochimiques obtenues. Ainsi, les caractérisations minéralogiques et chimiques doivent toujours être réalisées de pair, et un manque ou une erreur dans l'une entraîne un manque ou une erreur dans l'autre. Par exemple, un échantillon de minerai contenant des minéraux acidifiants : pyrite, pyrrhotite, sphalérite, arsénopyrite, gersdorffite ainsi que des minéraux neutralisants : calcite, dolomite, pourrait être classé comme non générateur de DMA par le test statique basé sur la chimie. Cependant, si on tient compte des minéraux en présence, la gersdorffite étant très soluble, les concentrations en arsenic et en nickel dépasseraient très certainement les réglementations dès le début de leur altération et de leur lixiviation. Ainsi, des solutions sur le tas devraient être rapidement trouvées, entraînant des problèmes et des coûts supplémentaires.

Les techniques de caractérisations minéralogiques et chimiques de base qui doivent absolument être effectuées pour une bonne connaissance d'un matériau sont la FRX, la DRX, le MO et le MEB, l'analyse élémentaire par digestion des solides et la réconciliation des données obtenues (figure 11.3). Parmi ces techniques de caractérisation, le MEB est la technique la plus coûteuse et la moins disponible. Toutes les autres techniques peuvent être facilement réalisées sur un grand nombre d'échantillons. Un apport de la thèse réside dans l'identification et la quantification des minéraux sulfurés au microscope optique. En continuant dans ce sens, les analyses au MO pourraient devenir des analyses simples et automatisées. Concernant les analyses de grains à la microsonde, elles ne doivent être effectuées qu'après avoir identifié les minéraux majeurs, mineurs et en traces, et après avoir établi par la chimie, quels éléments pourraient se trouver dans tel ou tel minéral. La spéciation des éléments peut même être définie plus tard dans le processus, à l'étape des essais cinétiques (voir figure 11.3). En effet, les résultats des analyses chimiques des lixiviats peuvent être interprétés par la connaissance des minéraux et de la spéciation des éléments. Suite à la caractérisation détaillée d'un échantillon de minerai, il serait possible d'obtenir la caractérisation détaillée du rejet issu du traitement de ce minerai. Dans la figure 11.3, une méthodologie permettant la simulation du rejet est évoquée. Premièrement, l'acquisition, le traitement et l'analyse de plusieurs images de grains grossiers (2 mm – 5 mm) de plusieurs sections polies d'un échantillon de minerai peuvent être effectués afin d'avoir les informations minéralogiques initiales. Plusieurs sections polies sont nécessaires afin d'obtenir la représentativité de l'échantillon à cette taille de grains. Puis, une simulation numérique de broyage de ces grains, suivi de leur simulation de traitement en usine pourrait être effectuée, afin d'obtenir les caractéristiques d'un rejet simulé, représentant le rejet qui serait issu du traitement de l'échantillon de minerai analysé.

11.3.3 Outils de prédiction environnementale

Les outils de prédiction environnementale peuvent être utilisés sur tout matériau dont on cherche à évaluer le comportement géochimique et le potentiel de génération d'acidité et d'éléments contaminants.

11.3.3.1 Tests statiques

Les tests statiques ont pour objectif de donner une réponse rapide pour statuer sur le potentiel de génération d'acidité des rejets. D'après les résultats obtenus dans cette thèse ainsi que les travaux précédents (Paktunc, 1999b; Bouzahzah *et al.*, 2013a; Bouzahzah *et al.*, 2014a; Hageman *et al.*, 2015), il n'est plus à prouver que la minéralogie joue un rôle prépondérant dans les comportements géochimiques. Ainsi, même si les tests statiques ont pour objectif d'être rapide et simple et d'être utilisé comme critère de choix pour sélectionner les échantillons nécessitant des essais cinétiques, ils doivent intégrer les analyses minéralogiques. Le chapitre 9 a montré que certains sulfures et sulfosels peuvent changer de manière drastique la qualité des lixiviats. La méthode développée au chapitre 9 donne des résultats prometteurs et mériterait d'être transposée sur de vrais échantillons miniers afin d'évaluer les résultats obtenus pour des échantillons réels.

11.3.3.2 Tests cinétiques

Comme les essais cinétiques sont, de manière générale, plus coûteux que les tests statiques, il sera plus difficile de les intégrer dès l'étape d'exploration avancée. Cependant, l'essai en mini-cellule d'altération utilisé dans cette thèse est le plus approprié à l'étape d'exploration dans le fait qu'il nécessite peu d'échantillon (67 g), qu'il est rapide (des résultats intéressants peuvent être obtenus dès 30 cycles de lixiviation) et qu'il est simple à mettre en place. De plus, l'essai en mini-cellule d'altération a montré des résultats similaires aux essais normés en cellules humides et ont prouvé leur efficacité dans plusieurs études (Cruz *et al.*, 2001b; Villeneuve, 2004;

Villeneuve *et al.*, 2009; Plante *et al.*, 2011; El Adnani *et al.*, 2015). Un essai en mini-cellule d'altération pourrait être effectué par unité géologique directement sur le minerai afin d'évaluer les comportements géochimiques des éléments (Smith, 1999; Hammarstrom & Smith, 2002; KS, 2007). Concernant les essais cinétiques à effectuer sur les rejets eux-mêmes, ceux-ci sont possibles dès lors que du matériel est disponible, c'est-à-dire que des tests métallurgiques ont déjà été entrepris. Plusieurs autres méthodes cinétiques sont disponibles afin d'évaluer les comportement géochimiques des rejets miniers. Ceux-ci sont répertoriés, avec leurs avantages et inconvénients dans la revue de littérature de Bouzahzah *et al.* (2014b). En ce qui concerne l'interprétation des tests cinétiques, trois outils sont proposés suite aux travaux réalisés dans cette thèse. En effet, la connaissance de la réactivité des minéraux purs permet de faire des comparaison entre les taux de réactivité des minéraux purs et des minéraux dans un minerai. De plus, trois voies d'oxydation des sulfures sont possibles : l'oxydation chimique, l'oxydation électrochimique et l'oxydation bactériologique. L'oxydation électrochimique est souvent occultée et a été peu étudiée (Kwong, 1995b, 2001; Kwong *et al.*, 2003; Chopard *et al.*, 2017b). Deux types d'oxydation électrochimique peuvent avoir lieu, la dissolution oxydative et l'oxydation galvanique. La dissolution oxydative change l'état d'oxydation d'un atome constituant le sulfure (par exemple oxydation du soufre et formation du soufre natif). L'oxydation galvanique a été étudiée dans la thèse pour les oxydations de la pyrite en présence de chalcopyrite, ainsi que de la pyrite en présence de sphalérite. Il a été mis en évidence que les interactions galvaniques peuvent avoir une influence importante, même dans le cas de grains libres de sulfures, et qu'elles doivent ainsi absolument être considérées dans l'interprétation des résultats géochimiques obtenus. L'oxydation bactériologique est également importante et encore peu prise en compte (Nordstrom *et al.*, 2015).

11.3.3.3 Modélisations prédictives

Enfin, les modélisations prédictives permettraient d'englober tous les résultats précédemment obtenus, de former un bloc-modèle géoenvironnemental à utiliser et à bonifier durant tout le cycle de vie minier, mais également, à l'image des modélisations hydrogéochimiques ou géotechniques, de prévoir le comportement environnemental d'un matériau minier sur le long-terme. Cette idée sera développée dans le chapitre suivant, qui présentent les conclusions et perspectives de la thèse.

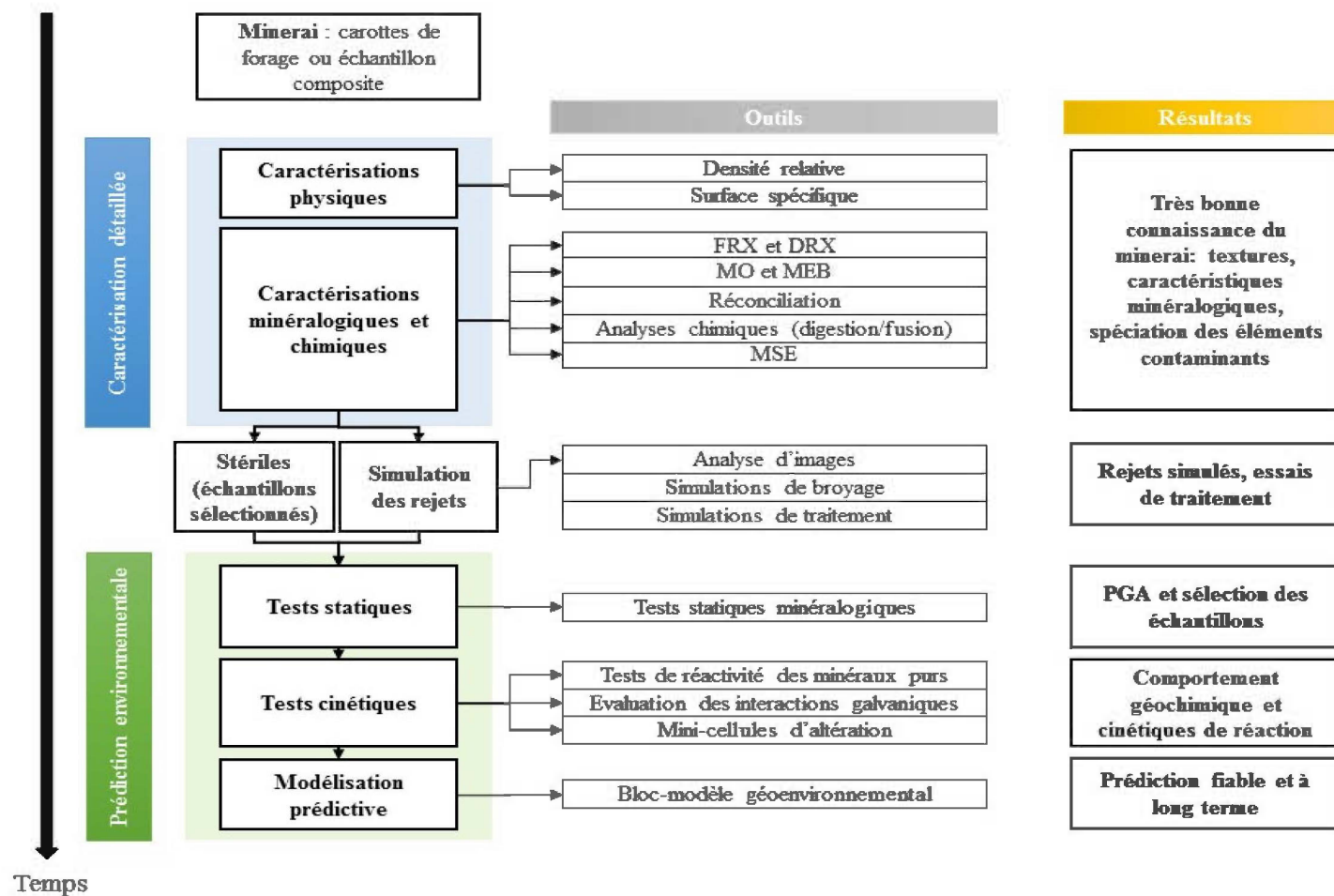


Figure 11.3 Guide méthodologique pour l'évaluation environnementale de minerais sulfurés polymétalliques

11.3.4 Valeurs seuils des réglementations environnementales

Toutes les prédictions environnementales reposent sur le même but : ne pas dépasser les seuils de concentrations maximales et moyennes admises par les gouvernements. Ces seuils sont définis à partir de données écotoxicologiques. On distingue la biodisponibilité des métaux, qui décrit la capacité pour un organisme vivant à assimiler un constituant étranger par voie orale ou par l'environnement abiotique (externe) dans la mesure où le constituant peut être impliqué dans le métabolisme de l'organisme (Sauve *et al.*, 2003), de la bioaccumulation, qui implique l'accumulation du constituant étranger dans l'organisme vivant et sa concentration dans les tissus. La toxicologie est la science qui étudie la nature, les effets et la détection de substances toxiques, c'est-à-dire ayant des effets néfastes sur les organismes vivants. L'écotoxicologie étudie ces paramètres dans un contexte écosystémique (Neculita *et al.*, 2008). Les valeurs seuils sont largement dépendantes des espèces vivantes étudiées ainsi que de leur milieu d'accoutumance. Il est donc très difficile de mettre en place ces valeurs seuils de concentration en fonction de l'écotoxicité. On distingue également les expositions aiguës et chroniques, c'est-à-dire à court et à long terme.

Les données du Règlement sur les Effluents des Mines de Métaux (REMM) du Canada sont présentées au tableau 11.2. Ces limites sont définies à partir des méthodes de référence SPE 1/RM/13 et SPE 1/RM/14 pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez la truite arc-en-ciel et chez *Daphnia Magna* (Adams & Rowland, 2003). La Directive 019 sur l'industrie minière du Québec (MDDEP, 2012) est par ailleurs plus exigeante concernant l'arsenic, avec une concentration moyenne mensuelle maximale permise de 0.20 mg/L. Dans le REMM, concernant les métaux et métalloïdes, seuls l'arsenic, le cuivre, le fer, le plomb, le nickel et le zinc sont réglementés et leurs concentrations doivent être suivies périodiquement. Cependant, d'autres métaux et métalloïdes, possiblement rencontrés dans les effluents miniers en concentrations non négligeables (voir chapitre 10), tels que l'antimoine, le bismuth, le

cadmium, le cobalt, le molybdène, sélénium ou encore le thallium ont certainement des effets néfastes sur les organismes vivants constituant les écosystèmes avoisinant les sites miniers. Tous ces métaux et métalloïdes ont déjà fait l'objet d'études de toxicité et d'écotoxicité (Zitko, 1975; Winship, 1986; Mulkey & Oehme, 1993; Das *et al.*, 1997; Borgmann *et al.*, 1998; Galván-Arzate & Santamaría, 1998; Bentley & Chasteen, 2002; Hamilton, 2004; Filella *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009), particulièrement l'antimoine, le sélénium et le thallium. Ces éléments mériteraient d'être réglementés.

Tableau 11.2 Limites permises pour certaines substances nocives. Tiré du REMM, 2002, Environnement Canada

Article	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4
	Substance nocive	Concentration moyenne mensuelle maximale permise	Concentration maximale permise dans un échantillon composite	Concentration maximale permise dans un échantillon instantané
1	Arsenic	0,50 mg/L	0,75 mg/L	1,00 mg/L
2	Cuivre	0,30 mg/L	0,45 mg/L	0,60 mg/L
3	Cyanure	1,00 mg/L	1,50 mg/L	2,00 mg/L
4	Plomb	0,20 mg/L	0,30 mg/L	0,40 mg/L
5	Nickel	0,50 mg/L	0,75 mg/L	1,00 mg/L
6	Zinc	0,50 mg/L	0,75 mg/L	1,00 mg/L
7	MES	15,00 mg/L	22,50 mg/L	30,00 mg/L
8	Radium 226	0,37 Bq/L	0,74 Bq/L	1,11 Bq/L

Les concentrations en différents métaux et métalloïdes obtenues devraient toujours être comparées aux valeurs initiales naturellement présentes sur un site. Bien que les organismes vivants peuvent s'adapter en conséquence des modifications de leur environnement, des modifications rapides et/ou drastiques des concentrations en éléments étrangers à leur métabolisme, qu'ils soient réglementés ou non, peuvent s'avérer catastrophiques pour un écosystème dans sa globalité.

CHAPITRE XII

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'industrie minière est une industrie en reconversion afin d'adapter ses anciennes pratiques aux problématiques actuelles de l'industrie des ressources minérales. En effet, la diminution des teneurs des gisements augmente considérablement les défis d'extraction et de traitement du minerai, mais également de gestion des rejets, qui sont produits en quantité toujours plus importantes. Ainsi, l'évaluation des impacts environnementaux qui seront liés à l'exploitation d'un gisement gagne à être effectuée dès le début des projets miniers. Afin de réaliser cette évaluation environnementale des minerais adéquatement, et dès l'étape d'exploration avancée, les contributions de chaque chapitre de la thèse sont énoncées ci-dessous, par chapitre.

12.1 Résumé des chapitres

12.1.1 Chapitre 5

Le chapitre 5 démontre l'importance du choix de la méthode de digestion d'un solide et du choix de la technique analytique pour obtenir des valeurs correctes de concentrations, pour un élément chimique donné. Les résultats chimiques obtenus par combinaison de six méthodes de digestion et de cinq techniques analytiques, pour l'analyse de 25 éléments chimiques, ont montré une grande variabilité. Il n'existe pas de méthode de digestion unique donnant des résultats justes pour tous les éléments chimiques et pour tous les types d'échantillons solides. Ainsi, une méthodologie a été proposée afin de choisir la méthode de digestion adaptée à chaque échantillon solide

(minerai, concentré, rejet) en fonction de ses facteurs minéralogiques. Le but est d'obtenir une quantification minéralogique de qualité à partir de la réconciliation des données chimiques et minéralogiques pour prédire le potentiel de génération d'acidité et de contaminants des matériaux miniers, ainsi que leurs caractéristiques géologiques et métallurgiques.

12.1.2 Chapitre 6

Dans ce chapitre, l'identification et la quantification minéralogique de six sulfures communément présents dans les gisements polymétalliques (arsénopyrite, chalcoppyrite, galène, pyrite, pyrrhotite et sphalérite) ont été semi-automatisées à l'aide d'un microscope optique et de deux différents logiciels de traitement et d'analyse d'images. Six images différentes ont été acquises sur un champ bien défini d'une section polie standard contenant les six sulfures et du quartz en proportions surfaciques égales. Une première image a été acquise en lumière non polarisée non analysée, d'une source de lumière blanche. Quatre autres images ont été acquises par l'intermédiaire de filtres d'excitation de 10 nm de bande-passante aux longueurs d'onde suivantes : 436 nm, 480 nm, 605 nm et 650 nm, également avec une source de lumière blanche. Une dernière image a été acquise à l'aide d'une source de lumière UV et d'un dispositif de transformation des rayonnements UV en rayonnement dans le domaine de longueur d'onde du rouge, afin que la caméra standard puisse recevoir un signal. Les deux logiciels de traitement et d'analyse d'images ont été testés et comparés pour classifier et quantifier de manière automatique les grains de sulfures, à l'aide de ces six images. Le logiciel Clemex[®] effectue l'identification et la classification des phases par seuil en niveau de gris, supervisées par le minéralogiste. Le logiciel Gocad[®] utilise une analyse en composantes principales sur les six images suivie d'une classification supervisée par nuées géodynamiques (*K-means clustering*) afin d'identifier et de classer les minéraux. L'apprentissage s'effectue sur des zones préalablement choisies par l'utilisateur. Les résultats de quantification ont ensuite été comparés aux résultats

obtenus par l'outil Cameo+[®] d'un MEB. Les résultats sont du même ordre de grandeur. Les principales différences sont dues aux défauts de préparation qui sont mal identifiés par les logiciels ou aux effets de relief des grains. L'analyse d'images multispectrales acquises au microscope optique est donc une technique prometteuse pour réaliser des caractérisations minéralogiques automatisées. Les deux logiciels pourraient être utilisés par la suite à des fins de caractérisations minéralogiques plus poussées telles que l'analyse des libérations, des associations de minéraux, des distributions granulométriques par phase minérale... mais également pour des analyses de routine d'échantillons de sulfures ou de phases connues.

12.1.3 Chapitre 7

Dans le chapitre 7, les résultats géochimiques de dix-sept échantillons de sulfures purs ont été comparés afin de calculer les taux de réactivité respectifs des sulfures purs en conditions libres. Ainsi, quinze échantillons de sulfures purs (arsénopyrite, bornite, chalcocite, chalcopyrite, covellite, galène, pyrite, pyrrhotite, sphalérite, stibine) et deux sulfosels (cuivre gris et gersdorffite) ont été testés en mini-cellules d'altération, soumises à des cycles de mouillage/séchage durant 200 jours. Le pH a été laissé naturel. Leur taux de réactivité, leur génération d'acidité, ainsi que leur relargage de métaux lourds ont été étudiés et comparés. Les taux d'oxydation peuvent être classés par ordre décroissant, du plus réactif ou moins réactif selon le classement suivant : gersdorffite > pyrrhotite > arsénopyrite > pyrite > cuivre gris > covellite > sphalérite ferrique ≥ chalcopyrite > sphalérite > galène > stibine > chalcocite > bornite. Les résultats montrent également l'influence des éléments-traces présents dans les sulfures sur leur stabilité géochimique. Par ailleurs, les concentrations en métaux et métalloïdes dans les lixiviats des échantillons de sulfosels sont 30 à 40 fois plus élevées que dans les lixiviats des sulfures. Ainsi, ce chapitre montre à quel point certains minéraux (sulfures ou sulfosels tels que la gersdorffite, l'arsénopyrite, la stibine ou le cuivre gris contenant

de l'arsenic et/ou de l'antimoine) peuvent être problématiques pour l'environnement, même présents en très petites concentrations dans les matériaux altérés et lixiviés.

12.1.4 Chapitre 8

Le chapitre 8 a permis de mettre en évidence le phénomène des interactions galvaniques qui a lieu entre deux sulfures en présence et d'étudier l'influence de ces interactions sur le taux de réactivité de ces sulfures. Ainsi, cinq mélanges ont été testés en mini-cellules d'altération : trois mélanges contenant un seul sulfure pur (pyrite, chalcoppyrite, sphalérite) avec du quartz et deux autres mélanges contenant deux sulfures purs (pyrite/chalcoppyrite et pyrite/sphalérite) avec du quartz. Les essais géochimiques ont été suivis pendant 200 jours durant lesquels les lixiviats ont été récoltés deux fois par semaine afin d'analyser leurs pH, potentiel d'oxydo-réduction, conductivité électrique et concentrations en sulfates et en métaux. Les résultats ont montré que la pyrite est protégée par les effets galvaniques dus à la chalcoppyrite dans le mélange pyrite/chalcoppyrite, et qu'ainsi, seule la chalcoppyrite s'oxyde. Par ailleurs, il est montré que la pyrite est protégée, seulement de manière partielle, par la sphalérite dans le mélange pyrite/sphalérite. De plus, les taux de relargage du cuivre provenant de la chalcoppyrite et du zinc, manganèse, et cadmium provenant de la sphalérite, sont plus élevés dans les mélanges avec la pyrite que lorsqu'ils réagissent seuls. Ce chapitre démontre l'importance des interactions galvaniques dans l'interprétation des essais géochimiques lorsque plusieurs sulfures sont en présence, même sous forme de grains libres.

12.1.5 Chapitre 9

Le chapitre 9 a permis de concilier les résultats obtenus aux chapitres 7 et 8 et de les comparer avec des essais géochimiques en mini-cellules d'altération sur cinq échantillons de rejets reconstitués. Ces rejets ont été reconstitués à partir des sulfures purs étudiés précédemment, en proportions similaires à des rejets miniers réels. Les

taux de réactivité des sulfures dans les rejets reconstitués ont été comparés avec les taux de sulfures purs grâce à des éléments-traceurs. Puis, le taux de réactivité du rejet minier global a été comparé avec la pondération des différents taux de réactivité des sulfures purs par leur quantité présente dans le rejet. Les résultats ont montré que les taux de réactivité expérimentaux du rejet minier sont du même ordre de grandeur que les taux de réactivité calculés à partir des taux des divers sulfures purs contenus dans le rejet. Par ailleurs, la modification du calcul du potentiel de génération d'acidité dans l'essai statique traditionnel a été proposée en ajoutant un facteur de réactivité cinétique prenant en compte les cinétiques de réaction des différents sulfures. Basée sur le modèle de calcul du potentiel de neutralisation, la nouvelle méthode proposée a montré que le potentiel de génération d'acidité dépend bien de la minéralogie du matériau. Particulièrement, lorsque de la pyrrhotite, de la gersdorffite et/ou de l'arsénopyrite sont présentes dans un rejet minier, il est important de considérer les cinétiques de réaction, et donc d'utiliser la nouvelle méthode pour une prédiction du potentiel de génération d'acidité plus proche de la réalité.

12.1.6 Chapitre 10

Le chapitre 10 utilise la plupart des travaux effectués dans les précédents chapitres afin de les intégrer dans une méthodologie d'évaluation environnementale de minerais polymétalliques à sulfures, appréciée sur dix minerais provenant de quatre régions différentes. Les caractérisations physiques, chimiques multitechniques et minéralogiques (DRX, MO, MEB et MSE) ont permis d'identifier et de quantifier les phases minérales majeures, mineures et en traces, ainsi que de déterminer la spéciation des éléments valorisables (Ag, Au, Li, In, Pd, Pt) et contaminants (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, Sr, Te, Tl, and Zn) identifiés par les analyses chimiques. Par exemple, le cadmium et le manganèse ont été repérés dans la sphalérite, l'arsenic dans la pyrite, ou le cobalt et le nickel dans la pyrrhotite. La réconciliation des analyses chimiques avec les analyses minéralogiques est nécessaire afin d'obtenir

des données quantitatives précises et correctes, afin d'estimer par la suite le potentiel contaminant des rejets issus du traitement des minerais. Les techniques de caractérisation minéralogique utilisées sont des techniques disponibles et relativement abordables, sauf la microsonde qui nécessite un laboratoire spécialisé. Ainsi, cette méthodologie innovante par son approche minéralogique et par une prédiction environnementale en amont des projets miniers, permet de prévoir les contaminations environnementales qui seraient engendrées par l'exploitation du gisement polymétallique étudié dès la phase d'exploration. Cette connaissance permettra de planifier adéquatement le développement minier et la gestion des rejets, avec la mise en place d'une gestion intégrée des rejets selon leur potentiel contaminant, permettant d'éviter des contaminations massives de grandes quantités de rejets et les surprises environnementales.

12.1.7 Chapitre 11

L'influence des paramètres minéralogiques est souvent oubliée dans les processus miniers, alors que ces derniers offrent souvent les réponses à des problématiques de traitement du minerai ou de contamination environnementale. Ainsi, la discussion met tout d'abord en perspective l'intégration de la minéralogie à chaque étape du cycle de vie d'une mine, et ce, dès la phase d'exploration avancée. Puis, l'importance d'une caractérisation multitechnique est montrée par une comparaison des techniques minéralogiques dites traditionnelles avec les récents systèmes de minéralogie automatisée. Enfin, un guide méthodologique de caractérisation de minerais en vue de la prédiction environnementale est proposé de manière synthétique et simple, pour permettre à toute personne souhaitant prédire le plus en amont possible les défis environnementaux et par extension, les défis métallurgiques, de s'approprier ce guide.

12.2 Dernières remarques et perspectives

Les techniques de caractérisation minéralogique sont encore trop peu utilisées dans l'industrie minière, particulièrement dans le domaine de la gestion des rejets miniers et de l'évaluation des impacts environnementaux. En effet, la minéralogie de procédés appliquée au traitement du minerai est en expansion depuis une vingtaine d'années et a commencé à faire ses preuves dans l'amélioration de l'efficacité de traitement des minerais. Cette thèse a montré que les caractérisations minéralogiques apportent des informations clés pour la prédiction du comportement environnemental des stériles et des résidus miniers. De plus, les caractérisations chimiques ne doivent pas être dissociées des caractérisations minéralogiques et les résultats des analyses chimiques doivent être interprétés et réconciliés avec les résultats minéralogiques. Après avoir effectué de bonnes caractérisations chimiques et minéralogiques, les tests de prédiction environnementale doivent donner des résultats représentatifs de la réalité. Pour cela, la réactivité des sulfures et sulfosels doit être prise en compte, tout comme l'est déjà la réactivité des minéraux neutralisants dans certains calculs de potentiel de neutralisation des tests statiques.

Afin de continuer ces travaux de recherche, plusieurs aspects peuvent être abordés. Tout d'abord, d'un point de vue géochimique et minéralogique, la réactivité d'autres minéraux doit être établie pour couvrir la plupart des minéraux rencontrés dans les gisements polymétalliques. De plus, il serait intéressant d'étudier l'effet du pH sur la réactivité des minéraux en effectuant les mêmes tests en mini-cellules d'altération avec ajustement de pH.

Par ailleurs, les paramètres minéralogiques influencent la réactivité d'un matériau. Parmi eux, les associations minéralogiques, avec l'action des interactions galvaniques sur les phénomènes géochimiques et sur le comportement des sulfures. Ces interactions galvaniques doivent être étudiées pour d'autres couples de sulfures, en conditions

naturelles et en conditions avec pH ajusté. La taille des grains et la libération des différents minéraux sont d'autres paramètres primordiaux régissant les interactions galvaniques et la qualité du drainage minier. Afin de les considérer dans la prédiction du potentiel de génération d'acidité et/ou de génération de métaux, il serait intéressant de proposer un modèle simple de prédiction les prenant en considération. De plus, une technique abordable de caractérisation de la libération des minéraux dans un matériau minier doit être développée afin de pouvoir prendre en compte la libération de chaque minéral acidifiant et neutralisant dans le calcul du potentiel de génération d'acidité. Le terme libération est en général utilisé par analogie avec la métallurgie; il faudrait parler de surface exposée ou de surface disponible (sous-entendu disponible à la réaction). L'analyse de la disponibilité des sulfures à la réaction pourrait s'effectuer de manière simple par comparaison des analyses chimiques effectuées suite à une digestion-solide à l'eau régale (ne dissolvant pas les silicates mais seulement les sulfures) et celles effectuées suite à une digestion-solide multiacides au micro-ondes (dissolvant la plupart des minéraux, sauf les minéraux réfractaires). Cette méthode doit être approuvée par un travail de recherche rigoureux. Par ailleurs, avec les avancées en microscopie optique proposées dans cette thèse, des logiciels permettant d'évaluer les périmètres libres d'images de grains peuvent être développés sur le modèle des logiciels des systèmes automatisés, avec une catégorisation gangue/résine/classes de sulfures basée sur des images optiques. Le microscope optique pourrait donc s'avérer un outil de choix pour l'évaluation des surfaces exposées des minéraux opaques.

D'un point de vue plus général, l'objectif à long terme doit être la création de modèles de prédiction environnementale regroupant toutes les données géochimiques et minéralogiques. Par exemple, un bloc-modèle géoenvironnemental pourrait servir à rassembler et visualiser toutes les données physiques, chimiques et minéralogiques par échantillon, géolocalisé dans le gisement. Le bloc-modèle et les échantillons pourraient être choisis selon les règles de géostatistiques, appliquées aux éléments contaminants en plus des éléments valorisables. Ce bloc-modèle, semblable ou attaché au bloc-

modèle géologique, donnerait dans un premier temps un état des lieux des caractéristiques du minerai dans un gisement au temps initial t_0 et pourrait être utilisé tout au long du cycle minier, par tous les départements. Dans un second temps, les modèles de prédiction environnementale serviraient à évaluer le comportement environnemental des rejets issus de l'exploitation du minerai et à obtenir des données cinétiques dans le temps. Les modèles de prédiction doivent prendre en compte et/ou simuler les paramètres chimiques (pH, présence de bactéries, concentration en oxygène dissous, température, potentiel d'oxydoréduction, conductivité électrique,...) en fonction des paramètres minéralogiques et hydrogéologiques qui évoluent eux aussi également au cours du temps. En effet, la variation des surfaces exposées et des conditions environnementales entraînent des changements dans les phénomènes géochimiques et ainsi modifient la qualité des drainages finaux.

APPENDICE A

TESTS STATIQUES

Tableau A.1 Description et caractéristiques des tests statiques disponibles dans la littérature

Kwong (1993)	Lappako (1994)	Li (1997)
$M = 2x(1 - r + p) - 2 \sum_{n=1}^n x_{mn} * w_n$	$NNP = PN - PA$	$NNP = PN - PA$
<i>M: Index minéralogique (sans dimension)</i> <i>si M>0 : générateur de DMA</i> <i>si M<0 : non-générateur</i>	<i>NNP : potentiel net de neutralisation</i>	<i>NNP : potentiel net de neutralisation</i>
$PA = 2x(1 - r + p)$	$PA = 31,25 * \%S_{sulfures}$	$PA = 31,25 * \%S_{sulfures}$
<i>x : fraction molaire de chaque sulfure</i> <i>r : Rapport molaire : métal/soufre</i> <i>p : proportion de Fe²⁺ dans le minéral sulfuré</i>	$31,25 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_S} * \frac{1000kg/t}{100\%} = \frac{100}{32} * 10$	$31,25 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_S} * \frac{1000kg/t}{100\%} = \frac{100}{32} * 10$
$2 \sum_{n=1}^n x_{mn} * w_n$	$PN = (10 \times \%_{cal}) + (11,9 \times \%_{mag})$	$PN = 10 \sum_{i=1}^n R_i C_{M_i} * (\frac{C_{Ca,i}}{40} + \frac{C_{Mg,i}}{24,3})$
<i>x_{mn} : proportion molaire des minéraux dans le groupe n</i> <i>w_n : réactivité relative des minéraux dans le groupe n</i>	<i>%cal = % massique de la calcite</i> <i>%mag = % massique de la magnésite</i>	<i>n : nombre de minéraux</i> <i>R_i : facteur de réactivité</i> <i>C_{M,i} : concentration du minéral i (% massique)</i> <i>C_{Ca,i} : % massique calcium dans le minéral i</i> <i>C_{Mg,i} : % massique magnésium dans le minéral i</i> <i>40 : masse molaire du calcium (g/mol)</i> <i>24,3 : masse molaire du magnésium (g/mol)</i>
<i>Participation des carbonates et des silicates pris en compte</i> <i>Zone d'incertitude non définie</i>	<i>Seuls les carbonates de calcium et de magnésium sont pris en compte dans le calcul du PN</i>	<i>Seuls les minéraux carbonatés contenant Ca et Mg sont pris en compte</i> <i>Contribution non significative des silicates intégrés dans les calculs, comparativement à la méthode de Sobek et al. (1978)</i>

Lawrence et Scheske (1997)	Lawrence et Scheske (1997), modifié par Plante <i>et al.</i> (2012)
$NNP = PN - PA$	$NNP = PN - PA$
<i>NNP : potentiel net de neutralisation</i>	<i>NNP : potentiel net de neutralisation</i>
$PA = 31,25 * \%S_{sulfures}$	<i>Inchangé</i>
$31,25 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_s} * \frac{1000kg/t}{100\%} = \frac{100}{32} * 10$	<i>Inchangé</i>
$PN = 1000 * M_{CaCO_3} * \sum_{i=1}^n \frac{C_{M,i} * R_i}{M_{M,i}}$	$PN = 1000 * M_{CaCO_3} * \sum_{i=1}^n \frac{C_{M,i} * R_i * C_i}{M_{M,i}}$
<i>M_{CaCO3}: masse molaire de la calcite</i> <i>M_{M,i}: masse molaire du minéral i (g/mol)</i> <i>C_{M,i}: concentration du mineral i (% massique)</i> <i>R_i: facteur de réactivité</i>	<i>M_{CaCO3}: masse molaire de la calcite</i> <i>M_{M,i}: masse molaire du minéral i (g/mol)</i> <i>C_{M,i}: concentration du mineral i (% massique)</i> <i>R_i: facteur de réactivité</i> <i>C_i: somme des coefficients stœchiométriques des cations non oxydables et/ou hydrolysables</i>
<i>Silicates neutralisants pris en compte en se basant sur leur réactivité relative</i> <i>Participation du fer non pris en compte dans la production d'acidité des minéraux neutralisants (ex : siderite)</i>	<i>Deux méthodes combinées : Lawrence and Scheske (1997) et Paktunc (1999a,b) : PN des silicates et présence des cations non oxydables et/ou hydrolysables pris en compte</i>

Paktunc (1999a,b)	Paktunc (1999a,b) modifié par Bouzahzah et al. (2013)
$NNP = PN - PA$	$NNP = PN - PA$
<i>NNP : potentiel net de neutralisation</i>	<i>NNP : potentiel net de neutralisation</i>
$PA = \sum_{s=1}^k \frac{n_{M,a} \omega_a X_s 10}{\omega_s}$	$PA = \sum_{s=1}^k \frac{n_{M,a} \omega_a X_s 10}{\omega_s} * r_i$
$n_{M,a}$ = moles de H_2SO_4 formées par l'oxydation d'1 mol de minéral sulfuré s ω_a = poids moléculaire de l'acide sulfurique ω_s = poids moléculaire du minéral sulfuré X_s = quantité de minéral sulfuré s dans l'échantillon (% massique) 10 = facteur de conversion k = nombre de minéraux sulfurés dans l'échantillon	r_i = facteur de réactivité basé sur la moyenne des acidités générées durant un test géochimique, relativement à la pyrite
$PN = \sum_{i=1}^k \frac{\omega_a X_i 10}{\omega_i n_{M,i}}$	Inchangé
$n_{M,i}$ = moles de minéral neutralisant nécessaires pour consommer 1 mole de H_2SO_4 ω_a = poids moléculaire de l'acide sulfurique ω_i = poids moléculaire du minéral neutralisant X_i = quantité de minéral neutralisant i dans l'échantillon (% massique) 10 = facteur de conversion k = nombre de minéraux neutralisants dans l'échantillon	Inchangé
<i>Seul test avec pris en compte de la présence des cations non oxydables et hydrolysables comme le Ca et Mg dans l'ankérite et la sidérite dans le calcul du PN</i> <i>Considération des silicates dans le calcul du PN mais facteur cinétique non pris en compte, contrairement à la méthode de Lawrence et Scheske (1997) => PN peuvent donc être très fortement surestimés</i>	<i>Seuls les carbonates de calcium et de magnésium dans le calcul du PN pris en compte</i>

APPENDICE B

CARTES GÉOLOGIQUES DES 10 MINÉRAIS ÉTUDIÉS

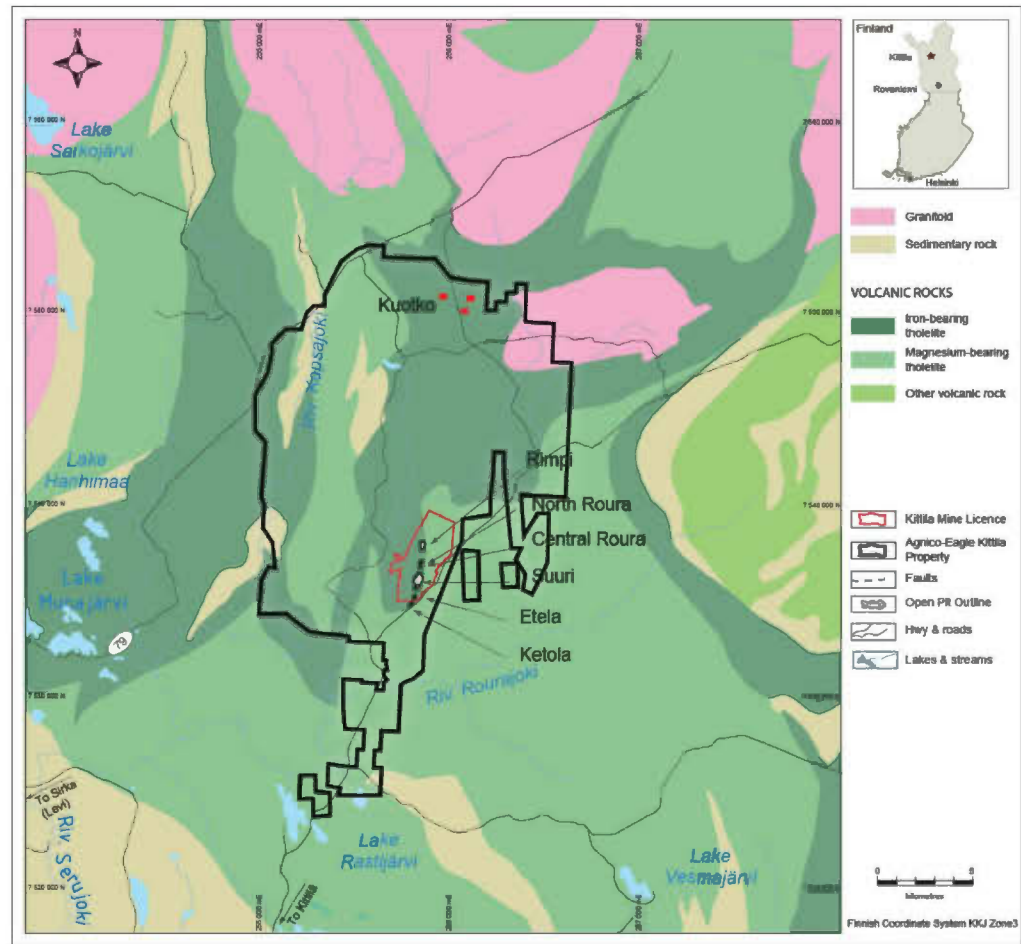


Figure B.2 Kittila regional map

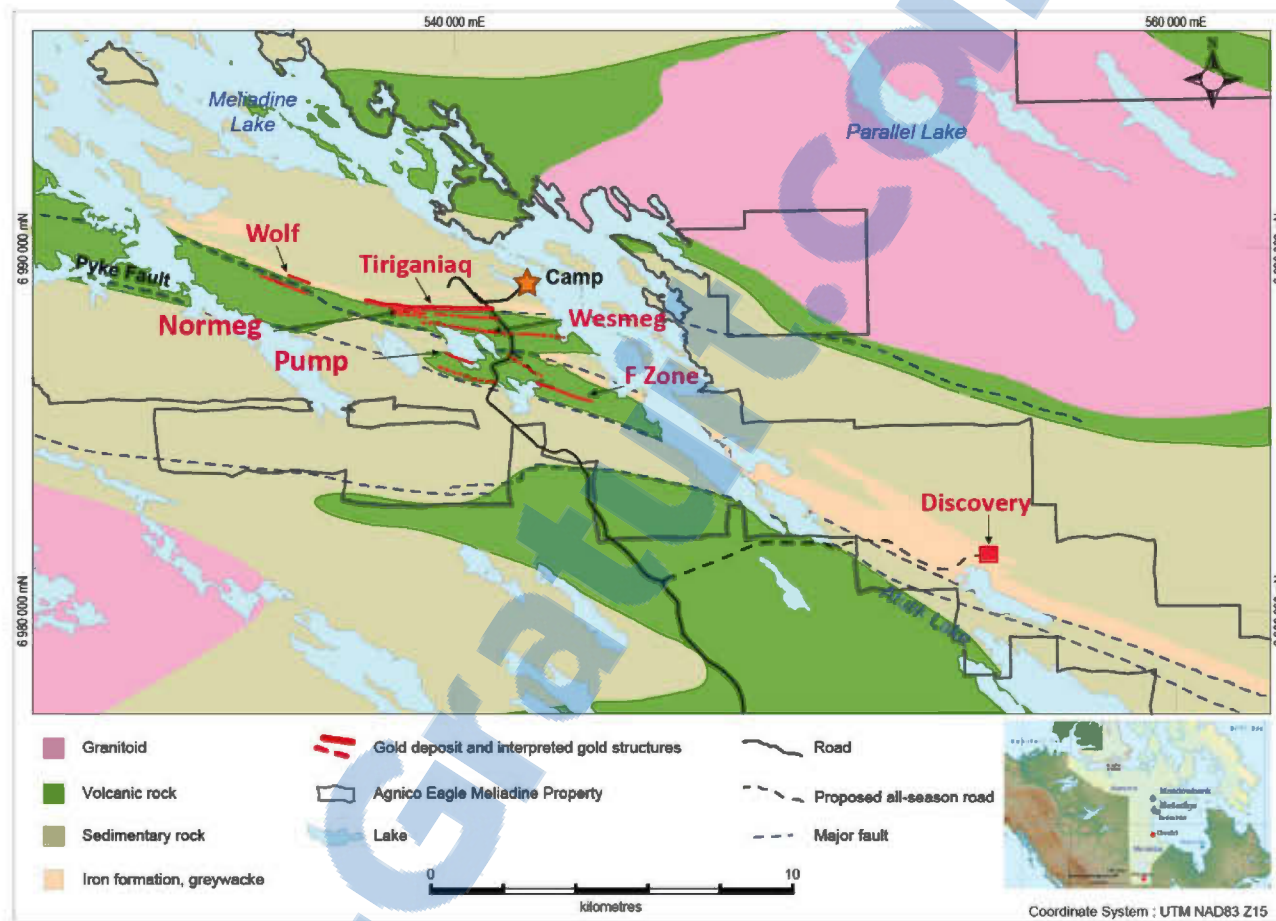


Figure B.3 Méliadine project map

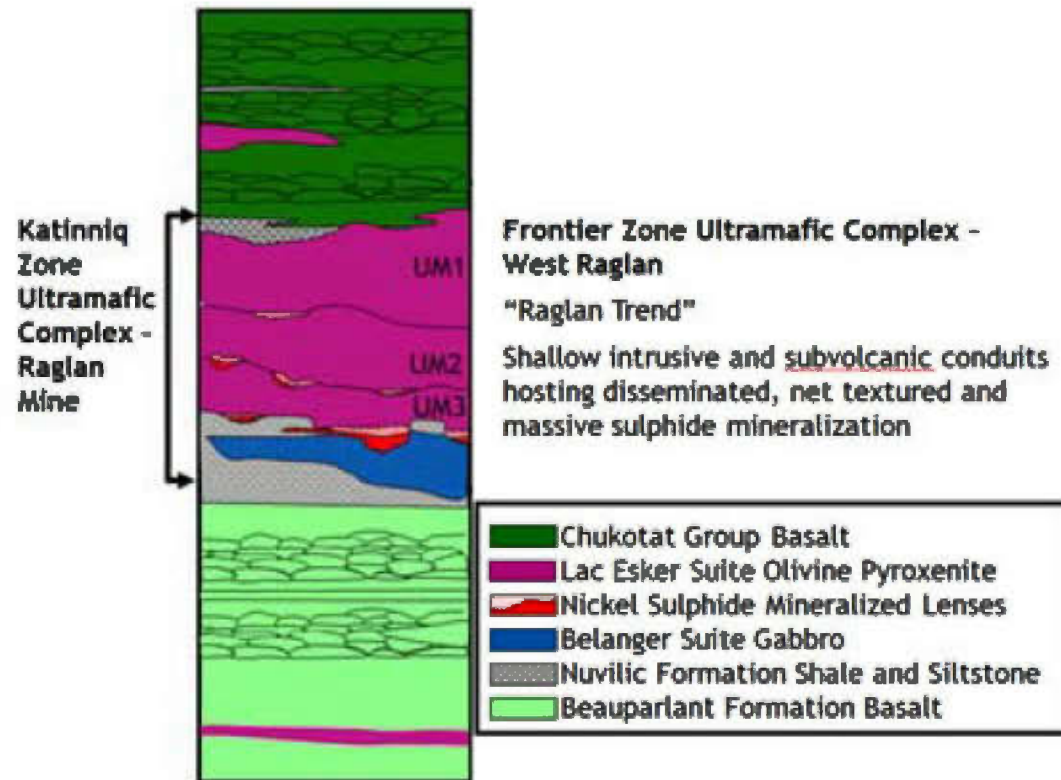


Figure B.4 Raglan geology section

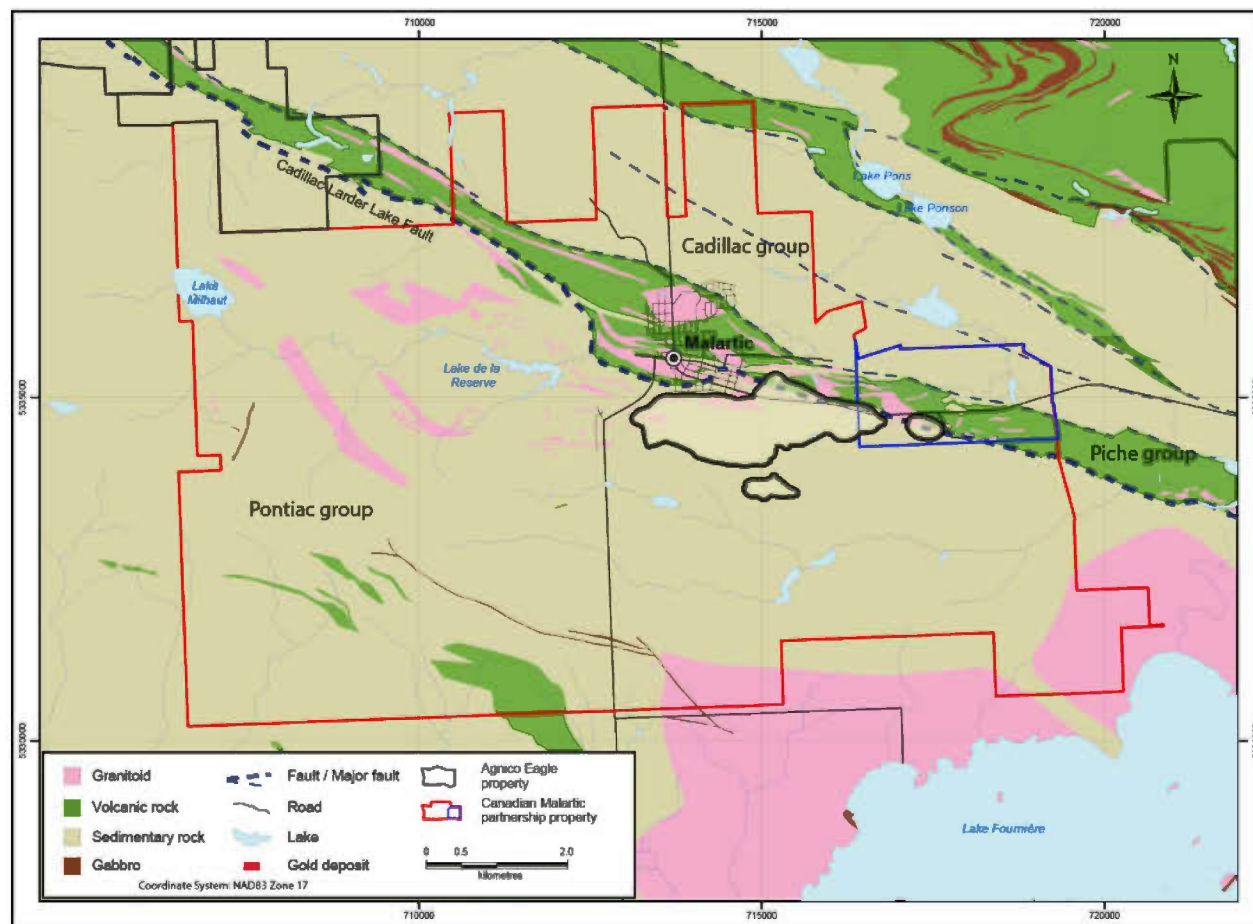


Figure B.5 Canadian Malartic Property Map

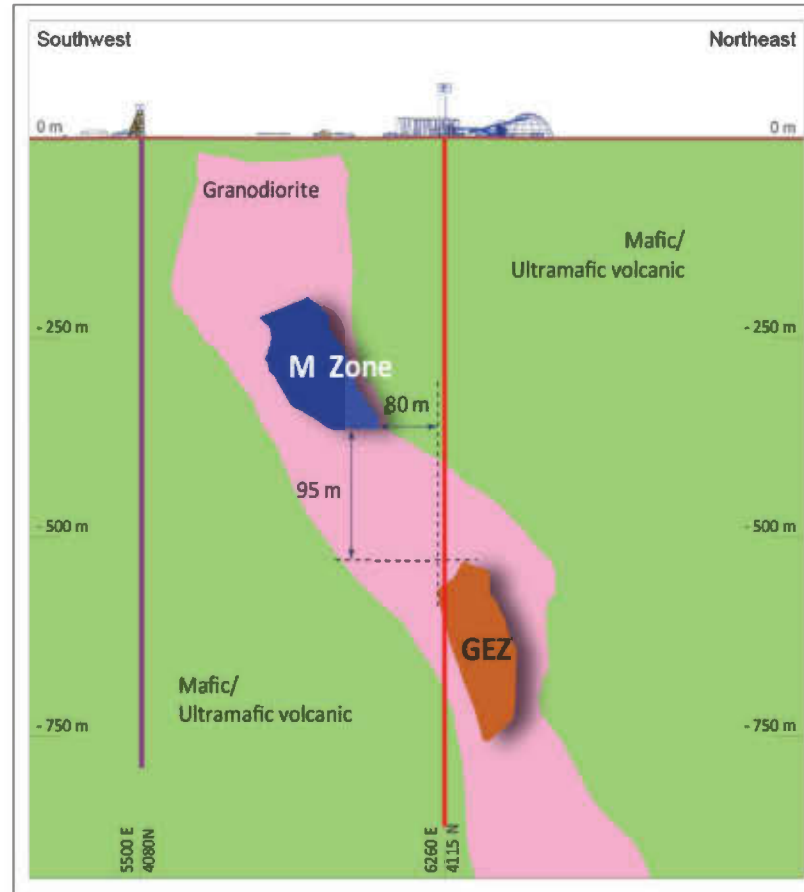


Figure B.6 Goldex Schematic Composite Cross Section

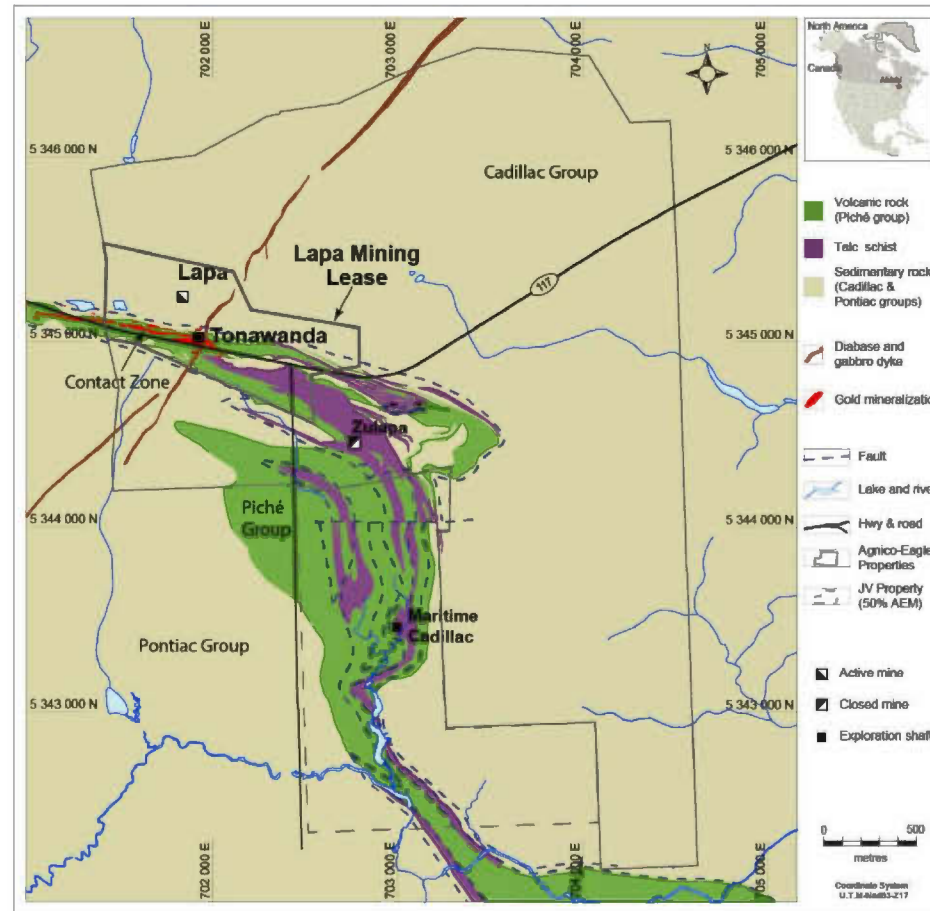


Figure B.7 Lapa Property Geology Map

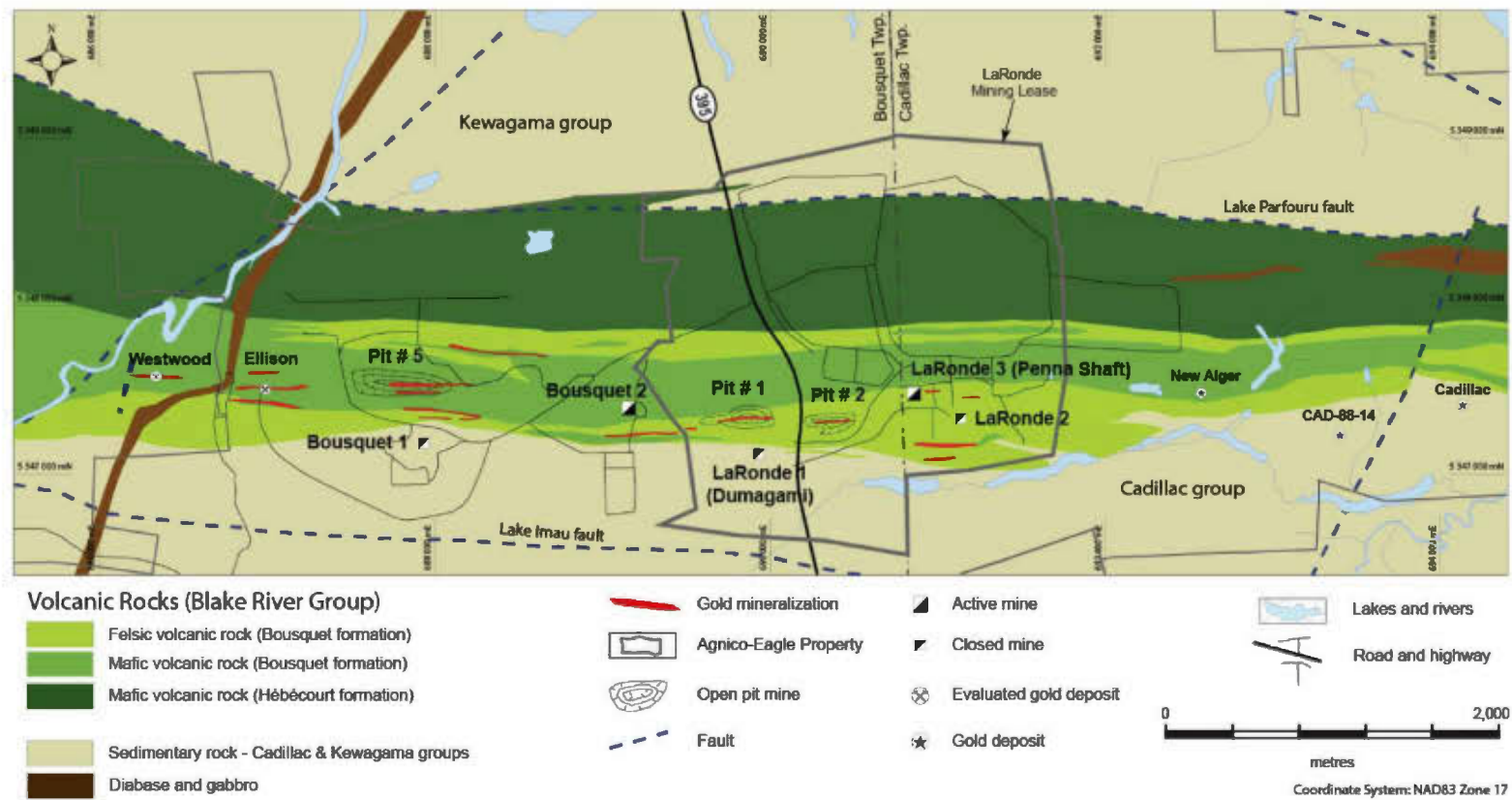


Figure B.8 LaRonde geological section

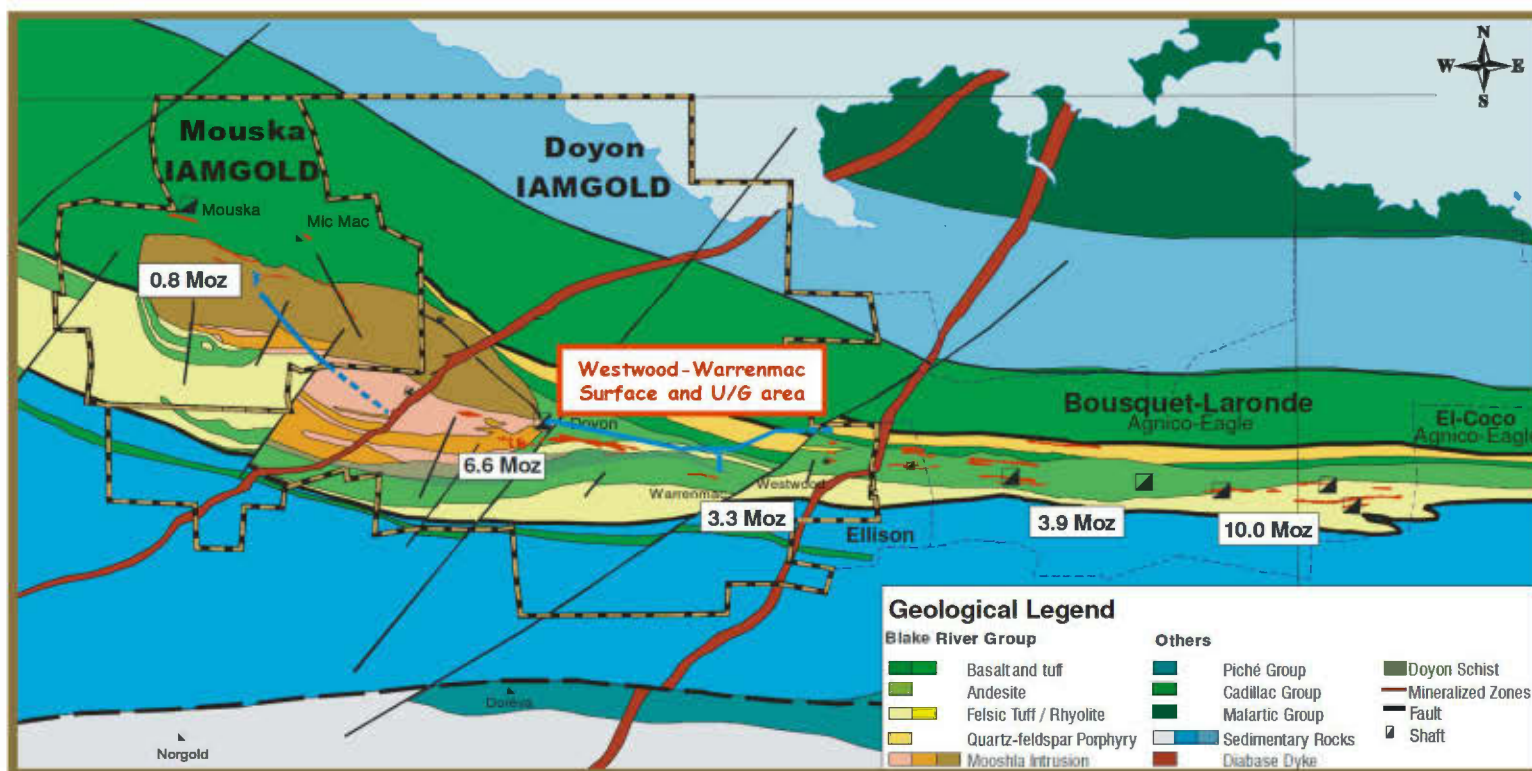


Figure B.9 Westwood Local Geology

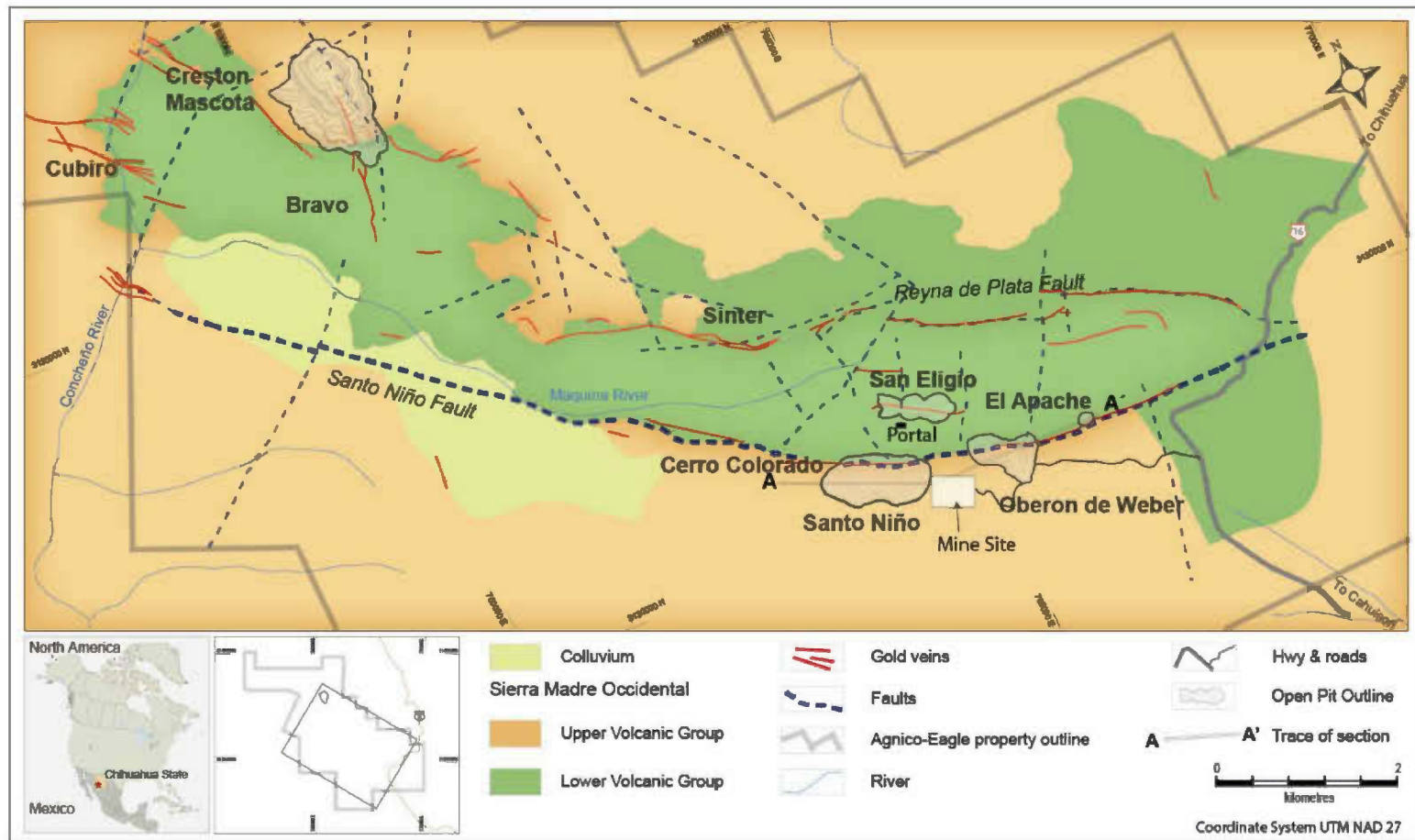


Figure B.10 Pinos Altos Regional Geology

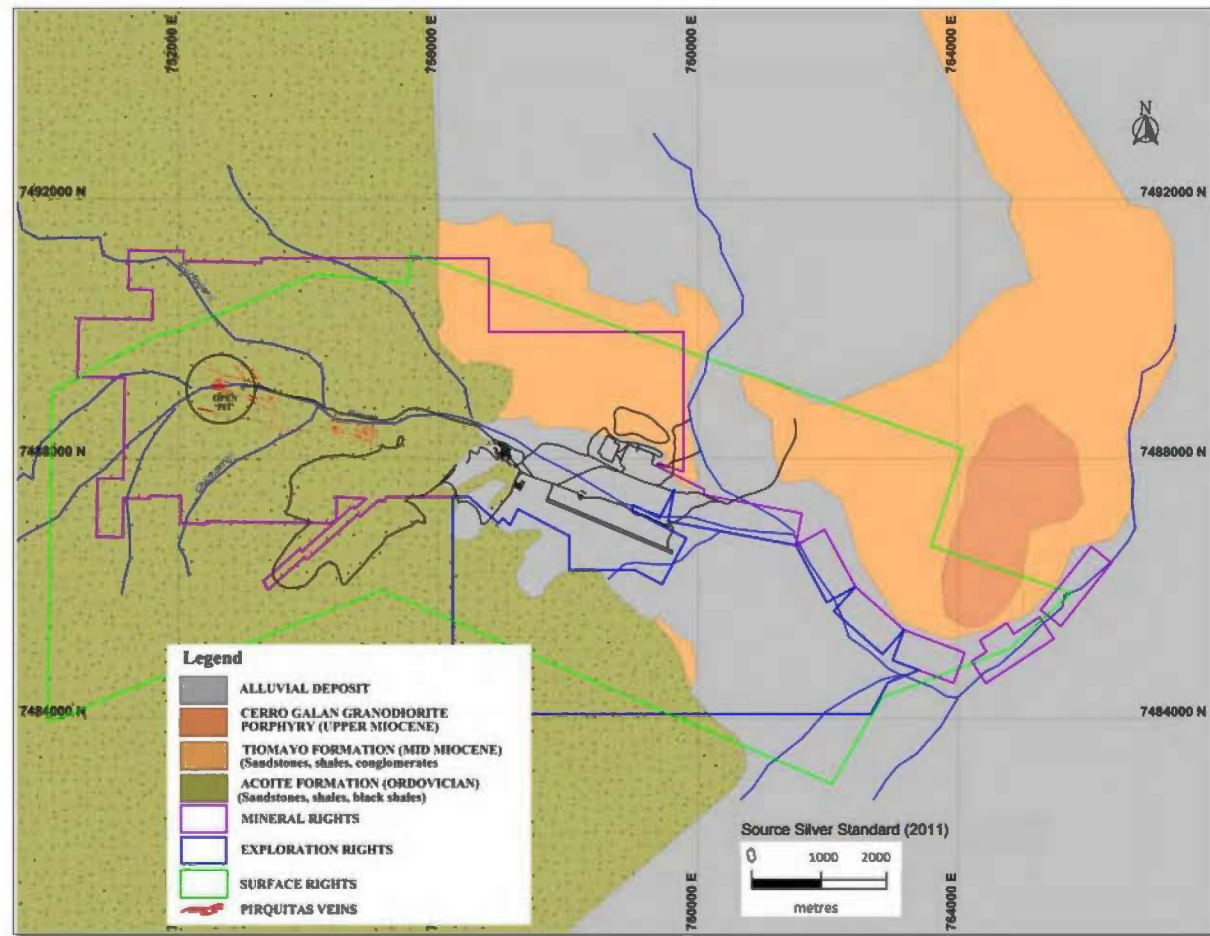


Figure B.11 Pirquitas Property Geology Map

APPENDICE C

LOCALISATION DES PRÉLÈVEMENTS POUR LARONDE ET KITTLÄ

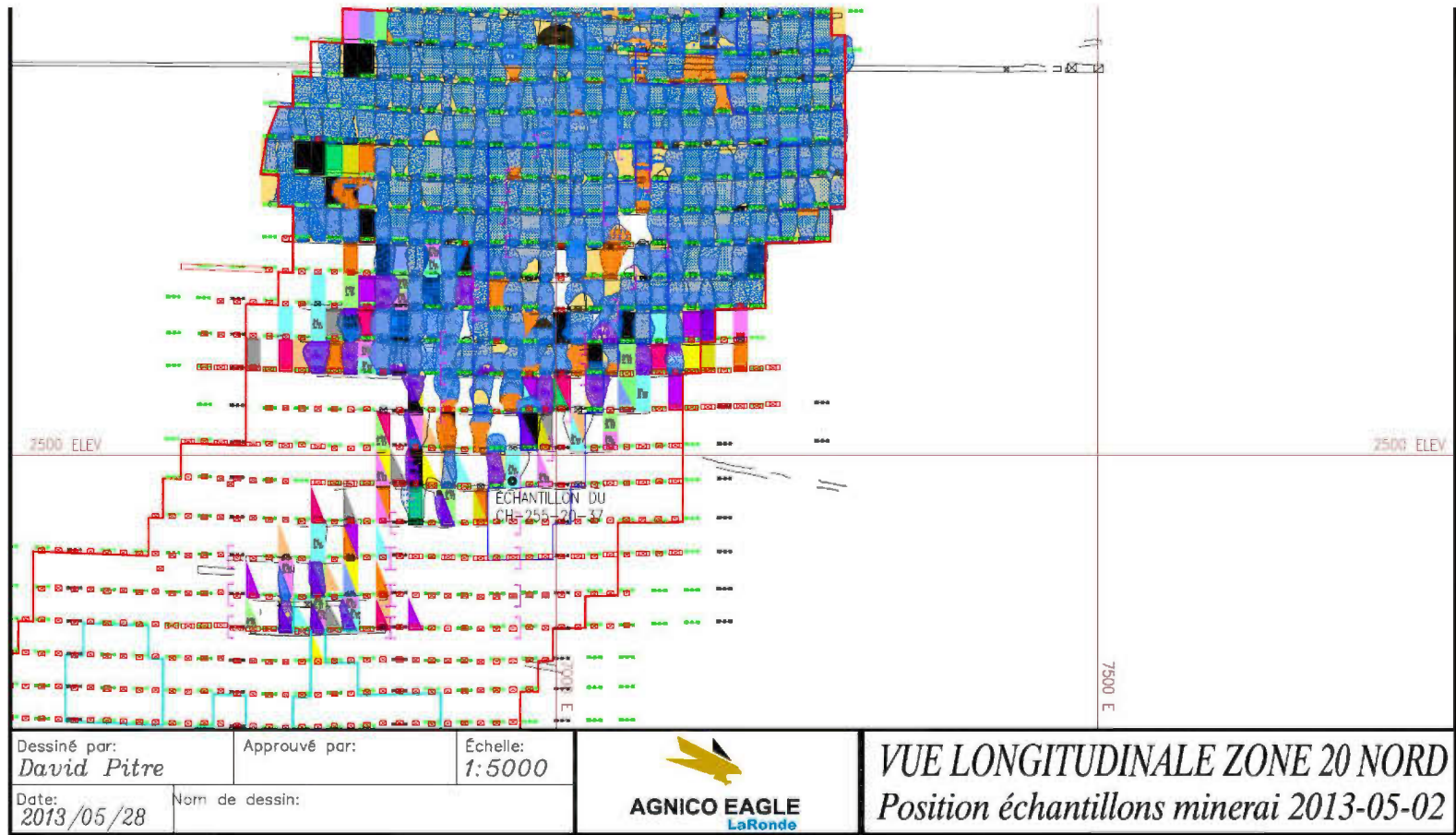


Figure C.1 Vue longitudinale de LaRonde et localisation de l'échantillon CH-255-20-37

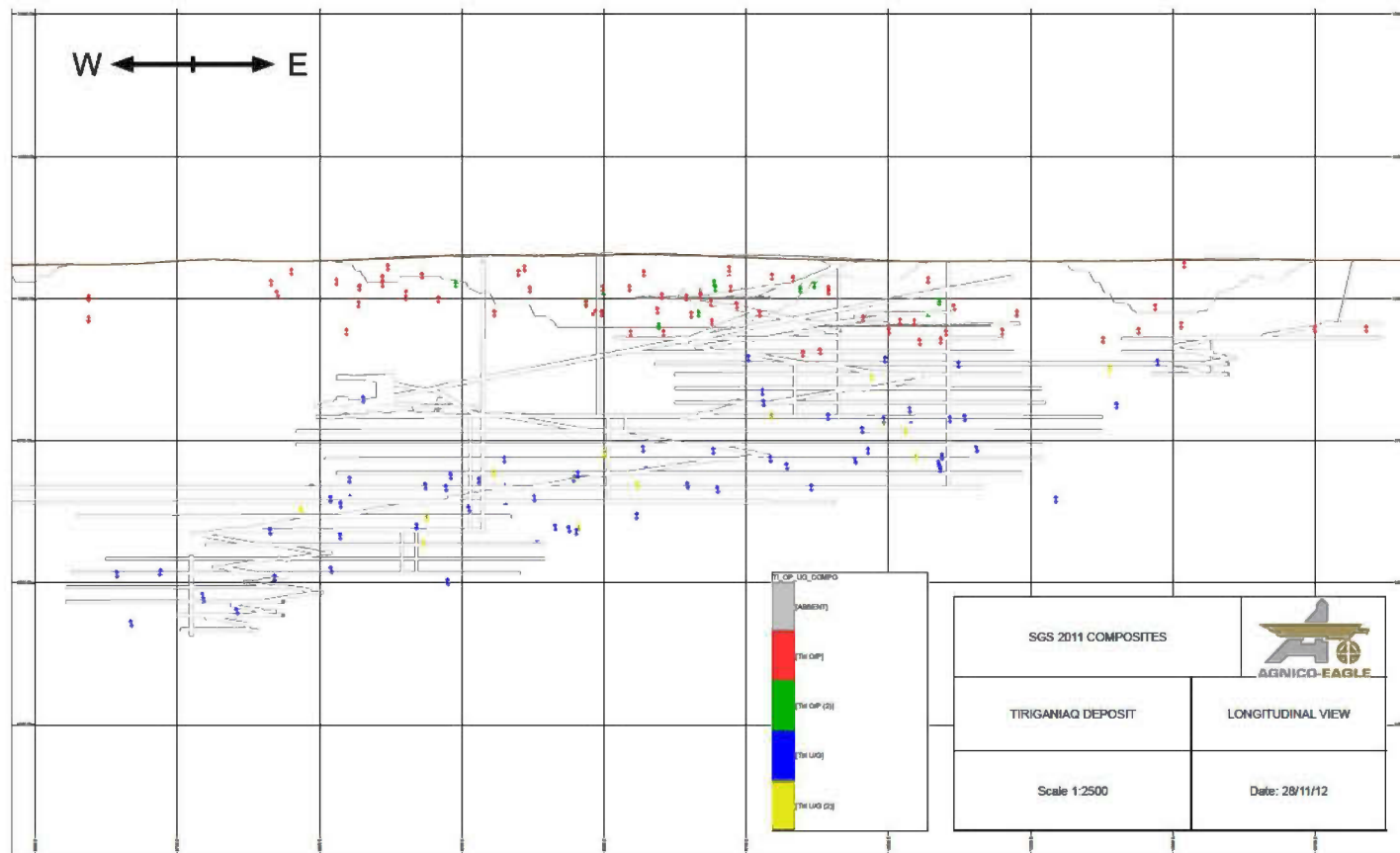


Figure C.2 Vue longitudinale de Kittilä et prélèvements pour échantillons composites

APPENDICE D

PLANS DE BROYAGE POUR GOLDEX ET WESTWOOD

Tableau D.1 Protocole de préparation de l'échantillon de Goldex

Protocole de préparation				
Mine :	Goldex	Date :	18/06/2014	
Échantillon :	EN-4399	Work Index :	18.3	
Poids initial :	1628 g	Pesé :	208.5 g	
Dureté :	7	Calculé :	210.3 g	
Homogénéisation				
Division au diviseur moyen				
Poids nouveau pour concassage : 815 g				
Concassage #	Ouverture concasseur	Ouverture tamis (mm)	Masse restante (g)	% fines générées
1er Tamisage				
Tamisage		> 5 mm	340.0	22.09%
		2 - 5 mm	295.0	
		< 2 mm	180.0	
1	4 mm	> 5 mm	245.0	8.82%
		2 - 5 mm	65.0	
		< 2 mm	30.0	
2	2,5 mm	> 5 mm	117.0	13.66%
		2 - 5 mm	85.3	
		< 2 mm	32.0	
3	0,9 mm	> 5 mm	5.0	43.48%
		2 - 5 mm	60.0	
		< 2 mm	50.0	
780 g pour broyage				
Concassage #	Ouverture concasseur	Ouverture tamis (mm)	Masse restante (g)	% fines générées
1	1 mm			75.90%
		> 2 mm	188.0	
		< 2 mm	592.0	
2	Puis concasseur à rouleaux pour tout < 2 mm			

APPENDICE E

PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES SECTIONS POLIES POUR ÉVITER LA SÉDIMENTATION ET LA SÉGRÉGATION DES GRAINS DENSES

Le protocole qui a été élaboré est le suivant :

- 1- Soit x le nombre de sections polies à faire.
- 2- Peser x fois 0,4 g de carbon black (Printex XE2 de EVONIK industries).
- 3- Déposer x fois 15 mL de résine (Epofix resin de Struers) dans un récipient à usage unique en plastique.
- 4- Verser le carbone dans le récipient contenant la résine.
- 5- Homogénéiser le carbone à la résine en utilisant un agitateur mécanique (Stirrer BDC6015 de Caframo) et une hélice à quatre pâles peu inclinées. Il est nécessaire de mélanger jusqu'à ce que les grains de carbone soient écrasés dans la résine et que celle-ci semble homogène. Le mélange peut se faire à 300 tours/minute ou plus, pendant 3 à 4 heures selon la quantité. Pour tester l'homogénéité, prélever un peu de résine, l'étaler sur une feuille blanche et observer si elle est homogène.
- 6- Prélever x fois 2 mL de durcisseur (Epofix hardener de Struers).
- 7- Verser le durcisseur dans la résine et homogénéiser pendant quelques minutes (max 5 minutes).
- 8- Déposer environ 1 g d'échantillons dans le moule en plastique à section polie, de 30 mm de diamètre.
- 9- Recouvrir avec de la résine sur 5 mm et homogénéiser manuellement avec une baguette agitatrice en verre.
- 10- Dégazer si besoin sous vide avec l'appareil Struers (max 15 minutes).
- 11- Compléter le reste du moule avec de la résine simple (sans Carbon black).
- 12- Nettoyer l'hélice avec de l'isopropanol de façon à ce que la résine ne sèche pas dessus.
- 13- Laisser durcir les sections.
- 14- Polir à l'aide de la polisseuse automatique Struers.

APPENDICE F

SÉPARATION PAR LIQUEUR DENSE

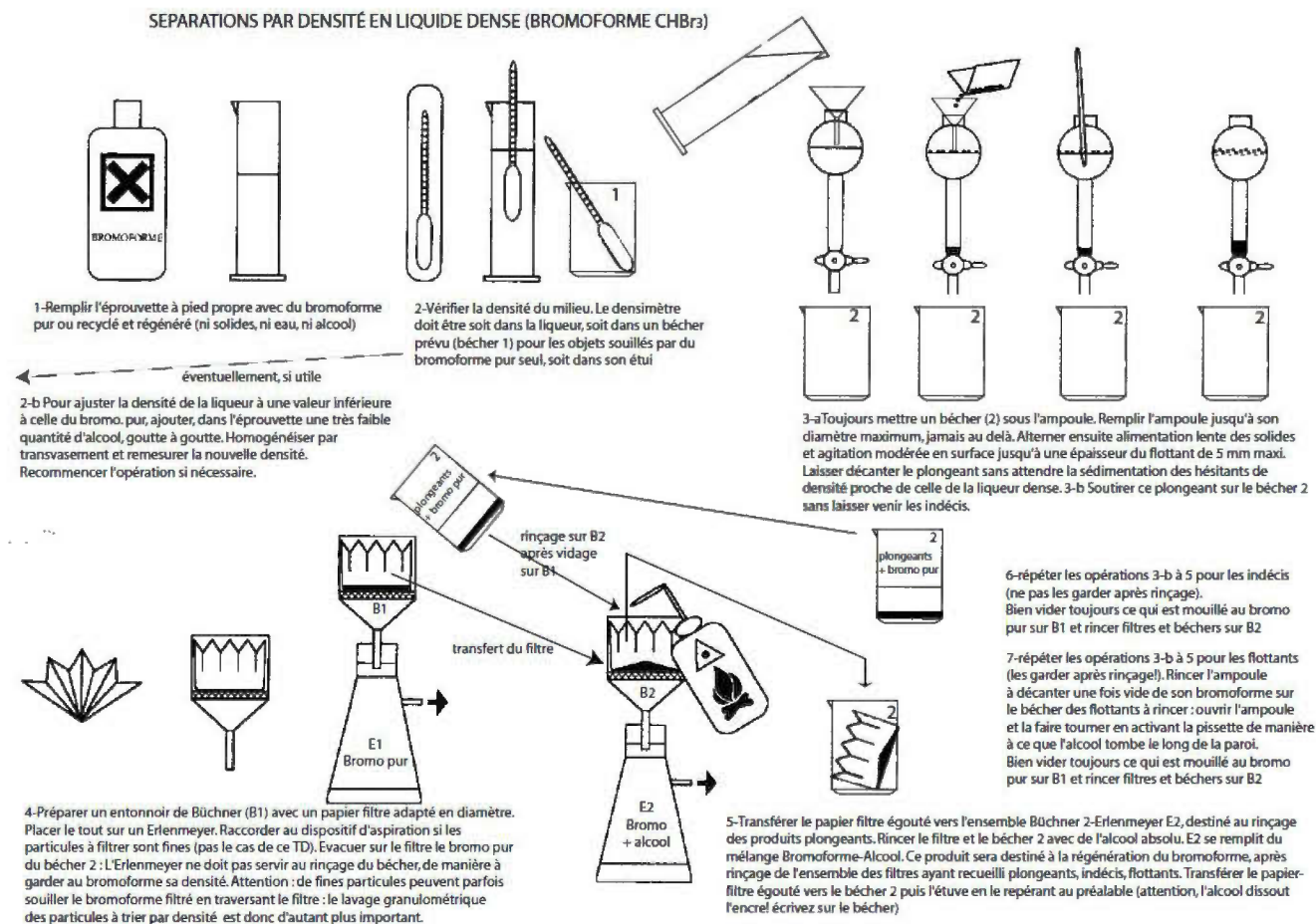


Figure F.1 Protocole de séparation par densité en liquide dense (Bromoforme CHBr_3)

APPENDICE G

RÉSULTATS DE CARACTÉRISATION DES MINÉRAUX PURS

Tableau G.1 Résultats de caractérisation physique des minéraux purs

Nom du minéral	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Densité théorique Gs (g/cm ³)	Densité mesurée Gs (g/cm ³)	Surface spécifique mesurée (m ² /g)
Arsénopyrite	3.6	18.0	102.9	6.07	5.6	0.621
Bornite	19.9	75.9	163.7	5.1	5.01	0.143
Chalcocite	17.1	66.1	151.3	5,5 - 5,8	5.81	0.185
Chalcopyrite 1	6.2	33.3	94.8	4,1 - 1,3	4.13	0.434
Chalcopyrite 2	10.5	44.0	161	4,1 - 1,3	4.16	0.630
Covellite	14.4	72.2	161.7	4,6 - 4,7	4.62	1.038
Cuivre gris	4.5	21.9	68.7	4,6 - 5,1	4.54	1.153
Galena	6.1	41.3	115.1	7,4 - 7,6	7.61	0.201
Gersdorffite	4.2	18.2	49.2	5,6 - 6,2	5.95	0.696
Pyrite	8.7	49.0	129.2	5	5.01	0.686
Pyrite-As	5.8	29.8	75.9	5	4.79	0.517
Pyrite-Ni	6.2	35.9	98.3	5	3.81	0.453
Pyrrhotite 1	4.6	21.1	74.3	4,6 - 4,7	4.47	0.802
Pyrrhotite 2	6.7	43.5	144.0	4,6 - 4,7	NR	0.321
Pyrrhotite nickélifère	11.7	54.5	128.8	4,6 - 4,7	4.58	0.266
Quartz	6.8	52.0	100.9	2.65	2.68	0.454
Sphalérite	4.6	43.2	160	4.05	3.98	0.314
Sphalérite-Fe	10.4	57.9	142.1	3,9 - 4,1	4.04	0.293
Stibine	4.5	30.5	84.6	4,5 - 4,6	4.63	1.017

Tableau G.2 Résultats de caractérisation chimique des minéraux purs

Éléments	S % massique	Fe % massique	As mg/kg	Bi mg/kg	Co mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Zn mg/kg	Autres éléments en traces
LDM	0.009	0.001	30	30	5	10	5	5	4	55	
Arsénopyrite	18.83	35.65	43400	226	1292	83	94	585	399	<55	Al, Mg, Mo
Bornite	24.13	11.44	148	75	92	615600	9	153	699	1801	Mo
Chalcocite	18.34	0.04	< 30	ND	61	785700	10	248	<4	2292	Mo
Chalcopyrite 1	32.50	34.49	752	258	540	211000	69	129	<4	15490	Al, Mg, Mn, Mo, Se, Sn
Chalcopyrite 2	32.77	32.62	613	248	117	329900	<5	141	<4	945	Mo
Covellite	31.39	0.02	<30	30	51	641800	12	127	6	2116	Mo, Se, Te
Cuivre gris	24.81	4.71	105000	2160	608	406300	240	54	<4	20320	Cd, Mo
Galène	12.64	<0.001	<30	<30	<5	38	6	873600	527	<55	Se
Gersdorffite	11.56	0.80	385000	80	34980	<10	235500	<5	<4	1187	Al, Mg, Mn, Mo, Se
Pyrite	55.87	49.94	732	294	129	420	123	73.7	<4	<55	Mg, Mo, Sn
Pyrite-As	45.62	55.29	1110	481	233	1433	458	6490	<4	24820	Cd, Mg, Mn, Mo
Pyrite-Ni	34.89	39.01	3280	181	190	17160	498	1477	<4	984	Mg, Mo
Pyrrhotite 1	36.63	64.29	1050	324	155	2429	71	444	<4	1138	Ca, Mg, Mn, Mo
Pyrrhotite 2	36.85	55.88	1000	310	174	2064	24	1335	<4	4296	Ca, Mg, Mn, Mo, Sn
Pyrrhotite nickélifère	37.67	68.69	917	323	613	2182	47410	18	981	276	Al, Mg, Mo
Quartz	<0,009	0.45	<30	<30	<5	33	362	12	<4	<55	
Sphalérite	32.94	6.94	168	48	29	109	14	1634	<4	631000	Cd, Mg, Mn, Mo
Sphalérite-Fe	32.19	11.62	177	70	101	982	16	61	<4	604300	Cd, Mn, Mo, Se, Sn
Stibine	28.74	<0.001	<30	<30	6	210	<5	<5	712000	<55	Se, Te

APPENDICE H

PROGRAMMES DE MICROSONDE

Quantify Settings

Common informations :

File Name : choppard28nov14.qtiSet

File Date : déc/01/14-4:34 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Co Ka Sp5 LLIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Ni Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1874 482 3 Inte

Co Ka Sp5 LLIF 1876 498 3 Inte

Ni Ka Sp1 LIF 1860 444 3 Inte

As La Sp2 TAP 1320 2795 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61437 10 1500 1.2 5 Pyri_S Sp4_FeSp3_002 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48088 10 600 1.2 5 Pyri_S Sp4_FeSp3_002 0.0

Co Ka Sp5 LLIF 44436 40 600 1.2 20 Co_CoSp5_001 0.0

Ni Ka Sp1 LIF 41168 40 600 1.2 20 Ni_NiSp1_002 0.0

As La Sp2 TAP 37603 40 800 1.2 20 Arsenopyrite_AsSp2_001 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard01dec14-Ars.qtiSet

File Date : déc/01/14-6:56 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Au La Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1283 865 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1874 482 3 Inte

As La Sp2 TAP 1320 2795 3 Inte

Au La Sp1 LIF 1861 449 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61438 10 1500 1.2 5 Arsenopyrite_S Sp4_FeSp3_AsSp2_001 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48086 10 600 1.2 5 Arsenopyrite_S Sp4_FeSp3_AsSp2_001 0.0

As La Sp2 TAP 37603 10 800 1.2 5 Arsenopyrite_AsSp2_001 0.0

Au La Sp1 LIF 31679 120 -600 700 120 Au_AuSp1_002 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard01dec14-CG.qtiSet

File Date : déc/01/14-11:30 AM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Mn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cu Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Zn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Ag La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Sb La Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pb Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Mn Ka Sp1 LIF 1861 449 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1874 486 3 Inte

Cu Ka Sp3 LIF 1874 482 3 Inte

Zn Ka Sp1 LIF 1860 444 3 Inte

As La Sp2 TAP 1320 2795 3 Inte

Ag La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Sb La Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Pb Ma Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity
 Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)
 S Ka Sp4 PET 61441 10 1500 1 5 CuFeS2_S Sp4_FeSp3_001 0.0
 Mn Ka Sp1 LIF 52199 10 600 1.2 5 MnS_MnSp1_001 0.0
 Fe Ka Sp3 LIF 48086 10 600 1.2 5 CuFeS2_S Sp4_FeSp3_001 0.0
 Cu Ka Sp3 LIF 38264 10 600 1.2 5 CuFeS2_CuSp3_001 0.0
 Zn Ka Sp1 LIF 35639 10 600 1.2 5 ZnS_ZnSp1_005 0.0
 As La Sp2 TAP 37603 10 800 1.2 5 Arsenopyrite_AsSp2_001 0.0
 Ag La Sp5 LPET 47469 10 1000 1.2 5 Ag_AgSp5_001 0.0
 Sb La Sp4 PET 39303 10 600 1.2 5 Stib_SbSp4_004 0.0
 Pb Ma Sp5 LPET 60377 10 2400 1.2 5 PbS_PbSp5_008 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard01dec14-Ga.qtiSet

File Date : déc/01/14-5:8 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pb Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Ag La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Sb La Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Bi Ma Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Pb Ma Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Ag La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Sb La Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Bi Ma Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61439 10 1500 1.2 5 PbS_S Sp4_001 0.0

Pb Ma Sp5 LPET 60377 10 2400 1.2 5 PbS_PbSp5_008 0.0

Ag La Sp5 LPET 47469 40 1000 1.2 20 Ag_AgSp5_001 0.0

Sb La Sp4 PET 39303 40 600 1.2 20 Stib_SbSp4_004 0.0

Bi Ma Sp4 PET 58508 40 600 1.2 20 Bi_BiSp4_003 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard01dec14-Sp.qtiSet

File Date : déc/01/14-4:1 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Mn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cu Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Zn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Ga La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Ag La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Cd La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

In La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Sn La Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Mn Ka Sp1 LIF 1861 449 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1874 486 3 Inte

Cu Ka Sp3 LIF 1874 482 3 Inte

Zn Ka Sp1 LIF 1860 444 3 Inte

Ga La Sp2 TAP 1318 2743 3 Inte

Ag La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Cd La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

In La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Sn La Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity
Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)
S Ka Sp4 PET 61441 10 1500 1 5 CuFeS2_S Sp4_FeSp3_001 0.0
Mn Ka Sp1 LIF 52199 40 600 1.2 20 MnS_MnSp1_001 0.0
Fe Ka Sp3 LIF 48086 10 600 1.2 5 CuFeS2_S Sp4_FeSp3_001 0.0
Cu Ka Sp3 LIF 38264 10 600 1.2 5 CuFeS2_CuSp3_001 0.0
Zn Ka Sp1 LIF 35639 10 600 1.2 5 ZnS_ZnSp1_005 0.0
Ga La Sp2 TAP 43898 40 600 1.2 20 AsGa_GaSp2_005 0.0
Ag La Sp5 LPET 47469 40 1000 1.2 20 Ag_AgSp5_001 0.0
Cd La Sp5 LPET 45207 40 600 1.2 20 Cd_CdSp5_003 0.0
In La Sp5 LPET 43097 40 600 1.2 20 InP_InSp5_001 0.0
Sn La Sp4 PET 41146 10 600 1.2 5 SnO2_SnSp4_001 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard11fev15-ArsAu.qtiSet

File Date : févr/11/15-7:7 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Au La Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1283 865 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1874 482 3 Inte

As La Sp2 TAP 1320 2795 3 Inte

Au La Sp1 LIF 1861 449 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61438 10 1500 1.2 5 Arsenopyrite_S Sp4_FeSp3_AsSp2_001 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48086 10 600 1.2 5 Arsenopyrite_S Sp4_FeSp3_AsSp2_001 0.0

As La Sp2 TAP 37603 10 800 1.2 5 Arsenopyrite_AsSp2_001 0.0

Au La Sp1 LIF 31679 120 -600 700 60 Au_AuSp1_002 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard11fev15-Gal.qtiSet

File Date : févr/10/15-4:49 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pb Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Ag La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Bi Ma Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Pb Ma Sp5 LPET 1896 1286 3 Inte

Ag La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Bi Ma Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61439 10 1500 1.2 5 PbS_S Sp4_001 0.0

Pb Ma Sp5 LPET 60376 10 -1000 2000 5 PbS_PbSp5_010 0.0

Ag La Sp5 LPET 47469 40 1000 1.2 20 Ag_AgSp5_001 0.0

Bi Ma Sp4 PET 58508 40 600 1.2 20 Bi_BiSp4_003 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard11fev15-Pyri.qtiSet

File Date : févr/11/15-6:36 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Se La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

As La Sp2 TAP 1320 2795 3 Inte

Se La Sp2 TAP 1319 2811 3 Inte

S Ka Sp4 PET 1290 871 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1872 476 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

As La Sp2 TAP 37603 40 800 1.2 20 Arsenopyrite_AsSp2_001 0.0

Se La Sp2 TAP 34952 40 800 1.2 20 PbSe_SeSp2_008 169.0

S Ka Sp4 PET 61437 10 1500 1.1 5 Pyri_S Sp4_FeSp3_004 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48084 10 600 1.1 5 Pyri_S Sp4_FeSp3_004 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard11fev15-Pyrro.qtiSet

File Date : févr/11/15-5:44 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Mn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Co Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Ni Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1290 871 3 Inte

Mn Ka Sp1 LIF 1861 449 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1872 476 3 Inte

Co Ka Sp3 LIF 1879 503 3 Inte

Ni Ka Sp1 LIF 1860 444 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61441 10 1500 1.1 5 FeS_S Sp4_FeSp3_001 0.0

Mn Ka Sp1 LIF 52199 40 600 1.2 20 MnS_MnSp1_001 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48081 10 600 1.1 5 FeS_S Sp4_FeSp3_001 148.5

Co Ka Sp3 LIF 44415 40 600 1.1 20 Co_CoSp3_001 0.0

Ni Ka Sp1 LIF 41168 40 600 1.2 20 Ni_NiSp1_002 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard11fev15-Spha.qtiSet

File Date : févr/11/15-6:56 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Zn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Mn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cu Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cd La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1290 871 3 Inte

Zn Ka Sp1 LIF 1860 444 3 Inte

Mn Ka Sp1 LIF 1861 449 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1872 476 3 Inte

Cu Ka Sp3 LIF 1874 482 3 Inte

Cd La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61441 10 1500 1.1 5 FeS_S Sp4_FeSp3_001 0.0

Zn Ka Sp1 LIF 35639 10 600 1.2 5 ZnS_ZnSp1_005 0.0

Mn Ka Sp1 LIF 52199 40 600 1.2 20 MnS_MnSp1_001 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48081 10 600 1.1 5 FeS_S Sp4_FeSp3_001 148.5

Cu Ka Sp3 LIF 38264 40 600 1.2 20 CuFeS2_CuSp3_001 0.0

Cd La Sp5 LPET 45207 40 600 1.2 20 Cd_CdSp5_003 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard02juin15G.qtiSet

File Date : juin/02/15-4:49 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (µm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (µm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Ag La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pb Ma Sp1 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Sb La Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Tl Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Bi Ma Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Zn Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (µs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1290 871 3 Inte

Ag La Sp5 LPET 1888 1170 3 Inte

Pb Ma Sp1 PET 1874 1022 3 Inte

Sb La Sp4 PET 1290 871 3 Inte

Tl Ma Sp5 LPET 1885 1136 3 Inte

Bi Ma Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

Zn Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

Acquisition informations :

Elt.	Line	Spec	Xtal	Peak	Pk Time	Bg	Off1	Bg	Off2	Slope/IBg	Bg	Time	Calibration	Intensity
Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)														
S	Ka	Sp4	PET	61439	10	1500	1.2	5	PbS_S	Sp4_001	0.0			
Ag	La	Sp5	LPET	47464	10	600	1.2	5	Ag_AgSp5_005	0.0				
Pb	Ma	Sp1	PET	60421	10	2400	1.2	5	PbS_PbSp1_001	0.0				
Sb	La	Sp4	PET	39303	10	600	1.2	5	Stib_SbSp4_006	0.0				
Tl	Ma	Sp5	LPET	62383	60	600	1.2	30	TlAsS2_TlSp5_003	150.5				
Bi	Ma	Sp4	PET	58508	10	600	1.2	5	Bi_BiSp4_003	0.0				
Fe	Ka	Sp3	LIF	48080	10	600	1.2	5	FeS_S	Sp1_FeSp3_001	0.0			
Zn	Ka	Sp3	LIF	35645	10	600	1.2	5	ZnS_ZnSp3_006	0.0				

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard02juin15A.qtiSet

File Date : juin/02/15-12:34 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (μm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (μm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp1 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Se La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (μs) (mV) (mV)

S Ka Sp1 PET 1874 1022 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

As La Sp2 TAP 1324 2890 3 Inte

Se La Sp2 TAP 1319 2811 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp1 PET 61429 10 1500 1.2 5 Arsenopyrite_S Sp1_FeSp3_AsSp2_001 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48084 10 600 1.2 5 Arsenopyrite_S Sp1_FeSp3_AsSp2_001 0.0

As La Sp2 TAP 37605 10 800 1.2 5 Arsenopyrite_S

Sp1_FeSp3_AsSp2_001 208.9

Se La Sp2 TAP 34952 60 800 1.2 30 PbSe_SeSp2_008 169.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard02juin15GC.qtiSet

File Date : juin/02/15-5:12 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (μm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (μm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cu Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Ag La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pb Ma Sp1 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Tl Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Bi Ma Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (μs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1290 871 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

Cu Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

Ag La Sp5 LPET 1888 1170 3 Inte

Pb Ma Sp1 PET 1874 1022 3 Inte

Tl Ma Sp5 LPET 1885 1136 3 Inte

Bi Ma Sp4 PET 1284 865 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity
 Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)
 S Ka Sp4 PET 61439 10 1500 1.2 5 PbS_S Sp4_001 0.0
 Fe Ka Sp3 LIF 48083 10 600 1.2 5 CuFeS2_FeSp3_001 0.0
 Cu Ka Sp3 LIF 38257 10 600 1.2 5 CuFeS2_CuSp3_001 0.0
 Ag La Sp5 LPET 47464 60 600 1.2 30 Ag_AgSp5_005 0.0
 Pb Ma Sp1 PET 60421 10 2400 1.2 5 PbS_PbSp1_001 0.0
 Tl Ma Sp5 LPET 62383 60 600 1.2 30 TlAsS2_TlSp5_003 150.5
 Bi Ma Sp4 PET 58508 60 600 1.2 30 Bi_BiSp4_003 0.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : chopard02juin15S.qtiSet

File Date : juin/02/15-11:37 AM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (μm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (μm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp1 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Mn Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cd La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

In La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Tl Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Zn Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (μs) (mV) (mV)

S Ka Sp1 PET 1874 1022 3 Inte

Mn Ka Sp3 LIF 1871 468 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

Cd La Sp5 LPET 1884 1137 3 Inte

In La Sp5 LPET 1885 1136 3 Inte

Tl Ma Sp5 LPET 1885 1136 3 Inte

Zn Ka Sp3 LIF 1877 493 3 Inte

Acquisition informations :

Elt.	Line	Spec	Xtal	Peak	Pk	Time	Bg	Off1	Bg	Off2	Slope/IBg	Bg	Time	Calibration	Intensity
Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)															
S	Ka	Sp1	PET	61432	10	1500	1.2	5	FeS_S	Sp1_FeSp3_001	0.0				
Mn	Ka	Sp3	LIF	52200	60	600	1.1	30	Mn-métaux	MnSp3_002	0.0				
Fe	Ka	Sp3	LIF	48080	10	600	1.2	5	FeS_S	Sp1_FeSp3_001	0.0				
Cd	La	Sp5	LPET	45207	60	600	1.2	30	Cd_CdSp5_003	0.0					
In	La	Sp5	LPET	43083	60	600	1.2	30	CuInS2_InSp5_002	0.0					
Tl	Ma	Sp5	LPET	62383	60	600	1.2	30	TlAsS2_TlSp5_003	150.5					
Zn	Ka	Sp3	LIF	35645	10	600	1.2	5	ZnS_ZnSp3_006	0.0					

Quantify Settings

Common informations :

File Name : marion12juil16S.qtiSet

File Date : juil/12/16-12:11 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (μm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (μm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cu Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Zn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cd La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Tl Ma Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (μs) (mV) (mV)

S Ka Sp4 PET 1289 871 3 Inte

Fe Ka Sp3 LIF 1869 468 3 Inte

Cu Ka Sp3 LIF 1869 463 3 Inte

Zn Ka Sp1 LIF 1866 468 3 Inte

Cd La Sp5 LPET 1887 1497 3 Inte

Tl Ma Sp4 PET 1284 871 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

S Ka Sp4 PET 61438 10 1500 1.2 5 ZnS_S Sp4_ZnSp1_001 0.0

Fe Ka Sp3 LIF 48088 10 600 1.2 5 CuFeS2_FeSp3_001 0.0

Cu Ka Sp3 LIF 38261 10 600 1.2 5 Chalcopyrite_CuSp3_001 150.6

Zn Ka Sp1 LIF 35635 10 600 1.2 5 ZnS_S Sp4_ZnSp1_001 265.5

Cd La Sp5 LPET 45212 40 600 1.2 20 Cd_CdSp5_001 938.2

Tl Ma Sp4 PET 62444 40 600 1.2 20 TlAsS2_TlSp4_001 47.3

Quantify Settings

Common informations :

File Name : marion12juil16P.qtiSet

File Date : juil/12/16-12:9 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (μm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (μm) : .04

Xtal informations :

Xtal parameters:

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (μs) (mV) (mV)

Fe Ka Sp3 LIF 1870 463 3 Inte

S Ka Sp4 PET 1289 871 3 Inte

Acquisition informations :

Elt. Line Spec Xtal Peak Pk Time Bg Off1 Bg Off2 Slope/IBg Bg Time Calibration Intensity

Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)

Fe Ka Sp3 LIF 48083 10 600 1.2 5 FeS_S Sp4_FeSp3_002 292.4

S Ka Sp4 PET 61435 10 1500 1.2 5 FeS_S Sp4_FeSp3_002 151.0

Quantify Settings

Common informations :

File Name : marion12juil16C.qtiSet

File Date : jul/12/16-3:8 PM

Comment :

Column conditions :

Cond 1 :

HV (kV) : 20

I (nA) : 20

Size (μm) : 0.

Scanning : On

RasterLength (μm) : .03

Xtal informations :

Xtal parameters:

Fe Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Ni Ka Sp3 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

As La Sp2 TAP (2d= 25.745 K= 0.00218)

S Ka Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

In La Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Te La Sp4 PET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Tl Ma Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Cu Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Zn Ka Sp1 LIF (2d= 4.0267 K= 0.000058)

Cd La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Sn La Sp5 LPET (2d= 8.75 K= 0.000144)

Pha parameters :

Elt. Line Spec Xtal Bias Gain Dtime Blin Wind Mode

(V) (μs) (mV) (mV)

Fe Ka Sp3 LIF 1869 468 3 Inte

Ni Ka Sp3 LIF 1870 463 3 Inte

As La Sp2 TAP 1300 2635 3 Inte

S Ka Sp4 PET 1295 884 3 Inte

In La Sp4 PET 1284 871 3 Inte

Te La Sp4 PET 1295 884 3 Inte

Tl Ma Sp5 LPET 1885 1136 3 Inte

Cu Ka Sp1 LIF 1866 468 3 Inte

Zn Ka Sp1 LIF 1866 468 3 Inte

Cd La Sp5 LPET 1887 1497 3 Inte

Sn La Sp5 LPET 1887 1497 3 Inte

Acquisition informations :

Elt.	Line	Spec	Xtal	Peak	Pk	Time	Bg	Off1	Bg	Off2	Slope/IBg	Bg	Time	Calibration	Intensity
Time/Repeat Range #Channels (cps/nA)															
Fe	Ka	Sp3	LIF	48088	10	600	1.2	5	CuFeS2_FeSp3_001	0.0					
Ni	Ka	Sp3	LIF	41181	10	600	1.2	5	Ni_NiSp3_001	530.2					
As	La	Sp2	TAP	37603	10	800	1.2	5	Arsenopyrite_S_Sp1_FeSp3_AsSp2_001	208.9					
S	Ka	Sp4	PET	61437	10	1500	1.2	5	CuFeS2_S_Sp4_CuSp1_001	139.1					
In	La	Sp4	PET	43110	10	600	1.2	5	CuInS2_InSp4_001	144.2					
Te	La	Sp4	PET	37591	10	600	1.2	5	ZnTe_TeSp4_001	257.9					
Tl	Ma	Sp5	LPET	62383	10	600	1.2	5	TlAsS2_TlSp5_003	150.5					
Cu	Ka	Sp1	LIF	38255	10	600	1.2	5	CuFeS2_S_Sp4_CuSp1_001	151.4					
Zn	Ka	Sp1	LIF	35635	10	600	1.2	5	ZnS_S_Sp4_ZnSp1_001	265.5					
Cd	La	Sp5	LPET	45212	10	600	1.2	5	Cd_CdSp5_001	938.2					
Sn	La	Sp5	LPET	41135	10	600	1.2	5	SnO2_SnSp5_002	1109.6					

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- Abbassi, R., Khan, F., & Hawboldt, K. (2009). Prediction of Minerals Producing Acid Mine Drainage Using a Computer-Assisted Thermodynamic Chemical Equilibrium Model. *Mine Water and the Environment*, 28(1), 74-78. doi:10.1007/s10230-008-0062-4
- Abramov, A., & Avdohin, V. M. (1998). *Oxidation of sulfide minerals in beneficiation processes*: CRC Press.
- Acero, P., Cama, J., & Ayora, C. (2007). Kinetics of chalcopyrite dissolution at pH 3. *European Journal of Mineralogy*, 19(2), 173-182.
- Acero, P., Cama, J., Ayora, C., & ANDRÉS, M. A. (2009). Chalcopyrite dissolution rate law from pH 1 to 3. *Geologica Acta*, 7(3), 389-397.
- Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B., & Kontopoulos, A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy-Section A-Mining Industry*, 106, A1.
- Adams, W. J., & Rowland, C. D. (2003). Aquatic toxicology test methods. *Handbook of ecotoxicology*, 19-38.
- Administrators, C. S. (2012). National Instrument 43-101. *Standards of Disclosure for Mineral Projects*, 43-101.
- Ahmadi, A., Ranjbar, M., & Schaffie, M. (2012). Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems. *Minerals Engineering*, 34, 11-18. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.022>
- Ahmed, A. H., Arai, S., & Ikenne, M. (2009). Mineralogy and Paragenesis of the Co-Ni Arsenide Ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco. *Economic Geology*, 104(2), 249-266.
- Akabzaa, T. M., & Yidana, S. M. (2012). An integrated approach to environmental risk assessment of cumulatively impacted drainage basin from mining activities in southwestern Ghana. *Environmental Earth Sciences*, 65(1), 291-312. doi:10.1007/s12665-011-1090-0
- Al-Harashseh, M., Kingman, S., Somerfield, C., & Ababneh, F. (2009). Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis. *Analytica Chimica Acta*, 638(1), 101-105.
- Allan, R. (1995). Introduction: sustainable mining in the future. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1-2), 1-4.
- Alloway, B., & Ayres, D. C. (1997). *Chemical principles of environmental pollution*: CRC Press.

- Alpers, C., & Nordstrom, D. (1999). Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: processes, techniques, and health issues*, 6, 289-323.
- Alvarez, M. (1990). Glass disk fusion method for the X-ray fluorescence analysis of rocks and silicates. *X-ray Spectrometry*, 19(4), 203-206.
- Apopei, A. I., Damian, G., Buzgar, N., & Buzatu, A. (2016). Mineralogy and geochemistry of Pb-Sb/As-sulfosalts from Coranda-Hondol ore deposit (Romania) — Conditions of telluride deposition. *Ore Geology Reviews*, 72, Part 1, 857-873. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.014>
- ASTM, D. (1996). 5744 - Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials using a Modified Humidity Cell, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1996.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers* Vol. Manuel sur cédérom. P. I. d. Polytechnique (Ed.)
- Bariand, P., Cesbron, F., & Geffroy, J. (1977). *Les minéraux, leurs gisements, leurs associations* (Vol. 3): Minéraux et fossiles.
- Barthelmy, D. (2007). Mineralogy database, webmineral. Online under <http://www.webmineral.com>.
- Baum, W. (2014). Ore characterization, process mineralogy and lab automation a roadmap for future mining. *Minerals Engineering*, 60, 69-73. doi:10.1016/j.mineng.2013.11.008
- BC AMD Task Force, A. M. D. T. F. (1989). Draft acid rock drainage technical guide. Prepared by Steffen, Robertson and Kirsten (BC) Inc. in association with Norecol Environmental Consultants and Gormely Process Engineering.
- Bellehumeur, C. (1992). *Application des techniques géostatistiques et d'analyse multivariable à l'interprétation des relevés géochimiques régionaux*: Université du Québec à Chicoutimi Chicoutimi.
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Cai, M.-F., & Li, Y. (2004). A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(2), 65-76.
- Bennett, J., Comarmond, M., & Jeffery, J. (2000). Comparison of sulfidic oxidation rates measured in the laboratory and the field. Paper presented at the Proceedings Fifth International Conference on Acid Rock Drainage.
- Bentley, R., & Chasteen, T. G. (2002). Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(2), 250-271.
- Benvenuti, M., Mascaro, I., Corsini, F., Lattanzi, P., Parrini, P., & Tanelli, G. (1997). Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). *Environmental Geology*, 30(3-4), 238-243.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., & Dagenais, A. (2001). Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. *Proceedings of tailings and mine waste '01, Balkema, Fort Collins*, 263-272.

- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Robaut, F., & Pinto, A. (2007). Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy. *Mineralogical Magazine*, 71(2), 123-142.
- Bernas, B. (1968). New method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Analytical chemistry*, 40(11), 1682-1686.
- Bernhardt, H.-J. (1987). A simple, fully-automated system for ore mineral identification. *Mineralogy and Petrology*, 36(3-4), 241-245.
- Berry, R., Walters, S. G., & McMahon, C. (2008). *Automated mineral identification by optical microscopy*.
- Biot, J.-B. (1819). *Mémoire sur les lois générales de la double réfraction et de la polarisation, dans les corps régulièrement cristallisés*.
- Biver, M., & Shotyk, W. (2012). Stibnite (Sb₂S₃) oxidative dissolution kinetics from pH 1 to 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79, 127-139.
- Blackburn, W. H., & Schwendeman, J. F. (1977). Trace-element substitution in galena. *Canadian Mineralogist*, 15(3), 365.
- Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (1990). The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry*, 5(3), 327-346.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., & Weisener, C. G. (2003). 9.05 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (pp. 149-204). Oxford: Pergamon.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). 11.5 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (pp. 131-190). Oxford: Elsevier.
- Bodéan, F., Baranger, P., Piantone, P., Lassin, A., Azaroual, M., Gaucher, E., & Braibant, G. (2004). Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures. *Applied Geochemistry*, 19(11), 1785-1800.
- Bonifazi, G. (1995). Digital multispectral techniques and automated image analysis procedures for industrial ore modelling. *Minerals Engineering*, 8(7), 779-794. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00039-S](http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(95)00039-S)
- Borgmann, U., Cheam, V., Norwood, W., & Lechner, J. (1998). Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyaella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact. *Environmental Pollution*, 99(1), 105-114.

- Boulton, A., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2005). Effect of iron content in sphalerite on flotation. *Minerals Engineering*, 18(11), 1120-1122. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.03.008>
- Bouzahzah, H. (2006). *Prédiction du potentiel du drainage minier acide des résidus sulfurés* DESS, Université de Liège, Liège - Faculté des Sciences Appliquées.
- Bouzahzah, H. (2008). *Comment pourrait-on améliorer la caractérisation minéralogique des rejets miniers afin de mieux comprendre leur comportement environnemental ?* Exigence partielle du doctorat en Sciences de l'Environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).
- Bouzahzah, H., Califice, A., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R., & Pirard, E. (2008). *Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction*. Paper presented at the 9th International Congress for Applied Mineralogy, Brisbane, QLD.
- Bouzahzah, H. (2013). *Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide*. Articles, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2013a). *Acid-generating potential calculation using mineralogical static test : modification of the Paktunc equation*. Paper presented at the World Mining Congress (WMC 2013), Montréal, Québec, Canada.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., & Chopard, A. (2013b). *Caractérisation minéralogique traditionnelle de huit produits du circuit de cuivre de LaRonde*. Retrieved from Agnico Eagle Mines Limited.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014a). Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. *Mine Water and the Environment*, 33(1), 54-65.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014b). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et Techniques Techniques*, 66, 14-31.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R., & Pirard, E. (2015). *A novel procedure for polished section preparation for automated mineralogy avoiding internal particle settlement*. Paper presented at the 12th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Istanbul, Turkey.
- Bragg, W. L. (1912). The Specular Reflection of X-rays. *Nature*, 90, 410.
- BRGM. (2014). *Thermochemical and Mineralogical Tables for Geochemical Modeling*.
- Brion, D. (1980). Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau. *Applications of Surface Science*, 5(2), 133-152.
- Brodie, M., Broughton, L., & Robertson, A. (1991). *A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction*

- from rock piles*. Paper presented at the Proc. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, Quebec.
- Brough, C. P., Warrender, R., Howell, R. J., Barnes, A., & Parbhakar-Fox, A. (2013). The process mineralogy of mine wastes. *Minerals Engineering*, 52(0), 125-135. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.003>
- Brown Jr, G. E., & Calas, G. (2011). Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2–3), 90-112. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2010.12.005>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Buckley, A., Wouterlood, H., & Woods, R. (1989). The surface composition of natural sphalerites under oxidative leaching conditions. *Hydrometallurgy*, 22(1), 39-56.
- Buckley, A. N., & Walker, G. W. (1988). The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Applied Surface Science*, 35(2), 227-240.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). *Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées*. Paper presented at the Manuel sur CD-Rom Proc, Symp.
- Bussière, B. (2007). Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052.
- Butcher, A., Gottlieb, P., Miller, G., French, D., Cropp, A., Gupta, R., Sharma, A., & Wall, T. (2003). *Automated measurement of coal and mineral matter by QEMSCAN*. Paper presented at the Proceedings of the 12th International Conference on Coal Science.
- Byerley, J., & Scharer, J. (1992). Natural release of copper and zinc into the aquatic environment. *Hydrometallurgy*, 30(1), 107-126.
- Cabri, L. J., & Vaughan, D. J. (1998). *Modern approaches to ore and environmental mineralogy* (Vol. 27): Mineralogical association of Canada.
- Califice, A., Michel, F., Dislaire, G., & Pirard, E. (2013). Influence of particle shape on size distribution measurements by 3D and 2D image analyses and laser diffraction. *Powder Technology*, 237, 67-75.
- Cappuyns, V., Alian, V., Vassilieva, E., & Swennen, R. (2014). pH dependent leaching behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from mining wastes and slags: kinetics and mineralogical control. *Waste and Biomass Valorization*, 5(3), 355-368.
- Carrasco, P., Carrasco, P., & Jara, E. (2004). The economic impact of correct sampling and analysis practices in the copper mining industry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74(1), 209-213. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.04.013>

- Castroviejo, R., Berrezueta, E., & Lastra, R. (2002). Microscopic digital image analysis of gold ores: a critical test of methodology, comparing reflected light and electron microscopy. *Minerals and Metallurgical Processing*, 19(2), 102-109.
- Chao, T., & Sanzolone, R. (1992). Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration*, 44(1-3), 65-106.
- Chopard, A., Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2015). *Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts*. Paper presented at the ICARD 2015, Santiago de Chile.
- Chopard, A., Marion, P., Royer, J.-J., Taza, R., Bouzahzah, H., & Benzaazoua, M. (2016a). *Automated sulfides quantification by multispectral optical microscopy*. International Journal of Mineral Processing. Submitted on 15, September 2016.
- Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2016b). *Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides*. Journal Article. Paper accepted on 8/5/2016 with moderate revision. . Elsevier, Chemosphere.
- Chopard, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., & Marion, P. (2017a). A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes. *Chemosphere*, 175, 97-107.
- Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2017b). Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides. *Chemosphere*, 166, 281-291. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.129>
- Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M., González, I. E., Woods, R., & Doyle, F. (2000). Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*.
- Claisse, F. (1995). Glass disks and solutions by fusion in borates for users of claisse fluxers. *Publication by Corporation Scientifc Claisse Inc., Sainte-Foy, Quebec, Canada (Doc. PUB951115)*.
- Clarke, F. W. (1920). *The data of geochemistry*: US Government Printing Office.
- Corkhill, C. L., & Vaughan, D. J. (2009). Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2342-2361. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.008>
- Couture, R. A. (1989). An improved fusion technique for major-element rock analysis by XRF. *Advances in X-ray Analysis*, 32, 233-238.
- Craw, D., Falconer, D., & Youngson, J. H. (2003). Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical geology*, 199(1-2), 71-82. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00117-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00117-7)
- Criddle, A. J., & Stanley, C. J. (1993). *Quantitative data file for ore minerals*: Chapman & Hall.

- Criddle, A. J., & Stanley, C. J. (2012). *Quantitative data file for ore minerals*: Springer Science & Business Media.
- Crundwell, F. K. (2013). The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. *Hydrometallurgy*, 139, 132-148. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.08.003>
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001a). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 803-819. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Cruz, R., Méndez, B. A., Monroy, M., & González, I. (2001b). Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry*, 16(14), 1631-1640.
- Cruz, R., Luna-Sánchez, R. M., Lapidus, G. T., González, I., & Monroy, M. (2005). An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*, 78(3-4), 198-208. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.03.006>
- CSMOIM. (2017). Cycle minier. Retrieved from <http://exploresmines.com/secteur-minier/cycle-minier.html>
- Cullen, W. R., & Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89(4), 713-764.
- Das, P., Samantaray, S., & Rout, G. (1997). Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environmental Pollution*, 98(1), 29-36.
- Delesse, A. E. O. J. (1866). *Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches*: F. Savy.
- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M., & Aubertin, M. (2011). Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 219(1-4), 113-128.
- Diehl, S., Hageman, P. L., & Smith, K. S. (2006). *What's weathering? Mineralogy and field leach studies in mine waste, Leadville and Montezuma mining districts, Colorado*. Paper presented at the Proceedings of the Seventh International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 7), St. Louis, Missouri.
- Dobby, G., Bennett, C., Bulled, D., & Kosick, X. (2004). *Geometallurgical Modeling-The New Approach To Plant Design and Production Forecasting/Planning, and Mine/Mill Optimization*. Paper presented at the 36th Annual Canadian Mineral Processors Conference, Ottawa, Ontario.
- Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. *Waste management*, 173-198.
- Dold, B. (2015). *Pre-mining Characterization of Ore Deposits: What Information Do We Need to Increase Sustainability of the Mining Process?* Paper presented at the 10th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) & IMWA Annual Conference, Santiago de Chile, Chile.

- Drever, J. I. (1988). *The geochemistry of natural waters* (Vol. 437): prentice Hall Englewood Cliffs.
- Du Bray, E. A. (1995). *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models*: US Geological Survey Denver.
- Duncan, D., & Bruynesteyn, A. (1979). Determination of acid production potential of waste materials. *Met Soc AIME, paper A79-29*.
- Eberhart, J.-P. (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux*: Dunod.
- El Adnani, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Hakkou, R., & Bouzahzah, H. (2015). Tailings Weathering and Arsenic Mobility at the Abandoned Zgounder Silver Mine, Morocco. *Mine Water and the Environment*, 1-17.
- Elberling, B., Nicholson, R., & David, D. (1993). Field evaluation of sulphide oxidation rates. *Hydrology Research*, 24(5), 323-338.
- EPA, E., & Mining, H. (2003). A Source Book for Industry in the Northwest and Alaska. *US Environmental Protection Agency (EPA), Seattle, USA*, 64.
- EPA, U. (1994). *Acid Mine Drainage Prediction*. Retrieved from US.
- Evangelou, V., & Zhang, Y. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.
- Fanlo, I., Subías, I., Gervilla, F., Paniagua, A., & García, B. (2004). The composition of Co–Ni–Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposit, Central Pyrenees, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 42(4), 1221-1240.
- Ferguson, K., & Erickson, P. (1988). Pre-mine prediction of acid mine drainage *Environmental Management of Solid Waste* (pp. 24-43): Springer.
- Ferguson, K., & Morin, K. (1991). *The prediction of acid rock drainage - Lessons from the database*. Paper presented at the Second international conference on the abatement of acidic drainage. Conference proceedings, Montreal, Quebec.
- Fersman, A. (1934). *Geokhimiya. Geochemistry*, Moscow: Goskhimizdat, 1.
- Filella, M., Williams, P. A., & Belzile, N. (2009). Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, 6(2), 95-105.
- Foster, A. L., Brown, G. E., Tingle, T. N., & Parks, G. A. (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 83(5-6), 553-568.
- Frostad, S., Klein, B., & Lawrence, R. W. (2002). Evaluation of laboratory kinetic test methods for measuring rates of weathering. *Mine Water and the Environment*, 21(4), 183-192.
- Frostad, S. R., Price, W. A., & Bent, H. (2003). Operational NP determination—accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. *Mining and the environment, Sudbury*, 231-237.
- Fuerstenau, M. C., Chander, S., & Woods, R. (2007). Sulfide mineral flotation. *Froth flotation a century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.(SME), Littleton, Colorado*, 425-464.

- Galván-Arzate, S., & Santamaría, A. (1998). Thallium toxicity. *Toxicology letters*, 99(1), 1-13.
- GARD, G. (2015). 5.5 Modeling of Acid Rock Drainage, Neutral Mine Drainage, and Saline Drainage for Characterization and Remediation. Retrieved from [http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_5c#5.5.1 Introduction](http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_5c#5.5.1_Introduction)
- GARD, G. (2016). 2.4 The Acid Generation Process. Retrieved from http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_2#top
- Garrels, R. M., & Christ, C. L. (1965). Solutions, minerals, and equilibria.
- George, L., Cook, N. J., Cristiana, L., & Wade, B. P. (2015). Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(2-3), 548-569.
- Gerlach, R. W., Nocerino, J. M., Ramsey, C. A., & Venner, B. C. (2003). Gy sampling theory in environmental studies 2. Subsampling error estimates. *Analytica Chimica Acta*, 490(1-2), 159-168. doi:10.1016/s0003-2670(03)00568-3
- Goldschmidt, V. M., Barth, T. F., Lunde, G., & Zachariasen, W. (1926). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: 7. Die Gesetze der Krystallochemie.
- Goldstein, D. H. (2016). *Polarized light*: CRC Press.
- Goodall, W. R., & Cropp, A. (2013). Integrating Mineralogy Into Everyday Solutions. In MinAssist (Ed.).
- Gottlieb, P., Wilkie, G., Sutherland, D., Ho-Tun, E., Suthers, S., Perera, K., Jenkins, B., Spencer, S., Butcher, A., & Rayner, J. (2000). Using quantitative electron microscopy for process mineralogy applications. *JOM*, 52(4), 24-25. doi:10.1007/s11837-000-0126-9
- Gottlieb, P. (2008). *The revolutionary impact of automated mineralogy on mining and mineral processing*. Paper presented at the the XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing, China.
- Grangeon S., T. C., Lerouge C., Giffaut E., Schäfer T. (2012). *Prediction of nickel mobility in a clayey formation requires accurate knowledge of the mineralogical assemblage*. Paper presented at the International meeting : Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Montpellier, France.
- Gu, Y. (2003). Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis an introduction to JKMRC/FEI mineral liberation analyser. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2, 33.
- Gu, Y., Schouwstra, R. P., & Rule, C. (2014). The value of automated mineralogy. *Minerals Engineering*, 58, 100-103. doi:10.1016/j.mineng.2014.01.020
- Guillemin, C. (1992). Minéralogie. In E. Universalis (Ed.), *Corpus 15 - Messiaen - Natalité* (Vol. 15, pp. 396 - 404). Malesherbes: Encyclopedia Universalis.
- Gunsinger, M., Ptacek, C., Blowes, D., Jambor, J., & Moncur, M. (2006). Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 21(8), 1301-1321.

- Hageman, P. L., Seal, R. R., Diehl, S. F., Piatak, N. M., & Lowers, H. A. (2015). Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes. *Applied Geochemistry*, 57(0), 125-139. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.007>
- Hamilton, S. J. (2004). Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Science of The Total Environment*, 326(1), 1-31.
- Hammarstrom, J. M., & Smith, K. S. (2002). Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments.
- Hannington, M., Herzig, P., Scott, S., Thompson, G., & Rona, P. (1991). Comparative mineralogy and geochemistry of gold-bearing sulfide deposits on the mid-ocean ridges. *Marine geology*, 101(1), 217-248.
- Henry, N. (1977). IMA/COM Quantitative Data File, 1st Issue. *McCrone Research Associates Ltd, London, UK*.
- Hepel, T. (1984). *Electrochemistry of selective and competitive leaching of metals from sulphide concentrates*. Paper presented at the Proc. Int. Symp. on Electrochem. in Min. and Metal Processing. Electrochem. Soc., Pennington.
- Hoal, K. O., Stammer, J. G., Appleby, S. K., Botha, J., Ross, J. K., & Botha, P. W. (2009). Research in quantitative mineralogy: Examples from diverse applications. *Minerals Engineering*, 22(4), 402-408. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2008.11.003>
- Holmes, P., & Crundwell, F. (1995). Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy*, 39(1), 353-375.
- Holmes, P., & Crundwell, F. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263-274.
- Hoover, H., & Hoover, L. H. (1912). *De re metallica*: Courier Corporation.
- Huang, G., & Grano, S. (2006). Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part I. Quantifying galvanic interaction during grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 78(3), 182-197.
- Hunt, J., Berry, R., & Bradshaw, D. (2011). Characterising chalcopyrite liberation and flotation potential: Examples from an IOCG deposit. *Minerals Engineering*, 24(12), 1271-1276.
- INAP. (2009). Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide). Retrieved from <<http://www.gardguide.com>>
- ISO 13545, I. (2000). Lead sulfide concentrates — Determination of lead content (pp. 17). ISO 2000: International Standard
- Izadi, H., Sadri, J., & Bayati, M. (2017). An intelligent system for mineral identification in thin sections based on a cascade approach. *Computers & Geosciences*, 99, 37-49.

- Jaimes Contreras, R. A., Pilawski, D., Califice, A., & Pirard, E. (2010). *Quantitative Microtexture Analysis of Carbonate Rocks Using Bireflectance Imaging*. Paper presented at the 13th Annual Conference of the International Association for Mathematical Geosciences (IAMG), Budapest, Hungary.
- Jambor, J., & Blowes, D. (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series*, 27, 367-401.
- Janzen, M. P., Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1511-1522. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00421-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00421-4)
- Jerz, J. K., & Rimstidt, J. D. (2004). Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4), 701-714.
- Kakovsky, I., & Kosikov, Y. M. (1975). Study of the kinetics of oxidation of some sulfide minerals. *Obogashcheniye Rud*, 20, 18-20.
- Kalinnikov, V., Makarov, D., & Makarov, V. (2001). Oxidation sequence of sulfide minerals in operating and out-of-service mine waste storage. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 35(1), 63-68.
- Kentwell, D., Garvie, A., & Chapman, J. (2012). Adequacy of Sampling and Volume Estimation for Pre-mining Evaluation of Potentially Acid Forming Waste: Statistical and Geostatistical Methods.
- Kingston, H. M., & Jassie, L. B. (1988). *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*: American Chemical Society.
- Kirby, C. S., & Cravotta, C. A. (2005a). Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Applied Geochemistry*, 20(10), 1920-1940.
- Kirby, C. S., & Cravotta, C. A. (2005b). Net alkalinity and net acidity 2: practical considerations. *Applied Geochemistry*, 20(10), 1941-1964.
- Kirsch, S. (2010). Sustainable mining. *Dialectical anthropology*, 34(1), 87-93.
- Knight, R., Klassen, R., & Hunt, P. (2002). Mineralogy of fine-grained sediment by energy-dispersive spectrometry (EDS) image analysis—a methodology. *Environmental Geology*, 42(1), 32-40.
- Köse, C., Alp, İ., & İkibaş, C. (2012). Statistical methods for segmentation and quantification of minerals in ore microscopy. *Minerals Engineering*, 30, 19-32.
- Kosmulski, M. (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 439-448. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>
- Kosmulski, M. (2011). The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(1), 1-15. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.023>

- KS, S. (2007). Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments. *Engineering Geology, XVII*. doi:10.1130/2007.4017(03)
- Kwong, E. C. M. (1995a). *Abiotic and biotic pyrrhotite dissolution*. University of Waterloo.
- Kwong, Y.-T. J. (1993). *Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective: MEND*.
- Kwong, Y., & Ferguson, K. (1990). Water chemistry and mineralogy at Mt. Washington: Implications to acid generation and metal leaching. *Acid Mine Drainage: Designing for Closure*. (JW Gadsby, JA Malick & SJ Day, eds). Bitech Publishers, Vancouver, British Columbia, 217-230.
- Kwong, Y. (1995b). *Influence of galvanic sulfide oxidation on mine water chemistry*. Paper presented at the Proceedings of Sudbury'95, Conference on Mining and the Environment II.
- Kwong, Y., Roots, C., Roach, P., & Kettley, W. (1997). Post-mine metal transport and attenuation in the Keno Hill mining district, central Yukon, Canada. *Environmental Geology, 30*(1-2), 98-107.
- Kwong, Y. (2000). *Thoughts on ways to characterize the complex and metal leaching prediction for metal mines*. Paper presented at the Proceedings from the 5th international conference on acid rock drainage (ICARD 2000).
- Kwong, Y. (2001). *Metal leaching through galvanic interaction-Implications for mine waste management*. Paper presented at the Proc. Securing the Future, Int. Conf. on Mining and the Environment, Skellefteå, Sweden.
- Kwong, Y. J., Swerhone, G. W., & Lawrence, J. R. (2003). Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 3*(4), 337-343.
- Labrunye, E. (2004). *Extraction automatique d'information géologique à partir d'images sismiques tridimensionnelles*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Lane, G. R., Martin, C., & Pirard, E. (2008). Techniques and applications for predictive metallurgy and ore characterization using optical image analysis. *Minerals Engineering, 21*(7), 568-577. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.009>
- Lapakko, K. A. (1994a). *Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative*. Paper presented at the Proceeding: of the international land reclamation and mine drainage conference and 3rd ICARD, Pittsburgh.
- Lapakko, K. A. (1994b). *Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative*. Paper presented at the Proceeding: of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, April.
- Lappako, K. (2002). *Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools*. Retrieved from MMSD.

- Lastra, R., & Paktunc, D. (2016). An estimation of the variability in automated quantitative mineralogy measurements through inter-laboratory testing. *Minerals Engineering*, 95, 138-145.
- Laurence, D. (2011). Establishing a sustainable mining operation: an overview. *Journal of Cleaner Production*, 19(2), 278-284.
- Lawrence, R. W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32(2), 100-106. doi:10.1007/s002540050198
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). *Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage*. Paper presented at the Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC.
- Lee, R. (1980). Simultaneous determination of carbon and sulphur in geological material, using inductive combustion. *Chemical geology*, 31, 145-151.
- Lengke, M. F., & Tempel, R. N. (2005). Geochemical modeling of arsenic sulfide oxidation kinetics in a mining environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 341-356. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.032>
- Li, H.-F., Gray, C., Mico, C., Zhao, F.-J., & McGrath, S. P. (2009). Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils. *Chemosphere*, 75(7), 979-986.
- Li, M. (1997). *Neutralization potential versus observed mineral dissolution in humidity cell tests for Louvicourt tailings*. Paper presented at the Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage.
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2013). A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, 197-198, 1-32. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.004>
- Liang, Q., Jing, H., & Gregoire, D. C. (2000). Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3), 507-513.
- Lin, Z. (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of The Total Environment*, 198(1), 13-31.
- Liu, Q., Li, H., & Zhou, L. (2008). Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2316-2323.
- Lotter, N. O., Kowal, D. L., Tuzun, M. A., Whittaker, P. J., & Kormos, L. (2003). Sampling and flotation testing of Sudbury Basin drill core for process mineralogy modelling. *Minerals Engineering*, 16(9), 857-864. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00207-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00207-3)

- Lotter, N. O. (2011). Modern Process Mineralogy: An integrated multi-disciplined approach to flowsheeting. *Minerals Engineering*, 24(12), 1229-1237. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.03.004>
- Lotter, N. O., Kormos, L. J., Oliveira, J., Fragomeni, D., & Whiteman, E. (2011). Modern Process Mineralogy: Two case studies. *Minerals Engineering*, 24(7), 638-650. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.017>
- Lottermoser, B. (2010). *Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts*: Springer.
- Lowson, R. T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82(5), 461-497.
- Lund, C., Lamberg, P., & Lindberg, T. (2013). Practical way to quantify minerals from chemical assays at Malmberget iron ore operations – An important tool for the geometallurgical program. *Minerals Engineering*, 49(0), 7-16. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.005>
- Lund, C., & Lamberg, P. (2014). Geometallurgy—A tool for better resource efficiency. *03 ANNIVERSARY*, 39.
- Marshall, B. (2014). Facts and figures of the Canadian mining industry. *The Mining Association of Canada (MAC)*, 112.
- Martin, J., Wiatzka, G., Scharer, J., & Halbert, B. (2005). *Case studies that illustrate the benefits, limitations and information requirements of geochemical modeling*. Paper presented at the Proc. of the 12th Annual British Columbia-MEND Metal Leaching/Acid Rock Drainage Workshop, Vancouver, Canada.
- Matera, V., Hécho, I. I., Selim, H., & Sparks, D. (2001). Arsenic behavior in contaminated soils: mobility and speciation. *Heavy metals release in soils*, 207-235.
- Mayer, K. U., Blowes, D., & Frind, E. (2004). Advances in Reactive□Transport Modeling of Contaminant Release and Attenuation from Mine□Waste Deposits. *ChemInform*, 35(25).
- McKibben, M. A., & Barnes, H. L. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7), 1509-1520.
- MDDEP. (2012). *Directive 019 sur l'Industrie Minière*. Bibliothèque et Archives Nationales du Québec.
- Mehta, A., & Murr, L. (1983). Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*, 9(3), 235-256.
- MEND. (1989). *Investigation of prediction techniques for AMD - 1.16.1a*. Retrieved from Mines and Resources Canada.
- MEND. (1991). *Acid Rock Drainage Prediction Manual 1.16.1b*. Retrieved from Mines and Resources Canada.



- MEND. (2004). *Review of Water Quality Issues in Neutral pH Drainage : Examples and Emerging Priorities for the Mining Industry in Canada* Retrieved from The Mining Association of Canada.
- Mendiburu, J.-P. (2016). AGRICOLA GEORG BAUER dit (1494-1555). Retrieved from <http://www.universalis.fr/encyclopedie/agricola/>
- Merkus, H. G. (2009). *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality* (Vol. 17): Springer Science & Business Media.
- Mermillod-Blondin, R. (2005). *Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la rétention de molécules organiques soufrées: application à la désulfuration des résidus miniers*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Mermillod-Blondin, R., Benzaazoua, M., Kongolo, M., De Donato, P., Bussière, B., & Marion, P. (2011). Development and Calibration of a Quantitative, Automated Mineralogical Assessment Method Based on SEM-EDS and Image Analysis: Application for Fine Tailings. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10(12), 1111.
- Mermillod-Blondin, R., Benzaazoua, M., H., B., & Leroux, D. (2016). *Development and calibration of a reconciliated mineralogy method based on multitechnique analyses: application to acid mine drainage prediction*. Paper presented at the XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC), Québec City.
- MERN. (1997). *Guide et modalités de préparation du plan et exigences générales en matière de restauration des sites miniers au Québec*. Direction des relations publiques: Ministère de l'Energie et des Ressources Naturelles.
- Miller, S., Jeffery, J., & Wong, J. (1991). *Use and misuse of the acid-base account for "AMD" prediction*. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Que.
- Miller, S., Robertson, A., & Donohue, T. (1997). *Advances in acid drainage prediction using the net acid generation (NAG) test*. Paper presented at the Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (Vancouver).
- Miller, S. D., Stewart, W. S., Rusdinar, Y., Schumann, R. E., Ciccarelli, J. M., Li, J., & Smart, R. S. C. (2010). Methods for estimation of long-term non-carbonate neutralisation of acid rock drainage. *Science of The Total Environment*, 408(9), 2129-2135. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.011>
- Mills, C. (2000). Particle Size distribution and Liberation Size. Retrieved from <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/mineralogy/Size%20&%20Liberation.htm>
- Mills, C. (2016, 08/27/2016). Metal Leaching Test Procedures. Retrieved from http://technology.infomine.com/enviromine/ard/acid-base%20accounting/metal_leaching.htm
- Ministère de l'Ecologie, d. D. D. e. d. l. E. M. (2009). *Gestion des résidus et stériles des activités minières* (pp. 632). France.

- Ministère du Développement Durable, d. l. E. e. d. P. M. (2003). *Guide de caractérisation des résidus et du minerai*.
- Minz, F., Bolin, N.-J., Lamberg, P., & Wanhainen, C. (2013). Detailed characterisation of antimony mineralogy in a geometallurgical context at the Rockliden ore deposit, North-Central Sweden. *Minerals Engineering*, 52(0), 95-103. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.017>
- Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N. N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E. H., Graeser, S., & Karup-Møller, S. (2008). Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 20(1), 7-46.
- Moncur, M., Ptacek, C., Blowes, D., & Jambor, J. (2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 20(3), 639-659.
- Moncur, M., Jambor, J., Ptacek, C., & Blowes, D. (2009). Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2362-2373.
- Morin, K., Hutt, N., & Ferguson, K. (1995). *Measured rates of sulfide oxidation and acid neutralization in humidity cells: Statistical lessons from the database*. Paper presented at the IN: Proceedings of Sudbury.
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (1994). *Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios*. Paper presented at the IN: Proceedings of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, April.
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (1998). *Kinetic tests and risk assessment for ARD*. Paper presented at the Fifth Annual British Columbia Metal Leaching and ARD Workshop.
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (2001). *Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies, Digital Edition*: MDAG Publishing (www.mdag.com), Surrey, British Columbia. ISBN: 0-9682039-1-4.
- Mulkey, J. P., & Oehme, F. W. (1993). A review of thallium toxicity. *Veterinary and human toxicology*, 35(5), 445-453.
- Mylona, E., Xenidis, A., & Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering*, 13(10), 1161-1175.
- Natarajan, K. (1992). Electrobioremediation of base metal sulfides. *Metallurgical Transactions B*, 23(1), 5-11.
- Natural Resources Canada, N. (2015). *Evaluation Report: Green Mining Initiative*. Retrieved from <http://www.nrcan.gc.ca/evaluation/reports/2015/17190>.

- Neculita, C. M., Vigneault, B., & Zagury, G. J. (2008). Toxicity and metal speciation in acid mine drainage treated by passive bioreactors. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(8), 1659-1667.
- Nevada Mining Association, N. (1996). Meteoric Water Mobility Procedure (MWMP), standardized Column Percolation Test Procedure, Nevada Mining Association. Reno, NV.
- Nicholson, R. (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. *Environmental Geochemistry of Sulphide Mine-Wastes*, 22, 163-183.
- Nicholson, R. (2004). *Overview of near neutral pH drainage and its mitigation: results of a MEND study*. Paper presented at the MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., & Reardon, E. J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1077-1085.
- Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. (1994). *Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics*. Paper presented at the ACS Symposium Series.
- Nordstrom, D. K., & Southam, G. (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Reviews in mineralogy*, 35, 361-390.
- Nordstrom, D. K. (2003). Effects of microbiological and geochemical interactions in mine drainage. *Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series*, 31, 227-238.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57(0), 3-16. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Olson, G. J. (1991). Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: results of an interlaboratory comparison. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(3), 642-644.
- Olvera, O., Rebolledo, M., & Asselin, E. (2015). Atmospheric ferric sulfate leaching of chalcopyrite: Thermodynamics, kinetics and electrochemistry. *Hydrometallurgy*.
- Oosthuyzen, E. (1983). *The application of automatic image analysis to mineralogy and extractive metallurgy*.
- Orcel, J. (1927). Sur l'emploi de la pile photoélectrique pour la mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques. *Compt. Rend*, 185, 1141-1143.
- Orcel, J. (1930). La mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques à l'aide de la cellule photoélectrique et ses applications. *Bull. Soc. Fran. de Minéralogie*, 53, 339-340.
- Paktunc, A. (1999a). Discussion of "A method to calculate the neutralization potential of mining wastes" by Lawrence and Scheske. *Environmental Geology*, 38(1), 82-84.

- Paktunc, A. D. (1998). MODAN: an interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition. *Computers & Geosciences*, 24(5), 425-431. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0098-3004(98)00018-1
- Paktunc, A. D. (1999b). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39(2), 103-112. doi:10.1007/s002540050440
- Paktunc, A. D. (1999c). Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage *Environmental impacts of mining activities* (pp. 19-40): Springer.
- Parbhakar-Fox, A., Lottermoser, B., & Bradshaw, D. (2013). Evaluating waste rock mineralogy and microtexture during kinetic testing for improved acid rock drainage prediction. *Minerals Engineering*, 52, 111-124. doi:10.1016/j.mineng.2013.04.022
- Parbhakar-Fox, A. K., Edraki, M., Walters, S., & Bradshaw, D. (2011). Development of a textural index for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering*, 24(12), 1277-1287. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.019
- Perkins, E., Nesbitt, H., Gunter, W., St-Arnaud, L., & Mycroft, J. (1995). *Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acidic drainage from waste rock*: Energy, Mines and Resources Canada, Canada Centre for Mineral and Energy Technology.
- Petruk, W. (2000). *Applied mineralogy in the mining industry*: Access Online via Elsevier.
- Pettit, C. M., Scharer, J. M., Chambers, D. B., Halbert, B. E., Kirkaldy, J. L., & Bolduc, L. (1999). Neutral mine drainage. *Proceedings of Mining and the Environment, Sudbury, Canada*, 829-838.
- Pinto, F. G., Junior, R. E., & Saint'Pierre, T. D. (2012). Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review. *Analytical Letters*, 45(12), 1537-1556.
- Pirard, E., & Bertholet, V. (2000, February 2000). Segmentation of multispectral images in optical metallography. *Revue de Métallurgie-Sciences et Génie des Matériaux*, 97, 219-227.
- Pirard, E., & De Colnet, L. (2000). *Enhancing mineral segmentation in optical microscopy with multispectral imaging*. Paper presented at the Proceedings 8th European Congress for Stereology.
- Pirard, E. (2004). Multispectral imaging of ore minerals in optical microscopy. *Mineralogical Magazine*, 68(2), 323-333.
- Pirard, E. (2012). 3D Imaging of individual particles: a review. *Image Analysis & Stereology*, 31(2), 65-77. doi:10.5566/ias.v31.p65-77
- Plante, B. (2007). *Production mechanisms and preliminary prediction approaches for contaminated neutral drainage of antimony, arsenic, nickel and zinc*. Exigence partielle du doctorat en Sciences de l'Environnement Synthèse environnementale, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).

- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2010). Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 2-21. doi:10.1007/s10230-010-0127-z
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011). Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 22-37. doi:10.1007/s10230-010-0131-3
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69. doi:10.1016/j.gexplo.2011.12.003
- Plumlee, G. S., & Nash, J. T. (1995). Geoenvironmental models of mineral deposits—fundamentals and applications. *US Geological survey Open-file report*, 95-831.
- Plumlee, G. S., Logsdon, M. J., & Filipek, L. H. (1999). *The environmental geochemistry of mineral deposits* (Vol. 6): Pacific Section Society of economic.
- Potts, P. (1987). Classical and rapid methods of analysis *A Handbook of Silicate Rock Analysis* (pp. 47-76): Springer.
- Potts, P. J. (2012). *A handbook of silicate rock analysis*: Springer Science & Business Media.
- Pratt, A., & Nesbitt, H. (1994). Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H₂SO₄ solutions at pH 3.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23), 5147-5159.
- Price, W. (2010). *Acid Base Accounting Criteria Used in Prediction of Drainage Chemistry*. Paper presented at the IMWA 2010.
- Price, W. A., Morin, K., & Hutt, N. (1997). *Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing*. Paper presented at the Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage.
- Ramdohr, P. (1955). *Die erzminerale und ihre verwachsungen*: Akademie-Verlag.
- Randle, V. (1991). Origins of misorientation texture (mesotexture). *Texture, Stress, and Microstructure*, 14, 745-750.
- Raudsepp, M., & Pani, E. (2003). Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. *Environmental aspects of mine wastes*, 31, 165-180.
- Reid, A. F., & Zuiderwyk, M. A. (1975). *QEM*SEM: An interface system for minicomputer control of instruments and devices*. Retrieved from CSIRO Division of Mineral Chemistry.
- Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Rimstidt, J. D., Chermak, J. A., & Gagen, P. M. (1994). *Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions*. Paper presented at the ACS symposium series.

- Ritchie, V. J., Ilgen, A. G., Mueller, S. H., Trainor, T. P., & Goldfarb, R. J. (2013). Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska. *Chemical geology*, 335, 172-188. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.016>
- Rogowski, A., Pionke, H., & Hall, C. W. (1984). *Hydrology and water quality on stripmined lands*: US Department of Agriculture, Northeast Watershed Research Center.
- Rottenfusser, R., Wilson, E. E., & Davidson, M. W. (2016). Reflected Light Microscopy. *Education in Microscopy and Digital Imaging*. Retrieved from <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/reflected.html>
- Rousseau, J.-J., & Gibaud, A. (2007). *Cristallographie géométrique et radiocristallographie-3ème édition-Livre+ compléments en ligne*: Dunod.
- Runnells, D., Shields, M., & Jones, R. (1997). Methodology for adequacy of sampling of mill tailings and mine waste rock. *Tailings and Mine Waste*, AA Balkema, ed. Ft. Collins, CO: Rotterdam and Brookfield.
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1), 5-23.
- Saporta, G. (2006). *Probabilités, analyse des données et statistique*: Editions Technip.
- Sarveswara Rao, K., Das, R., & Ray, H. (1991). Study of leaching of multimetal sulphides through an interdisciplinary approach. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 7(3-4), 209-233.
- Sauve, S., Naidu, R., Gupta, V., Rogers, S., Kookana, R., Bolan, N., & Adriano, D. (2003). *The role of chemical speciation in bioavailability*. Paper presented at the Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems. 4th International Symposium on the Biogeochemistry of Trace Elements, Berkeley, California, USA, 23-26 June 1997.
- Seal II, R. R., Foley, N. K., & Wanty, R. B. (2002). Introduction to geoenvironmental models of mineral deposits. *Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types*, 2, 1.
- SGS. (2016). Mining - Geometallurgy. Retrieved from <http://www.sgs.com/en/mining/exploration-services/geometallurgy>
- Sherlock, E. J., Lawrence, R. W., & Poulin, R. (1995). On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 32(8), A416. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0148-9062\(95\)99813-D](http://dx.doi.org/10.1016/0148-9062(95)99813-D)
- Shuey, R. (2012). *Semiconducting ore minerals* (Vol. 4): Elsevier.
- Smith, E., & Shumate, K. (1970). Sulfide to sulfate reaction mechanism. *A study of the sulfide to sulfate reaction mechanism as it relates to the formation of acid mine waters*. US Government Printing Office, Washington, DC, US Environmental Protection Agency.

- Smith, K. S. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies and Research Topics*, 6, 161-182.
- Sobek, A. A., Schuller, W., Freeman, J., & Smith, R. (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. *US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio*, 45268, 47-50.
- Sorby, H. C. (1858). On the microscopical, structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 14(1-2), 453-500.
- Spangenberg, J., Fontbote, L., & Pernicka, E. (1994). X-ray fluorescence analysis of base metal sulphide and iron-manganese oxide ore samples in fused glass disc. *X-ray Spectrometry*, 23(2), 83-90.
- Sparks, D. L., Page, A., Helmke, P., Loeppert, R., Soltanpour, P., Tabatabai, M., Johnston, C., & Sumner, M. (1996). *Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods*: Soil Science Society of America Inc.
- Stanton, M. R. (2005). *Baseline laboratory studies of sphalerite (ZnS) dissolution: Effects on aqueous metal concentrations and solubilization rates in Barnhisel, RI*, ed. Paper presented at the Proceedings 22nd National Conference, American Association of Mining Reclamation, Breckenridge, CO, June.
- Steger, H., & Desjardins, L. (1978). Oxidation of sulfide minerals, 4. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. *Chemical geology*, 23(1), 225-237.
- Steger, H., & Desjardins, L. (1980). Oxidation of sulfide minerals; V, Galena, sphalerite and chalcocite. *The Canadian Mineralogist*, 18(3), 365-372.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126): John Wiley & Sons.
- Subrahmanyam, T., & Forssberg, K. (1993). Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering. *Minerals Engineering*, 6(5), 439-454.
- Sverdrup, H. U. (1990). *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*: Krieger Publishing Company.
- Tabatabai, M., & Bremner, J. (1970). Comparison of some methods for determination of total sulfur in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 34(3), 417-420.
- Takahashi, J. (2014). Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis.
- Taylor, J., & Pape, S. (2007). Managing acid and metalliferous drainage. *Leading practice sustainable development program for the mining industry. Commonwealth Department of Industry, Tourism and Resources, Canberra*.
- Taylor, S. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8), 1273-1285.
- Thomas, J. E., Smart, R. S. C., & Skinner, W. M. (2000). Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides. *Minerals Engineering*, 13(10), 1149-1159.

- Thomas, J. E., Skinner, W. M., & Smart, R. S. C. (2001). A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 1-12. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703700005032>
- Thornber, M. (1983). Mineralogical and electrochemical stability of the nickel-iron sulphides—pentlandite and violarite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 13(2), 253-267.
- Tiedemann, A. R., & Anderson, T. D. (1971). Rapid analysis of total sulphur in soils and plant material. *Plant and Soil*, 35(1-3), 197-200.
- Tomkins, A. G., Pattison, D. R., & Zaleski, E. (2004). The Hemlo gold deposit, Ontario: an example of melting and mobilization of a precious metal-sulfosalt assemblage during amphibolite facies metamorphism and deformation. *Economic Geology*, 99(6), 1063-1084.
- US EPA, U. (1996). Test methods for evaluating solid waste. *Office of Solid Waste, Washington, DC*.
- Uytenbogaardt, W., & Burke, E. A. J. (1985). *Tables for microscopic identification of ore minerals*: Courier Corporation.
- Vaughan, D. J., & Craig, J. R. (1978). *Mineral chemistry of metal sulfides*: Cambridge University Press.
- Vernadsky, W. (1924). *La géochimie*: Alcan Paris.
- Villeneuve, M. (2004). *Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques*. Maîtrise, Université de Montréal - Ecole Polytechnique Montréal.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Aubertin, M. (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. *Proceedings, Securing the Future and 8th ICARD, Skelleftea, Sweden*.
- Wanty, R. B., Berger, B. R., Plumlee, G. S., & King, T. V. V. (2002). Geoenvironmental Models. In A. G. Fabbri, G. Gaál, & R. B. McCammon (Eds.), *Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security* (pp. 3-42). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Williamson, M. A., & Rimstidt, J. D. (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5443-5454.
- Wilson, M. A., Burt, R., & Lee, C. W. (2006). Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion. *Communications in soil science and plant analysis*, 37(3-4), 513-524.
- Winship, K. (1986). Toxicity of antimony and its compounds. *Adverse drug reactions and acute poisoning reviews*, 6(2), 67-90.
- You, L. Q., Heping, L., & Li, Z. (2007). Study of galvanic interactions between pyrite and chalcopyrite in a flowing system: implications for the environment. *Environmental Geology*, 52(1), 11-18.

- Young, D. S., Sachais, B. S., & Jefferies, L. C. (1993). The rietveld method.
- Yu, Z., Robinson, P., & McGoldrick, P. (2001). An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3), 199-217.
- Zitko, V. (1975). Toxicity and pollution potential of thallium. *Science of The Total Environment*, 4(2), 185-192.

