**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

# Déposition de résidus filtrés réactifs : effet de la minéralogie et du degré de saturation sur la génération de drainage minier acide

**CHAFANA HAMED SAKO**

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Décembre 2022

© Chafana Hamed Sako, 2022.

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire est intitulé:

# Déposition de résidus filtrés réactifs : effet de la minéralogie et du degré de saturation sur la génération de drainage minier acide

présenté par **Chafana Hamed SAKO**

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

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

**Benoît PLANTE**, président

**Thomas PABST**, membre et directeur de recherche

**Valérie BERTRAND**, membre

# DÉDICACE

*« Pour chaque communauté il y a un terme. Quand leur terme vient, ils ne peuvent le retarder d'une heure et ils ne peuvent le hâter non plus » S7, V34*

# REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord faire part de toute ma reconnaissance et gratitude à mon directeur de mémoire, Monsieur Thomas PABST pour son accueil, sa confiance et le partage de ses connaissances. Son ouverture et ses judicieux conseils ont contribué à alimenter ma réflexion. Il fut d'une aide très précieuse dans les moments les plus délicats.

Nous tenons à remercier ici les partenaires de l'IRME UQAT-Polytechnique. En particulier, la mine Laronde de la compagnie Agnico-Eagle pour leur apport dans la réalisation du présent projet.

Je voudrais adresser mes remerciements, mon respect et ma gratitude aux professeurs de l'IRME UQAT-Polytechnique, aux intervenants et à toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, ont guidé mes réflexions.

Je tiens à remercier spécialement Noura El Harrak et Patrick Berneche, pour l'assistance technique tout au long des essais au laboratoire. Leur expérience, leur patience et leur ingéniosité ont été d'un grand apport. Aussi merci à l'équipe de l'URSTM et particulièrement à Sylvette Awoh pour le suivi des analyses chimiques.

Je remercie mes très chers parents, particulièrement mères Massény et Fanta qui ont toujours été là pour moi. Je vous aime.

Un grand merci à mon épouse Rokia et ma fille Khéira Fatim, pour leur patience, leur soutien à toute épreuve et leurs encouragements. Ce fut compliqué par moments, mais nous y sommes parvenus.

Enfin, je remercie Laetitia Ayang et Kéita Alpha, devenus des amis, qui ont toujours été disponibles pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

# RÉSUMÉ

La filtration des résidus est de plus en plus utilisée par les compagnies minières afin d'améliorer la stabilité géotechnique des aires d'entreposage des résidus. La technique présente de nombreux avantages tels que la réduction des risques de rupture de digues ou la recirculation de l'eau. Cependant, la faible teneur en eau des résidus filtrés les expose également à l'oxydation et augmente le risque de génération de drainage minier acide (DMA). La codisposition de résidus filtrés fortement réactifs et faiblement réactifs a donc été envisagée afin de contrôler la génération de DMA.

L'objectif général de ce projet était donc d'évaluer l'influence combinée de la minéralogie et du degré de saturation sur le délai de génération de DMA des résidus filtrés, en testant plusieurs configurations de codisposition (soit en mélange, soit en couches) composées de résidus Laronde et LZ5 pour différents degrés de saturation. Cet objectif principal se divisait en 3 objectifs spécifiques : i) évaluer la cinétique de génération de DMA des mélanges en fonction du degré de saturation; ii) déterminer une relation entre le ratio de mélange, le mode de déposition, le degré de saturation en eau et le temps d'apparition du DMA; iii) proposer, évaluer et comparer plusieurs approches de déposition sur le terrain. Des essais de laboratoire et des simulations numériques ont été réalisés pour répondre aux différents objectifs.

Les travaux ont inclus : i) la caractérisation au laboratoire des propriétés physiques, chimiques, hydrogéologiques et minéralogiques des résidus; ii) des essais cinétiques en cellules (de différentes tailles et pour différentes conditions) au laboratoire; iii) la calibration et la validation de simulations numériques de transport réactif à partir des résultats de laboratoire et iv) leur extrapolation à une échelle plus représentative des conditions de terrain.

Les résidus Laronde et LZ5 et deux mélanges (45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5) préalablement filtrés à la teneur en eau massique visée pour la déposition (environ 18%) ont été fournis directement par la mine. D'autres mélanges (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5) ont été préparés au laboratoire. Des essais cinétiques ont permis d'évaluer le comportement géochimique des résidus dans des conditions de laboratoire étroitement contrôlées en fournissant les données nécessaires à la calibration des simulations numériques. Au total, 11 cellules ont été montées et ont été suivies pendant environ un an. 6 minicellules, comprenant les résidus purs Laronde et LZ5 et quatre mélanges (90LAR-10LZ5 ; 80LAR-20LZ5; 60LAR-40LZ5 et 45LAR-

55LZ5), ont été testées et ont permis de suivre la qualité d'eau pour des degrés de saturation et des temps donnés (Sr = 100% pendant 54 jours, puis Sr = 90% pendant 56 jours, suivi de Sr = 80% pendant 105 à 174 jours et Sr = 70% pendant 79 à 96 jours, et enfin Sr = 95% pendant 52 jours). Deux cellules bicouches ont également permis d'étudier le comportement des résidus Laronde et LZ5 déposés en couches de 5 cm (BIC-LZ5top, BIC-LARtop) et laissés exposés à l'atmosphère. Enfin, trois mélanges (90LAR-10LZ5; 70LAR-30LZ5 et 45LAR-55LZ5) ont été testés dans des cellules témoins laissées exposées à l'air libre.

Des rinçages réguliers (environ tous les mois) ont permis d'échantillonner et de caractériser l'eau interstitielle (pH, Eh, concentrations en sulfates, Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Pb, As et Si). Les cellules de laboratoire ont été simulées numériquement en 1D au moyen du code de transport réactif Min3P. La calibration des modèles a permis d'ajuster les taux de réaction des minéraux afin de reproduire numériquement le pH et les concentrations des espèces dissoutes mesurées pendant les essais. La calibration a été réalisée sur les résidus purs Laronde et LZ5, puis validée avec les résultats expérimentaux des autres cellules. Les modèles ont ensuite été utilisés pour évaluer indépendamment l'influence du degré de saturation et du ratio de mélange sur le délai avant apparition du DMA et simuler des modèles à l'échelle d'un parc à résidus avec ajouts de couches et infiltration d'eau.

Les résultats obtenus ont montré que le mélange de résidus fortement et faiblement réactifs permettait de retarder la génération de DMA, mais nécessitait une proportion minimale de 20% de résidus faiblement réactifs pour être efficace. Un degré de saturation supérieur à 90% permettait de retarder l'apparition du DMA indépendamment du mélange. Cependant, le temps critique avant apparition du DMA était indépendant du degré de saturation et ne dépendait que du ratio de mélange lorsque le degré de saturation était inférieur à 90%. L'approche de calibration des simulations numériques (c'est-à-dire la calibration des modèles à partir des résultats en minicellules avec les résidus purs) permettait de reproduire assez fidèlement le comportement géochimique des essais réalisés au laboratoire dans les minicellules, les cellules bicouches et témoins, montrant ainsi une bonne capacité d'extrapolation du code Min3P.

Les simulations numériques à l'échelle d'un parc à résidus ont montré qu'une déposition séquentielle des résidus, dans un délai inférieur au temps critique (temps avant apparition du DMA), permettait de maintenir un pH proche de la neutralité dans le parc à résidus. De plus, si ce

temps critique était dépassé de quelques jours et qu'un début de DMA était généré, l'ajout de nouvelles couches permettait de contribuer à neutraliser le pH acide. Cet effet restait cependant limité et la déposition des résidus devrait être planifiée de sorte que le temps critique d'exposition ne soit jamais dépassé. Les simulations numériques à l'échelle d'un parc à résidus ainsi que les essais en cellule ont montré que la déposition par couches paraissait nettement plus avantageuse pour contrôler la génération de DMA que l'homogénéisation des résidus avant déposition. La déposition de résidus moins réactifs au-dessus des résidus plus réactifs tendait à réduire l'apport d'oxygène vers les résidus réactifs (retardant ainsi la génération de DMA) et les résidus moins réactifs sous-jacents (couches précédentes) permettaient de neutraliser l'acide éventuellement généré.

Les résultats de cette étude sont donc encourageants et montrent qu'il serait possible de planifier la déposition de résidus réactifs sous forme filtrée dans des climats humides afin de limiter la génération de DMA. Ces conclusions restent cependant spécifiques aux résidus testés dans le cadre de ce projet et ne sont pas nécessairement représentatives ou directement applicables à d'autres parcs à résidus filtrés. Des analyses complémentaires et une calibration des simulations numériques au cas par cas sont donc recommandées afin d'évaluer précisément les temps et degrés de saturation critiques sur d'autres sites (en fonction de la minéralogie, des contraintes de production, mais aussi du climat) et d'adapter les méthodes de déposition en conséquence.

# ABSTRACT

Tailings filtration is increasingly used by mining companies to improve the geotechnical stability of tailings storage facilities. The technique has many advantages and contributes to reduce dam's failure risks or to recirculate water. However, the low water content of the filtered tailings also exposes them to oxidation and increases the risk for acid mine drainage (AMD) generation. The co-disposition of highly reactive and slightly reactive filtered tailing was therefore considered to control AMD generation.

The main objective of this project was therefore to evaluate the combined influence of the mineralogy and the degree of saturation on the time before filtered tailings start generating AMD. Various co-disposition configurations of Laronde and LZ5 tailings (either mixed or layered) were considered for different degrees of saturation. This main objective was divided into 3 specific objectives: i) evaluate the kinetics of DMA generation ox tailings mixes as a function of the degree of saturation; ii) determine a relation between the mix ratio, the mode of deposition, the degree of saturation and the critical time (i.e., the time before AMD starts); iii) propose, evaluate and compare several deposition approaches for field application. Laboratory tests and numerical simulations were carried out to address these objectives.

The work included: i) laboratory characterization of the physical, chemical, hydrogeological and mineralogical properties of the tailings; ii) kinetic tests in cells (of different sizes and for different conditions) in the laboratory; iii) the calibration and validation of numerical simulations of reactive transport based on the laboratory results; and iv) their extrapolation to a scale which was more representative of field conditions.

Laronde and LZ5 tailings and two mixes (45LAR-55LZ5 and 70LAR-30LZ5) filtered t at approximately 18% (target in the field) were provided directly by the mine. Additional mixes (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5) were prepared in the laboratory. Kinetic tests were used to evaluate the geochemical behaviour of the tailings under controlled laboratory conditions, and to provide the necessary data for the calibration of the numerical simulations. A total of 11 cells were setup and monitored for approximately one year. 6 minicells, including pure Laronde and LZ5 tailings and four mixes (90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5; 60LAR-40LZ5 and 45LAR-55LZ5), were tested and used to follow the water quality for given degrees of saturation and times (Sr = 100% for 54 days, then Sr = 90% for 56 days, followed by Sr = 80% for 105 to 174

days and Sr = 70% for 79 to 96 days, and finally Sr = 95% for 52 days). Two bi-layer cells (each layer being 5 cm thick) were also used to study the behaviour of Laronde and LZ5 tailings (BIC-LZ5top, BIC-LARtop), left exposed to the atmosphere. Finally, three mixes (90LAR-10LZ5; 70LAR-30LZ5 and 45LAR-55LZ5) were tested in control cells and left exposed to the atmosphere. Regular rinses (approximately every month) were carried out to collect and characterise the pore water quality (pH, Eh, sulphate, Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Pb, As and Si concentrations). The laboratory cells were numerically simulated in 1D using the reactive transport code Min3P (Mayer et al., 2002). Model calibration aimed at adjusting the mineral reaction rates to numerically reproduce the pH and dissolved species concentrations measured during the tests. The calibration was carried out on the Laronde and LZ5 pure tailings and then validated with the other experimental cells. The models were subsequently used to independently evaluate the influence of the degree of saturation and mixing ratio on the critical time before AMD and to simulate a real scale TSF with regular layer additions and water infiltration.

Results showed that mixing highly and slightly reactive tailings contributed to delay the generation of AMD but required a minimum proportion of 20% of slightly reactive tailings. A degree of saturation greater than 90% delayed the generation of DMA independently of the mix ratio. However, the critical time before AMD was independent of the degree of saturation and depended only on the mixing ratio when the degree of saturation was below 90%. The calibration approach used for the numerical simulations (i.e. the calibration of the models based on the minicell results with the pure tailings) allowed to reproduce quite accurately the geochemical behaviour of the laboratory tests in minicells, bilayer cells and control cells, thus showing a good extrapolation potential of the Min3P code.

Numerical simulations at the scale of a tailings pile showed that sequential deposition of tailings, within a delay smaller than the critical time (time before the generation of AMD), contributed to maintain the pH close to neutrality in the TSF. Furthermore, if this critical time was exceeded by a few days and AMD was initiated, the addition of new layers helped to neutralize the acidic pH. However, this effect was limited, and the deposition of tailings should be planned to ensure that the critical exposure time should never be exceeded. Numerical simulations at the scale of a TSF as well as laboratory tests showed that sequential layer deposition was more advantageous for controlling AMD generation than the homogenization of the tailings before deposition. Deposition of less reactive tailings on top of highly reactive tailings tended to reduce the oxygen diffusion to

the reactive tailings (thus delaying AMD generation) and the underlying less reactive tailings (previous layers) helped to neutralize the acid potentially generated.

The results of this study are therefore encouraging and show that it may be possible to plan the deposition of reactive filtered tailings in humid climates to limit AMD generation. However, these conclusions are specific to the tailings tested in this study and are not necessarily representative or directly applicable to other filtered tailings facilities. Further analysis and calibration of the numerical simulations on a case-by-case basis are therefore recommended to accurately assess the critical time and degree of saturation for other sites (depending on mineralogy, production constraints, but also climate) and to adapt the deposition methods accordingly.

# TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE ..... III

REMERCIEMENTS ..... IV

RÉSUMÉ ..... V

ABSTRACT ..... VIII

TABLE DES MATIÈRES ..... XI

LISTE DES TABLEAUX ..... XVI

LISTE DES FIGURES ..... XXI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... XXVIII

LISTE DES ANNEXES ..... XXXIII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION ..... 1

1.1 Mise en contexte et problématique ..... 1

1.2 Objectifs du projet de recherche ..... 2

1.3 Contenu du mémoire ..... 3

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE ..... 4

2.1 Gestion des rejets miniers solides ..... 4

2.1.1 Gestion des stériles ..... 4

2.1.2 Gestion conventionnelle des résidus miniers ..... 4

2.1.3 Gestion alternative par densification des résidus miniers ..... 6

2.2 Géochimie des résidus et du DMA ..... 9

2.2.1 Réactions géochimiques ..... 9

2.2.2 Facteurs d'influence sur la génération de DMA dans les résidus filtrés ..... 13

2.3 Prédiction du DMA ..... 16

2.3.1 Essais statiques ..... 16

2.3.2 Essais cinétiques ..... 19

2.3.3 Simulations numériques de transport réactif ..... 23

2.4 Prévention du drainage minier acide ..... 29

2.4.1 Recouvrements ..... 29

2.4.2 Séparation, déposition sélective et mélanges ..... 30

2.5 Frontière des connaissances ..... 31

CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS, MÉTHODOLOGIE DES ESSAIS EN CELLULES, ET APPROCHE NUMÉRIQUE ..... 32

3.1 Résidus miniers étudiés ..... 32

3.1.1 Origine des résidus ..... 32

3.1.2 Échantillonnage et préparation des résidus ..... 32

3.2 Caractéristiques physiques, hydrogéologiques et chimiques des résidus ..... 34

3.2.1 Granulométrie ..... 34

3.2.2 Densité relative des grains ..... 37

3.2.3 Conductivité hydraulique saturée ..... 38

3.2.4 Courbe de rétention d'eau ..... 41

3.2.5 Analyses chimiques et minéralogiques ..... 47

3.3 Méthodologie des essais en cellules ..... 54

3.3.1 Essais en minicellules ..... 54

3.3.2 Essais en cellules bicouches ..... 62

3.3.3 Essais en cellules témoins ..... 67

3.4 Simulations numériques hydrogéochimiques ..... 73

3.4.1 Géométrie et paramètres de convergence des modèles ..... 73

3.4.2 Paramètres hydrogéologiques ..... 74

3.4.3 Composition chimique de la phase aqueuse et minéralogie ..... 76

3.4.4 Conditions initiales et frontières ..... 77

CHAPITRE 4 RÉSULTATS DES ESSAIS DE LABORATOIRE ..... 80

4.1 Géochimie des minicellules ..... 80

4.1.1 Variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) ..... 80

4.1.2 Neutralisation ..... 82

4.1.3 Sulfates et conductivité électrique ..... 89

4.1.4 Métaux et métalloïdes ..... 94

4.1.5 Synthèse des résultats des essais en minicellules ..... 101

4.2 Géochimie des cellules bicouches ..... 102

4.2.1 Variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) ..... 102

4.2.2 Neutralisation ..... 105

4.2.3 Sulfates et conductivité électrique ..... 109

4.2.4 Métaux et métalloïdes ..... 113

4.2.5 Synthèse des résultats des essais en cellules bicouches ..... 117

4.3 Géochimie des cellules témoins ..... 118

4.3.1 Variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) ..... 119

4.3.2 Neutralisation ..... 121

4.3.3 Sulfates et conductivité électrique ..... 126

4.3.4 Métaux et métalloïdes ..... 128

4.3.5 Synthèse des résultats des essais en cellules témoins ..... 133

4.4 Synthèse des essais de laboratoire ..... 133

CHAPITRE 5 CALIBRATION ET VALIDATION DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES ..... 136

5.1 Approche de calibration et de validation des simulations numériques ..... 136

5.2 Quantification de la qualité de la calibration ..... 146

5.2.1 Méthode par corrélation ..... 147

5.2.2 Facteur de fiabilité de van Hove ..... 147

5.3 Résultats de la calibration des simulations numériques ..... 149

5.3.1 Minicellule 100LAR ..... 149

5.3.2 Minicellule 100LZ5 ..... 153

5.4 Validation de la calibration des simulations numériques ..... 157

5.4.1 Minicellules de mélange ..... 157

5.4.2 Cellules bicouches ..... 168

5.4.3 Cellules témoins ..... 174

5.4.4 Synthèse des résultats de calibration et de validation ..... 183

CHAPITRE 6 CONSIDÉRATIONS PRATIQUES POUR LA DÉPOSITION DES RÉSIDUS FILTRÉS RÉACTIFS ..... 186

6.1 Contribution du ratio de mélange et du degré de saturation au contrôle du DMA ..... 186

6.1.1 Relation entre le ratio de mélange et le temps d'apparition du DMA ..... 187

6.1.2 Relation entre le degré de saturation et le temps d'apparition du DMA ..... 189

6.1.3 Prédiction du pH en fonction du ratio de mélange, du degré de saturation et du temps d'exposition ..... 192

6.1.4 Synthèse et considérations pratiques ..... 194

6.2 Simulation d'un parc à résidus et optimisation de l'approche de déposition ..... 195

6.2.1 Cas A ..... 196

6.2.2 Cas B ..... 199

6.2.3 Cas C ..... 201

6.2.4 Cas D ..... 203

6.2.5 Cas E ..... 205

6.2.6 Cas F ..... 207

6.2.7 Synthèse des simulations de terrain ..... 209

CHAPITRE 7 SYNTHÈSE, DISCUSSION, CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS ..... 210

7.1 Synthèse des résultats ..... 210

7.2 Discussion ..... 214

7.3 Conclusion ..... 216

7.4 Recommandations ..... 218

BIBLIOGRAPHIE ..... 220

ANNEXES ..... 253

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Réactions d'oxydation directe et indirecte de sulfures communs (d'après Thornber (1983) ; Rimstidt et al. (1994) ; PlumLee et al. (1999) ; Blowes et al. (2003)). .....11

Tableau 2.2 Comparaison des méthodes d'interprétation des essais cinétiques pour la prédiction du DMA (tiré de Plante et al., 2015). .....23

Tableau 3.1 Caractéristiques mesurées des courbes granulométriques moyennes des résidus étudiés.....35

Tableau 3.2 Caractéristiques calculées des courbes granulométriques des mélanges 90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5, testés dans les essais en cellule. .....36

Tableau 3.3 Densités relatives moyennes des résidus étudiés (mesures réalisées avant le début des essais en cellules). Les intervalles de mesures sont également indiqués. .....37

Tableau 3.4 Densités relatives des grains calculées des mélanges 90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5. .....38

Tableau 3.5 Résultats des essais de perméabilité sur les différents résidus étudiés. Deux essais à charges variables ont été réalisés pour chacun des résidus dans des cellules à paroi flexible. Les indices des vides et les degrés de saturation pour chaque essai sont également indiqués. .....40

Tableau 3.6 Paramètres utilisés pour l'estimation des courbes de rétention d'eau prédictives selon le modèle MK (Aubertin et al., 2003) pour les résidus étudiés. .....44

Tableau 3.7 Paramètres des courbes de rétention d'eau lissées selon le modèle de van Genuchten (1980) pour les résidus étudiés. .....44

Tableau 3.8 Paramètres du modèle de van Genuchten (1980), des courbes de rétention d'eau lissées et calculées (Abdelkabir et al., 2013) pour les résidus testés. Le coefficient de détermination R2 et le RMSE entre les courbes de rétention d'eau lissées et estimées sont également présentés. .....47

Tableau 3.9 Teneurs en carbone et soufre totales mesurées par analyses LECO sur les résidus Laronde et LZ5 (mesures réalisées avant le début des essais en cellule). Les potentiels de neutralisation (PN) et d'acidification (PA) calculés au moyen de la méthode de Lawrence et

Wang (1997), ainsi que l'estimation du potentiel net de neutralisation (PNN = PN–PA) et du rapport de potentiel de neutralisation (RPN = PN/PA) sont aussi présentés. .....48

Tableau 3.10 Composition minéralogique (en pourcentage massique) des résidus Laronde et LZ5 mesurée par DRX. .....50

Tableau 3.11 Potentiels de neutralisation PN et d'acidification PA calculés à partir des résultats d'analyse DRX. Le potentiel de neutralisation (PNN = PN – PA) et le rapport de potentiel de neutralisation (RPN = PN/PA) sont aussi présentés. Les résultats sont donnés en kgCaCO3eq/t. .....50

Tableau 3.12 Résultats des analyses ICP-solide sur les résidus Laronde et LZ5 en mg/kg.....52

Tableau 3.13 Pourcentage massique des minéraux des résidus purs Laronde et LZ5, et des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 70LAR-30LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5. .....53

Tableau 3.14 Pourcentage de carbone et soufre totaux, PA, PNC, PNN et RPN des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 70LAR-30LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5. .....53

Tableau 3.15: Épaisseurs et propriétés physiques des résidus compactés dans les minicellules. e : indice des vides. .....54

Tableau 3.16 Durée (en jours; incluant les cycles de rinçage) des cycles pour chaque degré de saturation dans les minicellules. .....57

Tableau 3.17 Teneurs en carbone et soufre des résidus avant le montage et au démontage des minicellules. Les variations sont aussi indiquées. Les teneurs initiales des mélanges ont été calculées au prorata des résidus Laronde et LZ5. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par analyse à la fournaise LECO. .....61

Tableau 3.18 Composition chimique des résidus avant les essais en minicellules et au démontage. Les propriétés initiales des mélanges ont été calculées au prorata des résidus Laronde et LZ5. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique. Les résultats sont présentés en pourcentages massiques (%).....61

Tableau 3.19 Épaisseurs et propriétés physiques des résidus compactés dans les cellules bicouches. e : indice des vides. .....63

Tableau 3.20 Volume d'eau de rinçage et volume d'eau récupéré pour chaque cycle de rinçage dans les cellules bicouches. .....64

Tableau 3.21 Carbone et soufre totaux des résidus des cellules bicouches avant le montage et au démontage. Les variations sont aussi données. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de l'analyse à la fournaise LECO. .....66

Tableau 3.22 Résultats des analyses ICP solide sur les matériaux des cellules bicouches avant le montage et au démontage. Les résultats sont donnés en pourcentage (%). Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique. Les résultats sont donnés en pourcentages massiques (%). .....67

Tableau 3.23 Épaisseurs et propriétés physiques des résidus compactés dans les cellules témoins. e : indice des vides. .....69

Tableau 3.24 Volume d'eau de rinçage et volume d'eau récupéré pour chaque cycle de rinçage dans les cellules témoins.....71

Tableau 3.25 Carbone et soufre totaux des résidus des cellules témoins avant le montage et au démontage. Les variations sont aussi données. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de l'analyse à la fournaise LECO. .....72

Tableau 3.26 Résultats des analyses ICP solide sur les matériaux des cellules témoins avant le montage et au démontage. Les résultats sont donnés en pourcentage (%). Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique. Les résultats sont donnés en pourcentages massiques (%). .....73

Tableau 3.27 Conductivités hydrauliques saturées et paramètres des courbes de rétention d'eau des résidus compactés dans les minicellules, employés dans les modèles numériques, estimés respectivement au moyen du modèle KC (Chapuis et Aubertin, 2003) et des équations de Abdelkabir et al. (2013). L'indice des vides (e) et la porosité (n) sont également indiqués. .75

Tableau 3.28 Minéraux employés dans les modèles numériques des essais géochimiques (minicellules, cellules bicouches et cellules témoins).....77

Tableau 3.29 Composition chimique de l'eau ajoutée au sommet des modèles. Analyses réalisées sur l'eau distillée utilisée au laboratoire. ..... 79

Tableau 4.1 Matrice de corrélation (pH, conductivité électrique, Eh, concentrations des éléments majeurs) pour les minicellules. La matrice a été établie à partir de la formule de Pearson avec un test d'hypothèse pour évaluer la significativité des résultats, la taille de l'échantillon était de 60. ..... 84

Tableau 4.2 Matrice de corrélation (pH, conductivité électrique, Eh, concentrations des éléments majeurs) pour les cellules bicouches. ..... 104

Tableau 4.3 Matrice de corrélation (pH, conductivité électrique, Eh, concentrations des éléments majeurs) pour les cellules témoins. ..... 120

Tableau 4.4 pH minimal atteint (entre parenthèse et en gras) et concentrations maximales atteintes (en mg/L; entre parenthèse et en gras) comparés aux limites de la directive 019 (en rouge en mg/L). Les jours auxquels les limites de la directive 019 ont été franchies sont aussi donnés en bleu. ..... 135

Tableau 5.1 Stœchiométries de réaction et constances d'équilibre (Log Kim) employées dans les simulations et tirées des bases de données de Min3P et MINTEQA2. ..... 137

Tableau 5.2 Expressions des taux de réaction des minéraux employés dans les simulations numériques. Les coefficients ajustés lors de la calibration géochimique sont également indiqués. ..... 138

Tableau 5.3 Coefficients ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction Sk en ($m_{min}^2L_{vrac}^{-1}$) calibrés des expressions du taux de réaction des résidus 100LAR et 100LZ5 calibrés. ..... 140

Tableau 5.4 Coefficients ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction Sk en ($m_{min}^2L_{vrac}^{-1}$) des expressions du taux de réaction obtenues après calcul pour les minicellules. ..... 142

Tableau 5.5 Coefficients ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction Sk en ($m_{min}^2L_{vrac}^{-1}$) des expressions du taux de réaction obtenues après calcul pour les cellules bicouches et témoins. ..... 143

Tableau 5.6 Comparaison des taux de réaction effectifs ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction Sk en ($m_{min}^2L_{vrac}^{-1}$) calibrés (cette étude) avec ceux rapportés dans la littérature. ... 145

Tableau 5.7 Coefficient de corrélation et facteurs de fiabilité de van Hove de la cellule 100LAR (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....153

Tableau 5.8 Coefficient de corrélation et facteurs de fiabilité de van Hove de la cellule 100LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....157

Tableau 5.9 Coefficient de corrélation et facteurs de fiabilité de van Hove de la cellule 90LAR-10LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé) .....160

Tableau 5.10 Coefficients de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule 80LAR-20LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....162

Tableau 5.11 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule 60LAR-40LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....166

Tableau 5.12 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule 45LAR-55LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....168

Tableau 5.13 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule BIC-LZ5top (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....171

Tableau 5.14 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule BIC-LARtop (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé). .....174

Tableau 5.15 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule T45LAR-55LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).....177

Tableau 5.16 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule T70LAR-30LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).....180

Tableau 5.17 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule T90LAR-10LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).....183

Tableau 5.18 Synthèse de la qualité des calibrations et validations des simulations numériques .....185

# LISTE DES FIGURES

Figure 3.1 (a) Résidus Laronde, caractérisés par une couleur noir foncé et (b) résidus LZ5. Les deux résidus étaient entreposés saturés dans des sauts afin de les préserver de l'oxydation avant le début des essais. ..... 33

Figure 3.2 Courbes granulométriques des résidus : (a) résidus Laronde, (b) résidus LZ5, (c) mélange 45LAR-55LZ5, (d) mélange 70LAR-30LZ5. ..... 35

Figure 3.3 Courbes granulométriques moyennes des résidus testés. ..... 36

Figure 3.4 Conductivités hydrauliques saturées mesurées en fonction de l'indice des vides, et comparaison avec les modèles prédictifs KC (Chapuis et Aubertin, 2003) et KCM (Mbonimpa et al., 2002) : (a) résidus Laronde, (b) résidus LZ5, (c) Mélange 45LAR-55LZ5, (d) mélange 70LAR-30LZ5. ..... 41

Figure 3.5 Résultats des essais de rétention d'eau en cellules de pression, présentés avec les courbes lissées avec le modèle de van Genuchten (1980), les courbes du modèle de van Genuchten (1980) estimées (Abdelkabir et al., 2013) ainsi que les courbes prédictives obtenues avec le modèle MK (Aubertin et al., 2003) : (a) résidus Laronde, (b) résidus LZ5, (c) Mélange 45LAR-55LZ5, (d) mélange 70LAR-30LZ5. ..... 46

Figure 3.6 (a) Minicellules, au laboratoire, placées sur leur support. (b) schéma d'une cellule avec des dimensions et des caractéristiques typiques. Les cellules étaient fermées avec un couvercle possédant un orifice de 2 cm de diamètre, permettant de contrôler l'évaporation tout en permettant un apport d'oxygène. Les valves placées à la base des colonnes et permettant de récolter les lixiviats lors des rinçages sont également visibles. Six résidus et mélanges ont été testés : 100LAR; 90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5; 60LAR-40LZ5; 45LAR-55LZ5 et 100LZ5. ..... 55

Figure 3.7 Variations des degrés de saturation dans les minicellules au cours des essais. Les augmentations rapides du degré de saturation correspondent aux phases de rinçage, réalisées pour échantillonner et analyser l'eau interstitielle. ..... 56

Figure 3.8 Volume d'eau ajouté, volume d'eau récupéré et volume total d'eau dans les minicellules pour chaque cycle de rinçage. L'équivalent en volume de pores (Vp) est aussi présenté. .... 58

Figure 3.9 Cellules bicouches (a) BIC-LZ5top (résidus LZ5 au-dessus des résidus Laronde) et (b) BIC-LARtop (résidus Laronde au-dessus des résidus LZ5). Sur la photo, les cellules étaient recouvertes d'une plaque en PVC afin de limiter l'évaporation pendant un rinçage, mais elles étaient autrement laissées exposées à l'air libre. La couleur orangée des résidus (non présente initialement lors du montage des cellules) met en évidence les processus d'oxydation en cours. .....62

Figure 3.10 Variation des degrés de saturation dans les cellules bicouches au cours des essais. Les phases de mouillage correspondent à l'augmentation rapide du degré de saturation jusqu'à 100%.....64

Figure 3.11 Cellules témoins montées au laboratoire, fermées avec un couvercle afin de limiter l'évaporation pendant un rinçage. Trois mélanges ont été testés : 90LAR-10LZ5; 70LAR-30LZ5; 45LAR-55LZ5.....68

Figure 3.12 Mélange 70LAR-30LZ5 pré oxydé de couleur orangée sur des résidus LZ5 non-oxydés de couleur grise. .....68

Figure 3.13 Variation des degrés de saturation dans les cellules témoins au cours des essais. Les phases de mouillages correspondent à l'augmentation rapide du degré de saturation jusqu'à 100%.....70

Figure 4.1 Évolution du pH (a et b) et du potentiel d'oxydoréduction (POR; c et d) en fonction du temps et du degré de saturation dans les minicellules. (a) et (c) : minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 ; (b) et (d) : minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.....82

Figure 4.2 Évolution en fonction du temps et du degré de saturation de Ca, Mg, Mn, K, Si, Al et Na dans les minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5. Les mesures ont été faites tous les 5 cycles de rinçage.....87

Figure 4.3 Évolution en fonction du temps et du degré de saturation de Ca, Mg, Mn, K, Si, Al et Na dans les minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5. Les mesures ont été faites tous les 5 cycles de rinçage. .....88

Figure 4.4 Projection du Eh et du pH des minicellules sur le diagramme Eh-pH des carbonates (tiré de Brookins, 2012; pour une activité de C dissous = $10^{-3}$ (-)). .....89

Figure 4.5 Évolution des concentrations de sulfates et de la conductivité électrique des minicellules en fonction du temps et du degré de saturation. (a) et (c) : mesures minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 ; (b) et (d) : mesures minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5. ..... 92

Figure 4.6 Diagrammes Eh-pH du soufre pour les résidus (a) 100LAR pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (b) 100LAR pour pH acide et concentrations des espèces dissoutes au jour 217, (c) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (d) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 217. ..... 93

Figure 4.7 (a) Production journalière de sulfates (en mg) dans les minicellules en fonction du degré de saturation et pour les différents résidus testés. (b) Masse totale de sulfures oxydés calculée à partir des concentrations de sulfates en fonction de celle calculée par différence des analyses au four LECO entre le début et la fin des essais. ..... 94

Figure 4.8 Évolution des concentrations de Fe, Cu, Zn, Ni, Pb et As en fonction du temps et du degré de saturation dans les minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5. ..... 97

Figure 4.9 Évolution des concentrations de Fe, Cu, Zn, Ni, Pb et As en fonction du temps et du degré de saturation dans les minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5. ..... 98

Figure 4.10 Diagrammes Eh-pH du fer pour les résidus (a) 100LAR pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (b) 100LAR pour pH acide et concentrations des espèces dissoutes au jour 217, (c) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (d) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 217. ..... 99

Figure 4.11 Diagrammes Eh-pH du cuivre pour les résidus (a) 100LAR pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (b) 100LAR pour pH acide et concentrations des espèces dissoutes au jour 217, (c) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (d) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 217. ..... 100

Figure 4.12 Évolution (a) du pH et (b) du potentiel d'oxydoréduction (POR) en fonction du temps dans les cellules bicouches BIC-LZ5top et BIC-LARtop. ..... 104

Figure 4.13 Évolution des concentrations de Ca, Mg, Mn, K, Si, Al, Na dans les cellules bicouches BIC-LZ5top et BIC-LARtop en fonction du temps. ..... 108

Figure 4.14 Projection de Eh et pH des cellules bicouches sur le diagramme Eh-pH de carbonate (tiré de Brookins, 2012, pour une activité de C dissous = $10^{-3}$ (-)). ..... 109

Figure 4.15 Évolution (a) des concentrations de sulfate et (b) de la conductivité électrique et du potentiel dans les cellules bicouches en fonction du temps. ..... 111

Figure 4.16 Diagrammes Eh-pH du soufre pour les cellules bicouches : (a) cellule BIC-LZ5top pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 104, (b) cellule BIC-LARtop pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 104, (c) cellule BIC-LZ5top pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 224. ..... 112

Figure 4.17 Évolution de Fe, Cu, Zn, Ni, Pb et As dans les cellules bicouches BIC-LZ5top et BIC-LARtop en fonction du temps. ..... 116

Figure 4.18 (a) et (b) Diagramme Eh-pH du fer, (c) et (d) diagrammes Eh-pH du cuivre pour les cellules bicouches. (a) et (c) pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 104 dans la cellule BIC-LZ5top, (b) et (d) pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 224 dans la cellule BIC-LZ5top. ..... 117

Figure 4.19 Évolution en fonction du temps du pH et de la conductivité électrique et du potentiel dans les cellules témoins. (a) pH ; (b) conductivité électrique (EC). ..... 120

Figure 4.20 Évolution en fonction du temps des concentrations des solutés issus de la dissolution des minéraux neutralisants dans les cellules témoins. ..... 125

Figure 4.21 Projection de Eh et de pH des cellules témoins sur le diagramme Eh-pH de carbone (tiré de Brookins, 2012; pour une activité de C dissous = $10^{-3}$ (-)). ..... 126

Figure 4.22 Évolution en fonction du temps des concentrations de sulfate et de la conductivité électrique et du potentiel dans les cellules témoins. (a) concentration de sulfate ; (b) conductivité électrique (EC). ..... 127

Figure 4.23 Diagramme Eh-pH du soufre pour les cellules témoins. (a) pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 0 pour la cellule T70LAR-30LZ5, (b) pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 286 pour la cellule T70LAR-30LZ5. . 128

Figure 4.24 Évolution en fonction du temps des concentrations de métaux dans les cellules témoins. ..... 131

Figure 4.25 (a) et (b) Diagramme Eh-pH du fer pour les cellules témoins, (c) et (d) diagramme Eh-pH du cuivre pour les cellules témoins. (a) et (c) pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 0 pour la cellule T70LAR-30LZ5, (b) et (d) pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 286 pour la cellule T70LAR-30LZ5. ..... 132

Figure 5.1 Calibration des simulations numériques de la minicellule 100LAR (courbe bleue) comparée aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 152

Figure 5.2 Calibrations des simulations numériques de la minicellule 100LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 156

Figure 5.3 Simulations numériques de la minicellule 90LAR-10LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs) ..... 159

Figure 5.4 Simulations numériques de la minicellule 80LAR-20LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 161

Figure 5.5 Simulations numériques de la minicellule 60LAR-40LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 165

Figure 5.6 Simulations numériques de la minicellule 45LAR-55LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 167

Figure 5.7 Simulations numériques de la cellule BIC-LZ5top (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 170

Figure 5.8 Simulations numériques de la cellule BIC-LARtop (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 173

Figure 5.9 Simulations numériques de la cellule témoin T45LAR-55LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs). ..... 176

Figure 5.10 Simulations numériques de la cellule témoin T70LAR-30LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).....179

Figure 5.11 Simulations numériques de la cellule témoin T90LAR-10LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).....182

Figure 6.1 Évolution du pH en fonction du mélange pour différents degrés de saturation. (a) $S_r$ = 100%; (b) $S_r$ = 90% ; (c) $S_r$ = 80%; (d) Sr = 70% à 10%. Le temps critique correspond au moment où le pH devient acide (i.e., pH < 6,0 indiqué en pointillés rouges). .....188

Figure 6.2 Temps critique en fonction du degré de saturation et du ratio de résidus Laronde dans le mélange. .....189

Figure 6.3 Évolution du pH en fonction du degré de saturation pour différents degrés de saturation. (a) 100LAR; (b) 90LAR-10LZ5; (c) 80LAR-20LZ5; (d) 60LAR-40LZ5; (e) 45LAR-55LZ5; (f) 100LZ5. Le temps critique correspond au moment où le pH devient acide (i.e., pH < 6,0 indiqué en pointillés rouges). .....191

Figure 6.4 Temps critique en fonction du degré de saturation et du mélange. Le temps critique correspond au moment où le pH devient acide (i.e., pH < 6,0).....192

Figure 6.5 Isovaleurs du pH en fonction du degré de saturation et du mélange pour différentes périodes. (a) 30 jours; (b) 60 jours ; (c) 180 jours; (d) 355 jours.....193

Figure 6.6 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour le cas de base (déposition conventionnelle des résidus Laronde sur une période de 3 ans). Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois. .....198

Figure 6.7 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour le cas de base (déposition conventionnelle déposition conventionnelle du mélange 60LAR-40LZ5 sur une période de 3 ans). Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois. .....200

Figure 6.8 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour le cas de base (déposition conventionnelle de la déposition bicouche sur une période de 3 ans). Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.....202

Figure 6.9 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour la déposition séquentielle des résidus Laronde sur une période de 3 ans. Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois. .....204

Figure 6.10 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour la déposition séquentielle du mélange 60LAR-40LZ5 sur une période de 3 ans. Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.....206

Figure 6.11 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour la déposition séquentielle du mélange 60LAR-40LZ5 sur une période de 3 ans. Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.....208

# LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|---|---|
| %C | Teneur en Carbone (%) |
| %S | Teneur en soufre (%) |
| ABA | Acid Base Accounting |
| $a_c$ | Coefficient d'adhésion [-] |
| AEV | Air entry value ou valeur (pression) d'entrée d'air [$M.T^{-2}.L^{-1}$ ] |
| ASTM | American Society for Testing Materials |
| BNQ | Bureau de normalisation du Québec |
| c' | Cohésion (KPa) |
| $C_c$ | Coefficients de courbure |
| CEBC | Couverture à effets de barrière capillaire |
| $C_{mi}$ | Pourcentage massique du neutralisant (%) |
| $C_r$ | Indice de recompression [-] |
| CRE | Courbe de rétention d'eau |
| $C_{total}$ | Carbone total (%) |
| $C_U$ | Coefficients d'uniformité |
| $C_v$ | Coefficient de consolidation [$L^2/T$] |
| $C_\psi$ | Paramètre d'ajustement [-] |
| $D_{10}$ | Diamètre équivalent à 10% de grains passant [L] |
| $D_{30}$ | Diamètre correspondant à 30% de grains passant [L] |
| $D_{60}$ | Diamètre équivalent à 60% de grains passant [L] |
| $D_a$ | Tenseur de dispersion pour la phase aqueuse $\left[L^2T^{-1}\right]$ |
| $D_e$ | Coefficient de diffusion effectif [$L^2/T^{-1}$] |

| | |
|---|---|
| $D_g$ | Tenseur de dispersion pour la phase gazeuse $[L^2T^{-1}]$ |
| DMA | Drainage Minier Acide |
| Dr | Densité relative des grains solides [-] |
| DRX | Diffraction des rayons X (DRX) |
| e | Indice des vides [-] |
| g | Accélération de la gravité : g = 9,81 m/s |
| Gs | Densité relative des grains solides [-] |
| h | Charge hydraulique [L] ; |
| $h_{co}$ | Remontée capillaire équivalente [L] |
| IAP | Produit d'activité ionique [-] ; |
| ICP | Inductively Coupled Plasma |
| ICP-AES | Spectroscopie d'émission atomique au plasme à couplage inductif |
| K | Tenseur de conductivité hydraulique $[LT^{-1}]$ ; |
| KC | Modèle de Kozeny-Carman (Chapuis et Aubertin, 2003) $[LT^{-1}]$ |
| KCM | Modèle de Kozeny-Carman modifié (Mbonimpa et al., 2002) $[LT^{-1}]$ |
| $K_k$ | Constante d'équilibre [-] ; |
| $k_k^{m,eff}$ | Coefficient de réaction effectif $[ML^{-3}T^{-1}]$ ; |
| $k_k^m$ | Coefficient de réaction spécifique $[ML^{-3}T^{-1}]$ ; |
| $k_{ra}$ | Perméabilité relative du milieu poreux vis-à-vis des phases aqueuses. |
| $k_{sat}$ | Conductivité hydraulique saturée $[LT^{-1}]$ |
| l | Paramètre représentant le degré de connectivité des pores (l généralement = 0,5) |
| LZ5 | Laronde Zone 5 |
| m | Paramètre fonction de la distribution des pores [-] |

| | |
|---|---|
| m, n | Paramètres de la fonction hydraulique du sol avec m défini par m=1- 1/n ; |
| $M_{CaCO_3}$ | Masse molaire de la calcite (g/mol) |
| $M_{mi}$ | Masse molaire du neutralisant (g/mol) |
| $m_{MK}$ | Paramètre fonction de la distribution des pores [-] |
| MK | Modèle de Kovacs modifié (MK) (Aubertin et al., 1998, 2003) |
| $m_{vG}$ | Paramètre empirique d'ajustement du modèle [-] (généralement, $m_{vG}$ =1-1/$n_{vG}$ ; van Genuchten et Nielsen, 1985) |
| n | Porosité [-] |
| $n_s$ | Nombre de moles d'acide formées |
| $n_{vG}$ | Paramètre d'ajustement du modèle relié à la courbure de la fonction [-] |
| PA | potentiel d'acidité ( $KgCaCO_3/t$) |
| PN | Potentiel de Neutralisation ( $KgCaCO_3/t$) |
| PNC | Potentiel de neutralisation des carbonates ( $KgCaCO_3/t$) |
| PNN | Potentiel Net de Neutralisation (PN-PA) ( $KgCaCO_3/t$) |
| $Q_a$ | Paramètre de débit (source ou fuite) pour la phase aqueuse $[M\ L^{-3}\ T^{-1}]$ ; |
| $R_i$ | Facteur de réactivité |
| $r_i^r$ | Rayon de la surface réactive des grains du minéral (m) |
| $R_k^m$ | Taux de dissolution-précipitation $[T^{-1}]$ |
| RPN | rapport potentiel net (PN/PA) (-) |
| $S_a$ | Saturation par adhésion [-] |
| $S_a$ | Degré de saturation de la phase aqueuse [-] ; |
| $S_c$ | Saturation capillaire [-] |
| $S_{ea}$ | Saturation effective |
| $S_i$ | Surface de réaction ($m^2_{min}L^{-1}_{min}$) |

| | |
|---|---|
| $S_m$ | Surface spécifique des grains [$L^2$] ; |
| $S_r$ | Degré de Saturation [-] |
| $S_s$ | Coefficient de stockage spécifique unidimensionnel $[L^{-1}]$ ; |
| $S_{total}$ | Soufre total (%) |
| t | Temps |
| $T^i$ | Concentration (en phase aqueuse) du composant i contrôlant la réaction de dissolution-précipitation $[ML^{-3}]$ ; |
| $T_i^a$ | Concentration gazeuse totale pour le composant $A_i^c$ $[\text{mol } L^{-3} \text{ gas}]$ ; |
| $T_i^a$ | Concentration totale du composant aqueux pour un composant $[\text{mol } L^{-3}\ H_2O]$ ; |
| $T_i^s$ | Concentration totale d'un composant aqueux sur la surface des sites $[\text{mol } L^{-3} \text{ vrac}]$ |
| USCS | United soil classification system |
| $V_k^m$ | Taux de dissolution (de précipitation ou d'oxydation) du minéral k $[ML^{-3}T^{-1}]$ |
| $V_k^m$ | Volume molaire du minéral k [–] |
| Vp | Volume de pores [–] |
| $X_s$ | Pourcentage massique de sulfure (%) |
| w | Teneur en eau massique (%) |
| $y_w$ | Poids volumique de l'eau (9,81 kN/m3 à 20°C) |
| z | Élévation par rapport à un point de référence donné [L] |
| $\alpha_{vG}$ | Paramètre d'ajustement du modèle relié à l'AEV [$L^{-1}$] |
| $\theta$ | teneur en eau volumique [-] |
| $\theta_r$ | Teneur en eau résiduelle [-] |
| $\theta_s$ | Teneur en eau à saturation [-] |
| $\phi$ | Porosité [-] |

| | |
|---|---|
| $\mu_w$ | Viscosité dynamique de l'eau, $\mu_w$ (T = 20°C) = $10^{-3}$ Pa.s |
| $\rho_s$ | Masse volumique sèche |
| $\rho_w$ | Masse volumique de l'eau, $\rho_w$ = 1000 kg/m$^3$ |
| $\varphi_i$ | Fraction volumique du minéral (-) |
| $\varphi_k$ | Fraction volumique du minéral k [-] ; |
| $\psi_0$ | Succion à l'état sec (généralement $\psi_0$=$10^7$ ) [L] |
| $\psi_n$ | Paramètre normatif [L] (pour $h_{co}$ et $\psi$ exprimés en cm, $\psi_n$ = 1 cm) |
| $\psi_r$ | Succion résiduelle [L] |
| $\psi_{resMK}$ | Succion résiduelle [L]. |
| $\omega_s$ | Masse molaire du sulfure (g/mol) |
| $\langle\ \rangle$ | Crochets de Macaulay |

# LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Certificat d'analyses ICP-AES solide sur les résidus Laronde et LZ5 obtenu de l'UQAT-URSTM. .....253

ANNEXE B Certificat d'analyses de carbone et soufre totaux sur les résidus Laronde et LZ5 obtenu de l'UQAT-URSTM.....253

ANNEXE C Certificat d'analyses DRX sur résidus Laronde et LZ5 obtenu de l'UQAT-URSTM. .....254

ANNEXE D Certificats d'analyses ICP-AES sur les lixiviats des essais de laboratoire obtenus de l'UQAT-URSTM et NanoBrand. .....257

ANNEXE E Certificats d'analyses de soufre et carbone totaux et ICP-AES sur solide sur les résidus Laronde et LZ5 obtenus du laboratoire de Polytechnique de Montréal.....270

ANNEXE F Teneur en eau massique des résidus dans les minicellules au démontage comparé à la teneur mesurée par séchage au four.....272

ANNEXE G Caractéristiques des courbes granulométriques moyennes des résidus avant le montage et au démontage des minicellules. Les caractéristiques initiales des mélanges ont été calculées à partir des caractéristiques des résidus Laronde et LZ5.....272

ANNEXE H Densités relatives mesurées au montage et au démontage des minicellules et plages de mesures avant montage. Les Dr des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-40LZ5 et 60LAR-40LZ5 ont été calculés à partir des Dr des résidus Laronde et LZ5. .....273

ANNEXE I Teneur en eau massique des résidus des cellules témoins au démontage comparée à la teneur mesurée par séchage au four. .....273

ANNEXE J Caractéristiques des courbes granulométriques moyennes des résidus avant le montage et au démontage des cellules bicouches. .....274

ANNEXE K Densités relatives mesurées au montage et au démontage des cellules bicouches et plages de mesures avant montage. .....274

ANNEXE L Teneur en eau massique des résidus dans les cellules témoins au démontage comparée à la teneur mesurée par séchage au four. .....275

ANNEXE M Caractéristiques des courbes granulométriques moyennes des résidus avant le montage et au démontage des cellules témoins. Les caractéristiques initiales du mélange 90LAR-10LZ5 ont été calculées à partir des caractéristiques des résidus Laronde et LZ5.275

ANNEXE N Densités relatives mesurées au montage et au démontage des cellules témoins et plages de mesures avant montage. La densité relative initiale du mélange T90LAR-10LZ5 a été obtenue par calcul à partir des résidus Laronde et LZ5.....276

ANNEXE O Composition chimique de l'eau interstitielle des minicellules employée dans les modèles numériques. Les concentrations sont données en mol,L-1 . .....276

ANNEXE P Composition chimique de l'eau interstitielle des cellules bicouches employée dans les modèles numériques. Les concentrations sont données en mol.L-1.....277

ANNEXE Q Composition chimique de l'eau interstitielle des cellules témoins employée dans les modèles numériques. Les concentrations sont données en mol,L-1.....278

ANNEXE R Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5. Les pourcentages massiques sont aussi donnés. 279

ANNEXE S Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des minicellules 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5. Les pourcentages massiques sont aussi donnés.....280

ANNEXE T Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des cellules bicouches. Les pourcentages massiques des minéraux sont aussi donnés.....281

ANNEXE U Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des essais réalisés dans les cellules témoins. Les pourcentages massiques sont aussi donnés...281

ANNEXE V Modèle sous Min3P pour la minicellule 100LAR .....282

# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

## 1.1 Mise en contexte et problématique

L'industrie minière joue un rôle-clé dans l'économie mondiale par la fourniture de matières premières industrielles, la contribution au produit intérieur brut et la création d'emplois (Golev et al., 2016). Sans une bonne planification, les opérations minières peuvent avoir des impacts négatifs importants sur l'environnement incluant la perturbation des écosystèmes et la perte de biodiversité, les changements dans l'hydrologie des eaux de surface et souterraines, et la pollution de l'environnement, y compris la génération de DMA (Aubertin et al., 2002; Bussière et Guittonny, 2021). Ces opérations minières génèrent de grands volumes de rejets dont la gestion et l'entreposage constituent l'un des plus grands défis auxquels l'industrie doit faire face (Aubertin et al., 2002, 2016). Les résidus miniers (ou rejets de concentrateurs) font partie de ces rejets.

Les résidus miniers (ou rejets de concentrateurs) sont des matériaux fins, produits par les procédés de concentration du minerai (Bussière 2007). Les résidus miniers sont traditionnellement transportés sous forme de pulpe à des teneurs en eau élevées, et déposés en surface dans des parcs ceinturés de digues (Spitz et Trudinger, 2009 ; Vick, 1990). Ils sont susceptibles à la liquéfaction et aux grandes déformations (James et al., 2011 ; Pépin et al., 2012), ce qui engendre des instabilités géotechniques pouvant conduire à des ruptures de digues avec des conséquences catastrophiques, comme le montrent les exemples de Mount Polley (Colombie-Britannique), Mariana (Brésil) (Morgenstern et al., 2016), ou plus récemment Brumadinho (Brésil). L'eau est généralement un facteur critique de ces ruptures (Strachan et Goodwin, 2015), bien que les raisons soient multiples et complexes. Pour augmenter la stabilité géotechnique des résidus miniers, des méthodes de gestion alternatives ont été proposées parmi lesquelles la densification (Bussière 2007; Demers et Pabst, 2021a).

La densification des résidus consiste à réduire la teneur en eau des résidus avant leur déposition afin d'améliorer leurs propriétés géotechniques et diminuer les contraintes sur les structures de confinement, réduisant ainsi les risques d'instabilités (Robinsky, 1975, 1999 ; Simms, 2017; Demers et Pabst, 2021). Les résidus densifiés sont de trois types : les résidus épaissis (Robinsky, 1975), les résidus en pâte (Bussière, 2007) et les résidus filtrés (Simms, 2017; Demers et Pabst, 2021a). Les résidus filtrés, qui sont de plus en plus considérés par les compagnies minières, sont

généralement caractérisés par une densité de pulpe supérieure à 85% et une teneur en eau massique inférieure à 20% (Jewel et al., 2002 ; Crowder, 2004 ; Bussière, 2007; Demers et Pabst, 2021a). Les résidus filtrés sont transportés par camions ou convoyeurs, et compactés en place (Anderson et al., 2015), ce qui leur confère une plus grande résistance mécanique et une meilleure homogénéité (Bussière, 2007). Toutefois, la principale préoccupation de cette technologie reste le risque de génération de DMA (Bussière, 2007). En effet, les résidus de mines en roches dures peuvent contenir des minéraux sulfureux susceptibles de s'oxyder au contact de l'oxygène et de l'eau (Blowes et al., 2014 ; Lindsay et al., 2015 ; Nordstrom et al., 2015) et générer ainsi du DMA. L'une des approches usuelles de contrôle de génération du DMA consiste à limiter la diffusion de l'oxygène (Aubertin et al., 2016), notamment en maintenant les résidus à un degré de saturation élevé. Or, les résidus filtrés présentent généralement un faible degré de saturation en place compris entre 60% et 80% (Davies, 2011), ce qui les expose à l'oxydation et au risque de génération de DMA, s'ils contiennent des minéraux sulfureux.

La minéralogie des résidus filtrés et le degré de saturation sont les deux principaux facteurs impliqués dans la production de DMA et une approche de gestion prenant en compte ces deux facteurs à la fois pourrait s'avérer critique pour limiter le DMA des résidus filtrés. Ainsi, combiner le mélange de résidus réactifs avec des résidus à faible potentiel de génération d'acidité (p. ex. des résidus pauvres en sulfures ou désulfurés) et la détermination d'un degré de saturation critique pourrait contribuer à retarder ou limiter la génération de DMA.

## 1.2 Objectifs du projet de recherche

L'objectif principal de ce projet de recherche était d'évaluer l'influence combinée de la minéralogie et du degré de saturation sur le délai de génération de DMA des résidus filtrés. Cet objectif principal se divisait en 3 objectifs spécifiques :

- évaluer la cinétique de génération de DMA (i.e., le temps nécessaire à l'atteinte d'un pH de 6) de plusieurs mélanges en fonction du degré de saturation;
- déterminer une relation entre le ratio de mélange, le mode de déposition, le degré de saturation en eau et le temps d'apparition du DMA;
- proposer, évaluer et comparer plusieurs approches de déposition sur le terrain.

Pour répondre à ces objectifs, la méthodologie employée dans le cadre de ce projet se divisait en trois phases :

- La caractérisation au laboratoire des propriétés physiques, chimiques, hydrogéologiques et minéralogiques des résidus ;
- L'étude au laboratoire du comportement géochimique de différents ratios de mélange pour différents degrés de saturation au moyen d'essais en cellules;
- La calibration et la validation de simulations numériques à partir des résultats de laboratoire, et leur extrapolation à des conditions plus représentatives des conditions de terrain.

## 1.3 Contenu du mémoire

Ce mémoire de maîtrise se compose de 7 chapitres. Après le présent chapitre d'introduction, le chapitre 2 propose une revue de littérature sur les méthodes de gestion des résidus miniers, les phénomènes chimiques en lien avec la formation du DMA, les méthodes de prédiction (incluant les simulations numériques de transport réactif) et les techniques de prévention du DMA. Le chapitre 3 présente d'abord les procédures utilisées pour caractériser les résidus et notamment les analyses granulométriques, minéralogiques et hydrogéologiques. Les résultats de caractérisation sont également présentés brièvement. Ensuite, la construction et le suivi des essais en cellules au laboratoire sont décrits. Enfin, la configuration des modèles numériques et les paramètres utilisés dans les simulations sont discutés. Les résultats des essais en cellules sont présentés et interprétés en détail au chapitre 4.

Les méthodes de calibration et de validation utilisées pour les simulations numériques ainsi que les résultats de calibration et de validation sont présentés au chapitre 5. Le chapitre 6 présente les résultats des simulations numériques à des degrés de saturation fixes ainsi que pour des conditions proches d'un parc à résidus. Ces résultats sont discutés et utilisés afin de proposer des recommandations quant à la gestion des résidus filtrés réactifs. Enfin, le dernier chapitre se compose d'une synthèse, d'une conclusion et d'une discussion des résultats des essais en cellules et des simulations numériques, à la suite desquelles des recommandations sont formulées.

Les résultats de ce projet de recherche devraient contribuer à donner des pistes à l'industrie minière afin d'optimiser la déposition des résidus filtrés réactifs en contrôlant la génération de DMA.

# CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

## 2.1 Gestion des rejets miniers solides

### 2.1.1 Gestion des stériles

Les stériles sont constitués de roches non économiquement rentables qui ont été dynamitées et excavées pour atteindre le minerai (Tatiya, 2005). La granulométrie des stériles va des grains fins (échelle micrométrique) aux blocs de plusieurs mètres de diamètre (James et al., 2013). Des essais en laboratoire, sur des spécimens à grande échelle de stériles (et quelques essais sur le terrain), indiquent que leur conductivité hydraulique saturée est typiquement comprise entre $10^{-5}$ et $10^{-3}$ m/s, mais varie selon leur densité, la taille des grains et la présence de macropores (Peregoedova, 2012 ; Martin et Aubertin, 2019). Le module de Young des stériles est généralement compris entre 80 et 240 MPa et leur angle de frottement interne varie entre 37° dans un état relativement lâche jusqu'à 45° (et plus) pour un matériau plus dense (Aubertin et al., 2011, 2013 ; Maknoun 2016). Les roches stériles sont usuellement entreposées dans des haldes à stériles, dont les dimensions peuvent dépasser plusieurs centaines de mètres de hauteur et plusieurs dizaines d'hectares de surface (Hawley et Cunning, 2017). Les roches stériles non réactives peuvent aussi être utilisées comme matériaux de construction sur les sites miniers, pour les digues (Aubertin et al., 2002 ; Bussière et al., 2013), les routes (Hao et Pabst, 2022 ; Vieira et Pereira 2015 ; Demers et Pabst, 2021a) ou encore comme matériaux de couvertures monocouches ou multicouches (Pabst, 2011 ; Kalonji, 2014 ; Demers et Pabst, 2021b). Les roches stériles peuvent aussi être utilisées comme inclusions dans les parcs à résidus afin de réduire les risques géotechniques et environnementaux reliés à l'entreposage des résidus miniers dans les aires d'entreposage en surface (James et Aubertin, 2009, ; 2010 ; James et al., 2013).

### 2.1.2 Gestion conventionnelle des résidus miniers

Les résidus miniers (ou rejets de concentrateur) sont produits par concassage et broyage mécaniques, puis par séparation gravimétrique ou chimique du minerai au concentrateur (Wills, 1997 ; Bussière, 2007). La distribution granulométrique des résidus de mines en roches dures est typiquement caractérisée par un diamètre $D_{10}$ compris entre 1 et 4 µm et un diamètre $D_{60}$ compris entre 10 et 50 µm. La proportion de particules de diamètre inférieur à 80 µm est comprise entre

70% et 97% (Bussière, 2007). Les résidus sont généralement classés, selon la classification unifiée des sols (ASTM D-2487), comme des silts sableux de faible plasticité ou ML (Bussière, 2007 ; McCarthy, 1977). Ils sont habituellement transportés par pipeline sous forme de pulpe (c.-à-d. à une teneur en solides comprise entre 25% et 45%), jusqu'au parc à résidus (Vick, 1990 ; Spitz et Trudinger, 2009). Les indices des vides des résidus en place varient entre 0,5 et 2,0, avec des indices de densité compris entre 30% et 50% (Saleh-Mbemba, 2016). La conductivité hydraulique des résidus en place varie de $10^{-9}$ à $10^{-4}$ m/s (Bussière, 2007). Les résidus sont caractérisés par un coefficient de consolidation $C_v$ entre $10^{-3}$ et $10^{-1}$ $cm^2/s$, un indice de compression $C_c$ compris entre 0,05 à 0,30, et un indice de recompression $C_r$ entre 0,003 et 0,030 (Bussière, 2007). Les résidus miniers présentent un angle de friction drainé compris entre 30° et 42° et sont généralement non cohésifs (c'≈ 0 kPa).

Les parcs à résidus sont ceinturés de digues afin de contenir les résidus (Bussière, 2007). Ces digues sont généralement construites avec les rejets miniers eux-mêmes et selon plusieurs techniques (p.ex., méthodes amont, aval, axe central ; Morgenstern, 1985 ; Vick, 1990 ; Aubertin et al., 2002). Ces digues sont exposées à des instabilités géotechniques qui restent fréquentes malgré les développements technologiques de ces dernières années (Blight, 2009 ; Caldwell, 2017). Plusieurs facteurs peuvent causer ces instabilités, notamment la submersion de la crête lors d'une crue, l'érosion régressive du matériau dans la digue et dans la fondation causée par des pressions d'eau trop élevées, l'érosion de surface due à l'entrainement des particules par l'eau ou le vent, le glissement des zones instables le long de la pente à la suite des sollicitations statiques ou dynamiques, le potentiel de liquéfaction des résidus ou encore le dépassement de la capacité portante des matériaux de fondation (ICOLD 1996 ; Aubertin et al, 2002 ; Rico et al., 2008).

Afin de réduire les risques d'instabilités géotechniques et la superficie des parcs à résidus, des méthodes alternatives de gestion intégrée des rejets miniers ont été développées (Gammons et al., 2009 ; Ferdosi, 2014 ; Simms, 2017 ; Demers et Pabst, 2021a,). Par exemple, le remblaye minier (sous forme de remblai en pâte cimenté ; Benzaazoua et al, 2004a, b ; Bois et al., 2005), le remblayage des fosses (Gammons et al., 2009 ; Abdelghani, 2009 ; Lévesque, 2019 ; Rousseau, 2021), ou l'inclusion des roches stériles dans les parcs à résidus (Aubertin et al., 2002a ; James et Aubertin, 2009, ; 2010; James et al., 2013). Une autre approche de plus en plus

fréquemment utilisée est la densification des résidus avant leur déposition (Robinsky, 1975, 1999 ; Simms, 2017, Demers et Pabst, 2021a).

### 2.1.3 Gestion alternative par densification des résidus miniers

La densification des résidus miniers est un processus mécanique de déshydratation (réduction de la teneur en eau) utilisée notamment afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et hydrogéotechniques (Robinsky, 1975 ; Martin et al., 2006 ; Bussière, 2007, Williams et al., 2008). La densification des résidus permet d'augmenter l'angle de la pente de dépôt jusqu'à 6 degrés ou plus (Jewell et Fourie, 2006 ; Blight, 2009), de réduire la ségrégation des particules (Bussière 2007, Simms, 2017), de contrôler le tassement, et par conséquent, d'améliorer la stabilité physique des aires d'entreposage des résidus miniers (Robinsky, 1975 ; Simms, 2017). La densification des résidus permet également de recirculer une partie de l'eau de procédé (Simms et al., 2005; 2007), et facilite la restauration et la remise en état des sites d'entreposage des résidus miniers (Martin et al., 2005 ; Martin et al., 2006 ; Aubertin et al., 2016). On distingue 3 types de résidus densifiés sur la base de leurs propriétés lors du dépôt : les résidus épaissis, les résidus en pâte et les résidus filtrés (Bussière, 2007 ; MEND, 2017 ; Demers et Pabst, 2021a).

#### 2.1.3.1 Résidus épaissis

Les résidus épaissis ont été développés pour la première fois au Canada et utilisés à Kidd Creek, en Ontario dans les années 1970 (Robinsky, 1975). Cette approche a ensuite été appliquée sur plusieurs sites notamment en Australie (Seddon et Williams, 2010) et au Canada (Kam et al., 2011; Doucet et al, 2015). L'objectif de l'épaississement est d'améliorer les propriétés géotechniques des résidus en créant une masse homogène autoportante de résidus permettant à la fois de réduire les contraintes sur les digues de retenue et d'éliminer le besoin d'un bassin de décantation (Robinsky, 1999, Demers et Pabst, 2021a).

La méthode repose essentiellement sur l'épaississement des résidus à une teneur en solides généralement comprise entre 45% et 70% (Bussière, 2007). Le mélange se comporte alors comme un fluide visqueux, homogène et autoportant ayant un écoulement non newtonien, ce qui réduit aussi la ségrégation des particules lors de la déposition et de la sédimentation (Sofra et Boger, 2002; Martin et al., 2005; Jewell et Fourie, 2006). L'augmentation de la densité induit une augmentation de la limite d'élasticité qui est généralement comprise entre 10 et 300 Pa

(Robinsky, 1999 ; Sofra et Boger, 2002 ; Williams et al., 2006). Les résidus épaissis ont des angles de déposition, en place, compris entre 1% et 3% (Robinsky, 1999 ; Williams et Seddon 1999 ; Oxenford et Lord, 2006) et leur déposition est similaire aux résidus en pulpe (transport par pipeline, déposition depuis les digues par *spigoting* (cf. Mine Canadian Malartic ; Robinsky, 1999 ; Bussière, 2007).

Du point de vue géochimique, l'assèchement des résidus, même si elle permet aussi d'améliorer la stabilité physique, peut entrainer des fissurations et l'apparition de passages préférentiels d'eau et d'oxygène augmentant ainsi les risque de génération de DMA (Simms 2021).

#### 2.1.3.2 Résidus en pâte

La technologie des résidus en pâte a été mise au point dans les années 1970 pour le remblayage des chantiers des mines souterraines (Hassani et Archibald, 1998 ; Demers et Pabst, 2021a). Les résidus en pâte sont un mélange dense et visqueux de résidus et d'eau (et éventuellement de liant), qui ne se séparent pas lorsqu'ils sont laissés au repos (Cincilla et al., 1997). Les principaux objectifs de la technologie des résidus en pâte sont de créer un parc à résidus homogène et autoportant ne nécessitant pas la construction de structures de rétention (Bussière, 2007).

La production de résidus en pâte peut être réalisée au moyen d'épaississeurs à cône profond qui permettent d'augmenter la teneur en solide entre 70% et 85% (Bussiere, 2007), mais le plus souvent, les résidus en pulpe sont d'abord envoyés vers un épaississeur conventionnel pour augmenter la teneur en solide à environ 60% à 65%, puis sont pompés vers des filtres à disques afin de produire des résidus filtrés (plus de 85% de solides). Ces résidus filtrés sont ensuite transportés jusqu'à l'usine de résidus en pâte où de l'eau, douce ou traitée, est ajoutée afin de produire une pâte de la consistance désirée (typiquement avec une teneur en solide entre 70% et 85%). Les résidus en pâte ont une consistance assez similaire à celle d'un béton humide (Bussière, 2007) et ont un comportement d'écoulement non newtonien, avec une limite d'élasticité comprise entre 100 et 1000 Pa (Li et al., 2002 ; Crowder et al., 2002).

Un liant est parfois ajouté aux résidus en pâte afin d'augmenter leur résistance au cisaillement et leur capacité de rétention d'eau, et de réduire leur conductivité hydraulique (Cincilla et al., 1997 ; Benzaazoua et al., 2004a). Les résidus en pâte ont des angles de déposition en place qui peuvent atteindre jusqu'à 4% et sont souvent déposés, sur terrain plat, depuis une ou plusieurs tours placées

au centre du parc, ce qui entraine la formation d'un empilement conique de résidus (Robinsky, 1999 ; Bussière, 2007 ; MEND, 2017)

D'un point de vue géochimique, les risques de génération de DMA sont les mêmes que dans le cas des résidus épaissis, ce qui constitue un frein à l'utilisation de la technique en surface (Demers et Pabst, 2021a ; Simms, 2021).

#### 2.1.3.3 Résidus filtrés

Les résidus filtrés sont caractérisés par des teneurs en solides généralement supérieures à 85% et une teneur en eau massique inférieure à 20% (Jewel et al., 2002 ; Crowder, 2004 ; Bussière, 2007). Ils sont produits au moyen de filtres à tambour, à disque ou à bande (par l'application d'un vide) ou avec des filtres-presses (utilisant une pression) (Bussière, 2007). Les résidus filtrés sont suffisamment secs pour pouvoir être transportés par des engins de terrassement conventionnels sans se liquéfier (Davies et Rice, 2001 ; Bussière, 2007) et leur teneur en eau est largement en dessous de la saturation (Davies et Rice, 2001).

Les résidus filtrés sont transportés jusqu'à l'aire d'entreposage des résidus par camions ou par convoyeur (Anderson et al., 2015), placés et répartis à la surface du parc puis compactés mécaniquement à la densité visée (Davies et Rice, 2001 ; Anderson et al., 2015). Les résidus filtrés compactés ont une plus grande résistance mécanique et une meilleure homogénéité que les résidus déposés de manière conventionnelle, ce qui permet d'augmenter la pente des côtés de l'empilement à des valeurs parfois élevées (Bussière, 2007 ; Simms, 2021). La filtration des résidus permet également de recirculer une partie importante de l'eau de procédé (Simms et al., 2005, 2007), de diminuer les risques de liquéfaction (Lara et al., 2013), et d'entreprendre des travaux de restauration progressive (Martin et al., 2006 ; Fourie, 2012a, b; Fitton, 2017; Demers et Pabst, 2021a). La technique a été appliquée sur plus d'une trentaine de sites miniers à travers le monde dans des climats très différents (Davies, 2011 ; Williams, 2021), par exemple sur les mines El Penon (Chili), Raglan (Québec), Green Creeks (Alaska), Karara (Australie), ou Éléonore (Québec) (MEND, 2017). L'investissement initial élevé est généralement compensé par une réduction significative des risques d'instabilités, la non-nécessité de digues de rétention, la réduction du volume de stockage et des travaux de restauration plus faciles (Carneiro et Fourie, 2018 ; Williams, 2021, Demers et Pabst, 2021a).

Plusieurs limitations ont cependant contribué à freiner l'utilisation de cette technique jusqu'à maintenant, notamment le coût perçu comme trop élevé (Williams, 2021), les risques d'érosion de surface (Demers et Pabst, 2021a) et de génération de poussières (Jewell et al., 2002). Mais la principale préoccupation de cette technologie reste le risque de génération de DMA (Bussière, 2007, Simms, 2021). En effet, le degré de saturation relativement faible des résidus filtrés in situ (généralement compris entre 60% et 80% ; Davies, 2011), constitue les conditions idéales pouvant favoriser l'oxydation des sulfures (s'ils en contiennent) au contact de l'oxygène et de l'eau (Blowes et al., 2014 ; Lindsay et al., 2015 ; Nordstrom et al., 2015) et par conséquent la génération de DMA.

## 2.2 Géochimie des résidus et du DMA

Le DMA est généré par l'oxydation de minéraux sulfureux tels que la pyrite, la pyrrhotite ou la chalcopyrite et est caractérisé par des pH faibles et des concentrations élevées de sulfates et de métaux dissous (Plante et al., 2021), pouvant dépasser 300 000 mg/L (Lindsay et al., 2015). Des concentrations très élevées d'anions tels que le chlorure et le fluorure ont également été mesurées (Alsaiari et Tang, 2018), mais aussi de métalloïdes toxiques (par exemple, l'arsenic, dont les concentrations peuvent atteindre 40 mg/L ; Lindsay et al., 2015 ; Migaszewski et al., 2019) et de radionucléides (Galhardi et Bonotto, 2017 ; Manjón et al., 2019). Plusieurs études ont également révélé un enrichissement en éléments de terres rares (REE) (Soyol-Erdene et al., 2018 ; Migaszewski et al., 2019). Le seuil de pH au-dessous duquel un effluent minier est considéré comme acide est fixé à 6 selon la Directive 019 (MDDEP, 2012).

### 2.2.1 Réactions géochimiques

#### 2.2.1.1 Oxydation des sulfures

L'oxydation des sulfures se produit lorsque les rejets miniers (roches stériles et résidus) sont exposés à un oxydant (généralement l'oxygène atmosphérique) et à l'eau (Blowes et al. 2014). Par exemple, l'oxydation directe de la pyrite avec l'oxygène s'écrit (Nordstrom 1982 ; Aubertin et al., 2002b ; Blowes et al., 2014; Plante et al., 2021) :

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (2.1)$$

Le fer ferreux ($Fe^{2+}$) libéré peut réagir avec l'oxygène dissous pour être oxydé en $Fe^{3+}$ :

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \quad (2.2)$$

Cette réaction est très rapide à pH > 6, mais devient lente à pH < 4 (Chandra et Gerson, 2010 ; Tabelin et al., 2017). Le fer ferrique ($Fe^{3+}$) produit, peut réagir à son tour avec l'eau et entrainer la précipitation d'(oxy)hydroxyde de $Fe^{3+}$ tout en générant des ions $H^+$ (Nordstrom 1982 ; Aubertin et al., 2002b ; Blowes et al., 2014 ; Plante et al., 2021) :

$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ \quad (2.3)$$

En milieu acide (pH < 4), l'oxydant majeur de la pyrite devient $Fe^{3+}$ (oxydation indirecte), ce qui conduit à une génération plus rapide et en plus grandes quantités d'ion $H^+$ (Aubertin et al., 2002b ; Kleinmann et al., 1981 ; Plante et al., 2021) :

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (2.4)$$

En plus de la pyrite, la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) peut également s'oxyder selon des réactions similaires. La cinétique d'oxydation de la pyrrhotite est 20 à 100 fois plus rapide que celle de la pyrite et est plus souvent partielle, conduisant ainsi à l'accumulation d'espèces soufrées partiellement oxydées telles que le soufre natif ($S^0$) (Blowes et al., 2014 Gunsinger et al. 2006).

L'oxydation directe de la chalcopyrite ($CuFeS_2$) quant à elle ne génère pas directement d'acide (Blowes et al., 2003 ; Dold, 2010), mais lorsque le pH devient inférieur à 3,5, les ions $Fe^{3+}$ peuvent entrainer son oxydation indirecte qui elle contribue significativement à la génération de DMA (voir Tableau 2.1 pour les équations d'oxydation ; Dold, 2010). Le taux d'oxydation de la chalcopyrite est cependant 10 à 100 fois plus lent que celui de la pyrite (Dold, 2010).

Certains minéraux sulfureux ne contenant pas de fer, notamment la sphalérite (ZnS), la galène (PbS), la covellite (CuS), ne sont générateurs d'acide que lorsque $Fe^{3+}$ est l'oxydant (oxydation indirecte ; voir Tableau 2.1 pour les équations d'oxydation ; Rimstidt et al., 1994 ; Dold, 2010).

Les taux d'oxydation des minéraux sulfureux peuvent également varier selon le type d'oxydant impliqué. Ainsi, l'oxydation directe de l'arsénopyrite (FeAsS ) est plus lente que celle de la pyrite, mais son oxydation indirecte se produit à des cinétiques similaires (voir Tableau 2.1 pour l'équation d'oxydation ; Dold, 2010).

Les associations de sulfures peuvent aussi influencer le taux d'oxydation par l'effet galvanique (Blowes et al., 2003 ; Dos Santos et al., 2017). Dans ces conditions, le système fonctionne comme une pile électrochimique. Lorsque des minéraux sulfureux semi-conducteurs avec des potentiels de repos différents sont en contact électrique, en particulier dans des solutions acides (milieu conducteur), le transfert d'électrons se produit du sulfure avec le plus petit (anode) au plus grand potentiel de repos (cathode) (Kwong, 1993 ; Evangelou, 1995). Par exemple, la pyrite serait protégée galvaniquement au contact avec la sphalérite ou la chalcopyrite (Blowes et al., 2003 ; Dos Santos et al., 2017 ; Chopard et al., 2017). Les interactions galvaniques ne nécessitent pas de $O_2$ ou de $Fe^{3+}$ (Plante et al., 2021).

Tableau 2.1 Réactions d'oxydation directe et indirecte de sulfures communs (d'après Thornber (1983) ; Rimstidt et al. (1994) ; PlumLee et al. (1999) ; Blowes et al. (2003)).

| **Minéral** | **Oxydation directe par l'oxygène** |
|---|---|
| Chalcopyrite | $CuFeS_2 + 17/4\,O_2 + 5/2\,H_2O \rightarrow Cu^{2+} + Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$ |
| Sphalérite | $ZnS + 2O_2 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ |
| Sphalérite ferrifère | $Zn_{0,85}Fe_{0,15}S + 2,0375O_2 + 0,375H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 0,15Fe(OH)_{3(S)} + 0,85Zn^{2+} + 0,3H^+$ |
| Galène | $PbS + 2O_2 \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ |
| Arsénopyrite | $2FeAsS + 6,5O_2 + 3H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 6H^+$ |
| Covellite | $CuS + 2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ |
| | **Oxydation indirecte par le fer ferrique $Fe^{3+}$** |
| Chalcopyrite | $CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^0$ |
| Sphalérite | $ZnS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$ |
| Galène | $PbS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Pb^{2+} + 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$ |
| Arsénopyrite | $FeAsS + 11Fe^{3+} + 7H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 12Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 11H^+$ |
| Covellite | $CuS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$ |

#### 2.2.1.2 Neutralisation de l'acide

L'apparition du DMA peut également être ralentie par la dissolution des minéraux neutralisants, notamment les carbonates, éventuellement présents dans les résidus (Blowes et al., 2014 ; Plante et al., 2021). La dissolution rapide des carbonates, comme la calcite, la dolomite et l'ankérite, peut contribuer à maintenir des conditions de pH proche de la neutralité en consommant les ions $H^+$ (Blowes et al., 2014 ; Plante et al., 2021) :

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (2.5)$$

$$CaMg(CO_3)_{2\,(s)} + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- \quad (2.6)$$

$$Ca(Fe,Mg(CO_3)_{2\,(s)} + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + (Fe^{2+}, Mg^{2+}) + 2HCO_3^- \quad (2.7)$$

L'épuisement de la calcite, de la dolomite ou de l'ankérite entraine généralement une baisse rapide du pH (Jurjovec et al., 2002). Cette baisse peut être modérée par la dissolution de la sidérite secondaire (Al et al., 2000 ; Jurjovec et al., 2002) :

$$FeCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2CO_3^0 \quad (2.8)$$

et d'(oxy)hydroxydes d'Al et de Fe :

$$Fe(OH)_{3(S)} + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O \quad (2.9)$$

$$Al(OH)_{3(S)} + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O \quad (2.10)$$

Si l'oxydation des minéraux sulfureux se poursuit après l'épuisement des oxyhydroxydes, la dissolution des silicates peut contribuer à neutraliser une petite quantité d'acide (Jambor et al., 2002, 2007 ; Plante et al., 2012). Les vitesses de dissolution des silicates augmentent à mesure que le pH diminue, mais leur pouvoir tampon reste généralement minime en raison de leur taux de dissolution qui reste relativement faible comparativement aux cinétiques d'oxydation des minéraux sulfureux (Jambor et al., 2002 ; Jurjovec et al., 2002 ; Salmon et Malmström, 2006). Par exemple, la dissolution de la biotite à un pH inférieur à 3 peut s'écrire (Moncur et al., 2005) :

$$K_{0,95}\left(Mg_{1,76}Al_{0,44}Fe_{0,61}\right)Al_{1,26}Si_{2,74}O_{10}(OH)_{2(S)} + 11,4H^+ + 0,09O_2 \rightarrow 0,95K^+ + 1,76Mg^{2+} +$$
$$0,61Fe^{3+} + 1,7Al^{3+} + 2,74H_4SiO_4^0 + 1,22H_2O \quad (2.11)$$

La dissolution des silicates peut être congruente (dissolution complète en composants solubles) ou incongruente (dissolution et formation, à partir des produits de réaction, d'une autre forme stable qui précipite) (Bussière et al., 2005). Par exemple, les éléments Al, Na et Ca sont dissous de façon préférentielle à la surface des plagioclases au cours de leur dissolution incongruente (Plante, 2010), entrainant la formation d'une couche mince pauvre en Al-Na-Ca et enrichie en Si à la surface des minéraux (Blum et Stillings, 1995).

La diminution du pH, entraine également la dissolution et la mobilisation de la plupart des métaux et métalloïdes (Lindsay et al., 2015 ; Plante et al., 2021). La minéralogie des résidus à un rôle primordial sur la cinétique des réactions, mais les conditions d'exposition et un certain nombre de facteurs externes peuvent également influencer significativement la vitesse d'apparition du DMA.

### 2.2.2 Facteurs d'influence sur la génération de DMA dans les résidus filtrés

Les études sur la cinétique et les mécanismes de l'oxydation de la pyrite et d'autres minéraux sulfureux, y compris les effets de divers facteurs internes et externes (p. ex., concentrations en oxygène, en fer, température, effets galvaniques, surface réactive, bactéries, degré de saturation), sont nombreux dans la littérature (p. ex. Blowes et al., 2003 ; Rimstidt et Vaughan, 2003 ; Lindsay et al., 2011 ; Plante et al., 2021). Certains de ces facteurs peuvent avoir un rôle direct sur la vitesse d'apparition du DMA dans les dépositions de résidus filtrés et sont décrits plus en détail dans ce qui suit.

#### 2.2.2.1 Propriétés physiques

En plus de la composition minéralogique, la granulométrie et le degré de libération des minéraux, en lien avec leur surface spécifique et leurs textures, ont un impact significatif sur le taux de réaction des sulfures (Plante et al., 2021). Plus la granulométrie est fine et plus la surface de réaction est importante (Elghali et al., 2018 ; Plante et al., 2021). Or, les résidus filtrés ont les caractéristiques d'un sol fin (des silts sableux de faible plasticité ou ML (Bussiere, 2007 ; McCarthy, 1977), ce qui favorise donc les réactions d'oxydation.

#### 2.2.2.2 Conditions climatiques

L'oxydation des sulfures nécessite l'apport de l'eau et l'oxygène (Blowes et al., 2014). L'eau sert à la fois de réactif aux réactions d'oxydation (direct et indirect), mais aussi de milieu de croissance

pour les bactéries impliquées dans le processus d'oxydation (voir section ci-dessous) et elle contribue au transport des solutés et des contaminants vers l'extérieur des sites miniers (Plante et al., 2021). De même, l'apport d'oxygène est nécessaire pour entretenir la réaction d'oxydation (Blowes et al., 2014), même lorsque le pH est inférieur à 3,5 et que l'oxydation est indirecte. Le taux d'oxydation des sulfures est ainsi considérablement réduit lorsque la concentration d'oxygène est inférieure à 20% (Ferguson et Erickson 1988 ; Gosselin, 2007).

Le flux d'oxygène dans les résidus dépend du coefficient de diffusion d'oxygène ($D_e$ ; Mbonimpa et al. 2002 ; 2003, Aachib et al., 2004 ; Dagenais, 2005), qui est lui-même est lié au degré de saturation des résidus (Aubertin et Mbonimpa, 2001; Mbonimpa et al., 2003). Ainsi, plus le degré de saturation est élevé, plus le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène est faible (Mbonimpa et al., 2003). Dans le cas des résidus filtrés, le degré de saturation relativement faible à la déposition (généralement compris entre 60% et 80% ; Davies, 2011), constitue les conditions idéales pouvant favoriser l'oxydation des sulfures.

Un degré de saturation élevé (> 80%) réduit la disponibilité en oxygène nécessaire aux réactions d'oxydation des sulfures (Hornberger et Brady, 1998 ; Mbonimpa et al., 2003 ; Ouangrawa et al., 2009) et un degré de saturation très bas (< 20%) réduit la disponibilité en eau, qui est aussi nécessaire aux réactions d'oxydation/neutralisation (Godbout et al., 2010). La réactivité est donc maximale pour un degré de saturation compris entre 20% et 80%. La saturation et la désaturation en eau des résidus dépendent des conditions climatiques.

L'exposition des résidus filtrés aux conditions climatiques, notamment la pluie et l'évaporation, influence le régime hydrique qui lui-même influence les réactions d'oxydation, de dissolution et de précipitation (Nordstrom, 2009). La saturation en eau, liées aux fortes précipitations, peut entrainer des conditions réductrices et la solubilisation des oxydes de Fe et Mn-(oxy)(hydroxyde) (Lindsay et al., 2015 ; Plante et al., 2021). Elle peut aussi entrainer la libération de métaux séquestrés et la précipitation de sulfures secondaires. A l'inverse, des conditions de sécheresse vont entrainer des conditions oxydantes et augmenter la température qui peut également accroitre le taux de réactions des sulfures (Plante et al., 2021). La température favorise aussi le développement de l'activité bactérienne dans les résidus (Gould et al., 1994 ; Baker et Banfield, 2003). A contrario, des températures basses vont contribuer à réduire l'activité bactérienne et ainsi ralentir l'oxydation

des sulfures. Les périodes de gel peuvent également réduire considérablement les quantités d'eau disponibles dans les résidus filtrés et la mobilité des eaux contaminées (Plante et al., 2021).

#### 2.2.2.3 Minéraux secondaires

Les précipités secondaires ont tendance à s'accumuler dans la frange capillaire, caractérisée par des variations du niveau de la nappe et du degré de saturation, et donc propice aux réactions de précipitation-dissolution, d'oxydoréduction et de sorption-désorption (Nordstrom, 2011 ; Plante et al., 2021). Les précipités secondaires peuvent ainsi former des couches cimentées de minéraux secondaires et primaires communément appelés « hardpans » (sol induré) (Lindsay et al., 2015 ; Plante et al., 2021). Ces couches cimentées peuvent limiter la migration de l'eau interstitielle et la pénétration d'oxygène et, par conséquent, inhiber l'oxydation des sulfures et des minéraux dans les résidus sous-jacents (p. ex. Blowes et al., 1991 ; Graupner et al., 2007 ; Kohfahl et al., 2010; Quispe et al. , 2013).

#### 2.2.2.4 Rôle des bactéries

De nombreuses bactéries contribuent à catalyser les réactions d'oxydation directe et indirecte des sulfures, ainsi que les réactions intermédiaires (Blowes et al., 2014). Les bactéries se développent et sont actives à différents pH et températures (Akcil et Koldas, 2006). Les bactéries oxydant le soufre sont généralement neutrophiles (p. ex. *Thiobacillus thioparus*) ou acidophiles (p. ex. *Acidothiobacillus thiooxidans,*) (Diaby et al., 2007 ; Schippers et al., 2010 ; Lindsay et al., 2011). Ces bactéries sont incapables d'oxyder directement les minéraux sulfureux, mais se développent grâce à l'énergie générée en oxydant $S^{2-}$, $S^0$, $S_2O_3^{2-}$ et d'autres espèces intermédiaires de soufre (Gould et Kapoor, 2003 ; Schippers et al., 2010 ; Lyndsay et al., 2015). Des bactéries acidophiles oxydant uniquement le fer ferreux (*Leptospirillum ferrooxidans*) et à la fois le fer ferreux et le soufre (*Acidothiobacillus ferrooxidans)* ont aussi été observées (Eccleston et al., 1985 ; Lizama et Suzuki, 1988). La contribution de ces bactéries dans le processus d'oxydation directe est enzymatique (des composés organiques solubles permettraient l'échange d'électrons avec le soufre élémentaire à la surface de la pyrite) et nécessite que les bactéries soient à proximité ou en contact direct avec la surface des sulfures (Baker et Banfield, 2003). L'oxydation indirecte est fortement accélérée par la présence de bactéries comme *Acidothiobacillus ferrooxidans*

(Nordstrom et Alpers, 1999 ; Blowes et al., 2014) qui oxyde $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$, une réaction autrement très lente (Edwards et al., 2001 ; Rodriguez et al., 2003).

La génération de DMA est donc contrôlée par un ensemble de réactions complexes et interdépendantes. Des essais prédictifs (tests statiques, tests cinétiques et simulations numériques) sont régulièrement utilisés pour évaluer le potentiel de génération d'acide des rejets miniers et permettre ainsi de prédire l'impact environnemental d'un site minier et de choisir une méthode de gestion des rejets permettant de minimiser et/ou de ralentir la génération de DMA (SRK 1989 ; Ritcey 1989; Morin et Hutt 1997; Benzaazoua et al., 1998, 2001; Bussière et al., 2004).

## 2.3 Prédiction du DMA

### 2.3.1 Essais statiques

Les essais statiques ne sont pas requis pour les résidus, dont la teneur en soufre en inférieur à 0,04% (MELCC, 2020). Ces résidus ne sont pas susceptibles de générer de l'acide et peuvent être considérés comme non acidogènes. Pour les résidus dont la teneur en soufre total est supérieure à 0,04 % doivent être soumis aux essais statiques de prédiction du DMA (MELCC, 2020).

Les essais statiques constituent la base de la prédiction de la formation du DMA (Morin et Hutt, 2001; Price, 2009; Lottermoser, 2015 ; MELCC, 2020). L'essai chimique le plus couramment utilisé dans l'industrie est la méthode « Modified Acid Base Accounting » ou ABA modifiée (Lawrwence et Wang, 1997 ; Sobek et al. 1978) basée sur la détermination quantitative de la quantité totale d'acidité et d'alcalinité qu'un rejet minier peut potentiellement produire.

Le potentiel d'acidité (PA) est déterminé par la méthode de Sobek et al. (1978) et est généralement déterminé en supposant que la pyrite est l'unique source d'acide par oxydation (Perry, 1998 ; Price, 2009). L'approche de Sobek et al. (1978) modifiée par Lawrence et Wang (1997) se base sur la teneur en soufre sulfure et peut s'écrire :

$$PA\ (kgCaCO_3eq/t) = \%Sulfure \times 31{,}25 \qquad (2.12)$$

Où %Sulfure est le pourcentage de soufre total.

Cependant, la détermination du soufre par la méthode de Sobek et al. (1978) modifiée par Lawrence et Wang (1997) peut exagérer l'estimation du PA puisqu'elle suppose que tout le soufre contenu dans l'échantillon se trouve sous la forme de pyrite. Or, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et certains minéraux ne présentant pas un risque de génération de DMA (comme les sulfates) contiennent aussi du soufre. Toutefois, il est possible d'ajuster le PA en soustrayant le soufre associé aux sulfates du soufre total (MEND, 2009).

L'analyse minéralogique des échantillons peut être utilisée pour calculer le PA et ainsi différencier les différents sulfures dans le calcul du PA (Paktunc, 1999). La méthode de Paktunc (1999) a aussi été modifiée dans le but de tenir compte de la réactivité relative propre à chaque espèce de sulfure dans le calcul du PA (Bouzahzah, 2013 ; Chopard et al., 2017). Le PA selon cette méthode peut s'écrire (Paktunc, 1999) :

$$\text{PA (kgCaCO}_3\text{eq/t)} = \sum_{i=1}^{k} \frac{98{,}10.X_s.n_s}{\omega_s} \qquad (2.13)$$

Avec :

98,10 : Masse molaire de l'acide sulfurique (g/mol) ;

10 : Facteur de conversion (1000 Kg/t/100%)

$X_s$ : Pourcentage massique de sulfure (%)

$\omega_s$ : Masse molaire du sulfure (g/mol)

$n_s$ : Nombre de moles d'acide formées

k : Nombre de sulfures

Le potentiel de neutralisation (PN) représente la capacité des rejets miniers à neutraliser l'acide produit. Les principales sources de neutralisation d'acide sont les minéraux carbonatés (p.ex. calcite ($CaCO_3$), dolomite ($Ca,Mg(CO_3)_2$), magnésite ($MgCO_3$)) et certains silicates (voir section 2.2.3). Les méthodes analytiques les plus couramment utilisées pour mesurer PN sont basées sur la méthode de Sobek (1978) et ses formes modifiées qui utilisent des techniques de neutralisation (Lawrence et Wang, 1997 ; Price, 2009 ; Bouzahzah, 2013). Le potentiel de neutralisation des carbonates (PNC) peut aussi être calculé à partir de la teneur en carbone total (en supposant qu'il

provient exclusivement de la calcite) (Lawrence et Wang, 1997 ; Frostad et al., 2003 ; Plante, 2004):

$$PNC\ (kgCaCO_3eq/t) = \%C \times 83{,}4 \qquad (2.14)$$

Où %C est le pourcentage de carbone total.

La teneur en carbone total d'un échantillon est généralement mesurée par four à induction (Plante et al., 2012).

L'analyse minéralogique des échantillons peut aussi être utilisée pour calculer PN et ainsi différencier les différentes spéciations des minéraux neutralisants dans le calcul du PN (Lawrence et Scheske, 1997). La méthode de Lawrence et Scheske (1997) permet ainsi de prendre en compte, de façon plus réaliste, le pouvoir neutralisant des silicates en considérant la contribution individuelle de chaque minéral. Cependant, cette méthode ne tient pas compte du PA des carbonates contenant du fer et du manganèse et son degré de précision dépend de la qualité de la caractérisation minéralogique. La méthode de Lawrence et Scheske (1997) s'écrit :

$$PN\ (kgCaCO_3eq/t) = \frac{1000\ Kg}{t} M_{CaCO_3} \sum_{i=1}^{k} \frac{C_{mi}R_i}{M_{mi}} \qquad (2.15)$$

Avec :

$M_{CaCO_3}$ : Masse molaire de la calcite (g/mol)

$C_{mi}$ : Pourcentage massique du neutralisant (%)

$M_{mi}$ : Masse molaire du neutralisant (g/mol)

$R_i$ : Facteur de réactivité

k : Nombre de minéraux neutralisant dans l'échantillon

Le potentiel net de neutralisation PNN ou PNCN (PNN = PN – PA, PNCN = PNC - PA) et le rapport potentiel net RPN (PN / PA) sont déterminés à partir des mesures de PA et PN ou PNC, et permettent de définir le potentiel de génération des rejets miniers. Un rejet minier est considéré non potentiellement générateur d'acide si PNN ou PNCN > 20 ($kgCaCO_3eq/t$) ou RPN > 1, et potentiellement générateur d'acide si le PNN ou PNCN < 20 ($kgCaCO_3eq/t$) ou si le RPN < 1

(Ferguson et Morin, 1991 ; Morin et Hutt, 1994 ; Price, 2009). Selon le MELCC (2020), si RPN < 2, les résidus sont classés comme générateurs d'acide.

Toutefois, ces critères d'évaluation (PNN et RPN), basés sur le carbone et soufre totaux, peuvent s'avérer imprécis dans certains cas et une analyse détaillée des résultats est préconisée. Par exemple, une évaluation minéralogique, pourrait révéler que seule une partie du PN ou du PA est disponible pour réagir permettant ainsi d'améliorer la prise de décision avec le calcul du PA et PN par la méthode minéralogique (Paktunc, 1999 ; Lawrence et Scheske, 1997 ; Bouzahzah, 2013 ; Chopard et al., 2017). De plus, le PNN pourrait présenter certaines limites pour définir le potentiel acidogène, notamment lorsque le PN et le PA sont inférieurs à 20, ou que les deux sont élevés mais la différence entre les deux est légèrement supérieur à 20. Enfin, le PNN et le RPN peuvent se situer dans une zone d'incertitude (Ferguson et Morin, 1991; Price, 2009, Plante, 2004 ) ne permettant pas de conclure sur le potentiel de génération d'acide. Dans ces cas, des essais cinétiques sont recommandés.

### 2.3.2 Essais cinétiques

Le but des essais cinétiques est de déterminer avec plus de certitude si et quand le DMA est susceptible de se produire (Parbhakar-Fox et Lottermoser, 2015 ; Dold, 2017). Les essais cinétiques permettent également de déterminer les taux de génération d'acide et de neutralisation, d'estimer le taux de lixiviation des métaux, et de prédire l'évolution de la qualité du lixiviat au cours du temps (Lapakko, 2003 ; Price, 2009 ; Lottermoser, 2015). Plusieurs types d'essais cinétiques ont été développés et en particulier les tests en cellule humide, les minicellules d'altération et les essais en colonne de lixiviation.

#### 2.3.2.1 Cellules humides

La cellule humide est le seul essai cinétique normé par l'ASTM (ASTM5744, 2018). La méthode originale est basée sur celle de Sobek et al. (1978) et a été améliorée par de nombreux chercheurs (Lapakko, 2003). Les essais sont réalisés dans des conditions de réaction bien contrôlées de sorte à fournir des résultats reproductibles (Villeneuve, 2004 ; Bouzahzah et al., 2015). L'essai consiste à placer environ 1 kg d'échantillon sec dans une cellule et à le rincer deux fois par semaine avec 500 mL ou 1 L d'eau déionisée (le volume d'eau choisi au départ doit être maintenu au cours de l'essai). Le début de l'essai commence par un rinçage de l'échantillon avec de l'eau déionisée qui

reste en contact avec l'échantillon durant 3 à 4 h. Un cycle consiste à faire circuler dans la cellule de l'air sec (qui passe au préalable par un dessiccateur) pendant trois jours, puis de l'air humidifié pendant trois autres jours. Le débit d'air utilisé est de 1 à 10 L/min et doit être vérifié périodiquement durant les 6 jours d'aération du test. Les rinçages sont réalisés une fois par semaine et la durée de l'essai est de 20 à 40 rinçages, mais peut être ajustée aux besoins spécifiques de l'étude.

Les essais en cellules humides, caractérisées par un ratio liquide/solide élevé, permettent la dissolution de tous les produits de réaction en minimisant leur indice de saturation dans la solution. Toutefois, les essais en cellules humides tendent à surestimer les taux de dissolution des minéraux neutralisants (Plante et al., 2014)et la génération du drainage minier prédite à partir de cet essai peut différer de celle observée sur le terrain notamment parce que les conditions d'essai ne favorisent pas la précipitation des minéraux secondaires (MEND, 2009).

#### 2.3.2.2 Minicellules d'altération

L'essai en minicellule d'altération vise à simuler l'altération naturelle des matériaux (Villeneuve, 2004) et est basé sur le protocole d'essai en cellules humides de l'ASTM5744 (1998) et de Morin et Hutt (1997). Ces essais utilisent moins de matériel (environ 67 g) et sont des versions réduites des essais en cellules humides (Villeneuve, 2004 ; Villeneuve et al., 2009; Bouzahzah, 2013; Bouzahzah et al., 2014) . Un échantillon d'environ 67 g est disposé uniformément sur un papier filtre et placé dans un entonnoir de type Buchner de 10 cm de diamètre interne et surmonté d'un filtre à 0,45 µm. L'échantillon est ensuite soumis à un lessivage d'une journée, suivi de trois journées d'exposition à l'air ambiant, d'une autre journée de lessivage et, finalement, de deux jours d'exposition à l'air ambiant. Le volume d'eau utilisé lors des rinçages est de 50 mL et cette eau reste en contact avec l'échantillon pendant trois heures avant d'être recueillie dans un erlenmeyer. Les conditions de ces essais sont légèrement plus agressives que les cellules humides (Villeneuve, 2004; Villeneuve et al., 2009), mais sont particulièrement utiles lorsque les quantités de matériel disponible sont limitées (Bouzahzah et al., 2014).

#### 2.3.2.3 Colonnes

Les essais en colonne, au laboratoire, sont conçus pour simuler des conditions de lixiviation et de saturation plus réaliste et représentative du terrain (Price, 2009). Ces tests sont souvent réalisés à

une échelle plus grande que celle des cellules humides (Lawrence et Day, 1997 ; MEND, 2000). La configuration du test peut être modifiée pour s'adapter à différentes tailles de grains et à différentes masses d'échantillons, et la fréquence de collecte du lixiviat peut également être adaptée (Parbhakar-Fox et Lottermoser, 2015). Les rejets miniers (résidus ou stériles) placés dans les colonnes sont exposés à des cycles de mouillage et de séchage. Le volume d'eau déionisé ajouté lors des rinçages varie en fonction des objectifs de l'étude. Le choix et la fréquence des paramètres géochimiques mesurés sur les lixiviats générés sont aussi établis en fonction des objectifs visés (Plante et al., 2015). La durée de l'essai varie entre 1 an et 2 ans, mais dépend essentiellement des caractéristiques des rejets et des objectifs du projet. Un autre avantage des essais en colonne est la possibilité de simuler des scénarios de restauration, tels que l'ennoiement (Awoh, 2012), les recouvrements avec nappe surélevée, les recouvrements monocouches sans nappe ou avec nappe surélevée ou les couvertures avec effets de barrière capillaire (p.ex. Aachib et al., 2004 ; Aubertin et al., 2006 ; Demers et al., 2009 ; Ouangrawa et al., 2009 ; Pabst, 2011). Généralement, les essais en colonne permettent l'établissement de conditions géochimiques plus proches de celles de terrain (Villeneuve, 2004 ; Villeneuve et al., 2009), grâce entre autres à des rapports liquides/solides plus faibles qu'en cellule humide et plus près de ceux trouvés sur le terrain.

#### 2.3.2.4 Cellules de terrain

Les cellules de terrain sont des essais cinétiques construits à des échelles plus grandes, afin d'évaluer l'évolution géochimique de rejets miniers dans des conditions similaires aux conditions d'entreposage (Plante et al., 2015). Les cellules de terrain consistent à faire une pile de rejets de concentrateur ou de stériles sur un dispositif étanche muni d'un drain permettant de récolter les eaux de drainage. Les dimensions de ces cellules de terrain sont de l'ordre de quelques dizaines de mètres carrés et peuvent contenir des dizaines voire des centaines de tonnes de matériel. La déposition des rejets se fait préférablement de la même façon que la déposition à grande échelle, soit par pompage lorsque les résidus sont sous forme de pulpe, soit de façon mécanique lorsque les rejets sont filtrés (Plante et al., 2015). Ces essais peuvent durer plusieurs années et les paramètres géochimiques sont suivis de façon régulière (Plante et al., 2015).

#### 2.3.2.5 Interprétation des essais cinétiques

Les cellules humides ont été développées afin d'estimer les taux de génération d'acide et les taux de neutralisation, dans le but de les comparer pour savoir si le matériel serait générateur d'acide à

long terme. Plusieurs méthodes sont disponibles afin de déterminer les taux de réaction (Tableau 2.2). Cependant, ces essais n'ont pas été conçus pour estimer la qualité de l'eau, même s'ils sont souvent utilisés à cette fin dans la pratique (Plante et al., 2015). Afin d'avoir une meilleure prédiction des qualités de l'eau, il est recommandé d'utiliser les essais en colonne et les cellules de terrain qui ont des conditions hydrogéochimiques se rapprochant le plus des conditions réelles (Plante et al., 2015).

La prédiction de la génération de DMA est réalisée en comparant les taux de réaction des minéraux générateurs d'acide et des minéraux neutralisants, au moyen des produits de ces réactions. Différentes méthodes sont disponibles pour la prédiction, telles que la méthode des épuisements minéralogiques (Benzaazoua et al., 2004c), la méthode de White et Jeffers (1994) prescrite par la norme ASTM de la cellule humide, ou la méthode des courbes d'oxydation/neutralisation proposée par Benzaazoua et al. (2004c).

En complément des essais cinétiques, des simulations numériques de transport réactif peuvent être réalisées. Ces simulations numériques sont généralement calibrées sur les résultats des essais cinétiques et peuvent ensuite être utilisées pour tester, éventuellement, d'autres scénarios à différentes échelles de temps et d'espace (Pabst, 2011 ; Demers et al., 2013).

Tableau 2.2 Comparaison des méthodes d'interprétation des essais cinétiques pour la prédiction du DMA (tiré de Plante et al., 2015).

| Méthode | Commentaires | Équations |
|---|---|---|
| White et Jeffers (1994 | • Comparaison du temps d'épuisement du PA et du PN<br>• Proposé pour la cellule humide, mais applicable à d'autres essais | • temps PA=[sulfures]/$R_{SO_4}$<br>• temps PN = PN/$R_{ca+Mg}$<br>où :<br>• temps PA et PN : temps d'épuisement du PA et du PN<br>• [sulfures] = concentrations sulfures<br>• $R_{SO_4}$ et $R_{ca+Mg}$ : taux de génération de sulfate et de Ca+Mg |
| Benzaazoua et al. (2004)<br>(pour tous les essais cinétiques | • Comparaison graphique des charges cumulatives extraites des essais cinétiques<br>• Utilisation de SO4 comme marqueur de l'oxydation des sulfures et de Ca, Mg et Mn comme marqueurs des minéraux neutralisants (à adapter en fonction de la minéralogie) | Graphique de Ca+Mg+Mn en fonction de $SO_4$ cumulés et normalisés par rapport à la masse initiale |
| Épuisements minéralogiques<br>(Villeneuve et al., 2009; à partir de Paktunc,<br>1999) | Comparaison entre les épuisements du PN et PA minéralogiques en essais cinétiques par utilisation de traceurs des différents minéraux générateurs d'acide et neutralisants | Équations de la méthode minéralogique de Paktunc |

### 2.3.3 Simulations numériques de transport réactif

Les simulations numériques de transport réactif permettent de simuler des processus hydrogéochimiques couplés afin de prédire les risques de génération de DMA et de mettre en œuvre les mesures de prévention adéquates (voir section 2.4). Les modèles numériques d'écoulement souterrain et de transport réactif sont donc devenus des outils importants pour les chercheurs et les ingénieurs (Su et Mayer 2021). De nombreux modèles commerciaux ou de recherche ont été développés parmi lesquels CORE$^{2D}$ V4 (Samper et al., 2012), CRUNCHFLOW (Steefel et Molins,

2016), PHREEQC3 (Parkhurst et Appelo, 2013), HYDROGEOCHEM (Yeh et al., 2004), PFLOTRAN (Lichtner et al. 2018a, b; Hammond et al. 2012 ; Trinchero et al., 2018), RT3D (Clement et Johnson 2012), PHT3D (Appelo et Rolle 2010), TOUGHREACT (Xu et al. 2012) et Min3P (Mayer, 1999 ; Mayer et al., 2002).

Le code Min3P a déjà été utilisé dans plusieurs études impliquant des rejets miniers (Ouangrawa et al., 2009, Pabst et al., 2017). Par exemple, des essais de terrain visant à évaluer la performance de CEBC à prévenir la génération de DMA ont été simulés avec Min3P par Molson et al. (2008). Min3P a aussi été utilisé pour simuler des essais en colonnes de laboratoire visant à évaluer l'efficacité de la technique de la nappe phréatique surélevée couplée à une couverture monocouche (Ouangrawa et al., 2009). Il a également été utilisé pour comparer la performance de plusieurs recouvrements visant à restaurer un parc à résidus miniers réactifs partiellement oxydés (Pabst et al., 2017). Enfin, plus récemment, Min3P a été utilisé pour interpréter et quantifier les processus affectant la quantité et la qualité du drainage à partir de 15 expériences sur les stériles de la mine d'Antamina (Seigneur et al., 2021). Les résultats des simulations dans ces études étaient satisfaisants, ce qui a conforté le choix du code Min3P pour répondre aux objectifs du présent projet

#### 2.3.3.1 Code Min3P

Min3P est un modèle de transport et d'écoulement 3D (Mayer, 1999 ; Mayer et al., 2002). Le code peut être utilisé pour simuler l'écoulement saturé et non saturé, l'écoulement en régime permanent et transitoire, le transport de soluté par advection diffusion, dispersion, la diffusion gazeuse, ainsi que l'équilibre solide-liquide-gaz et les réactions cinétiques (Mayer et al., 2002).

L'équation de l'écoulement de l'eau à saturation variable est basée sur l'équation de Darcy. Selon les hypothèses émises par Neuman (1973) (fluide incompressible, pas d'effet d'hystérésis, l'air est considéré comme une phase passive), l'équation de l'écoulement de l'eau peut s'écrire (Mayer et al., 2002) :

$$S_a S_s \frac{\partial h}{\partial t} + \phi \frac{\partial S_a}{\partial t} = \nabla.[k_{ra} K \nabla h] + Q_a \qquad (2.16)$$

Avec :

t : temps [T] ;

$\phi$ : porosité [-] ;

$S_a$ : degré de saturation de la phase aqueuse [-] ;

$S_s$ : coefficient de stockage spécifique unidimensionnel $\left[L^{-1}\right]$ ;

h : charge hydraulique [L] ;

K : tenseur de conductivité hydraulique $\left[LT^{-1}\right]$ ;

$Q_a$ : paramètre de débit (source ou fuite) pour la phase aqueuse (Bea et al. 2012) $\left[M\ L^{-3}\ T^{-1}\right]$ ;

$k_{ra}$ : perméabilité relative du milieu poreux vis-à-vis des phases aqueuses.

Les relations non linéaires entrent $S_a$, $k_{ra}$ et la charge de pression $\psi_a = h - z$ [L] sont prises en compte par les fonctions données par Wösten et van Genuchten (1988) :

$$S_a = S_{ra} + \frac{1-S_{ra}}{(1+\alpha\psi_a^n)^m} \tag{2.17}$$

$$k_{ra} = S_{ea}^l \left[1 - \left(1 - S_{ea}^{1/m}\right)^m\right]^2 \tag{2.18}$$

Avec :

z : élévation par rapport à un point de référence donné [L] ;

m, n : paramètres de la fonction hydraulique du sol avec m défini par $m = 1 - 1/n$ ;

l : paramètre représentant le degré de connectivité des pores (l = 0,5 est utilisé dans ce projet).

$S_{ea}$ : saturation effective définie par :

$$S_{ea} = \frac{S_a - S_{ra}}{1 - S_{ra}} \tag{2.19}$$

Les équations globales de conservation de la masse pour le transport réactif dans des milieux poreux à saturation variable, qui contiennent les espèces mobiles, adsorbées et minérales, peuvent être écrites comme suit (Mayer et al. 2002) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[S_a\phi T_i^a\right] + \frac{\partial}{\partial t}\left[S_g\phi T_i^g\right] + \frac{\partial T_i^s}{\partial t} + \nabla.\left[q_a T_i^a\right] - \nabla.\left[S_a\phi D_a T_i^a\right] - \nabla.\left[S_g\phi D_g T_i^g\right] - Q_i^{a,a} - Q_i^{a,m} - Q_i^{a,ext} - Q_i^{g,ext} = 0 \tag{2.20}$$

Avec :

$T_i^a$ : concentration totale du composant aqueux pour le composant $A_i^c$ $[\text{mol L}^{-3}\ H_2O]$ ;

$T_i^a$ : concentration gazeuse totale pour le composant $A_i^c$ $[\text{mol L}^{-3}\ \text{gas}]$ ;

$T_i^s$ : concentration totale du composant aqueux $A_i^c$ sur la surface des sites $[\text{mol L}^{-3}\ \text{vrac}]$ ;

$D_a$ : tenseur de dispersion pour la phase aqueuse $[L^2T^{-1}]$ ;

$D_g$ : tenseur de dispersion pour la phase gazeuse $[L^2T^{-1}]$ ;

$Q_i^{a,a}$ et $Q_i^{a,m}$ : paramètres de débit (source ou fuite) internes provenant de réactions cinétiques intra-aqueuses et de réactions de dissolution-précipitation contrôlées cinétiquement$[\text{mol L}^{-3}T^{-1}]$ ;

$Q_i^{a,ext}$ et $Q_i^{g,ext}$ : paramètres de débit (source ou fuite) externes pour la phase aqueuse et la phase gazeuse, respectivement $[\text{mol L}^{-3}T^{-1}]$ .

Les minéraux soumis à des réactions de dissolution-précipitation suivent, dans Min3P, une loi de réaction de surface qui s'écrit principalement de deux façons (selon le minéral) :

$$R_k^m = -k_k^{m,eff}(1 - IAP_K/K_k) \tag{2.21}$$

$$R_k^m = -S_k k_k^m [T^i]^n \tag{2.22}$$

Avec :

$R_k^m$ : taux de dissolution-précipitation $[T^{-1}]$ ;

$k_k^{m,eff}$ : coefficient de réaction effectif $[ML^{-3}T^{-1}]$ ;

IAP : produit d'activité ionique [-] ;

$K_k$ : constante d'équilibre [-] ;

$k_k^m$ : coefficient de réaction spécifique $[ML^{-3}T^{-1}]$ ;

$T^i$ : concentration (en phase aqueuse) du composant i contrôlant la réaction de dissolution-précipitation $[ML^{-3}]$ ;

n : ordre de la réaction (n = 1 si taux constant, n = 2/3 pour certaines réactions à taux variables).

La variation de la masse minérale dans le temps s'écrit (Steefel et Lasaga, 1994) :

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} = V_k^m . R_k^m \qquad (2.23)$$

Avec :

$\varphi_k$ : fraction volumique du minéral k [-] ;

$V_k^m$ : volume molaire du minéral k [-] ;

$V_k^m$ : taux de dissolution (de précipitation ou d'oxydation) du minéral k $\left[ML^{-3}T^{-1}\right]$ .

Le modèle de transport réactif Min3P fait un certain nombre d'hypothèses sur le contrôle des réactions (Mayer et al., 2002) :

- les réactions de dissolution-précipitation sont considérées comme étant contrôlées cinétiquement, car elles sont souvent lentes ;
- les réactions aqueuses sont soit contrôlées cinétiquement soit par les lois d'équilibre ;
- toutes les autres réactions sont contrôlées par les lois d'équilibre, car elles sont supposées très rapides comparativement aux vitesses d'écoulement.

#### 2.3.3.2 Méthodes de calibration des simulations numériques de transport réactif

Un modèle numérique peut contenir plusieurs paramètres ou variables qui ne sont pas directement mesurés au laboratoire ou sur le terrain à cause de certaines contraintes (budget, appareillage, temps) (Kavetski et al., 2006; Li et al., 2012). Ces paramètres ou variables sont d'abord estimés dans le modèle, puis ajuster à l'étape de la calibration du modèle jusqu'à ce que les résultats des simulations se rapprochent des différentes mesures obtenues lors des essais au laboratoire ou sur le terrain.

La calibration des simulations de transport réactif se déroule généralement en deux étapes (Demers et al., 2013 ; Pabst et al., 2017). Dans un premier temps, la calibration des propriétés hydrogéologiques consiste à reproduire numériquement les variations de teneur en eau volumique, de pression interstitielle et les écoulements (débits) observés pendant les essais de laboratoire ou de terrain (Seigneur et al., 2021). La calibration est réalisée en ajustant les propriétés physiques et hydrogéologiques des matériaux, notamment la porosité, la courbe de rétention d'eau, la

conductivité hydraulique saturée, et la dispersivité longitudinale (Demers et al., 2013 ; Bea et al, 2016 ; Pabst et al., 2017 ; Seigneur et al., 2021). Dans un second temps, la calibration géochimique vise à ajuster la valeur des surfaces de réactions et des coefficients de vitesse de réaction pour reproduire les pH et les concentrations de solutés mesurés lors des essais de laboratoire ou de terrain (Pabst et al., 2017 ; Kalonji-Kabambi et al., 2020 ; Seigneur et al. 2021). Dans le cas de résidus miniers réactifs, la calibration géochimique débute généralement par l'ajustement du pH et des concentrations de solutés liés à l'oxydation des minéraux sulfureux (tels que $SO_4$, Ni, Co, Cu, Zn, Fe), puis l'ajustement des solutés liés aux processus de neutralisation de l'acide (tels que Al, Ca, Mg, K et Na) et enfin l'ajustement des concentrations des solutés provenant de la dissolution des silicates (Demers et al., 2013 ; Wilson et al. 2018 ; Kalonji-Kabambi et al., 2020). La qualité d'une calibration est souvent basée sur une estimation visuelle de la similarité (ou du rapprochement) entre les tendances des valeurs simulées et celles des valeurs expérimentales (Pabst et al., 2017), et reste par conséquent en partie subjective. Des comparaisons entre des valeurs ponctuelles sont aussi réalisées pour s'assurer que la tendance simulée passe par les principaux résultats expérimentaux (Demers et al., 2013). L'utilisation d'un algorithme de boîte noire automatisé est aussi une alternative pour calibrer automatiquement les simulations numériques (Crouzal et Pabst, 2021).

À la suite de la calibration d'un modèle, une vérification du modèle (étape de validation), qui consiste à comparer le modèle calibré avec d'autres données expérimentales qui ne sont pas intervenues dans la calibration, peut être réalisée afin de juger de la qualité de l'ajustement. (Meselhe et al., 2012 ; Deslauriers, 2017).

Une fois les modèles calibrés et vérifiés, ceux-ci peuvent être utilisés pour simuler des scénarios alternatifs basés sur des conditions et des échelles différentes de celles utilisées pour la calibration. Cependant, cette mise à l'échelle peut nécessiter certains ajustements tels que la taille du maillage, la durée des pas de temps, ou encore la modification de certaines propriétés sensibles à la taille des particules (Pabst, 2017).

## 2.4 Prévention du drainage minier acide

L'approche conventionnelle pour prévenir la génération du DMA consiste à éliminer ou réduire un ou plusieurs réactifs essentiels à l'oxydation des minéraux sulfureux, soit les sulfures eux-mêmes, l'eau ou l'oxygène (Aubertin et al., 2002b ; Demers et Pabst, 2021a). Le choix et la stratégie de mise en œuvre des techniques de restauration dépend essentiellement de la nature des rejets sulfureux et des conditions du site minier (Aubertin et al., 2002b).

### 2.4.1 Recouvrements

La construction d'une couverture d'eau d'au moins 1 m d'épaisseur permet de contrôler efficacement le flux d'oxygène et ainsi de limiter la génération du DMA (Collin, 1987 ; Nicholson et al., 1989 ; Aachib et al., 2004 Mbonimpa et al., 2008 ; Awoh et al., 2013 ; Skousen et al., 2019). La diffusion de l'oxygène dans l'eau étant environ 10 000 fois plus faible que dans l'air, l'apport d'oxygène devient alors suffisamment faible pour que la génération de DMA soit négligeable (Awoh et al., 2021). Bien que généralement efficace pour prévenir l'oxydation des résidus réactifs, cette approche peut être complexe et coûteuse à mettre en œuvre (Vick, 2001; Aubertin et al., 2016). Surtout, cette approche est déconseillée (MERN et MDDELCC, 2017) en raison des risques liés aux changements climatiques (Bussière et al., 2017 ; Bresson et al., 2022 ; MERN, 2022) et à la stabilité à long terme des digues de retenue (Aubertin et al., 2016). Enfin, elle est peu adaptée au cas des résidus filtrés à cause de la nécessité de construire des digues de retenue, alors que la technique vise justement et avant tout à s'en passer (voir section 2.1.3.3).

Une autre méthode de recouvrement alternative aux couvertures en eau est la méthode de la nappe phréatique surélevée avec recouvrement monocouche (Pabst, 2021) qui repose sur le contrôle du niveau de la nappe phréatique et du degré de saturation des résidus réactifs (Orava et al., 1997). La technique consiste à remonter et à maintenir la nappe phréatique à une profondeur inférieure à la pression d'entrée d'air (Dagenais, 2005 ; Ouangrawa et al., 2006, 2009, 2010). Une couverture monocouche peut être placée à la surface des résidus réactifs afin de favoriser le contrôle du bilan hydrique et le maintien de la nappe phréatique à la position visée (Pabst et al., 2018). Une couverture de matériaux grossiers va favoriser la recharge et limiter les pertes d'eau par évaporation (Dagenais et al., 2006), tandis qu'une couverture de matériaux fins peut favoriser la rétention capillaire et limiter la diffusion d'oxygène (Demers et al., 2008). L'efficacité de la couverture

monocouche dépend alors fortement de la position de la nappe phréatique (Cosset et Aubertin, 2010, 12-16 ; Dobchuk et al., 2013). Cette technique n'est cependant pas adaptée aux résidus filtrés à cause de la nécessité de construire des digues pour surélever la nappe phréatique.

Une autre méthode de prévention du DMA est l'utilisation de couvertures multicouches (Aubertin et Chapuis, 1991 ; Hutchison et Ellison, 1992 ; Aubertin et al., 2002b ; Demers et Pabst, 2021b). Le nombre de couches dépend de plusieurs facteurs notamment le climat et la position de la nappe phréatique (Aubertin et al., 1995, 1999). La couverture à effets de barrière capillaire (CEBC) en particulier est composée de 3 couches, à savoir une couche de matériaux fins de 0,5 à 1 m d'épaisseur (appelée couche de rétention d'eau) placée entre deux couches de matériaux grossiers de 30 à 50 cm d'épaisseur (ou couches de bris capillaires ; Aubertin et al., 1994 ; Aubertin et al., 1999, 2006 ; Bussière et al., 2003, 2006 ; Bussière, 2007). Les couches de matériaux plus grossiers vont se drainer rapidement, pour atteindre une faible teneur en eau et une faible conductivité hydraulique non saturée, ce qui va limiter les pertes d'eau par évaporation et drainage et contribuer à maintenir la couche de rétention proche de la saturation (Pabst et al., 2018). La diffusion d'oxygène vers les résidus réactifs sous-jacents pourra être ainsi limitée. Cette approche pourrait être adaptée aux résidus filtrés aussi bien dans le cadre d'une restauration progressive que dans le cadre d'une restauration à la fin des opérations. Toutefois, dans ce dernier cas, les résidus filtrés réactifs laissés exposés pourraient commencer à générer du DMA avant que la restauration ne débute. De nouvelles approches de gestion sont donc nécessaires afin de contrôler les risques de contamination pendant la déposition et la construction du parc à résidus.

### 2.4.2 Séparation, déposition sélective et mélanges

Les minéraux sulfureux, à la source de la formation de DMA, peuvent être séparés du reste des résidus par des procédés de désulfuration environnementale (Demers et Pabst, 2021a). L'objectif est de retirer suffisamment de soufre des résidus afin d'augmenter leur PNN et de diminuer les risques de génération de DMA (Humber, 1997 ; Benzaazoua et al., 2000). La séparation des sulfures contenus dans les résidus miniers est réalisée au moyen de techniques de concentrations minéralurgiques (surtout la flottation), qui peuvent être soit intégrées aux étapes d'extraction au concentrateur (Bussière et al.,1997, 2002; Benzaazoua et al., 2000), soit intervenir a posteriori (Benzaazoua et al., 2000 ; Mermillod-Blondin, 2005). Les résidus désulfurés peuvent ainsi être soit entreposés en surface sans risque de génération de DMA (Aubertin et al., 2015), soit valorisés dans

la construction de recouvrements (Demers et al., 2008, 2009 ; Demers et Pabst, 2021a) ou pour d'autres applications (Benzaazoua et al., 2008).

Cependant, le concentré de sulfures formé lors de la désulfuration est très réactif et doit être géré de manière à prévenir le DMA. Il peut soit être retourné sous terre sous forme de remblai en pâte cimenté (Benzaazoua et al., 2008) soit être entreposé séparément dans les parcs à résidus (Aubertin et al., 2015).

Il est aussi courant de stocker les résidus sulfureux conjointement ou de les mélanger avec certains matériaux (p. ex. calcaires) pour augmenter le potentiel de neutralisation global (Kuyucak, 2002 ; RoyChowdhury et al., 2015 ; Park et al., 2019) et parfois aussi améliorer leurs propriétés hydrogéotechniques (Wickland 2006, 2010).

## 2.5 Frontière des connaissances

Les travaux menés ces dernières années ont permis de mettre en évidence les avantages et les limitations de la déposition des résidus sous forme filtrée. Le risque de génération d'acide (si les résidus contiennent des sulfures) représente à ce jour l'une des principales limitations de cette approche. Bien qu'il existe plusieurs techniques de prévention du DMA à la fermeture des sites, peu de travaux ont porté sur les approches pouvant permettre de retarder la génération d'acide dans les aires d'entreposage des résidus filtrés pendant les opérations. C'est dans ce contexte que se situait la présente recherche. Ainsi, l'objectif était d'évaluer l'influence de la minéralogie et du degré de saturation sur le délai d'apparition du DMA dans les résidus filtrés, afin de proposer des recommandations quant aux conditions de gestion, d'entreposage et de déposition de résidus filtrés réactifs. Cette évaluation a d'abord nécessité la réalisation d'essais cinétiques sur plusieurs mélanges de résidus dans des conditions contrôlées, puis d'utiliser ces résultats pour calibrer des simulations numériques. Ces simulations ont ensuite été utilisées afin de simuler la déposition à l'échelle d'un parc à résidus avec différents modes de déposition dans le parc et de codisposition des résidus.

# CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS, MÉTHODOLOGIE DES ESSAIS EN CELLULES, ET APPROCHE NUMÉRIQUE

## 3.1 Résidus miniers étudiés

### 3.1.1 Origine des résidus

Deux résidus miniers ont été étudiés dans le cadre de ce projet : les résidus Laronde et les résidus LZ5 (Figure 3.1), provenant tous deux de projets miniers de la compagnie Agnico Eagle.

La mine Laronde est située à mi-chemin entre Val-d'Or et Rouyn-Noranda sur la route 395 menant vers Preissac. La compagnie Agnico Eagle y produit, depuis le début des opérations en 1988, de l'or, mais également de l'argent ainsi que des concentrés de zinc, de cuivre et de plomb (jusqu'en 2013). En 2018, la mine a atteint une profondeur de 3,1 km, ce qui en fait la mine la plus profonde des Amériques (CML, 2022). L'exploitation s'effectue à un taux moyen de 6000 t/j à partir du puits Penna et de son extension. Le site devrait rester en opération jusqu'en 2030, date à laquelle la production totale d'or devrait avoir atteint 9 millions d'onces (CML, 2022).

Les résidus LZ5 tirent leur nom de Laronde Zone 5 et proviennent du dépôt sous-jacent au site Bousquet 1, situé à environ 2,5 kilomètres à l'ouest du puits Penna de la mine Laronde. Les propriétaires précédents (Barrick Gold) ont exploité en partie le gisement au moyen de méthodes d'extraction à ciel ouvert. La mise en valeur de LZ5 par Agnico Eagle a été approuvée en février 2017 et la production commerciale a commencé le 1er juin 2018 à un taux moyen de 1900 t/j (CML, 2022). Les opérations devraient se poursuivre jusqu'en 2029 (CML, 2022). Laronde zone 5 aura alors atteint une profondeur d'environ 300 m et aura produit environ 3,5 millions d'onces. L'usine du complexe minier Laronde traite à la fois le minerai des mines Laronde et LZ5.

### 3.1.2 Échantillonnage et préparation des résidus

Les résidus Laronde et LZ5 ont été fournis directement par la mine et placés sous une couverture d'eau dans des contenants hermétiquement clos pour leur transport et leur entreposage (Figure 3.1). Les résidus Laronde et LZ5 ont été séchés (ASTM D2216) et homogénéisés (ASTM D6323) au laboratoire avant leur caractérisation et leur utilisation dans les essais en cellule (section 3.2).

Plusieurs mélanges de résidus Laronde et LZ5 ont été testés dans le cadre de ce projet. En effet, la compagnie prévoit de mélanger les résidus Laronde et LZ5 afin de limiter la génération de DMA. Les différents mélanges testés dans le cadre de ce projet (autres que ceux réalisés sur site, voir plus bas) ont été réalisés au laboratoire. Les résidus Laronde et LZ5 séchés ont été mélangés en fonction du ratio de mélange visé (ratio massique sec), puis homogénéisés par quartage (ASTM D6323) jusqu'à atteindre un échantillon uniforme. De l'eau distillée a ensuite été ajoutée aux mélanges afin d'atteindre une teneur en eau massique proche de celle visée lors de la déposition (soit environ 18%). Le reste des résidus a été conservé sous l'eau afin de limiter leur oxydation jusqu'à un éventuel usage ultérieur.

Les échantillons de résidus filtrés mélangés sur site (45% Laronde et 55% LZ5 ; 70% Laronde et 30% LZ5) ont été fournis directement par la mine. Les résidus avaient été préalablement filtrés à la teneur en eau visée pour la déposition (environ 18%) et ils ont donc été conservés dans des contenants hermétiquement clos et n'ont pas été submergés afin de maintenir leur teneur en eau constante.

Les mélanges sont nommés, dans la suite du présent travail, comme suit : XXLAR-YYLZ5, avec XX et YY correspondant au pourcentage de résidus Laronde et LZ5, respectivement, dans le mélange.

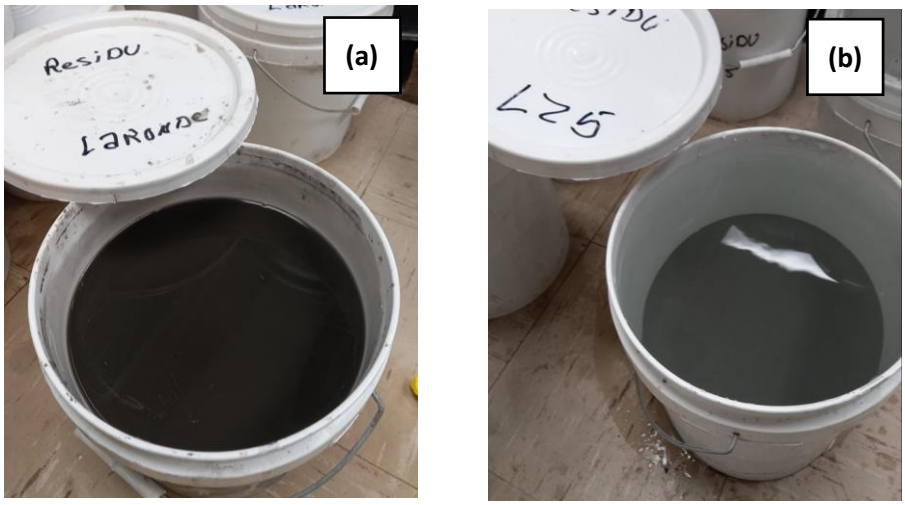



Figure 3.1 (a) Résidus Laronde, caractérisés par une couleur noir foncé et (b) résidus LZ5. Les deux résidus étaient entreposés saturés dans des sauts afin de les préserver de l'oxydation avant le début des essais.

## 3.2 Caractéristiques physiques, hydrogéologiques et chimiques des résidus

Les résidus Laronde, LZ5 ainsi que les mélanges ont été caractérisés au laboratoire de Polytechnique Montréal (granulométrie, densité relative, conductivité hydraulique saturée, courbe de rétention d'eau) par le candidat et au laboratoire de l'UQAT (composition minéralogique et composition en éléments chimiques) par les techniciens de l'URSTM.

### 3.2.1 Granulométrie

La distribution de la taille des grains a été analysée par tamisage et sédimentométrie selon les normes BNQ 2501-025 et ASTM D422, respectivement. Le tamisage permet de caractériser les particules grossières retenues au tamis No. 200 (0,075 mm) et la méthode de l'hydromètre (ou sédimentométrie) permet de caractériser les particules plus fines (passant le tamis No. 200). La courbe granulométrique obtenue permet de déterminer les coefficients d'uniformité $C_U$ et de courbure $C_C$ :

$$C_U = D_{60}/D_{10} \tag{3.1}$$

$$C_c = (D_{30})^2 / (D_{60} x D_{10}) \tag{3.2}$$

Avec :

$D_{10}$ : diamètre correspondant à 10% de passant sur la courbe granulométrique;

$D_{30}$ : diamètre correspondant à 30% de passant sur la courbe granulométrique;

$D_{60}$ : diamètre correspondant à 60% de passant sur la courbe granulométrique.

Au total, 3 courbes granulométriques ont été mesurées pour chacun des résidus Laronde, LZ5, 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 (Figure 3.2). Les courbes moyennes sont comparées à la figure 3.3 et les propriétés granulométriques sont résumées au tableau 3.1. Ces résultats ont permis de classer les résidus Laronde, LZ5 et les mélanges comme des silts non plastiques ou ML (USCS ; ASTM2487). La granulométrie des quatre résidus testés était typique des résidus de mines en roches dures produits au Québec (p. ex. Aubertin et al., 2002b ; Bussière, 2007). La granulométrie des résidus Laronde était également proche des résultats obtenus sur les mêmes matériaux par Mbemba (2010) et Kalonji (2014 ;2020).

Tableau 3.1 Caractéristiques mesurées des courbes granulométriques moyennes des résidus étudiés.

| Matériaux | $D_{10}$ (mm) | $D_{30}$ (mm) | $D_{50}$ (mm) | $D_{60}$ (mm) | $C_U$ (-) | $C_C$ (-) | < 80 µm (%) | < 2 µm (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Laronde | 0,0040 | 0,0140 | 0,0277 | 0,0358 | 9,0 | 1,39 | 85,7 | 5,3 |
| LZ5 | 0,0032 | 0,0076 | 0,0124 | 0,0162 | 5,0 | 1,10 | 98,7 | 5,7 |
| 45LAR-55LZ5 | 0,0034 | 0,0095 | 0,0184 | 0,0246 | 7,2 | 1,07 | 92,3 | 5,4 |
| 70LAR-30LZ5 | 0,0027 | 0,0114 | 0,0253 | 0,0338 | 12,5 | 1,43 | 85,2 | 7,8 |

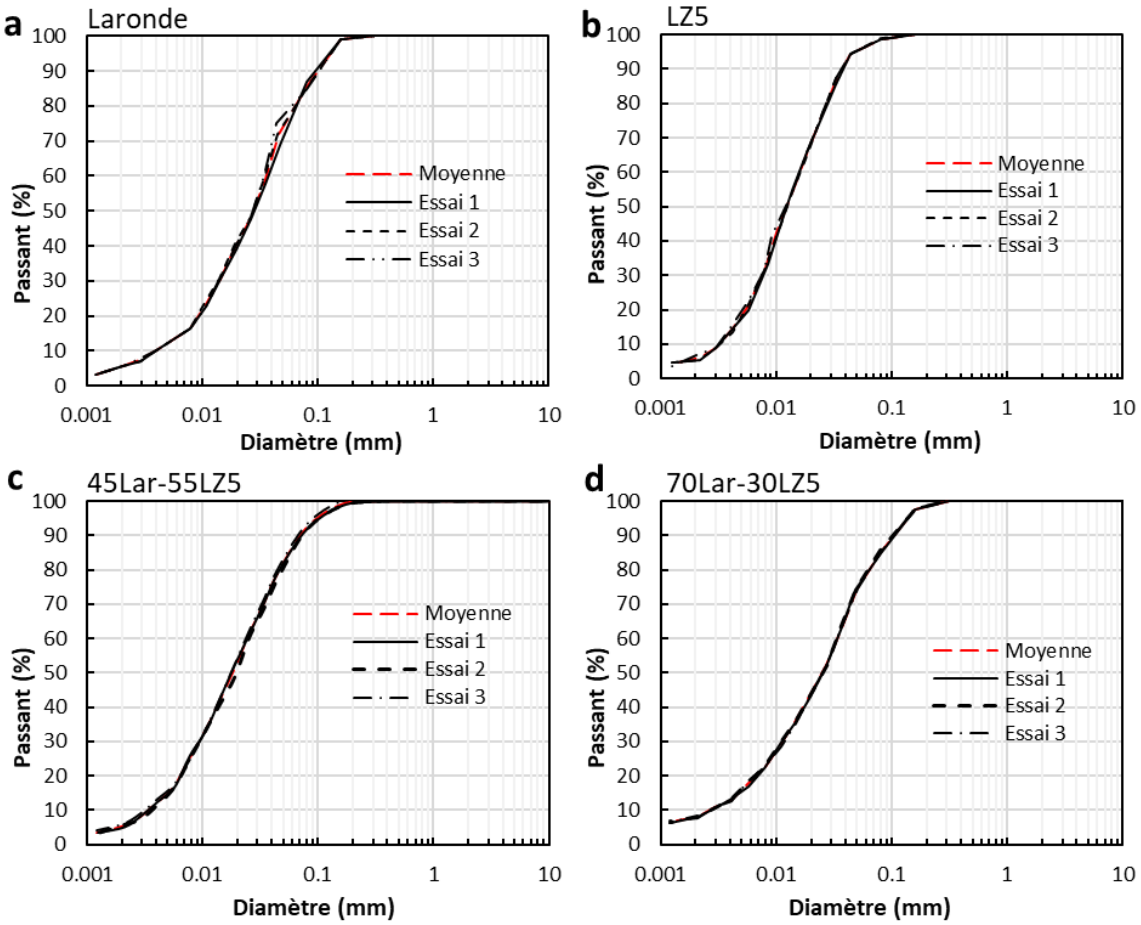



Figure 3.2 Courbes granulométriques des résidus : (a) résidus Laronde, (b) résidus LZ5, (c) mélange 45LAR-55LZ5, (d) mélange 70LAR-30LZ5.

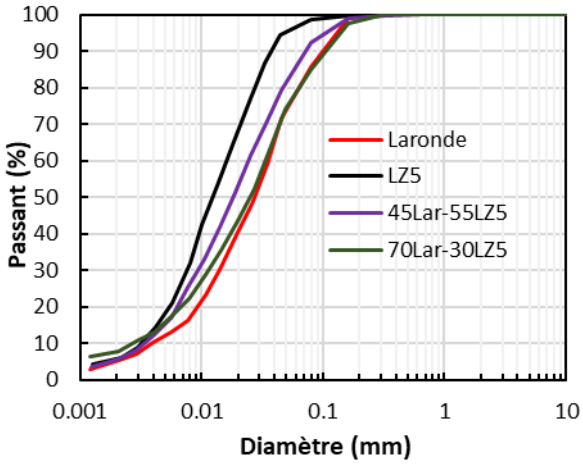



Figure 3.3 Courbes granulométriques moyennes des résidus testés.

Trois autres mélanges (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5) ont été étudiés dans les essais en cellules. Leurs paramètres granulométriques ont été estimés par calcul au prorata, en utilisant les valeurs obtenues pour les résidus Laronde et LZ5 (Tableau 3.2). L'approche de calcul au prorata a été validée pour les mélanges 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 et a donc été jugée représentative.

Les paramètres granulométriques obtenus ont été utilisés pour l'estimation des paramètres hydrogéologiques notamment la conductivité hydraulique saturée et la courbe de rétention d'eau.

Tableau 3.2 Caractéristiques calculées des courbes granulométriques des mélanges 90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5, testés dans les essais en cellule.

| Matériaux | $D_{10}$ (mm) | $D_{30}$ (mm) | $D_{50}$ (mm) | $D_{60}$ (mm) | $C_u$ (-) | $C_c$ (-) | < 80 µm (%) | < 2 µm (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90LAR-10LZ5 | 0,0039 | 0,0134 | 0,0262 | 0,0339 | 8,7 | 1,36 | 87,0 | 5,4 |
| 80LAR-20LZ5 | 0,0038 | 0,0128 | 0,0247 | 0,0319 | 8,3 | 1,33 | 88,3 | 5,4 |
| 60LAR-40LZ5 | 0,0037 | 0,0115 | 0,0216 | 0,0280 | 7,6 | 1,28 | 91,0 | 5,5 |

### 3.2.2 Densité relative des grains

La densité relative des grains solides (Dr ou Gs) a été mesurée au moyen d'un pycnomètre à eau selon la norme ASTM D854. Quatre échantillons représentatifs et homogénéisés des résidus (Laronde, LZ5, 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5) ont été analysés et chacun des échantillons a été mesuré trois fois. Les résidus Laronde présentaient la densité relative des grains la plus élevée (Dr = 3,160) et les résidus LZ5 la densité relative la plus faible (Dr = 2,948) (Tableau 3.3). Ces valeurs indiquaient que les résidus Laronde étaient plus riches en minéraux sulfureux que les résidus LZ5 (ce qui a été confirmé par les analyses chimiques et minéralogiques; voir section 3.2.5). Les mélanges 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 étaient caractérisés par des densités relatives des grains solides intermédiaires, soit Dr = 3,059 et 3,013, respectivement (Tableau 3.3). Ces mesures correspondaient bien au prorata des mélanges.

Ces résultats étaient comparables aux valeurs de densité relative des grains mesurées pour de nombreux résidus au Québec et qui sont généralement comprises entre 2,6 et 4,0 (Aubertin et al., 2002b). La densité relative mesurée pour les résidus Laronde était également proche du résultat obtenu sur les mêmes résidus par Kalonji (2020) (soit Dr = 3,22).

Tableau 3.3 Densités relatives moyennes des résidus étudiés (mesures réalisées avant le début des essais en cellules). Les intervalles de mesures sont également indiqués.

| Matériaux | Dr moyen (-) | Plages Dr mesurées (-) |
|---|---|---|
| Laronde | 3,160 | [3,140 ; 3,176] |
| LZ5 | 2,948 | [2,939 ; 2,956] |
| 45LAR-55LZ5 | 3,059 | [3,057 ; 3,063] |
| 70LAR-30LZ5 | 3,013 | [2,976 ; 3,053] |

La densité relative des grains des trois autres mélanges (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5) a été estimée par calcul au prorata, en utilisant les valeurs obtenues pour les résidus Laronde et LZ5 (Tableau 3.4). Les densités relatives obtenues ont été utilisées pour l'estimation des paramètres hydrogéologiques, notamment la conductivité hydraulique saturée et la courbe de rétention d'eau. Les densités relatives ont aussi été utilisées dans les calculs des propriétés physiques des cellules montées avec ces trois mélanges. L'approche de calcul au prorata a été

validée pour les mélanges 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 et a donc été jugée représentative et adéquate pour l'estimation de la densité relative des grains des autres mélanges.

Tableau 3.4 Densités relatives des grains calculées des mélanges 90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5.

| Matériaux | Dr |
|---|---|
| 90LAR-10LZ5 | 3,139 |
| 80LAR-20LZ5 | 3,120 |
| 60LAR-40LZ5 | 3,075 |

### 3.2.3 Conductivité hydraulique saturée

La conductivité hydraulique saturée ($k_{sat}$) des résidus a été déterminée au moyen d'essais à charges variables réalisés dans des cellules à parois flexibles selon la norme ASTM D5084. Deux essais ont été réalisés pour chacun des quatre résidus étudiés (Laronde, LZ5 ; 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5). Les valeurs mesurées ont ensuite été comparées aux valeurs prédites au moyen des modèles de Kozeny Carman (KC ; Équation 2.61 ; Chapuis et Aubertin, 2003) et Kozeny-Carman modifié (KCM ; Équation 2.65 ; Mbonimpa et al., 2002).

Le modèle KC (Chapuis et Aubertin, 2003) permet d'estimer la conductivité hydraulique saturée de la plupart des sols fins ou pulvérulents, plastique ou non (Chapuis et Aubertin, 2003) :

$$k_{sat} = \frac{C \times g}{\mu_w \rho_w}\left(\frac{e^3}{S_m^2 D_r^2 (1+e)}\right) \tag{3.3}$$

Avec :

C : facteur tenant compte de la forme et de la tortuosité des canaux d'écoulement (en général, C = 0,2 ;

g : accélération de la gravité : g = 9,81 m/s

$D_r$ : densité relative des grains [$ML^{-3}$];

$S_m$ : surface spécifique des grains [$L^2$] ;

e : indice des vides [-];

$\mu_w$ : viscosité dynamique de l'eau, $\mu_w$ (T = 20°C) = $10^{-3}$ Pa.s;

$\rho_w$ : masse volumique de l'eau, $\rho_w$ = 1000 kg/m$^3$.

La surface spécifique $S_m$ peut être mesurée ou estimée à partir des propriétés granulométriques du matériau (Chapuis et Legare (1992).

Le modèle KCM (Mbonimpa et al., 2002) permet d'estimer la conductivité hydraulique saturée d'un sol granulaire, cohésif/plastique ou non, et s'écrit :

$$k_{sat,\,G} = C_G \frac{y_w}{u_w} \frac{e^{3+x}}{1+e} C_u^{1/3} D_{10}^2) \qquad (3.4)$$

Avec :

$C_G$: 0,1 est souvent pris (Mbonimpa et al., 2002) [-];

$y_w$ : poids volumique de l'eau (9,81 kN/m3 à 20°C);

$u_w$ : viscosité de l'eau ($10^{-3}$ Pa.s à 20°C);

$D_{10}$ et $D_{60}$ : Diamètre équivalent à respectivement 10% et 60% du passant sur la courbe granulométrique cumulée [L] ;

$x$ = 2 (Mbonimpa et al., 2002) constante et indépendante du matériau testé ;

$$C_u = \frac{D_{10}}{D_{60}} \qquad (3.5)$$

Le modèle KC semblait donner de meilleurs résultats pour les résidus Laronde, LZ5 et 45LAR-55LZ5, et les deux modèles KCM (pour e = 0,85) et KC (pour e = 0,68) donnaient de bons résultats pour le mélange 70LAR-30LZ5 (Figure 3.4). Le modèle KC a donc été retenu pour le mélange 70LAR-30LZ5 comme dans le cas des autres résidus. Les conductivités hydrauliques des autres mélanges (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5) ont été prédites au moyen du modèle KC également.

Les conductivités hydrauliques saturées mesurées (Tableau 3.5) étaient comparables aux valeurs usuelles pour les résidus miniers au Québec ([$10^{-8}$; $10^{-5}$] m/s ; Aubertin et al., 1996, 2002b ;

Bussière, 2007). La conductivité hydraulique saturée mesurée des résidus Laronde était dans le même ordre de grandeur que celle mesurée par Mbemba (2010) ($k_{sat}$= 0,93x$10^{-7}$m/s) mais légèrement inférieure à celle mesurée par Kalonji (2020) ($k_{sat}$=2,0x$10^{-6}$ m/s) sur les mêmes résidus.

Tableau 3.5 Résultats des essais de perméabilité sur les différents résidus étudiés. Deux essais à charges variables ont été réalisés pour chacun des résidus dans des cellules à paroi flexible. Les indices des vides et les degrés de saturation pour chaque essai sont également indiqués.

| Matériaux | Essai 1 | | | Essai 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_{sat}$ (m/s) | e (-) | Sr (%) | $k_{sat}$ (m/s) | e (-) | Sr (%) |
| Laronde | 1,70x$10^{-7}$ | 0,87 | 100,7 | 6,20x$10^{-8}$ | 0,61 | 95% |
| LZ5 | 9,80x$10^{-8}$ | 0,84 | 100,1 | 5,59x$10^{-8}$ | 0,67 | 105,3 |
| 45LAR-55LZ5 | 9,70x$10^{-8}$ | 0,90 | 98,3 | 5,44x$10^{-8}$ | 0,67 | 102,4 |
| 70LAR-30LZ5 | 3,370x$10^{-7}$ | 0,85 | 97,5 | 5,59x$10^{-8}$ | 0,68 | 98,2 |

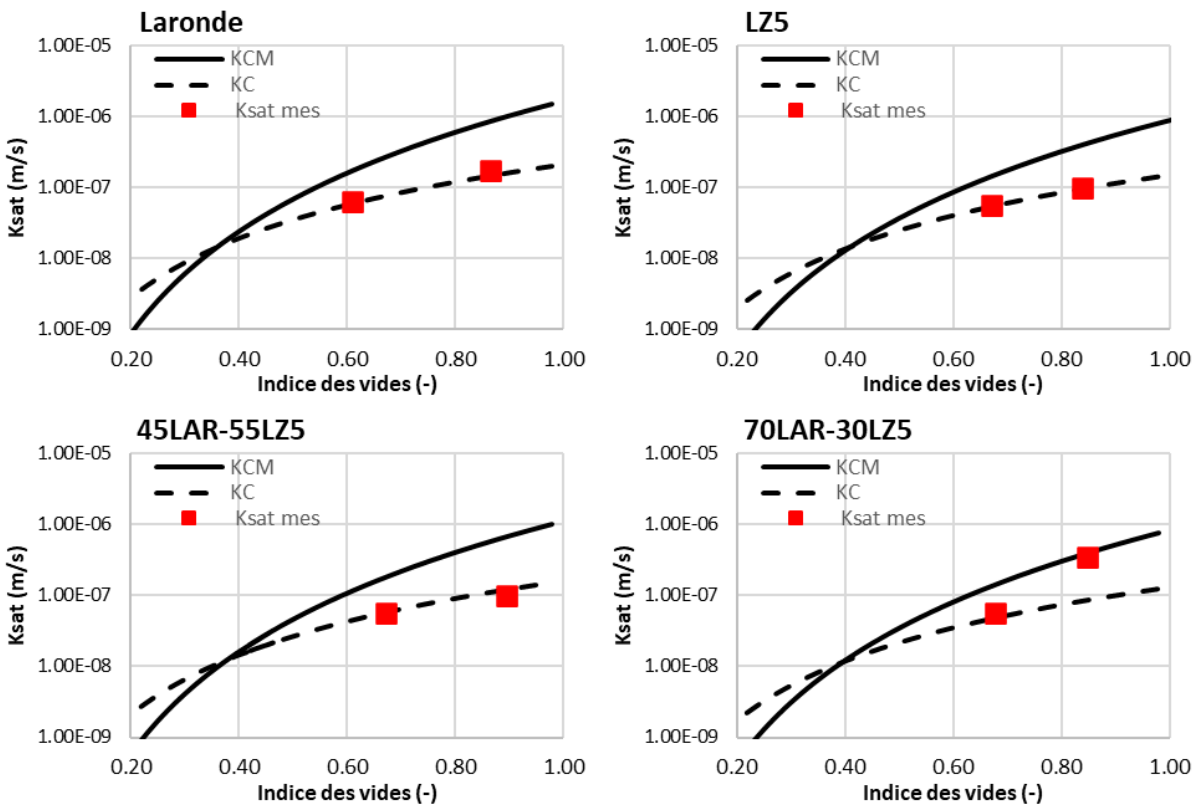



Figure 3.4 Conductivités hydrauliques saturées mesurées en fonction de l'indice des vides, et comparaison avec les modèles prédictifs KC (Chapuis et Aubertin, 2003) et KCM (Mbonimpa et al., 2002) : (a) résidus Laronde, (b) résidus LZ5, (c) Mélange 45LAR-55LZ5, (d) mélange 70LAR-30LZ5.

### 3.2.4 Courbe de rétention d'eau

Les courbes de rétention d'eau (CRE) des résidus Laronde, LZ5, 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 ont été déterminées au moyen d'une plaque de pression ou *pressure plate cell*, en suivant la norme ASTM D6836. Deux essais ont été réalisés pour chacun des résidus et chaque essai comprenait douze points de mesure. Les résidus ont été compactés dans des anneaux de 5 cm de diamètre et 2 cm d'épaisseur et placés sur des plaques en céramique (Soil Moisture; AEV = 15 bars) avant de les saturer. La pression a ensuite été augmentée graduellement à raison d'un palier toutes les 48 heures (ou jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante). Un échantillon était retiré de la cellule à chaque palier et sa teneur en eau mesurée. Les résultats des essais ont été décrits au

moyen du modèle de van Genuchten (1980) puis comparés à la CRE prédite par le modèle prédictif de Kovacs modifié (MK ; Aubertin et al., 1998, 2003) (Figure 3.5).

Le modèle de Kovacs modifié (MK ; Aubertin et al., 2003a, b) a été utilisé pour estimer la CRE des matériaux dans ce projet. Le modèle MK pour les sols granulaires en conditions de drainage peut s'écrire (Mbonimpa et al., 2006 ; 2021) :

$$S_r = \frac{\theta}{n} = 1-\langle 1-S_a \rangle (1-S_c) \tag{3.6}$$

où ⟨ ⟩ représentent les crochets de Macaulay, i.e. $\langle X \rangle = 0{,}5(X+|X|)$ (3.7)

$$S_c = 1 - \left[\left(\frac{h_{co}}{\psi}\right)^2 + 1\right]^m \exp\left(-m\left(\frac{h_{co}}{\psi}\right)^2\right) \tag{3.8}$$

$$S_a = a_c C_\psi \frac{(h_{co}/\psi_n)^{2/3}}{e^{1/3}(\psi/\psi_n)^{1/6}} \tag{3.9}$$

Avec :

$S_r$ : Degré de Saturation [-]

$S_c$ : Saturation capillaire [-]

$S_a$ : Saturation par adhésion [-]

$\theta$ : Teneur en eau volumique [-]

n : Porosité [-]

$\psi_n$ : paramètre normatif [L] (pour $h_{co}$ et $\psi$ exprimés en cm, $\psi_n$ = 1 cm) ;

$a_c$ : coefficient d'adhésion [-] ;

$C_\psi$ : paramètre d'ajustement [-] ;

m : paramètre fonction de la distribution des pores [-] ;

$h_{co}$ : remontée capillaire équivalente [L]

Pour des matériaux granulaires (Mbonimpa et al., 2006) :

$$h_{co} = \frac{0{,}75}{eD_{10}(1{,}17\log C_u+1)} \tag{3.10}$$

$$\psi_r = 0{,}86 h_{co}^{1,2} \quad (3.11)$$

Pour les matériaux granulaires avec des coefficients d'uniformité inférieurs à environ 20, une approximation de m est donnée par l'équation suivante (Aubertin et al., 2003a, b) :

$$m = \frac{1}{C_u} \quad (3.12)$$

Le paramètre $a_c$ est une constante sans unité qui représente le coefficient d'adhésion. Pour un sol granulaire $a_c = 0{,}01$ (Aubertin et al., 2003a, b).

Le paramètre $C_\psi$ a pour fonction d'imposer une teneur en eau nulle quand la succion dépasse une certaine limite qu'imposent les propriétés d'équilibres thermodynamiques (Fredlund et Xing, 1994). Il dépend essentiellement de la succion résiduelle $\psi_r$ et s'écrit (Aubertin et al., 2003a, b) :

$$C_\psi = 1 - \frac{\ln(1 + \psi/\psi_r)}{\ln(1 + \psi_0/\psi_r)} \quad (3.13)$$

Avec : $\psi_0$ : succion à l'état sec (généralement $\psi_0=10^7$ ) [L]

Le modèle descriptif de van Genuchten (1980) employé dans le cadre de ce projet pour décrire la CRE s'écrit :

$$\theta_e = [1 + (\alpha_{vG}.\psi)^{n_{vG}}]^{-m_{vG}} \quad (3.14)$$

Avec :

$\alpha_{vG}$ : paramètre d'ajustement du modèle relié à l'AEV [$L^{-1}$]

$n_{vG}$ : paramètre d'ajustement du modèle relié à la courbure de la fonction [-]

$m_{vG}$ : paramètre empirique d'ajustement du modèle [-] (généralement, $m_{vG} = 1 - 1/n_{vG}$ ; van Genuchten et Nielsen, 1985)

Les propriétés physiques des résidus utilisées pour l'estimation des courbes de rétention d'eau selon le modèle prédictif MK sont présentées au tableau 3.6 et les paramètres du modèle de van Genuchten obtenus sont présentés au tableau 3.7. Les courbes de rétention d'eau des quatre matériaux étaient typiques des silts peu plastiques (Aubertin et al., 2003 ; Bussière, 2007) avec des

pressions d'entrée d'air comprises entre 0,90 m (résidu Laronde) et 2,00 m (résidu LZ5), selon l'estimation graphique par la méthode des tangentes (Aubertin et al., 2002b).

Les courbes obtenues avec le modèle MK étaient, dans l'ensemble, assez proches des courbes obtenues expérimentalement et lissées avec le modèle de van Genuchten (1980), excepté pour le mélange 70LAR-30LZ5 (Figure 3.5). Cependant, le modèle MK tendait à surestimer sensiblement l'AEV et la pente de la courbe de rétention d'eau.

Tableau 3.6 Paramètres utilisés pour l'estimation des courbes de rétention d'eau prédictives selon le modèle MK (Aubertin et al., 2003) pour les résidus étudiés.

| Matériaux | e (-) | $D_{10}$ (cm) | $C_U$ (-) |
|---|---|---|---|
| Laronde | 0,67 | 0,00040 | 9,0 |
| LZ5 | 0,75 | 0,00032 | 5,0 |
| 45LAR-55LZ5 | 0,79 | 0,00034 | 7,2 |
| 70LAR-30LZ5 | 0,73 | 0,00027 | 11 |

Tableau 3.7 Paramètres des courbes de rétention d'eau lissées selon le modèle de van Genuchten (1980) pour les résidus étudiés.

| Matériaux | e (-) | $\theta_s$ (-) | $\theta_r$ (-) | $\alpha_{vG}$ ($cm^{-1}$) | $n_{vG}$ (-) | $m_{vG}$ (-) | AEV (m) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Laronde | 0,67 | 0,40 | 0,0 | 0,0050 | 1,258 | 0,205 | 0,90 |
| LZ5 | 0,75 | 0,43 | 0,0 | 0,0020 | 1,291 | 0,225 | 2,00 |
| 45LAR-55LZ5 | 0,79 | 0,44 | 0,0 | 0,0041 | 1,232 | 0,188 | 1,00 |
| 70LAR-30LZ5 | 0,73 | 0,42 | 0,0 | 0,0027 | 1,170 | 0,145 | 1,50 |

Pour tout autre mélange ou indice de vide non testé expérimentalement, les paramètres de van Genuchten de la CRE ont été estimés suivant les équations suivantes (Abdelkabir et al., 2013) :

$$\frac{1}{\alpha_{VG}} = 3500.\psi_{resMK}^{(-450/h_{co})} \tag{3.15}$$

$$n_{VG} = 2{,}8.\left(\frac{m_{MK}}{\psi_{resMK}}\right)^{(0{,}015)} \tag{3.16}$$

$m_{MK}$ : paramètre fonction de la distribution des pores [-] ;

$h_{co}$ : remontée capillaire équivalente [L];

$\psi_{resMK}$ : succion résiduelle [L].

Les paramètres $m_{MK}$, $h_{co}$ et $\psi_{resMK}$ sont des paramètres du modèle prédictif MK. Les auteurs (Abdelkabir et al., 2013) ont assumé dans leur étude que $m_{MK} = 1\text{-}2/n_{VG}$, alors que dans la présente étude $m_{MK} = 1\text{-}1/n_{VG}$, ce qui induit une division par deux du facteur 2,8 dans l'équation 3.16. Celle-ci devient donc:

$$n_{VG} = 1{,}4.\left(\frac{m_{MK}}{\psi_{resMK}}\right)^{(0{,}015)} \tag{3.17}$$

Cette approche a été validée en comparant les paramètres de van Genuchten estimés pour les résidus Laronde, LZ5 et les mélanges 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 avec ceux obtenus par lissage (Figure 3.5). Les paramètres estimés étaient assez proches de ceux obtenus après lissage, avec des écarts quadratiques moyens (RMSE) compris entre 0,000093 et 0,000801, et des coefficients de détermination ($R^2$) compris entre 0,9951 et 0,9992 (Tableau 3.8). L'approche semble donc valide et pertinente pour estimer la CRE des résidus Laronde, LZ5 et des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 70LAR-30LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5, compactés dans les cellules (dont les courbes de rétention d'eau n'ont pas été mesurée au laboratoire).

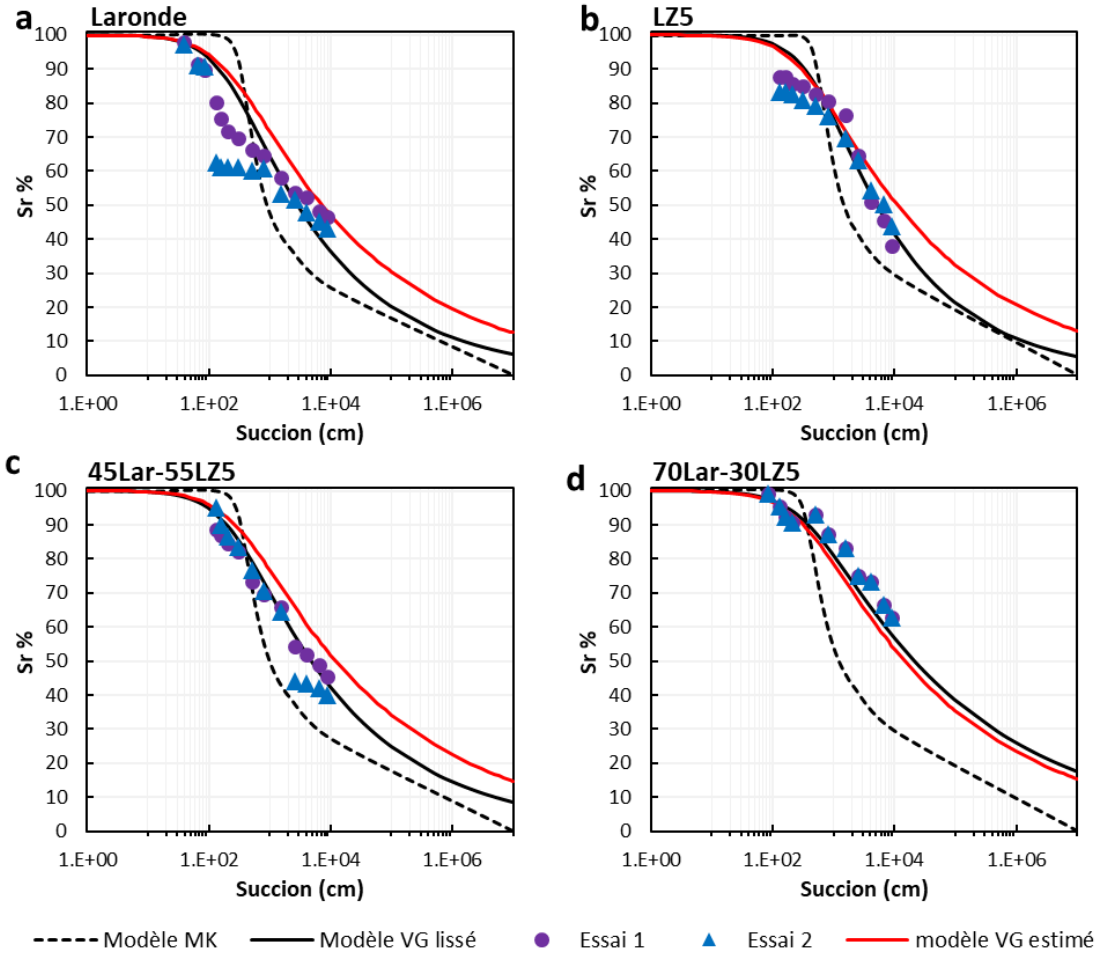



Figure 3.5 Résultats des essais de rétention d'eau en cellules de pression, présentés avec les courbes lissées avec le modèle de van Genuchten (1980), les courbes du modèle de van Genuchten (1980) estimées (Abdelkabir et al., 2013) ainsi que les courbes prédictives obtenues avec le modèle MK (Aubertin et al., 2003) : (a) résidus Laronde, (b) résidus LZ5, (c) Mélange 45LAR-55LZ5, (d) mélange 70LAR-30LZ5.

Tableau 3.8 Paramètres du modèle de van Genuchten (1980), des courbes de rétention d'eau lissées et calculées (Abdelkabir et al., 2013) pour les résidus testés. Le coefficient de détermination $R^2$ et le RMSE entre les courbes de rétention d'eau lissées et estimées sont également présentés.

| | Laronde | | LZ5 | | 45LAR-55LZ5 | | 70LAR-30LZ5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lissé | Calculé | Lissé | Calculé | Lissé | Calculé | Lissé | Calculé |
| $\alpha_{VG}$ | 0,005 | 0,0051 | 0,002 | 0,003 | 0,004 | 0,005 | 0,0027 | 0,031 |
| $n_{VG}$ | 1,258 | 1,191 | 1,291 | 1,197 | 1,232 | 1,194 | 1,170 | 1,181 |
| $m_{VG}$ | 0,205 | 0,161 | 0,225 | 0,164 | 0,188 | 0,163 | 0,145 | 0,153 |
| RMSE | 0,000792 | | 0,000801 | | 0,000256 | | 0,000093 | |
| $R^2$ | 0,9951 | | 0,9970 | | 0,9990 | | 0,9992 | |

### 3.2.5 Analyses chimiques et minéralogiques

Des analyses chimiques et minéralogiques ont été réalisées avant le montage des essais en cellule, incluant :

- des analyses à la fournaise LECO, au laboratoire de l'UQAT, pour déterminer les quantités totales de soufre et de carbone dans les matériaux.
- des analyses par diffraction des rayons X (DRX), au laboratoire de l'UQAT (Bruker A.X.S. Advance D8), afin d'identifier les principaux minéraux présents dans les résidus (Villeneuve, 2004).
- des analyses ICP sur solides digérés, au laboratoire de l'UQAT, afin de mesurer la teneur des éléments inorganiques présents dans les résidus Laronde et LZ5. La précision relative des analyses ICP-AES est de 5% (Foudhaili, 2019).

Une réconciliation a été effectuée entre les résultats des analyses DRX et ICP-AES. Les certificats d’analyses fournis par le laboratoire sont présentés en annexe (Annexes A, B et C).

#### 3.2.5.1 Analyse LECO

Une analyse à la fournaise LECO a été réalisée pour les résidus Laronde et LZ5 (Tableau 3.9). Les valeurs du PA (potentiel d’acidification) et PN (potentiel de neutralisation) ont été estimées à partir des résultats et au moyen de la méthode proposée par Lawrence et Wang (1997) (voir aussi section 2.1.9) (Tableau 3.9). Le PNN (= PN-PA) et le RPN (= PN/PA) ont ensuite été estimés.

Les résultats ont montré que les résidus Laronde (PNN = -374 et RPN = 0,04) et les résidus LZ5 (PNN = -52 et RPN = 0,60) étaient tous deux générateurs d'acide (PNN < -20 $kgCaCO_3/t$ ; RPN < 1 ) (Tableau 3.9). Les résidus Laronde étaient cependant plus réactifs (PA = 389 $kgCaCO_3eq/t$ et PN = 15 $kgCaCO_3eq/t$ que les résidus LZ5 (PA = 132 $kgCaCO_3eq/t$ et PN = 80 $kgCaCO_3eq/t$). Un mélange des deux résidus pourrait donc permettre de réduire le potentiel d'acidité global et d'augmenter le potentiel de neutralisation.

La forte réactivité des résidus Laronde a également été observée par Kalonji (2020) qui a mesuré un PA de 535 $kgCaCO_3eq/t$ et un PN de 3 $kgCaCO_3eq/t$ pour un PNN de -532 $kgCaCO_3eq/t$ et un RPN de 0,006.

Tableau 3.9 Teneurs en carbone et soufre totales mesurées par analyses LECO sur les résidus Laronde et LZ5 (mesures réalisées avant le début des essais en cellule). Les potentiels de neutralisation (PN) et d'acidification (PA) calculés au moyen de la méthode de Lawrence et Wang (1997), ainsi que l'estimation du potentiel net de neutralisation (PNN = PN–PA) et du rapport de potentiel de neutralisation (RPN = PN/PA) sont aussi présentés.

| Résidus | $C_{total}$ (%) | $S_{total}$ (%) | PNC ($kgCaCO_{3eq}/t$) | PA ($kgCaCO_{3eq}/t$)) | PNN ($kgCaCO_{3eq}/t$) | RPN (-) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Laronde | 0,178 | 12,451 | 14,845 | 389,094 | -374,249 | 0,038 |
| LZ5 | 0,956 | 4,221 | 79,730 | 131,906 | -52,176 | 0,604 |

### 3.2.5.2 Analyse DRX

Une analyse minéralogique par diffractométrie de rayons X (DRX) a été réalisée sur chacun des résidus Laronde et LZ5. Les résultats du DRX ont montré que les résidus Laronde et LZ5 étaient sensiblement composés des mêmes minéraux (Tableau 3.10). Toutefois, les teneurs en minéraux sulfureux et en carbonate différaient significativement. Les résidus Laronde contenaient ainsi plus de pyrite (17,6%) que les résidus LZ5 (5,3%) tandis que les résidus LZ5 contenaient davantage de calcite (1,7%) que les résidus Laronde (0,6%). Les deux résidus étaient composés essentiellement de silicates (plus de 80%) : quartz, chlorite, orthoclase, anorthite, paragonite, albite et muscovite (Tableau 3.10). Les résidus contenaient également de la chalcopyrite, de l'ankérite et de l'ilménite.

Des traces de gypse et de bassanite, deux composés secondaires, produits respectivement par la précipitation des sulfates et la déshydratation du gypse, ont également été observées.

Les résultats DRX obtenus par Kalonji (2020) sur les résidus Laronde différaient quelque peu des résultats présentés plus haut. Ainsi, la pyrrhotite, la sphalérite, l'actinolite, l'anhydrite et la rutile ont été observés, tandis que la calcite, l'anorthite et l'ankérite n'apparaissaient pas dans ces résultats. Pour les quelques minéraux en commun, les pourcentages massiques différaient également de manière assez importante (p.ex. 23,7% de pyrite et 1,8% de muscovite dans les résultats de Kalonji (2020) contre respectivement 17,6% et 16,6% dans notre cas). Ces différences pouvaient s'expliquer par la variabilité importante de la composition minéralogique des résidus (MEND, 2009) et la précision relative des analyses par DRX (Bouzahzah, 2013).

Les résultats DRX ont également permis d'estimer le PA et le PN des résidus Laronde et LZ5 (Lawrence et Wang, 1997) (Tableau 3.11). Les résultats ont confirmé que les résidus Laronde et LZ5 étaient tous deux réactifs (PNN < -20 $KgCaCO_{3eq}$/t; RPN < 1), et que les résidus Laronde étaient davantage générateurs d'acide que les résidus LZ5 avec un PA de 294 $kgCaCO_3$/t contre 90 $kgCaCO_3$eq/t et un PN de 14 $kgCaCO_3$eq/t contre 61 $kgCaCO_3$eq/t.

Tableau 3.10 Composition minéralogique (en pourcentage massique) des résidus Laronde et LZ5 mesurée par DRX.

| Minéraux | Laronde (%) | LZ5 (%) |
|---|---|---|
| Quartz | 47,9 | 38,5 |
| Pyrite | 17,6 | 5,3 |
| Chlorite | 2,9 | 6,8 |
| Muscovite | 16,6 | 32,9 |
| Anorthite | 3,7 | 2,3 |
| Orthoclase | 1,0 | 0,0 |
| Calcite | 0,6 | 1,7 |
| Ankérite | 0,5 | 6,7 |
| Chalcopyrite | 0,2 | 0,2 |
| Bassanite | 0,9 | - |
| Paragonite | 3,4 | - |
| Albite | 4,9 | 3,2 |
| Gypse | - | 1,1 |
| Ilménite | - | 1,3 |
| TOTAL | 100 | 100 |

Tableau 3.11 Potentiels de neutralisation PN et d'acidification PA calculés à partir des résultats d'analyse DRX. Le potentiel de neutralisation (PNN = PN – PA) et le rapport de potentiel de neutralisation (RPN = PN/PA) sont aussi présentés. Les résultats sont donnés en $kgCaCO_3eq/t$.

| Matériaux | PN ($kgCaCO_3eq/t$) | PA ($kgCaCO_3eq/t$) | PNN ($kgCaCO_3eq/t$) | RPN (-) |
|---|---|---|---|---|
| Laronde | 14,36 | 293,87 | -279 | 0,05 |
| LZ5 | 61,19 | 89,94 | -28,74 | 0,68 |

#### 3.2.5.3 Analyse ICP sur solide

Des analyses ICP-AES sur solide, après digestion totale au $HNO_3$/HF/HCL ont également été réalisées au laboratoire de l'UQAT pour chacun des résidus Laronde et LZ5. Les deux résidus contenaient des teneurs élevées de Si (> 200 000 mg/kg), ce qui confirmait la présence d'importantes quantités de silicates dans les résidus (Tableau 3.12). Les résidus Laronde contenaient plus de S et de Fe (120900 et 110300 mg/kg, respectivement) que les résidus LZ5 (40470 et 79860 mg/kg), tandis que les résidus LZ5 contenaient plus de Ca (23460 mg/kg) que les résidus Laronde (8893 mg/kg) (Tableau 3.12).

Ces résultats ICP-AES indiquaient des pourcentages de soufre de 12,1% dans les résidus Laronde et 4,0% dans les résidus LZ5, et des pourcentages de carbone de 0,3% et 0,7% respectivement. Ces pourcentages de soufre et de carbone étaient assez proches de ceux mesurés par analyse LECO (soit 12,5% et 4,2% pour le soufre, et 0,2% et 1% pour le carbone, voir tableau 3.9).

Aussi, en supposant que tout le soufre provenait de la pyrite et que tout le carbonate était sous forme de calcite, les teneurs en pyrite et en calcite étaient de 22,5% et 2,2%, respectivement, dans les résidus Laronde, et de 7,6% et 5,8% dans les résidus LZ5. Comparativement aux analyses DRX, les résultats des analyses ICP-AES ont indiqué 5% et 2,3% de plus de pyrite pour les résidus Laronde et LZ5, respectivement, et les teneurs de calcite étaient surestimés entre 3 et 4 fois.

Tableau 3.12 Résultats des analyses ICP-solide sur les résidus Laronde et LZ5 en mg/kg.

| Elément | Laronde (mg/kg) | LZ5 (mg/kg) |
|---|---|---|
| Al | 37900 | 64000 |
| As | 106 | 59,1 |
| Ba | 276 | 441 |
| Be | 0 | 0 |
| Bi | 0 | 0 |
| Ca | 8893 | 23460 |
| Cd | 0 | 0 |
| Co | 0,861 | 9,34 |
| Cr | 147 | 248 |
| Cu | 254 | 346 |
| Fe | 110300 | 79860 |
| K | 10290 | 21910 |
| Li | 11,3 | 13,8 |
| Mg | 4074 | 15330 |
| Mn | 788 | 991 |
| Mo | 5,35 | 4,66 |
| Na | 4243 | 3530 |
| Ni | 7,31 | 6,56 |
| Pb | 135 | 27 |
| S | 120900 | 40470 |
| Se | 0 | 0 |
| Si | 221700 | 221000 |
| Sr | 72,7 | 42,3 |
| Te | 0 | 0 |
| Ti | 1666 | 5674 |
| Zn | 998 | 149 |

La composition minéralogique et les potentiels d'acidité et de neutralisation des mélanges ont été calculés au prorata des résidus Laronde et LZ5 (tableau 3.13). Ces mélanges ont permis d'augmenter le pourcentage des minéraux neutralisants (les carbonates) des résidus Laronde et par conséquent le potentiel de neutralisation (Tableau 3.14).

Tableau 3.13 Pourcentage massique des minéraux des résidus purs Laronde et LZ5, et des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 70LAR-30LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5.

| Minéraux | 100LAR | 100LZ5 | 90LAR-10LZ5 | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quartz | 47,9 | 38,5 | 47,0 | 46,0 | 44,2 | 42,8 |
| Pyrite | 17,6 | 5,3 | 16,3 | 15,1 | 12,7 | 10,8 |
| Chlorite | 2,9 | 6,8 | 3,3 | 3,7 | 4,5 | 5,1 |
| Muscovite | 16,6 | 32,9 | 18,3 | 19,9 | 23,1 | 25,6 |
| Anorthite | 3,7 | 2,3 | 3,5 | 3,4 | 3,1 | 2,9 |
| Orthoclase | 1,0 | 0,0 | 0,9 | 0,8 | 0,6 | 0,4 |
| Calcite | 0,6 | 1,7 | 0,7 | 0,8 | 1,0 | 1,2 |
| Ankérite | 0,5 | 6,7 | 1,2 | 1,8 | 3,0 | 3,9 |
| Chalcopyrite | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Paragonite | 3,4 | - | 3,0 | 2,7 | 2,0 | 1,5 |
| Albite | 4,9 | 3,2 | 4,7 | 4,5 | 4,2 | 3,9 |
| Gypse | 0,9 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 1,0 |
| Ilménite | - | 1,3 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 |

Tableau 3.14 Pourcentage de carbone et soufre totaux, PA, PNC, PNN et RPN des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 70LAR-30LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

| Résidus | $C_{total}$ (%) | $S_{total}$ (%) | PNC ($kgCaCO_3eq/t$) | PA ($kgCaCO_3eq/t$) | PNN $kgCaCO_3eq/t$ | RPN (-) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 90LAR-10LZ5 | 0,3 | 11,7 | 21,3 | 363,4 | -341,8 | 0,1 |
| 80LAR-20LZ5 | 0,4 | 10,8 | 27,8 | 337,7 | -309,7 | 0,1 |
| 70LAR-30LZ5 | 0,4 | 10,0 | 34,3 | 311,9 | -277,5 | 0,2 |
| 60LAR-40LZ5 | 0,5 | 9,2 | 40,8 | 286,2 | -245,3 | 0,2 |
| 45LAR-55LZ5 | 0,6 | 7,9 | 50,5 | 247,6 | -197,1 | 0,3 |

## 3.3 Méthodologie des essais en cellules

Des essais en cellules ont été réalisés pour étudier le comportement géochimique des résidus à différents degrés de saturation et dans différentes configurations de codisposition (mélange ou par couches). Trois types de cellules ont été montés : des minicellules, des cellules bicouches et des cellules témoins.

### 3.3.1 Essais en minicellules

#### 3.3.1.1 Caractéristiques et montage des minicellules

Six minicellules mesurant 15 cm de haut et 7,8 cm de diamètre interne ont été utilisées afin de suivre le comportement géochimique des résidus en fonction de leur degré de saturation (Figure 3.6). Les résidus ont été compactés dans les minicellules à une teneur en eau massique moyenne de 18% et à une masse volumique sèche visée $\rho_s$ de 1,67 g/cm$^3$ (± 0,08 g/cm$^3$) avec des épaisseurs de 5 cm (atteintes à ± 0,20 cm). L'épaisseur de 5 cm a été choisie afin d'obtenir une désaturation rapide des échantillons et une teneur en eau homogène dans l'ensemble de la cellule. Les minicellules ont été montées le 28 janvier 2021 et les essais ont duré jusqu'au 26 janvier 2022 (soit 363 jours; Tableau 3.16). Les propriétés physiques des résidus dans les minicellules après montage sont présentées au tableau 3.15.

Tableau 3.15: Épaisseurs et propriétés physiques des résidus compactés dans les minicellules. e : indice des vides.

| Cellules | Épaisseur (cm) | Masse sèche (g) | e(-) | Volume sec (cm$^3$) | Volume pores (cm$^3$) | $\rho_s$ (g/cm$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100LAR | 5,10 | 418,06 | 0,82 | 132,54 | 108,04 | 1,74 |
| 100LZ5 | 5,25 | 400,41 | 0,82 | 136,09 | 111,57 | 1,62 |
| 90LAR-10LZ5 | 5,00 | 399,85 | 0,85 | 127,63 | 108,24 | 1,70 |
| 80LAR-20LZ5 | 5,00 | 400,25 | 0,83 | 128,63 | 107,24 | 1,70 |
| 60LAR-40LZ5 | 5,10 | 401,18 | 0,84 | 130,70 | 109,88 | 1,67 |
| 45LAR-55LZ5 | 5,30 | 399,33 | 0,89 | 132,59 | 117,42 | 1,60 |

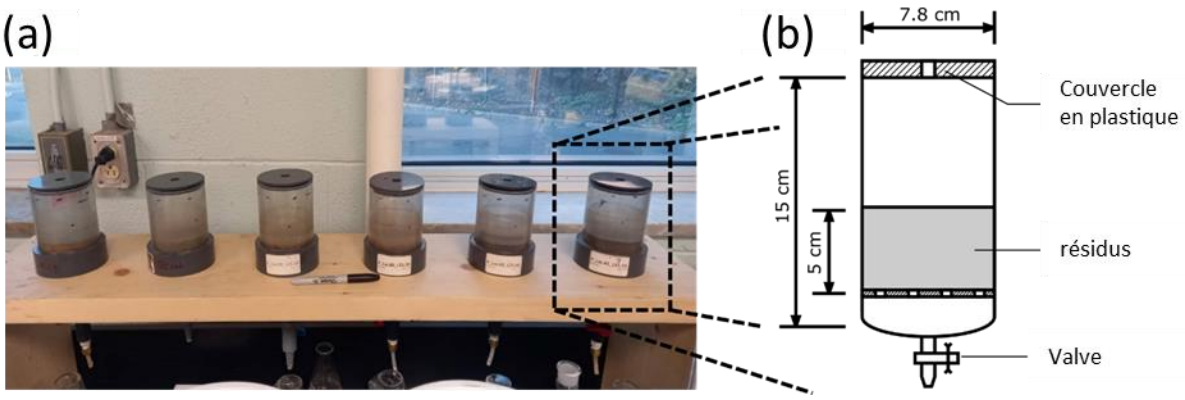



Figure 3.6 (a) Minicellules, au laboratoire, placées sur leur support. (b) schéma d'une cellule avec des dimensions et des caractéristiques typiques. Les cellules étaient fermées avec un couvercle possédant un orifice de 2 cm de diamètre, permettant de contrôler l'évaporation tout en permettant un apport d'oxygène. Les valves placées à la base des colonnes et permettant de récolter les lixiviats lors des rinçages sont également visibles. Six résidus et mélanges ont été testés : 100LAR; 90LAR-10LZ5; 80LAR-20LZ5; 60LAR-40LZ5; 45LAR-55LZ5 et 100LZ5.

#### 3.3.1.2 Suivi des degrés de saturation et échantillonnage de l'eau interstitielle

Pour chaque cellule, quatre degrés de saturation ont été appliqués de manière successive en commençant par $S_r$ =100% puis diminués progressivement à $S_r$ = 90%, puis $S_r$ = 80% et enfin $S_r$ = 70% (Figure 3.7). Chaque degré de saturation a été maintenu durant quelques semaines (Tableau 3.16). Avant la fin des essais, le degré de saturation a été augmenté à nouveau jusqu'à 95% dans les cellules 100LAR, 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 100LZ5. Les degrés de saturations ont été suivis par pesée tous les 2 jours, en moyenne.

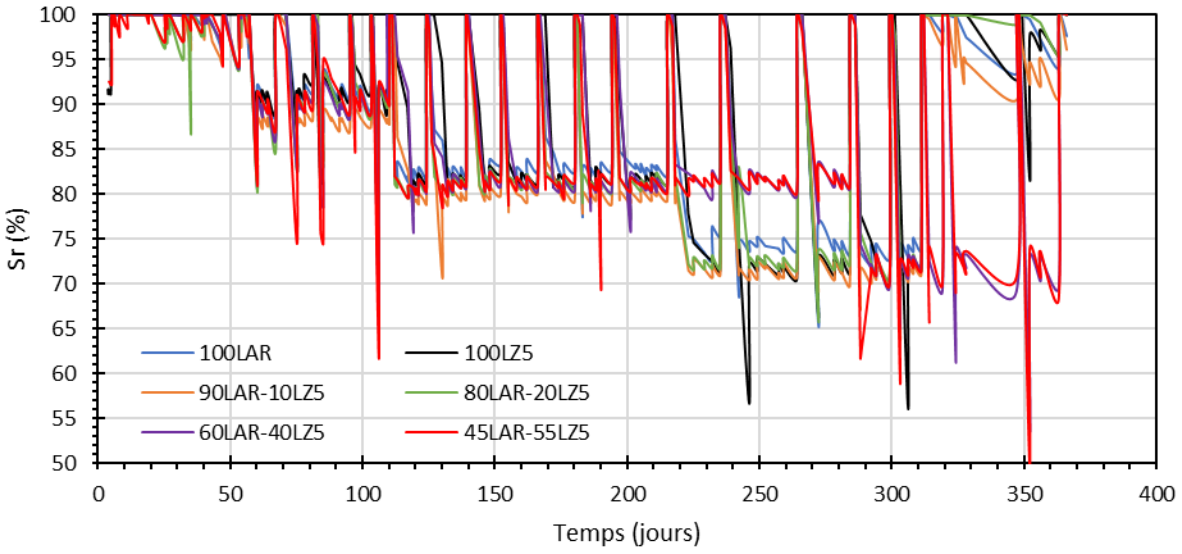



Figure 3.7 Variations des degrés de saturation dans les minicellules au cours des essais. Les augmentations rapides du degré de saturation correspondent aux phases de rinçage, réalisées pour échantillonner et analyser l'eau interstitielle.

Des couvercles avec un orifice de 2 cm de diamètre ont été placés au-dessus des minicellules afin de réduire l'effet de l'évaporation tout en permettant l'apport d'oxygène. Après chaque rinçage, les couvercles étaient retirés afin de permettre la désaturation des résidus et ainsi revenir plus rapidement au degré de saturation visé. En général, 1 à 3 jours étaient nécessaires pour réajuster le degré de saturation (Figure 3.7). Si le degré de saturation baissait trop, de l'eau distillée était ajoutée au sommet des résidus au moyen d'une pissette, tout en pesant la cellule. Le degré de saturation a pu être ainsi maintenu autour de la valeur cible (Figure 3.7).

Bien que l'objectif fût de tester des degrés de saturation constants, les dépôts de résidus sont cependant exposés aux précipitations qui conduisent au drainage minier. Ainsi, des essais de rinçage ont été réalisés tous les 7 à 21 jours afin de simuler une dynamique d'écoulement et évaluer à travers ce drainage l'effet des degrés de saturation sur les réactions géochimiques dans les résidus et par conséquent sur la qualité des eaux de drainage qui est assujetti à la directive 019. Les volumes d'eau de rinçage étaient fonction du degré de saturation en cours, des objectifs d'analyse et du volume des pores des résidus dans chaque cellule.

Un premier rinçage a été effectué directement après le montage, au cours duquel entre 330 mL et 360 mL d'eau distillée ont été ajoutés, correspondant à 3,5 fois le volume des pores. L'objectif était ici de rincer les échantillons afin que les analyses chimiques subséquentes ne soient pas trop impactées par l'entreposage et le montage des cellules. Une telle approche est courante lors des essais cinétiques (Bouzahzah, 2013). Ensuite, entre 60 mL et 124 mL d'eau distillée ont été ajoutés pour les quatre premiers rinçages de chaque degré de saturation, correspondant à entre 0,6 et 1 fois le volume des pores. Pour le cinquième rinçage, entre 150 mL et 206 mL d'eau distillée ont été ajoutés, soit entre 1,3 et 1,8 fois le volume des pores occupé par l'eau (Figure 3.8). Cette augmentation du volume d'eau au cinquième rinçage permettait d'avoir un volume suffisant de lixiviat pour les analyses ICP-AES en plus des mesures de pH, sulfates, conductivité électrique et potentiel d'oxydoréduction déjà réalisés à chaque cycle de rinçage. Pendant les rinçages, les cellules étaient fermées pour limiter l'évaporation. Les échantillons étaient prélevés dans des fioles Erlenmeyers. Le drainage du lixiviat durait en moyenne 2 jours. Les volumes prélevés étaient généralement de l'ordre de 60 mL pour les 4 premiers cycles et de 150 mL pour les cinquièmes cycles, soit en moyenne 80% du volume d'eau ajouté au sommet des minicellules (Figure 3.8).

Les cellules étant soumises aux mêmes conditions de laboratoire et les volumes d'eau de rinçage étant proportionnels aux volumes des pores et aux degrés de saturation, les résultats d'analyses des lixiviats n'ont pas fait l'objet de réajustement et ont été interprétés directement.

Tableau 3.16 Durée (en jours; incluant les cycles de rinçage) des cycles pour chaque degré de saturation dans les minicellules.

| Cellules | Sr = 100% | Sr = 90% | Sr = 80% | Sr = 70% | Sr = 95% | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100LAR | 54 j | 56 j | 105 j | 96 j | 52 j | 363 j |
| 100LZ5 | 54 j | 56 j | 105 j | 96 j | 52 j | 363 j |
| 90LAR-10LZ5 | 54 j | 56 j | 105 j | 96 j | 52 j | 363 j |
| 80LAR-20LZ5 | 54 j | 56 j | 105 j | 96 j | 52 j | 363 j |
| 60LAR-40LZ5 | 54 j | 56 j | 174 j | 79 j | - | 363 j |
| 45LAR-55LZ5 | 54 j | 56 j | 174 j | 79 j | - | 363 j |

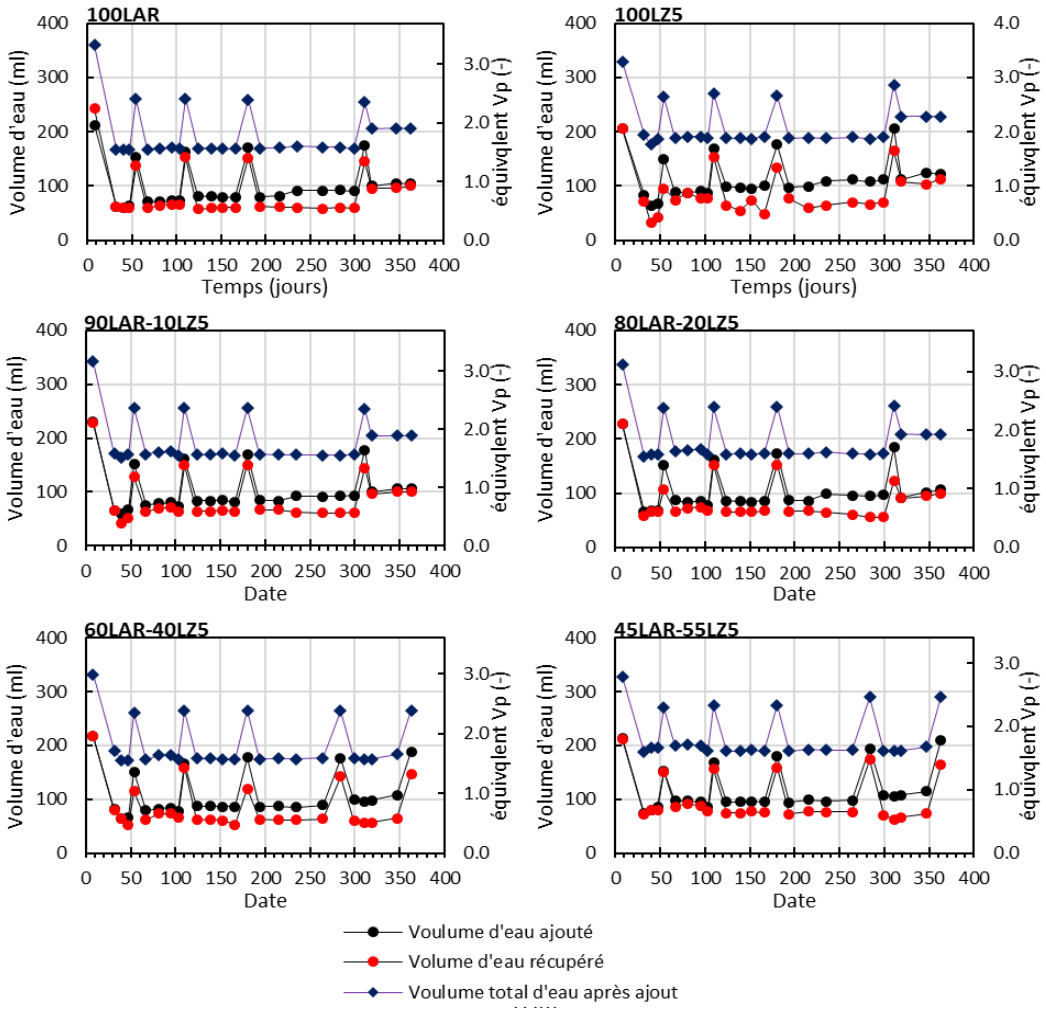



Figure 3.8 Volume d'eau ajouté, volume d'eau récupéré et volume total d'eau dans les minicellules pour chaque cycle de rinçage. L'équivalent en volume de pores (Vp) est aussi présenté.

### 3.3.1.3 Analyses chimiques du lixiviat

L'analyse chimique des lixiviats récupérés à la sortie des minicellules était réalisée une fois par cycle. Le pH, le potentiel d'oxydoréduction (POR), la conductivité électrique (Hanna HI5222) et les concentrations en sulfates (spectrophotomètre HACH DR 3900) ont été mesurés, sur chaque échantillon prélevé après chaque cycle de rinçage. L'incertitude liée aux mesures des concentrations de sulfates est de l'ordre de 3% (Hach, 2020, Hach Lange, 2019) et pourrait être plus importante, en particulier, pour les concentrations élevées avec la dilution. Les mesures ont été effectuées dans les 24 h maximum suivant la fin du drainage.

Les mesures de pH et de conductivité électrique étaient enregistrées lorsqu'elles étaient devenues stables. Pour le POR, les variations étaient plus importantes et continues, et les valeurs retenues ont été mesurées 30 secondes après l'introduction de l'électrode dans le lixiviat.

Des analyses ICP-AES et ICP-MS (sur 3 échantillons) ont aussi été réalisées sur les lixiviats de chaque cinquième cycle de rinçage. Les échantillons ont été filtrés et conservés dans un réfrigérateur à 4°C, dans des tubes centrifuges de 50 mL hermétiquement fermés, le temps de leur acheminement au laboratoire pour les analyses ICP-AES. Les analyses ICP-AES incluaient les éléments provenant de l'oxydation des sulfures ($SO_4$, Fe, Cu, Pb, Ni, As), de la dissolution des carbonates (Ca) et de la dissolution des silicates (Si, Al, Na, Mg, Mn, K). La précision relative des analyses ICP-AES est de 5% (Foudhaili, 2019). Les certificats d'analyses sont présentés en annexe D.

Des analyses chimiques (pH, POR, conductivité électrique, concentrations en sulfates et ICP-AES) ont aussi été réalisées, à chaque cycle, sur l'eau distillée utilisée pour le rinçage des cellules.

#### 3.3.1.4 Démantèlement des minicellules

Les cellules ont été démontées à la fin des essais géochimiques. La teneur en eau massique (w) a été mesurée et les résidus ont été caractérisés (densité relative des grains, composition en carbone et soufre totaux, analyse ICP sur solide, courbe granulométrique). Les résultats des caractérisations ont été comparés aux propriétés mesurées au début des essais (section 3.2.2). Les analyses au four LECO et ICP-AES sur solide ont été réalisées, sur les résidus au démontage des cellules, au laboratoire de polytechnique. Les certificats d'analyses sont présentés en annexe E.

Les teneurs en eau massiques des cellules obtenues à partir de la méthode de pesée (au cours des essais en minicellules) étaient proches des teneurs en eau obtenues par séchage au four. Les différences entre les deux méthodes étaient autour de 1% (Annexe F). La granulométrie des résidus au démontage était légèrement plus fine que celle au montage, mais les différences étaient inférieures à 10% (Annexe G). La densité relative, au démontage de l'ensemble des cellules, se situait dans la plage de mesure de la densité relative au montage (Annexe H). Globalement, les propriétés physiques des résidus n'ont donc pas été modifiées au cours des essais.

Les résultats des analyses de carbone et soufre totaux indiquaient que le carbone avait considérablement diminué, d'environ 94%, dans la cellule 100LAR et avait diminué d'environ

25% dans la cellule 100LZ5. Le carbone avait également été, en grande partie ou en totalité, épuisé dans les autres cellules avec des diminutions comprises entre 92% et 100% (Tableau 3.17). Les teneurs en soufre avaient diminué significativement dans toutes les cellules, avec des diminutions comprises entre 2,8% pour la cellule 90LAR-10LZ5 et 11,6% pour la cellule 45LAR-55LZ5 (Tableau 3.17).

Les analyses chimiques (ICP-AES) réalisées sur les résidus au démontage ont montré une probable évolution de la composition chimique de certains échantillons. Toutefois, la précision relative des analyses ICP-AES étant de 5% (Foudhaili, 2019), les résultats doivent donc être considérés avec précaution. L'évolution des teneurs des éléments chimiques différait d'une cellule à une autre et d'un élément chimique à un autre (Tableau 3.18). Par exemple, dans l'ensemble des cellules, les teneurs de Fe issues à la fois des sulfures et des minéraux neutralisants ont augmenté de 2% à 30% alors qu'un possible épuisement de Cu et Pb issues des sulfures et une diminution de 18% à 31% des teneurs de Si issues des silicates, ont été observés. Les teneurs de Ca issues des minéraux neutralisants (silicates et carbonates) auraient diminué de 3% à 40% dans les cellules 100LAR, 80LAR-20LZ5 et 45LAR-55LZ5 et auraient augmenté de 3% à 60% dans les cellules 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 60LAR-40LZ5. Le probable épuisement de Pb et Cu à la fin des essais pourrait indiquer l'épuisement de certains sulfures présents en faible quantité. La raison probable de l'augmentation des concentrations de Al, Fe, K et Si, en fin de test, pourrait être l'augmentation de la proportion relative d'aluminosilicates (chlorite, muscovite, orthoclase, anorthite, paragonite, albite) et d'ilménite peu solubles, face à la perte de sulfures et carbonates par oxydation et neutralisation. Les variations de teneurs variées d'autres éléments chimiques pourraient aussi être liées à des précipitations et à la dissolution incongruente des silicates (Bussière et al., 2005).

Tableau 3.17 Teneurs en carbone et soufre des résidus avant le montage et au démontage des minicellules. Les variations sont aussi indiquées. Les teneurs initiales des mélanges ont été calculées au prorata des résidus Laronde et LZ5. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par analyse à la fournaise LECO.

| | | 100LAR | 100LZ5 | 90LAR-10LZ5 | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{total}$(%) | Initiale | 0,178 | 0,956 | 0,256 | 0,334 | 0,490 | 0,601 |
| | Finale | 0,01 | 0,72 | 0,02 | 0 | 0 | 0,01 |
| Variation (%) | | -94,38 | -24,69 | -92,19 | -100,00 | -100,00 | -98,42 |
| $S_{total}$(%) | Initiale | 12,45 | 4,22 | 11,63 | 10,80 | 9,16 | 7,93 |
| | Finale | 11,50 | 4,02 | 11,30 | 10,40 | 8,78 | 7,01 |
| Variation (%) | | -7,64 | -4,76 | -2,82 | -3,70 | -4,14 | -11,55 |

Tableau 3.18 Composition chimique des résidus avant les essais en minicellules et au démontage. Les propriétés initiales des mélanges ont été calculées au prorata des résidus Laronde et LZ5. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique. Les résultats sont présentés en pourcentages massiques (%).

| | 100LAR | | 100LZ5 | | 90LAR-10LZ5 | | 80LAR-20LZ5 | | 60LAR-40LZ5 | | 45LAR-55LZ5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final |
| Al | 3,79 | 5,79 | 6,40 | 7,06 | 4,05 | 6,44 | 5,93 | 6,24 | 4,80 | 6,84 | 5,31 | 7,01 |
| Ca | 0,89 | 0,86 | 2,35 | 2,42 | 1,03 | 1,08 | 2,08 | 1,24 | 1,45 | 1,53 | 1,74 | 1,50 |
| Cu | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Fe | 11,03 | 11,58 | 7,99 | 10,11 | 10,73 | 12,12 | 8,53 | 11,11 | 9,85 | 11,02 | 9,26 | 9,47 |
| K | 1,03 | 1,04 | 2,19 | 2,27 | 1,15 | 1,23 | 1,98 | 1,34 | 1,48 | 1,57 | 1,71 | 1,88 |
| Mg | 0,41 | 0,38 | 1,53 | 1,47 | 0,52 | 0,49 | 1,33 | 0,56 | 0,84 | 0,72 | 1,06 | 0,80 |
| Mn | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,08 | 0,09 | 0,10 | 0,07 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,06 |
| Na | 0,42 | 0,42 | 0,35 | 0,34 | 0,42 | 0,43 | 0,37 | 0,42 | 0,40 | 0,40 | 0,38 | 0,39 |
| Ni | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pb | 0,01 | 0,00 | 0,00 | - | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | - |
| Si | 22,17 | 27,15 | 22,10 | 26,01 | 22,16 | 29,08 | 22,11 | 27,32 | 22,14 | 27,19 | 22,13 | 27,67 |

## 3.3.2 Essais en cellules bicouches

### 3.3.2.1 Caractéristiques et montage des bicouches

Deux cellules mesurant 30 cm de haut et 15,2 cm de diamètre interne ont été utilisées afin d'évaluer le comportement géochimique des résidus Laronde et LZ5 codisposés par couches (plutôt que mélangés comme dans les minicellules présentées plus haut; Figure 3.9). Deux modes de déposition en couches ont été testés. Dans la première cellule bicouche, nommée BIC-LZ5top, les résidus LZ5 ont été placés au-dessus des résidus Laronde. Dans la deuxième cellule bicouche, nommée BIC-LARtop, les résidus Laronde ont été placés au-dessus des résidus LZ5. Les résidus ont été compactés à une teneur en eau moyenne de 18% et à une masse volumique sèche visée $\rho_s$ de 1,67 g/cm$^3$ (± 0,27 g/cm$^3$ ) avec des épaisseurs de 5 cm. Au total, 10 cm de résidus ont été compactés dans chaque cellule. Les cellules bicouches ont été montées le 23 décembre 2020 et les essais ont duré jusqu'au 26 janvier 2022 (soit 400 jours). Les propriétés physiques des résidus dans les cellules bicouches lors du montage sont présentées au tableau 3.19.

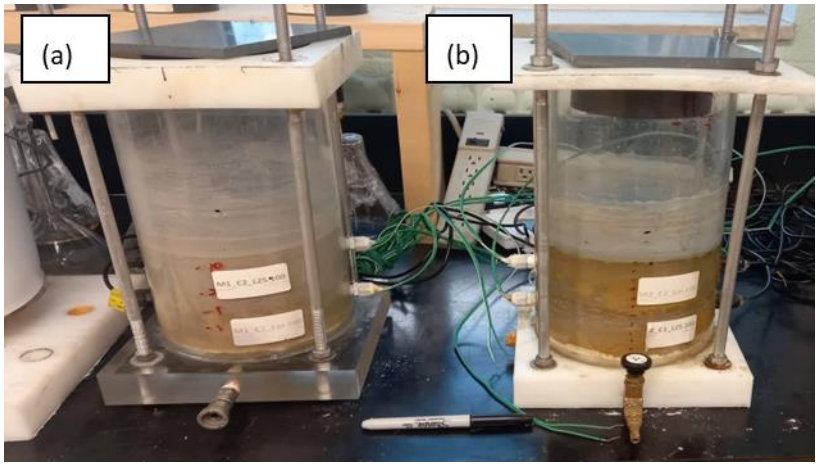



Figure 3.9 Cellules bicouches (a) BIC-LZ5top (résidus LZ5 au-dessus des résidus Laronde) et (b) BIC-LARtop (résidus Laronde au-dessus des résidus LZ5). Sur la photo, les cellules étaient recouvertes d'une plaque en PVC afin de limiter l'évaporation pendant un rinçage, mais elles étaient autrement laissées exposées à l'air libre. La couleur orangée des résidus (non présente initialement lors du montage des cellules) met en évidence les processus d'oxydation en cours.

Tableau 3.19 Épaisseurs et propriétés physiques des résidus compactés dans les cellules bicouches. e : indice des vides.

| Cellules | Couche | Épaisseur (cm) | Masse sèche (g) | e (-) | Volume ($cm^3$) | Volume pores ($cm^3$) | $\rho_s$ ($g/cm^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BIC-LZ5TOP | LAR | 5,00 | 1634,43 | 0,75 | 518,19 | 389,10 | 1,80 |
| | LZ5 | 5,00 | 1294,35 | 1,06 | 439,91 | 467,38 | 1,43 |
| BIC-LARtop | LZ5 | 5,00 | 1505,55 | 0,77 | 511,69 | 395,60 | 1,66 |
| | LAR | 5,00 | 1455,94 | 0,97 | 461,60 | 445,69 | 1,60 |

#### 3.3.2.2 Essai de mouillage-séchage et suivi des degrés de saturation

Le sommet des cellules bicouches était laissé ouvert à l'air pour que les résidus se désaturent naturellement sous l'effet de l'évaporation, mais refermé pendant la phase de rinçage afin de limiter l'évaporation et maximiser les volumes d'eau récupérés par drainage. Les degrés de saturation étaient mesurés régulièrement (environ 3 fois par semaine) par des pesées (Figure 3.10). Les mesures ont été faites sur la base de la porosité globale des cellules. Bien qu'on ait considéré les degrés de saturation globaux des deux cellules qui ont des porosités globales à peu près identiques, des variations de $S_r$ avec l'épaisseur étaient susceptibles de se produire dans les cellules, du fait de l'épaisseur et des caractéristiques granulométriques des couches de résidus qui étaient différentes.

Les essais de mouillage ont été réalisés tous les 15 à 45 jours. Entre 630 mL et 1600 mL d'eau distillée ont été ajoutés, soit entre 0,7 fois et 2 fois le volume des pores (Tableau 3.20). Les échantillons étaient prélevés dans des fioles Erlenmeyers. Le drainage du lixiviat durait en moyenne 3 à 4 jours avec une accumulation d'eau en surface. Les volumes récupérés étaient compris entre 190 mL et 875 mL (Tableau 3.20), soit en moyenne 52% du volume d'eau ajouté au sommet des minicellules et entre 20% et 1 fois le volume des pores des cellules. Le reste de l'eau ajoutée demeurait dans les résidus et était en partie évaporé durant la phase de séchage.

Les cellules étant soumises aux mêmes conditions de laboratoire et les volumes d'eau de rinçage étant proportionnels aux volumes des pores et aux degrés de saturation, les résultats d'analyses des lixiviats n'ont pas fait l'objet de réajustement et ont été interprétés directement.

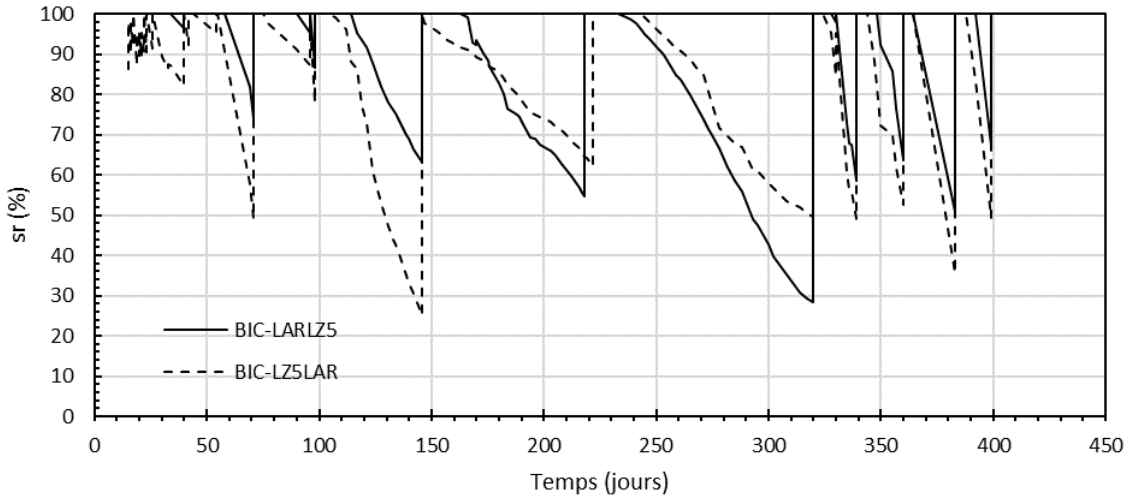



Figure 3.10 Variation des degrés de saturation dans les cellules bicouches au cours des essais. Les phases de mouillage correspondent à l'augmentation rapide du degré de saturation jusqu'à 100%.

Tableau 3.20 Volume d'eau de rinçage et volume d'eau récupéré pour chaque cycle de rinçage dans les cellules bicouches.

| Date | BIC-LZ5top | | BIC-LARtop | |
|---|---|---|---|---|
| | Vol. eau ajoutée (mL) | Vol. eau récupéré (mL) | Vol. eau ajoutée (mL) | Vol. eau récupéré (mL) |
| 15/02/2021 | 637,1 | 375 | 997,7 | 190 |
| 04/03/2021 | 918,8 | 445,9 | 977,1 | 556,2 |
| 31/03/2021 | 1000 | 627,4 | 1000 | 814,2 |
| 18/05/2021 | 1245,8 | 679,1 | 1222,6 | 623,2 |
| 29/07/2021 | 1503,8 | 873,7 | 1226,9 | 611 |
| 08/11/2021 | 1601,8 | 657,2 | 1244,1 | 675,4 |
| 27/11/2021 | 1355,6 | 631,1 | 1245,4 | 687,2 |
| 18/12/2021 | 1319,6 | 492,2 | 1225,9 | 681,7 |
| 10/01/2022 | 1417,2 | 710,3 | 1357,9 | 688,1 |
| 26/01/2022 | 1287,5 | 494,5 | 1247 | 762,2 |

#### 3.3.2.3 Analyses chimiques du lixiviat

L'analyse chimique des lixiviats récupérés à la base des cellules était réalisée une fois par cycle. Le pH, le POR, la conductivité électrique et les concentrations en sulfates ont été mesurés pour chaque échantillon prélevé à chaque cycle de rinçage en suivant la même méthodologie et les mêmes étapes

que pour les minicellules. Tous les échantillons ont été analysés dans les 24 h après qu'ils aient été récupérés. Des analyses ICP-AES (et ICP-MS sur les 3 derniers échantillons) ont aussi été réalisées sur les lixiviats de chaque rinçage suivant la même approche que pour les minicellules. Les certificats d'analyses sont présentés en annexe D.

#### 3.3.2.4 Démantèlement des cellules

Les cellules ont été démontées à la fin des essais géochimiques par couches de 5 cm (c'est-à-dire une couche pour chaque type de résidus) et leur teneur en eau massique a été mesurée. Les résidus ont également été caractérisés (densité relative des grains, composition en carbone et soufre totaux, analyse ICP sur solide, courbe granulométrique) et les résultats ont été comparés aux propriétés mesurées au début des essais. Les certificats d'analyses sont présentés en annexe E.

Les teneurs massiques des cellules estimées par pesée étaient très proches des teneurs en eau massiques mesurées par séchage au four (Annexe I). La granulométrie des résidus Laronde et LZ5, au démontage, était légèrement plus fine que la granulométrie avant le montage (Annexe J). Les densités relatives au démontage se situaient dans les plages de mesure avant le montage (Annexe K).

Le carbone (et donc les carbonates) dans les résidus Laronde a été complètement épuisé dans les deux cellules et le carbone des résidus LZ5 a diminué d'environ 15% dans la cellule BIC-LZ5top et de 67% dans la cellule BIC-LARtop (Tableau 3.21). Les teneurs en soufre des résidus Laronde dans les cellules BIC-LZ5top et BIC-LARtop ont diminué respectivement de 6,8% et 9,2%. La teneur en soufre dans les résidus LZ5 a diminué de 1,7% dans la cellule BIC-LZ5top, mais a augmenté de 20% dans la cellule BIC-LARtop (Tableau 3.21). Cette augmentation pourrait être liée à la précipitation des sulfates.

Comme dans les minicellules, les analyses chimiques (ICP-AES) réalisées sur les résidus au démontage ont montré une probable évolution de la composition chimique de certains échantillons. Ces résultats doivent cependant être considérés avec précaution en raison de la précision des analyses ICP-AES (précision relative de 5%, Foudhaili, 2019). Ainsi, une probable augmentation des teneurs de Al, Ca, Fe, K, Si et Mg dans les résidus dans les deux cellules au cours des essais a été observée (Tableau 3.22). Les plus fortes augmentations ont été pour Al avec plus de 65% d'augmentation dans les résidus Laronde des deux cellules, suivi de la teneur de Ca dans les résidus Laronde de la cellule BIC-LZ5top qui a augmenté de 53%. En revanche, les teneurs de Na et Mn

pourrait avoir globalement diminué, excepté Na dans la couche Laronde de la cellule BIC-LARtop et Mn dans les résidus LZ5 de la cellule BIC-LZ5top qui pourraient avoir augmenté respectivement de 5% et de 20% (Tableau 3.22). Un probable épuisement de Pb et Cu a été observé dans les 2 cellules, excepté Cu dans la couche Laronde de la cellule BIC-LARtop dont la teneur pourrait avoir diminué de 33%. Le probable épuisement de Pb et Cu à la fin des essais pourrait indiquer l'épuisement de certains sulfures présents en faible quantité. La raison probable de l'augmentation des concentrations de Al, Fe, K et Si en fin de test pourrait être l'augmentation de la proportion relative d'aluminosilicates (chlorite, muscovite, orthoclase, anorthite, paragonite, albite) et d'ilménite peu solubles, face à la perte de sulfures et carbonates par oxydation et neutralisation. Les variations de teneurs variées d'autres éléments chimiques pourraient aussi être liées à des précipitations et à la dissolution incongruente des silicates (Bussière et al., 2005).

Tableau 3.21 Carbone et soufre totaux des résidus des cellules bicouches avant le montage et au démontage. Les variations sont aussi données. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de l'analyse à la fournaise LECO.

| | | BIC-LZ5Top | | BIC-LARTop | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Laronde | LZ5 | LZ5 | Laronde |
| $C_{total}$(%) | Initiale | 0,18 | 0,96 | 0,96 | 0,18 |
| | Finale | 0 | 0,81 | 0,32 | 0 |
| Variation (%) | | -100 | -15,27 | -66,53 | -100 |
| $S_{total}$(%) | Initiale | 12,45 | 4,22 | 4,22 | 12,45 |
| | Finale | 11,60 | 4,15 | 5,07 | 11,30 |
| Variation (%) | | -6,83 | -1,68 | +20,11 | -9,24 |

Tableau 3.22 Résultats des analyses ICP solide sur les matériaux des cellules bicouches avant le montage et au démontage. Les résultats sont donnés en pourcentage (%). Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique. Les résultats sont donnés en pourcentages massiques (%).

| | BIC-LZ5top | | | | BIC-LARTop | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laronde | | LZ5 | | LZ5 | | LAR | |
| | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final |
| Al | 3,79 | 6,43 | 6,40 | 7,58 | 6,40 | 7,46 | 3,79 | 6,33 |
| Ca | 0,89 | 1,36 | 2,35 | 2,40 | 2,35 | 2,69 | 0,89 | 0,93 |
| Cu | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,02 |
| Fe | 11,03 | 12,19 | 7,99 | 9,21 | 7,99 | 9,60 | 11,03 | 11,91 |
| K | 1,03 | 1,20 | 2,19 | 2,47 | 2,19 | 2,30 | 1,03 | 1,17 |
| Mg | 0,41 | 0,51 | 1,53 | 1,68 | 1,53 | 1,38 | 0,41 | 0,44 |
| Mn | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,10 | 0,08 | 0,08 | 0,07 |
| Na | 0,42 | 0,42 | 0,35 | 0,34 | 0,35 | 0,33 | 0,42 | 0,44 |
| Ni | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,014 |
| Pb | 0,01 | 0,00 | 0,00 | - | 0,00 | - | 0,01 | 0,02 |
| Si | 22,17 | 27,88 | 22,10 | 26,64 | 22,10 | 25,88 | 22,17 | 27,43 |

## 3.3.3 Essais en cellules témoins

### 3.3.3.1 Caractéristiques et montage des cellules témoins

Trois cellules témoins mesurant 22,5 cm de haut et 20,4 cm de diamètre interne ont été montées afin d'évaluer le comportement des mélanges soumis à des cycles de mouillage-séchage réguliers (Figure 3.11). Les résidus ont été compactés dans les cellules témoins à une teneur en eau moyenne de 18% et à une masse volumique sèche $\rho_s$ de 1,67 g/cm$^3$ (± 0,06 g/cm$^3$) en deux couches de 5 cm pour une épaisseur totale de 10 cm. Les cellules témoins T45LAR45-55LZ5 et T70LAR-30LZ5 ont été montées le 19 février 2021 et la cellule T90LAR-10LZ5 a été montée le 3 mars 2021. Les essais ont duré jusqu'au 26 janvier 2022 (soit 341 jours pour les deux premières cellules et 329 jours pour la dernière cellule T90LAR-10LZ5.

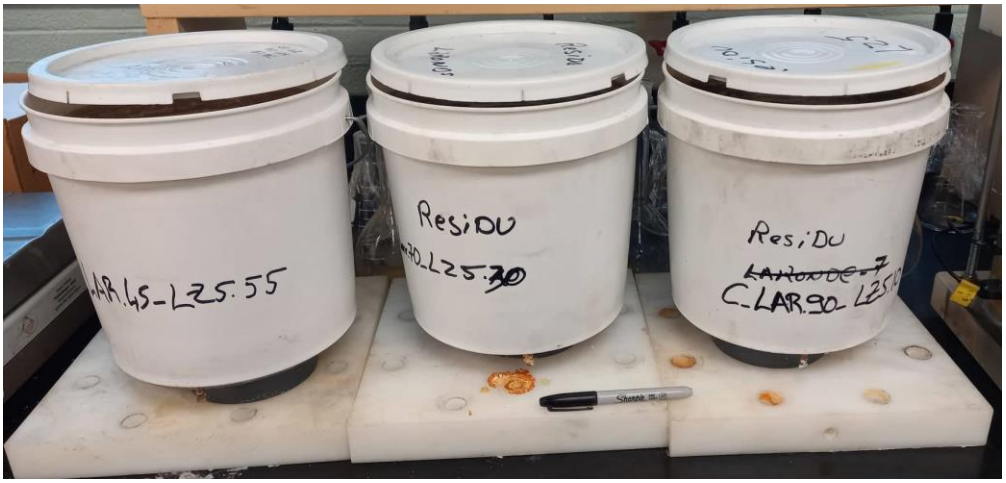



Figure 3.11 Cellules témoins montées au laboratoire, fermées avec un couvercle afin de limiter l'évaporation pendant un rinçage. Trois mélanges ont été testés : 90LAR-10LZ5; 70LAR-30LZ5; 45LAR-55LZ5.

Les résidus du mélange 70LAR-30LZ5 étaient préoxydés avant le montage. Ce mélange a été fourni par la mine environ 1 an avant le début de nos essais. Au montage la couleur de ce mélange était orangée tandis les autres résidus et mélanges avaient des couleurs allant du gris au noir (figure 3.12). Le tableau 3.23 présente les propriétés physiques des cellules témoins après le montage.

Figure 3.12 Mélange 70LAR-30LZ5 pré oxydé de couleur orangée sur des résidus LZ5 non-oxydés de couleur grise.

Tableau 3.23 Épaisseurs et propriétés physiques des résidus compactés dans les cellules témoins. e : indice des vides.

| Cellules | Épaisseur (cm) | Masse sèche (g) | e (-) | Volume ($cm^3$) | Volume pores ($cm^3$) | $\rho_s$ ($g/cm^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T45LAR-55LZ5 | 10 | 6252,18 | 0,79 | 2075,95 | 1646,93 | 1,68 |
| T70LAR-30LZ5 | 10 | 5983,40 | 0,87 | 1989,68 | 1724,11 | 1,61 |
| T90LAR-10LZ5 | 10 | 6204,33 | 0,88 | 1980,35 | 1737,98 | 1,67 |

#### 3.3.3.2 Essai de mouillage-séchage et suivi des degrés de saturation

Le sommet des cellules témoins était laissé ouvert à l'air pour que les résidus se désaturent naturellement sous l'effet de l'évaporation, mais refermé quelques jours pendant la phase de rinçage afin de limiter l'évaporation et maximiser ainsi les volumes d'eau récupérés par drainage. Les degrés de saturation étaient aussi mesurés, par des pesées, en moyenne 3 fois par semaine (Figure 3.13). Les variabilités observées entre les degrés de saturations des trois cellules pourraient être liées à plusieurs facteurs. Par exemple, les fissures peuvent accélérer la désaturation des résidus, et la formation de sel à la surface pourrait avoir limité l'évaporation.

Les rinçages ont été réalisés tous les 15 à 45 jours. Pour les rinçages, entre 1200 mL et 3000 mL d'eau distillée ont été ajoutés, soit entre 0,7 et 2 fois le volume des pores occupé par l'eau (Tableau 3.24). Le volume de lixiviat récupéré a été calculé par la différence entre les masses de la cellule après ajout d'eau et après le drainage du lixiviat. Les échantillons étaient prélevés dans des fioles Erlenmeyers. Le drainage du lixiviat durait en moyenne 2 jours. Les volumes prélevés étaient compris entre 478 mL et 1784 mL (Tableau 3.24), soit en moyenne 50% du volume d'eau ajouté au sommet des cellules et entre 0,5 et 1 fois le volume des pores des cellules.

Les cellules étant soumises aux mêmes conditions de laboratoire et les volumes d'eau de rinçage étant proportionnels aux volumes des pores et aux degrés de saturation, les résultats d'analyses des lixiviats n'ont pas fait l'objet de réajustement et ont été interprétés directement.

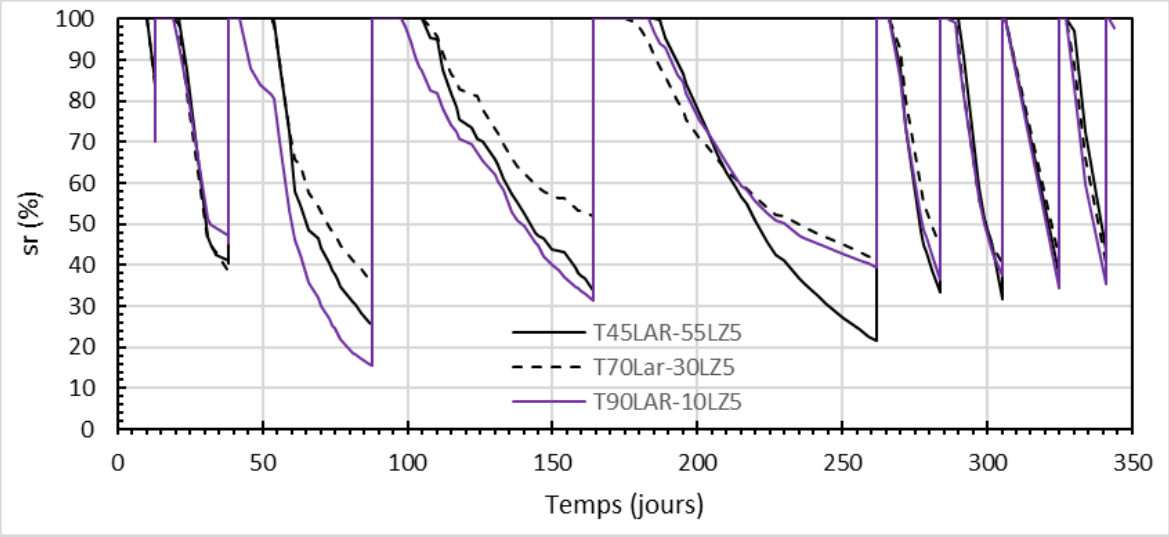



Figure 3.13 Variation des degrés de saturation dans les cellules témoins au cours des essais. Les phases de mouillages correspondent à l'augmentation rapide du degré de saturation jusqu'à 100%.

#### 3.3.3.3 Analyses chimiques du lixiviat

L'analyse chimique des lixiviats récupérés à la base des cellules était réalisée une fois par cycle. Les mesures de pH, POR, conductivité électrique, concentrations en sulfates et les analyses ICP-AES (et ICP-MS sur les 3 derniers échantillons) ont été réalisées pour chaque échantillon prélevé à chaque cycle de rinçage en suivant la même méthodologie et les mêmes étapes que pour les minicellules. Tous les échantillons ont été analysés dans les 24 h après qu'ils aient été récupérés. Les certificats d'analyses sont présentés en annexe D.

Tableau 3.24 Volume d'eau de rinçage et volume d'eau récupéré pour chaque cycle de rinçage dans les cellules témoins.

| | T45LAR-55LZ5 | | T30LAR-30LZ5 | | T90LAR-10LZ5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Vol. ajouté | Vol. récupéré | Vol. ajouté | Vol. récupéré | Vol. ajouté | Vol. récupéré |
| 31/03/2021 | 1200 | 939,2 | 1200 | 1108,6 | 1200 | 1389,3 |
| 18/05/2021 | 2151,4 | 478,8 | 2199,7 | 663,1 | 2254,2 | 483,9 |
| 02/08/2021 | 2207,1 | 548,1 | 1976,4 | 766 | 2331,7 | 697,3 |
| 08/11/2021 | 2949,2 | 1231,5 | 3217,6 | 1784,3 | 2943,8 | 1639,3 |
| 30/11/2021 | 2749,4 | 1059,3 | 2880 | 1482,9 | 2997,7 | 1559,8 |
| 21/12/2021 | 2801,5 | 1064,9 | 3047,3 | 1522,5 | 2938,1 | 1563,9 |
| 10/01/2022 | 2677,4 | 974,9 | 2924,8 | 1528,1 | 3034,3 | 1585,3 |
| 26/01/2022 | 2585,4 | 1066,8 | 2945,1 | 1537,1 | 3017,4 | 1702,2 |

#### 3.3.3.4 Démantèlement des cellules

Les cellules ont été démontées à la fin des essais géochimiques et leur teneur en eau massique (w) a été mesurée. Les résidus ont également été caractérisés (densité relative des grains, la composition en carbone et soufre totaux, analyse ICP sur solide, courbe granulométrique) et les propriétés obtenues ont été comparées aux propriétés mesurées au début des essais. Les certificats d'analyses sont présentés en annexe E.

Les teneurs en eau massiques par pesée des cellules étaient proches des teneurs en eau massiques par séchage. Les différences étaient de 0,50% pour la cellule T45LAR-55LZ5, 0% pour la cellule T70LAR-30LZ5 et de 0,30% pour la cellule T90LAR-10LZ5 (Annexe L).

La granulométrie, au démontage, était légèrement plus fine que la granulométrie avant le montage, excepté la cellule T70LAR-30LZ5 qui avait un $D_{10}$ et un $D_{30}$ légèrement supérieurs à ceux au montage (Annexe M). Les densités relatives au démontage se situaient dans les plages de mesure avant le montage (Annexe N).

Le carbone des cellules T45LAR-55LZ5 et T70LAR-30LZ5 a été complètement épuisé alors que celui de la cellule T90LAR-10LZ5 a diminué de 88,28% (Tableau 3.25). La teneur du soufre dans la cellule T45LAR-55LZ5 a diminué de 4,60% tandis que les teneurs dans les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 ont diminué respectivement de 18,05% et 6,26% (Tableau 3.25).

Les analyses chimiques (ICP-AES) réalisées sur les résidus au démontage ont montré une probable évolution de la composition chimique de certains échantillons. Ces résultats doivent cependant être considérés avec précaution en raison de la précision des analyses ICP-AES (précision relative de 5%, Foudhaili, 2019). L'évolution des teneurs des éléments chimiques différait d'une cellule à une autre et d'un élément chimique à un autre (Tableau 3.26). Par exemple, les teneurs de Al, Fe, Si ont augmenté dans les trois cellules. La plus importante augmentation était celle de Al (36%) dans la cellule T45LAR-55LZ5. Les augmentations de la teneur de Si étaient en moyenne de 25%. Les pourcentages de Ca et K ont augmenté de 12% et 16% respectivement dans la cellule T45LAR-55LZ5 alors que les teneurs ont diminué en moyenne de 30% dans les deux autres cellules (T70LAR-30LZ5, T90LAR-10LZ5). Les teneurs de Mg, Mn et Na ont globalement diminué dans les 3 cellules. Cette diminution a atteint entre 30% et 64% dans la cellule T70LAR-30LZ5 (Tableau 3.26). Un probable épuisement de Pb, Cu et Ni a été observé dans les 3 cellules. Ces variations étaient semblables à celles observées dans les minicellules. Le probable épuisement de Pb et Cu à la fin des essais pourrait ainsi indiquer l'épuisement de certains sulfures présents en faible quantité comme dans les minicellules et cellules bicouches. La raison probable de l'augmentation des concentrations de Al, Fe, K et Si, en fin de test, pourrait provenir de l'augmentation de la proportion relative d'aluminosilicates (chlorite, muscovite, orthoclase, anorthite, paragonite, albite) et d'ilménite peu solubles, face à la perte de sulfures et carbonates par oxydation et neutralisation. Les variations de teneurs d' autres éléments chimiques pourraient aussi être liées à des précipitations et à la dissolution incongruente des silicates (Bussière et al., 2005).

Tableau 3.25 Carbone et soufre totaux des résidus des cellules témoins avant le montage et au démontage. Les variations sont aussi données. Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de l'analyse à la fournaise LECO.

| | | T45LAR-55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | T90LAR-10LZ5 |
|---|---|---|---|---|
| $C_{total}$(%) | Initiale | 0,631 | 0,525 | 0,256 |
| | Finale | 0 | 0 | 0,03 |
| Variation (%) | | -100 | -100 | -88,28 |
| $S_{total}$(%) | Initiale | 7,925 | 9,982 | 11,628 |
| | Finale | 7,56 | 8,18 | 10,90 |
| Variation (%) | | -4,60 | -18,05 | -6,26 |

Tableau 3.26 Résultats des analyses ICP solide sur les matériaux des cellules témoins avant le montage et au démontage. Les résultats sont donnés en pourcentage (%). Les teneurs finales ont été mesurées pour tous les échantillons par la méthode de fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique. Les résultats sont donnés en pourcentages massiques (%).

| | T45LAR-55LZ5 | | T70LAR-30LZ5 | | T90LAR-10LZ5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Initial | Final | Initial | Final | Initial | Final |
| Al | 5,23 | 7,11 | 6,05 | 6,43 | 5,31 | 6,34 |
| Ca | 1,69 | 1,89 | 2,15 | 1,22 | 1,74 | 1,11 |
| Cu | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Fe | 9,36 | 9,55 | 8,40 | 8,76 | 9,26 | 11,10 |
| K | 1,67 | 1,93 | 2,03 | 1,40 | 1,70 | 1,24 |
| Mg | 1,03 | 0,83 | 1,38 | 0,50 | 1,06 | 0,44 |
| Mn | 0,09 | 0,06 | 0,10 | 0,04 | 0,09 | 0,07 |
| Na | 0,39 | 0,36 | 0,36 | 0,25 | 0,38 | 0,37 |
| Ni | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pb | 0,01 | - | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Si | 22,13 | 27,18 | 22,11 | 28,82 | 22,13 | 28,19 |

## 3.4 Simulations numériques hydrogéochimiques

### 3.4.1 Géométrie et paramètres de convergence des modèles

Les essais en cellules ont été simulés au moyen de modèles 1D avec le code Min3P (Mayer et al., 2002; section 2.3.3). Le maillage vertical des modèles était de 1 cm et les hauteurs ont été définies de manière à reproduire les épaisseurs réelles des résidus dans les trois types de cellules. Le pas de temps maximal était de 1 jour. Le modèle de la cellule 100LAR (fichiers *.dat* et *.bcvs*) est présenté en annexe V.

Les paramètres de convergence utilisés étaient ceux proposés par défaut par Min3P. On peut cependant noter que :

- le pas de temps minimum a été réduit à $10^{-20}$ jour. L'utilisation d'une valeur faible permet en général une bonne amorce des calculs et d'outrepasser quelques déséquilibres

géochimiques initiaux (liés par exemple à des analyses chimiques incomplètes; Pabst, 2011);

- les bilans de masse (« mass balance ») ont été utilisés pour évaluer la convergence des simulations de transport réactif;
- la tolérance (ou critère de convergence ; « convergence tolerance ») était généralement de $10^{-4}$(système global ; « newton iteration settings ») dans les calculs de l'écoulement de l'eau et des équilibres géochimiques (comme dans de nombreuses études antérieures réalisées avec Min3P; Pabst, 2011, Seigneur et al., 2021).

### 3.4.2 Paramètres hydrogéologiques

Les paramètres hydrogéologiques utilisés dans les simulations numériques ont été déterminés à partir de modèles (conductivité hydraulique et CRE) qui ont été validés avec les résultats des essais de caractérisations des résidus Laronde et LZ5, et des mélanges 45LAR-55LZ5, 70LAR-30LZ5 (voir section 3.2; Tableaux 3.27).

Tableau 3.27 Conductivités hydrauliques saturées et paramètres des courbes de rétention d'eau des résidus compactés dans les minicellules, employés dans les modèles numériques, estimés respectivement au moyen du modèle KC (Chapuis et Aubertin, 2003) et des équations de Abdelkabir et al. (2013). L'indice des vides (e) et la porosité (n) sont également indiqués.

| Cellules | e (-) | n (-) | $k_{sat}$ (m/s) | $\theta_s$ (-) | $\theta_r$ (-) | $\alpha_{vG}$ ($cm^{-1}$) | $n_{vG}$ (-) | $m_{vG}$ (-) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100LAR | 0,78 | 0,44 | $1,138x10^{-7}$ | 0,44 | 0,0 | 0,0077 | 1,195 | 0,163 |
| 100LZ5 | 0,82 | 0,45 | $9,125x10^{-8}$ | 0,45 | 0,0 | 0,0036 | 1,198 | 0,166 |
| 90LAR-10LZ5 | 0,85 | 0,46 | $1,503x10^{-7}$ | 0,46 | 0,0 | 0,0091 | 1,197 | 0,164 |
| 80LAR-20LZ5 | 0,83 | 0,45 | $1,335x10^{-7}$ | 0,45 | 0,0 | 0,0078 | 1,196 | 0,164 |
| 60LAR-40LZ5 | 0,84 | 0,46 | $1,216x10^{-7}$ | 0,46 | 0,0 | 0,0068 | 1,197 | 0,164 |
| 45LAR-55LZ5 | 0,89 | 0,47 | $9,422x10^{-7}$ | 0,47 | 0,0 | 0,0062 | 1,197 | 0,165 |
| BIC-LZ5top LAR | 0,75 | 0,43 | $1,029x10^{-7}$ | 0,43 | 0,0 | 0,0069 | 1,194 | 0,162 |
| BIC-LZ5top LZ5 | 1,06 | 0,51 | $1,741x10^{-7}$ | 0,51 | 0,0 | 0,0067 | 1,204 | 0,170 |
| BIC- LARtop LZ5 | 0,77 | 0,44 | $7,769x10^{-8}$ | 0,44 | 0,0 | 0,0032 | 1,197 | 0,165 |
| BIC-LARtop LAR | 0,97 | 0,49 | $1,977x10^{-7}$ | 0,49 | 0,0 | 0,015 | 1,20 | 0,166 |
| T45LAR-55LZ5 | 0,79 | 0,44 | $6,958x10^{-7}$ | 0,44 | 0,0 | 0,0046 | 1,194 | 0,163 |
| T70LAR-30LZ5 | 0,87 | 0,47 | $4,505x10^{-7}$ | 0,47 | 0,0 | 0,0046 | 1,184 | 0,156 |
| T90LAR-10LZ5 | 0,88 | 0,47 | $1,641x10^{-7}$ | 0,47 | 0,0 | 0,0101 | 1,198 | 0,165 |

### 3.4.3 Composition chimique de la phase aqueuse et minéralogie

Les éléments de la phase aqueuse pris en compte dans les simulations incluaient les sulfates et les ions mesurés par ICP-AES. D'autres éléments nécessaires aux réactions notamment $CO_3^{2-}$, provenant de la dissolution des carbonates et qui permet de neutraliser l'eau interstitielle, des couples redox ($HS^-$) et certains éléments non mesurés qui peuvent permettre d'équilibrer les charges ioniques ($Cl^-$) ont été ajoutés. Au total, 26 éléments ont été inclus dans les simulations ($Ca^{2+}$, $K^+$, $Cl^-$, $H_4SiO_4$, $Al^{3+}$, $CO_3^{2-}$, $H^+$, $O_{2\,(aq)}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}$, $Na^+$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cd^{2+}$, $HS^-$, $Mn^{3+}$, $Ti^{2+}$, $H_3AsO_3$, $SiO_2$, $AsH_3$).

Deux couples redox ont été considérés pour l'ensemble des cellules : $Fe^{2+}/Fe^{3+}$; $SO_4^{2-}/HS^-$.

Le code d'équilibre thermodynamique MinteqA2 (Allison et al., 1991) a été utilisé pour déterminer les espèces secondaires susceptibles de se former dans le système, lesquelles ont ensuite été entrées dans le modèle Min3P. Au total, 103 espèces secondaires ont été retenues (Annexe V). Toutes ces espèces n'ont pas été nécessairement prises en compte par Min3P qui exclut automatiquement les espèces présentes en trop faibles quantités (Pabst, 2011), mais cela permettait de donner une certaine flexibilité au modèle pour simuler d'éventuelles réactions de complexation et s'équilibrer selon les conditions propres à chaque cas.

Les minéraux obtenus à partir des analyses géochimiques ont été définis dans les simulations numériques (Tableau 3.28). La bassanite qui a été observée notamment dans les résidus Laronde, n'existait pas dans la base de données de Min3P, mais comme celle-ci est produite par la déshydratation du gypse, elle a été remplacée par le gypse. Les minéraux secondaires pouvant se former ont été déterminés au moyen du code d'équilibre thermodynamique MinteqA2 (Allison et al., 1991). D'après ces simulations, le gypse (solubilité < 1), la goethite, la jarosite sont les principaux minéraux secondaires susceptibles de se former dans les conditions des essais. Le gypse et la goethite ont été inclus dans la minéralogie simulée. Le gypse avait une influence sur les concentrations de Ca mesurées et simulées, et la goethite a permis de reproduire la précipitation de certains métaux. La jarosite avait peu d'influence sur la qualité des simulations numérique et n'a donc pas été prise en compte dans les simulations numériques. Les analyses ICP-AES des lixiviats ont mis en évidence la présence de certains métaux (Ni, Pb, As, Zn) qui n'avaient pas de minéraux correspondants d'après les analyses DRX. Pour reproduire les concentrations de ces métaux avec les simulations numériques, la sphalérite pour Zn, la galène pour Pb, l'arsénopyrite pour As et la

millérite pour Ni, ont été ajoutées à la composition minéralogique des résidus Laronde purs et des mélanges. Leur pourcentage massique (soustrait de celui de la pyrite) a été fixé à 0,2% pour la sphalérite et la galène et à 0,1% pour l'arsénopyrite et la millérite, dans les résidus Laronde.

### 3.4.4 Conditions initiales et frontières

Les conditions initiales géochimiques ont été établies comme suit :

- les résultats d'analyses chimiques, réalisées sur l'eau du premier rinçage des cellules, ont été utilisés comme qualité d'eau interstitielle initiale (Annexes O à P);
- les résultats des analyses minéralogiques par DRX ont été utilisés pour le calcul des fractions minéralogiques initiales employées dans les modèles (Annexes Q à V).

Tableau 3.28 Minéraux employés dans les modèles numériques des essais géochimiques (minicellules, cellules bicouches et cellules témoins).

| 100LAR | 100LZ5 | Mélanges |
|---|---|---|
| Quartz | Quartz | Quartz |
| Pyrite | Pyrite | Pyrite |
| Chlorite | Chlorite | Chlorite |
| Muscovite | Muscovite | Muscovite |
| Anorthite | Anorthite | Anorthite |
| Orthoclase | Orthoclase | Orthoclase |
| Calcite | Calcite | Calcite |
| Ankérite | Ankérite | Ankérite |
| Chalcopyrite | Chalcopyrite | Chalcopyrite |
| Paragonite | Albite | Paragonite |
| Albite | Gypse | Albite |
| Gypse | Ilménite | Gypse |
| Ilménite | Goethite | Ilménite |
| Goethite | | Goethite |
| Sphalérite | | Sphalérite |
| Galène | | Galène |
| Arsénopyrite | | Arsénopyrite |
| Millérite | | Millérite |
| Goethite | | Goethite |

Les conditions frontières employées dans les simulations étaient de type hydrogéologique et géochimique.

La condition frontière hydrogéologique à la base du modèle était du type Dirichlet (pression d'eau constante) et a été fixée de sorte à reproduire les degrés de saturations mesurés dans les cellules. En d'autres termes, les succions appliquées à la base des modèles ne représentaient pas nécessairement les conditions réelles dans les cellules de laboratoire, mais permettaient de compenser le fait que l'évaporation n'était pas simulée.

Un flux d'infiltration a été appliqué à la frontière supérieure des modèles de sorte que le volume total d'eau ajouté au début de chaque cycle était égal au volume d'eau récupéré dans les essais à la base des cellules à la fin de chaque cycle (proportionnellement à la surface des cellules). L'application de ces conditions frontières a été faite au moyen d'un fichier d'extension *bcvs*, dans lequel les flux d'infiltration et les succions à la base des cellules étaient donnés en fonction du temps.

La condition frontière géochimique inférieure a été définie au moyen d'un gradient de concentration nul (« outflow boundary = second »), ce qui implique un phénomène d'advection pour la phase aqueuse et la condition frontière supérieure a été définie comme mixte (« inflow boundary = mixed ») ce qui implique un phénomène d'advection et de diffusion pour les phases aqueuses et gazeuses. La qualité d'eau ajoutée au sommet représentait une moyenne des analyses réalisées sur l'eau distillée utilisée au laboratoire (Tableau 3.29). Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'eau et dans l'air employés dans les simulations numériques étaient de 2,39 x $10^{-9}$ $m^2s^{-1}$ et 2,07 x $10^{-5}$ $m^2s^{-1}$, respectivement (Demers et al., 2013).

Les données d'analyses des 11 cellules des essais de laboratoire, ainsi que les résultats des simulations numériques ont été compilés et analysés afin d'étudier les réactions qui se sont produites dans les cellules. L'effet de la composition minéralogique et du degré de saturation a pu ainsi être évalué. Les résultats des essais en cellule sont présentés dans le prochain chapitre et les résultats des simulations numériques sont présentés dans les chapitres suivants.

Tableau 3.29 Composition chimique de l'eau ajoutée au sommet des modèles. Analyses réalisées sur l'eau distillée utilisée au laboratoire.

| Espèces | Unité | Entrée | Éléments | Unité | Entrée |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $3,2 \times 10^{-06}$ | $Mn^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $1,82 \times 10^{-08}$ |
| $K^{+}$ | $mol.L^{-1}$ | $5,12 \times 10^{-08}$ | $Zn^{2+}$, | $mol.L^{-1}$ | $3,82 \times 10^{-08}$ |
| $Cl^{-ab}$ | $mol.L^{-1}$ | $8,0 \times 10^{-07}$ | $Ni^{2+}$, | $mol.L^{-1}$ | $3,41 \times 10^{-08}$ |
| $H_4SiO_4$[a] | $mol.L^{-1}$ | $1,90 \times 10^{-03}$ | $Pb^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $4,83 \times 10^{-08}$ |
| $Al^{3+}$ | $mol.L^{-1}$ | $1,85 \times 10^{-07}$ | $Cu^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $2,36 \times 10^{-08}$ |
| $CO_3^{2-ab}$ | $pCO_2$ | $5,0 \times 10^{-04}$ | $CO^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $3,39 \times 10^{-08}$ |
| $H^{+}$ | pH | 6,00 | $Cd^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $1,33 \times 10^{-08}$ |
| $O_{2\ (aq)}$a | $pO_2$ | 0,21 | $HS^{-}$ | $mol.L^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-08}$ |
| $Fe^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $5,37 \times 10^{-20}$ | $Mn^{3+}$ | $mol.L^{-1}$ | $1,82 \times 10^{-08}$ |
| $Fe^{3+}$ | $mol.L^{-1}$ | $1,00 \times 10^{-08}$ | $Ti^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $2,09 \times 10^{-08}$ |
| $SO_4^{2-}$ | $mol.L^{-1}$ | $4,68 \times 10^{-07}$ | $H_3AsO_4$ | $mol.L^{-1}$ | $4,00 \times 10^{-07}$ |
| $Mg^{2+}$ | $mol.L^{-1}$ | $2,88 \times 10^{-07}$ | $SiO_2$ | $mol.L^{-1}$ | $1,00 \times 10^{-20}$ |
| $Na^{+}$ | $mol.L^{-1}$ | $8,70 \times 10^{-07}$ | $AsH_3$ | $mol.L^{-1}$ | $1,00 \times 10^{-20}$ |

[a] tiré de Pabst et al. (2017)
[b] réajusté pour l'équilibre ionique

# CHAPITRE 4 RÉSULTATS DES ESSAIS DE LABORATOIRE

## 4.1 Géochimie des minicellules

Les essais en minicellules avaient pour objectif de tester l'effet de la minéralogie et du degré de saturation sur la génération de DMA des résidus filtrés (section 3.3.1). Six résidus ont été testés, à savoir deux résidus purs (100LAR et 100LZ5) et quatre mélanges de ces mêmes résidus dans des proportions variables (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5). Les résidus ont été placés dans des cellules de 7,8 cm de diamètre et 15 cm de haut, et maintenus à des degrés de saturation constants pendant plusieurs jours (plus de détails à la section 3.3.1). Des rinçages réguliers ont permis d'échantillonner l'eau interstitielle et d'en caractériser les propriétés (pH, POR, conductivité électrique, concentrations en sulfates, Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Pb, As et Si).

### 4.1.1 Variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR)

De manière générale, les minicellules ont montré des comportements et des tendances très différentes selon qu'elles contenaient ou non une certaine fraction de résidus Laronde.

Initialement, le pH dans la cellule 100LAR est resté proche de 8 pendant les 54 premiers jours de l'essai pour $S_r = 100\%$ (Figure 4.1a). Puis, le pH a diminué rapidement de 8 à environ 4, entre le 30$^e$ et le 55$^e$ jour, après que le degré de saturation ait été abaissé à 90% (au jour 55 de l'essai). Ensuite, le pH a continué à diminuer, mais plus lentement, pendant les 40 jours suivants, après que le degré de saturation ait été réduit de 90% à 80% (jour 111 ; Figure 4.1a), avant de se stabiliser autour d'un pH de 2. Le pH est ensuite resté à peu près constant entre le 210$^e$ jour et le 310$^e$ jour. La diminution du degré de saturation de 80% à 70%, au jour 217, n'a pas eu d'effet notable sur le pH dans la cellule. Après le 310$^e$ jour et la remontée du degré de saturation à 95%, le pH n'a que légèrement augmenté de 2 à 3. A l'inverse, le pH de la cellule 100LZ5 est resté stable autour de 8 durant toute la durée de l'essai (Figure 4.1a).

Le pH des cellules 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 a suivi une évolution très similaire à celui de la cellule 100LAR (Figure 4.1a), à savoir une diminution rapide du pH de 8 à environ 4, entre le 30$^e$ et le 55$^e$ jour, après que le degré de saturation ait été abaissé à 90% (jour 55), puis une diminution plus lente pendant les 40 jours suivants, après que le degré de saturation ait été abaissé

de 90% à 80% (jour 111 ; Figure 4.1a), avant une stabilisation du pH autour de 2. Le pH est ensuite resté à peu près constant entre le 210$^{e}$ jour et le 310$^{e}$ malgré la diminution du degré de saturation de 80% à 70%, au jour 217. Après le 310$^{e}$ jour et la remontée du degré de saturation à 95%, le pH a légèrement augmenté de 2 à 3.

Le pH des cellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 a montré un comportement sensiblement différent (Figure 4.1b). Le pH initial était également autour de 8, mais contrairement aux cellules des autres mélanges, le pH est resté relativement constant durant les 160 premiers jours de l'essai. La diminution du degré de saturation à 90% au 55$^{e}$ jour n'a amené aucune modification notable du pH. Ce dernier est encore resté stable (autour de 8) pendant les 50 jours suivant la diminution du degré de saturation de 90% à 80% (jour 111 ; Figure 4.1b). Puis, à partir du 150$^{e}$ jour, le pH a commencé à diminuer rapidement et a atteint 2,2 en l'espace de 110 jours. Les valeurs de pH sont ensuite restées stables autour de 2 entre le jour 260 et la fin des essais. La diminution du degré de saturation à 70%, au jour 285, n'a amené aucune modification notable du pH dans les deux cellules (Figure 4.1b).

Le potentiel d'oxydoréduction (POR) dans les minicellules était fortement et significativement corrélé au pH (coefficient de corrélation $r = -0{,}96$ et niveau de signification ou probabilité d'erreur $\rho < 0{,}1\%$) (Tableau 4.1). Ainsi, dans toutes les cellules (excepté 100LZ5), le POR oscillait entre 150 mV et 300 mV lorsque le pH était neutre et a augmenté pour atteindre des valeurs entre 450 mV et 500 mV lorsque le pH a diminué. Ces valeurs indiquaient la présence d'un milieu oxydant favorable à l'oxydation des sulfures (Figures 4.1c, d). Le POR pour la cellule 100LZ5 est resté constant entre 100 mV et 200 mV tout au long de l'essai (Figure 4.1c).

Au regard de ces résultats, le délai d'apparition du DMA semblait donc étroitement lié à la fois au pourcentage de résidus LZ5 dans les mélanges mais aussi au degré de saturation dans les cellules. Plus le pourcentage de LZ5 était important, plus le potentiel de neutralisation augmentait, et plus l'apparition du DMA était retardée. Ainsi, les mélanges 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 ont montré des délais d'apparition plus longs (210 jours en moyenne et à un $S_r = 80\%$) que les mélanges 100LAR, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 (110 jours en moyenne et à un $S_r = 90\%$). Dans tous les cas, la diminution rapide du pH est survenue à des degrés de saturation inférieurs ou égaux à 90%.

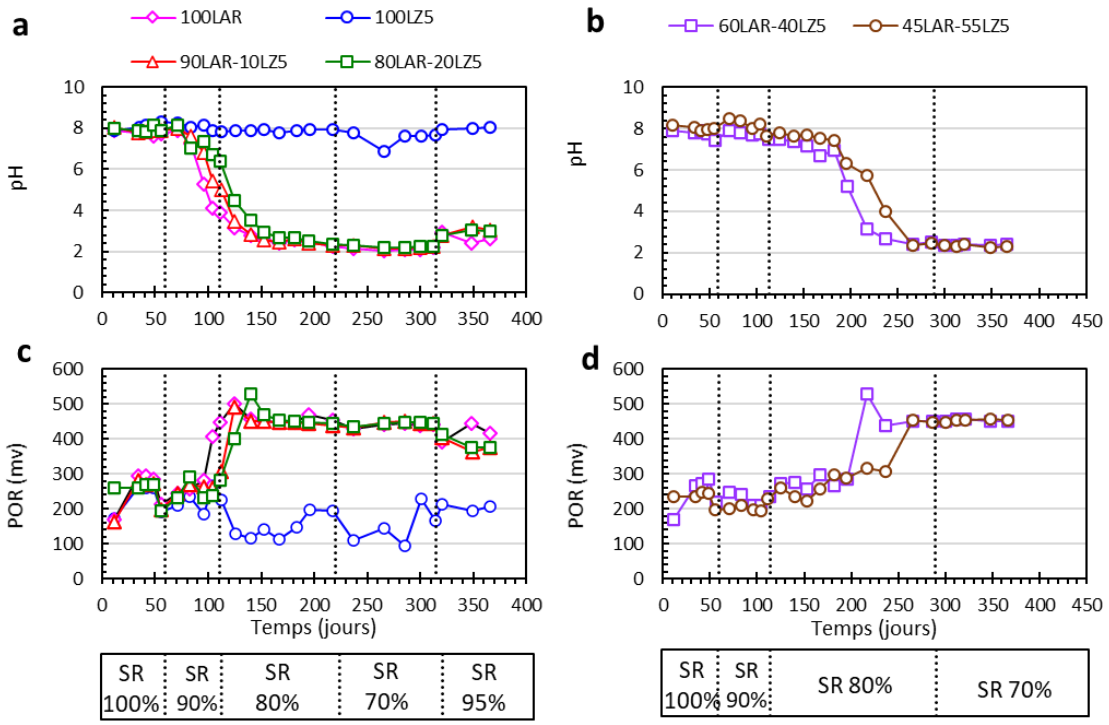



Figure 4.1 Évolution du pH (a et b) et du potentiel d'oxydoréduction (POR; c et d) en fonction du temps et du degré de saturation dans les minicellules. (a) et (c) : minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 ; (b) et (d) : minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

### 4.1.2 Neutralisation

Les concentrations de Ca, Mg et Mn, sont généralement considérées comme des indicateurs de la dissolution des carbonates (Benzaazoua et al., 2004c). Cependant, les résultats de DRX n'ont montré aucun carbonate (p.ex. dolomite) susceptible de libérer Mn et Mg. L'origine suspectée des concentrations de Mg et Mn est la dissolution de la chlorite, un silicate ($(Fe,(Mg,Mn)_5,Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$).

Les concentrations de Ca observées dans le lixiviat pourraient provenir, d'après l'analyse minéralogique des échantillons (voir section 3.2), de la dissolution de la calcite, de l'ankérite, de l'anorthite, ou encore du gypse. Il n'y avait pas de corrélation significative ni entre Ca et les autres éléments chimiques, ni entre Ca et le pH dans les essais en minicellules (Tableau 4.1). Cette absence de corrélation avec le pH pourrait indiquer que Ca provient de la dissolution du gypse qui

avait, en effet, un indice de saturation (calculé avec Visual Minteq) compris en -0,131 et -0,021 (indiquant de fait une tendance à la dissolution) et/ou de l'anorthite en plus des carbonates. En effet, malgré la diminution rapide du pH dans les cellules, indiquant l'absence ou l'épuisement des carbonates, les concentrations de Ca ont oscillé entre 400 mg/L et 800 mg/L dans toutes les minicellules et pour toute la durée des essais, sans que les changements de degré de saturation et de pH n'influencent leurs valeurs (Figures 4.2a et 4.3a). Cette oscillation des concentrations de Ca entre 400 mg/L et 800 mg/L pourrait indiquer que la présence de Ca dans le lixiviat était contrôlée en partie par le gypse (du moins après l'épuisement des carbonates).

Les analyses de carbone total à la fin des essais ont d'ailleurs confirmé l'épuisement total du carbone dans les cellules 80LAR-20LZ5 et 60LAR-40LZ5 (alors que la teneur initiale était entre 0,33% et 0,49%). Aussi, une diminution importante du carbone, de plus de 90%, a été observée dans les cellules 100LAR, 90LAR-10LZ5 et 45LAR-55LZ5 (pour une teneur initiale comprise entre 0,18% et 0,60%). Les projections sur le diagramme Eh-pH des carbonates situaient l'eau interstitielle de ces cellules dans le domaine de stabilité de l'acide carbonique ($H_2CO_3$) à des pH < 6, indiquant ainsi la dissolution rapide des carbonates (Figure 4.4). La diminution des carbonates dans la cellule 100LZ5 était moins importante et était autour de 24% pour une teneur initiale de 0,96%.

Tableau 4.1 Matrice de corrélation (pH, conductivité électrique, Eh, concentrations des éléments majeurs) pour les minicellules. La matrice a été établie à partir de la formule de Pearson avec un test d'hypothèse pour évaluer la significativité des résultats, la taille de l'échantillon était de 60.

| | *pH* | *EC* | *Eh* | *SO4* | *Fe* | *Cu* | *Zn* | *Ni* | *Al* | *Ca* | *Mg* | *K* | *Na* | *Mn* | *Pb* | *As* | *Si* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *pH* | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *EC* | -0,73 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| *Eh* | -0,96 | 0,72 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| *SO4* | -0,65 | 0,94 | 0,67 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| *Fe* | -0,71 | 0,77 | 0,65 | 0,75 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| *Cu* | -0,62 | 0,69 | 0,61 | 0,77 | 0,49 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| *Zn* | -0,64 | 0,71 | 0,62 | 0,78 | 0,52 | 0,99 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| *Ni* | -0,63 | 0,71 | 0,63 | 0,77 | 0,47 | 0,98 | 0,98 | 1,00 | | | | | | | | | |
| *Al* | -0,82 | 0,86 | 0,79 | 0,82 | 0,76 | 0,83 | 0,84 | 0,82 | 1,00 | | | | | | | | |
| *Ca* | 0,17 | 0,09 | -0,27 | 0,02 | 0,14 | -0,06 | -0,02 | -0,05 | 0,00 | 1,00 | | | | | | | |
| *Mg* | -0,13 | 0,57 | 0,21 | 0,56 | 0,00 | 0,35 | 0,35 | 0,41 | 0,23 | 0,00 | 1,00 | | | | | | |
| *K* | 0,29 | 0,12 | -0,26 | 0,11 | -0,32 | -0,08 | -0,11 | -0,06 | -0,23 | 0,19 | 0,66 | 1,00 | | | | | |
| *Na* | -0,81 | 0,85 | 0,76 | 0,78 | 0,66 | 0,76 | 0,80 | 0,81 | 0,85 | 0,10 | 0,38 | -0,05 | 1,00 | | | | |
| *Mn* | -0,38 | 0,67 | 0,47 | 0,70 | 0,14 | 0,64 | 0,65 | 0,72 | 0,50 | -0,11 | 0,87 | 0,40 | 0,61 | 1,00 | | | |
| *Pb* | -0,35 | 0,47 | 0,36 | 0,53 | 0,20 | 0,73 | 0,74 | 0,81 | 0,49 | 0,10 | 0,41 | 0,21 | 0,65 | 0,66 | 1,00 | | |
| *As* | -0,54 | 0,63 | 0,52 | 0,73 | 0,84 | 0,55 | 0,55 | 0,53 | 0,61 | 0,03 | 0,04 | -0,26 | 0,52 | 0,23 | 0,31 | 1,00 | |
| *Si* | -0,83 | 0,77 | 0,76 | 0,66 | 0,65 | 0,65 | 0,66 | 0,65 | 0,77 | 0,10 | 0,24 | -0,08 | 0,82 | 0,40 | 0,37 | 0,55 | 1,00 |

Significatif au seuil de 0,,1%

Significatif au seuil de 1%

Significatif au seuil de 5%

-1 0 1

Les concentrations de Mg et Mn, ont généralement évolué de façon parallèle dans l'ensemble des cellules (excepté dans la cellule 100LZ5 ; voir plus bas), avec des corrélations fortes et significatives entre elles ($r = 0,87$, $\rho < 0,1\%$) (Tableau 4.1). Les concentrations de Mg et de Mn étaient ainsi relativement faibles et constantes initialement, autour de 4 et 5 mg/L, respectivement, pendant les 110 premiers jours des essais, alors que le degré de saturation était de 100% ou 90% et le pH était supérieur à 5 (Figures 4.2b, c et 4.3b, c). Puis, après la diminution du degré de saturation à 80%, et alors que le pH commençait à diminuer jusqu'à des valeurs de 2 (Figure 4.1), les concentrations de Mg et Mn ont rapidement augmenté jusqu'à atteindre des valeurs maximales de 1200 mg/L et 200 mg/L respectivement. Les concentrations de Mg et Mn ont ensuite diminué jusqu'autour de 200 mg/L et 60 mg/L respectivement, entre le jour 180 et la fin des essais, et indépendamment des variations ultérieures de degrés de saturation. Par exemple, dans la cellule 100LAR, les concentrations de Mg et les concentrations de Mn ont augmenté respectivement

d'environ 4 mg/L à 1200 mg/L, et d'environ 5 mg/L à 200 mg/L, entre le début des essais et le jour 180 (correspondant aux degrés de saturation de 100%, 90% et 80% ; Figures 4.2b, c). Les concentrations de Mg et Mn ont ensuite diminué jusqu'autour de 200 mg/L et 60 mg/L respectivement, entre le jour 180 et la fin des essais, aux $S_r$ = 70% et 95%.

L'augmentation rapide des concentrations de Mg et Mn pourrait être liée à la dissolution de la chlorite à pH acide. En effet, cette augmentation semblait directement liée à la diminution du pH sous des valeurs de 5, ce qui correspond bien aux résultats de la littérature qui indiquent une dissolution plus rapide de la chlorite pour des pH < 6 (Sverdrup, 1990 ; Gustafsson et Puigdomenech, 2003). Cette augmentation des concentrations de Mg et Mn pourrait également être expliquée par la dissolution de l'ankérite qui, bien que moins réactive que la calcite (Palandri et Kharaka, 2004), pourrait tout de même contribuer à la neutralisation du milieu. La diminution des concentrations de Mg et Mn à pH ~2 suggère la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 à 3) qui limiterait le relâchement de Mg et Mn dans le lixiviat.Des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984), ont d'ailleurs indiqué une probable précipitation de la jarosite (p.ex. indice de saturation autour de 10 pour la cellule 100LAR). Aussi, la diminution des concentrations de Mg et Mn, après le jour 180 pourrait également être liée à l'augmentation de la fréquence des cycles de rinçage (tous les 15 jours en moyenne, contre tous les 22 jours pour les cycles précédents), ce qui a pu influencer les cinétiques de dissolution.

Les concentrations de Mn dans la cellule 100LZ5 sont restées inférieures à 7 mg/L durant toute la durée de l'essai (Figure 4.2c), mais les concentrations de Mg ont montré une évolution similaire à celle des autres cellules.

Les concentrations de Si, Al et Na étaient fortement et significativement corrélées entre elles ($r = \pm 0,8$, $\rho < 0,1\%$) (Tableau 4.1). Les concentrations de Si, Al et Na mesurées dans la plupart des cellules avaient tendance à augmenter lorsque le pH diminuait (Figures 4.2e, f, g et 4.3e, f, g). Des concentrations élevées ont notamment été observées lorsque le pH est devenu acide, avec par exemple des concentrations de 400 mg/L de Si, 600 mg/L de Al et 25 mg/L de Na, au jour 170, à pH autour de 3. De manière générale, les concentrations d'Al et Si étaient beaucoup plus élevées que celles de Na. Les solutés Al et Si pourraient provenir de la dissolution de la chlorite, de la muscovite, de l'anorthite, de l'orthoclase, de la paragonite ou encore de l'albite. Pour sa part, Na

pourrait provenir de la dissolution de l'albite et de la paragonite. Les silicates, présents dans les résidus, à une teneur autour de 22%, ont généralement un taux de dissolution faible (environ $10^{-13}$mole.$m^{-2}s^{-1}$) à pH neutre (Chou et Wollast, 1985 ; Sverdrup, 1990 ; Gustafsson et Puigdomenech, 2003), mais celui-ci augmente à mesure que le pH diminue et peut atteindre des valeurs de $10^{-10}$mole.$m^{-2}s^{-1}$ pour un pH de 2 (Chou et Wollast, 1985 ; Sverdrup, 1990).

Les concentrations d'Al et Na dans la cellule 100LZ5 sont restées inférieures à 7 mg/L durant toute la durée de l'essai (Figures 4.2f, g) tandis que les concentrations de Si ont atteint des valeurs de 250 mg/L après 100 jours (Figure 4.2e).

Les concentrations les plus élevées de K, entre 10 mg/L et 50 mg/L, ont été observées à $S_r$ = 80%, alors que le pH diminuait autour de 3. Après cette augmentation rapide, les concentrations de K ont diminué à nouveau, notamment du fait du rapprochement de la fréquence des cycles de rinçage après le jour 180, pour atteindre des valeurs autour de 5 mg/L à la fin des essais (Figures 4.2c et 4.3c). Le K pourrait provenir de la dissolution de la muscovite et de l'orthoclase.

La diminution (ou stabilisation) des concentrations de Al, Na et K après 180 jours et à pH ~2 suggère également la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 et 3) qui limiterait le relâchement de Al, Na et K dans le lixiviat. Des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984), ont également indiqué une probable précipitation de la jarosite.

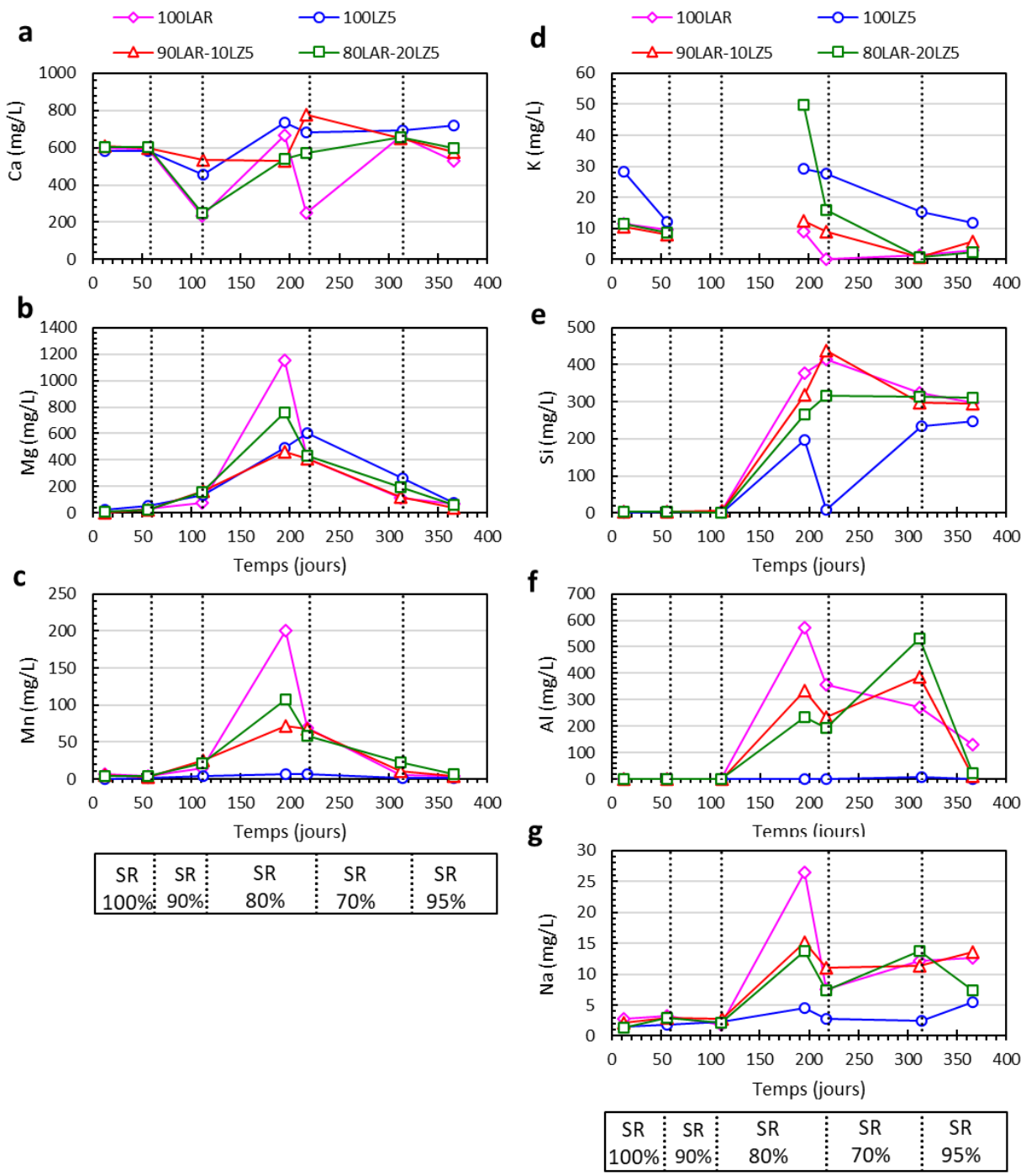



Figure 4.2 Évolution en fonction du temps et du degré de saturation de Ca, Mg, Mn, K, Si, Al et Na dans les minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5. Les mesures ont été faites tous les 5 cycles de rinçage.

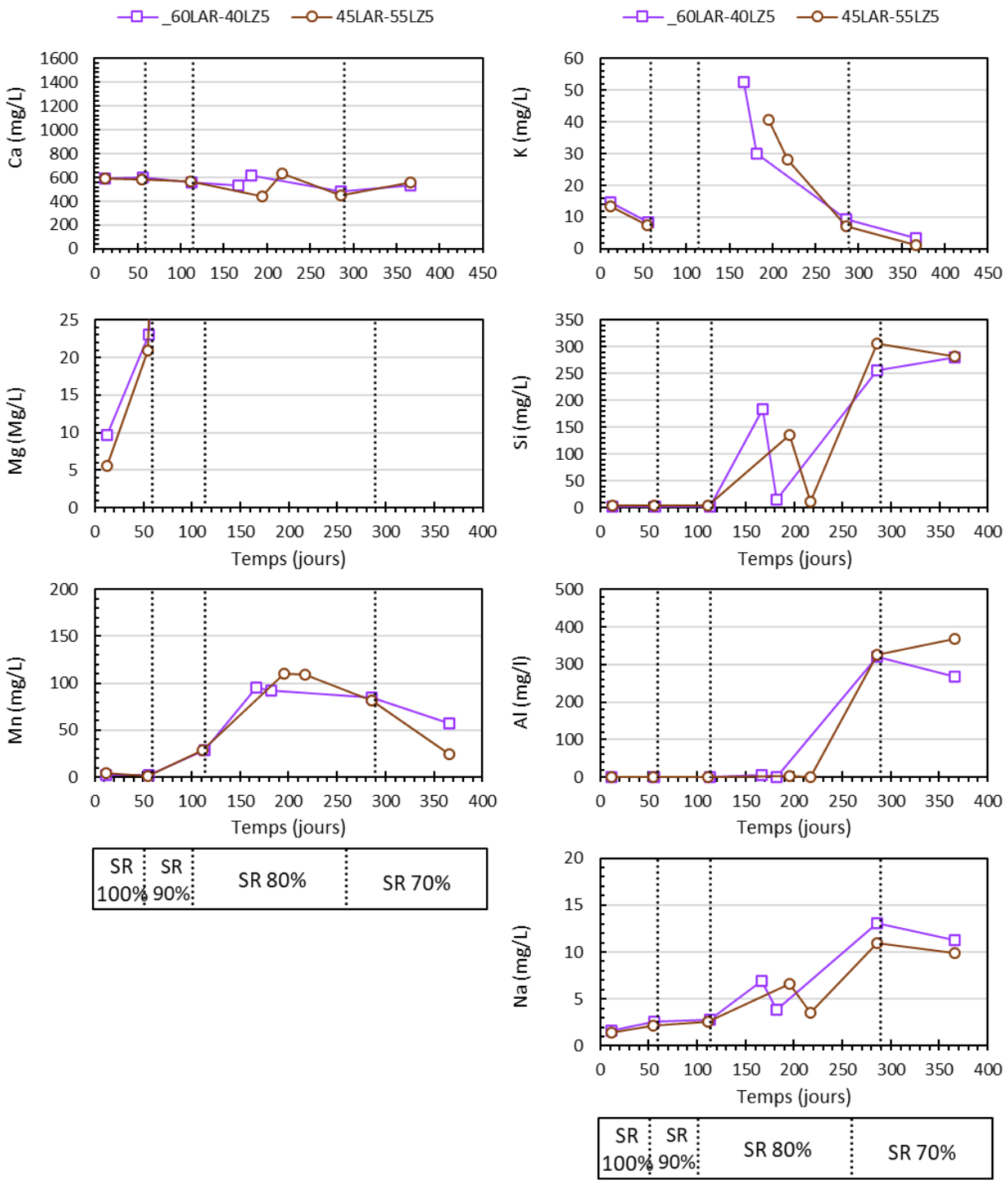



Figure 4.3 Évolution en fonction du temps et du degré de saturation de Ca, Mg, Mn, K, Si, Al et Na dans les minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5. Les mesures ont été faites tous les 5 cycles de rinçage.

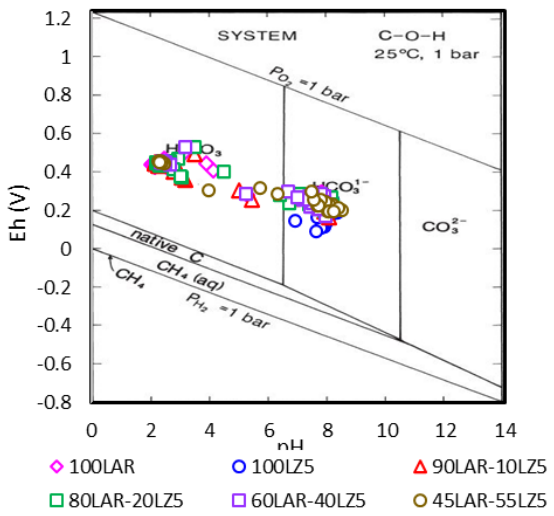



Figure 4.4 Projection du Eh et du pH des minicellules sur le diagramme Eh-pH des carbonates (tiré de Brookins, 2012; pour une activité de C dissous = $10^{-3}$ (-)).

### 4.1.3 Sulfates et conductivité électrique

Les concentrations de sulfates dans les cellules 100LAR, 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5, ont globalement suivi une tendance similaire et ont toutes augmenté avec la diminution du degré de saturation. Les concentrations étaient plus élevées pour les cellules 100LAR, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 (Figure 4.5a) avec des valeurs autour de 1500 mg/L pour $S_r$ = 100% et 90%, puis entre 5000 mg/L et 7500 mg/L pour $S_r$ = 80%, et enfin entre 10000 mg/L et 15000 mg/L pour $S_r$ = 70%. Les plus fortes concentrations de sulfates (autour de 30000 mg/L) ont été mesurées dans la cellule 100LAR pour $S_r$ = 70%. Les pics de concentration ont été atteints, aux jours 250 pour la cellule 100LAR et 280 pour les cellules 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 (Figure 4.6a). Après ces pics, et bien que le degré de saturation soit demeuré autour de 70%, les concentrations de sulfates ont diminué. Par exemple, pour les mélanges 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 et pour $S_r$ = 80%, la concentration de sulfates mesurée était autour de 15350 mg/L pour un cycle de rinçage de 29 jours, de 13650 mg/L pour un cycle de 20 jours, et 7500 mg/L pour un cycle de 14 jours (Figure 4.6a). Lorsque le degré de saturation a ré-augmenté à 95% (jour 310), les concentrations ont encore diminué jusqu'à atteindre 1500 mg/L (une valeur proche des concentrations mesurées au début de l'essai). Les cellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 ont suivi les mêmes tendances, excepté que les concentrations sont restées globalement plus faibles

(Figure 4.5b). Ainsi les concentrations de sulfates dans ces cellules ont d'abord augmenté de 1500 mg/L ($S_r$ = 100% et 90%) à 5000 mg/L ($S_r$ = 80%) mg/L, puis à 10000 mg/L ($S_r$ = 70%) à la fin des essais.

Les projections sur le diagramme Eh-pH du soufre, réalisées avec Geochemist's Workbench act2, indiquaient que les échantillons d'eau récupérés lors des essais se situaient, pour l'ensemble des 6 cellules, dans le domaine de prédominance des ions sulfates ($SO_4^{2-}$), lorsque le pH était neutre et les concentrations des espèces dissoutes faibles (Figures 4.6a et c). En d'autres termes, la précipitation des sulfates était donc limitée et les concentrations mesurées dans le lixiviat étaient considérées comme un bon indicateur des réactions d'oxydation dans les résidus. À pH acide cependant, et avec l'augmentation des concentrations des espèces dissoutes, les projections sur le diagramme Eh-pH du soufre, pour les cellules 100LAR-90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40L5 et 45LAR-55LZ5, se situaient dans le domaine de prédominance du précipité de sulfate de Fer (II) ($FeSO_4$) (Figure 4.6b). Ainsi, la précipitation de sulfates de fer dans les résidus pourrait expliquer la formation de sel dans les cellules (observée pendant les essais) et pourrait avoir contribué à la diminution des concentrations des sulfates après 260 jours (Figure 4.5a). La diminution des concentrations de sulfates après 260 jours et à pH ~2 suggère également la précipitation de la jarosite qui pourrait avoir limité le relâchement de sulfates dans le lixiviat à pH acide (pH < 3). Des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984) ont d'ailleurs indiqué une probable précipitation de la jarosite (indice de saturation de 5 en moyenne). Une autre raison de la diminution des concentrations de sulfates pourrait avoir été l'augmentation de la fréquence de rinçage après 260 jours.

Les concentrations de sulfates dans la cellule 100LZ5 étaient initialement proches de celle des autres cellules, soit autour de 1500 mg/L pour $S_r$ = 100%. Les concentrations sont restées stables à 1500 mg/L bien que le degré de saturation ait été abaissé à 90%. Elles ont ensuite augmenté rapidement pour atteindre environ 2500 mg/L après que le degré de saturation ait été réduit à 80% (Figure 4.5a). Toute la durée de $S_r$ = 80%, les concentrations de sulfates étaient influencées par le délai entre deux cycles de rinçage (comme celles des 5 autres cellules, voir plus haut). Ainsi, les concentrations baissaient jusqu'à 1500 mg/L lorsque la durée entre deux rinçages était inférieure à 20 jours, mais étaient autour de 2500 mg/L pour les durées de cycle plus longues. Les concentrations ont ensuite légèrement diminué et sont restées stables autour de 1500 mg/L après que le degré de saturation ait été abaissé à 70%, puis la diminution s'est poursuivie, à partir du jour

310, après que le degré de saturation ait été remonté à 95%, pour atteindre des concentrations autour 400 mg/L à la fin des essais. La projection sur le diagramme Eh-pH du soufre, pour la cellule 100LZ5, lorsque les concentrations des espèces dissoutes ont augmenté, se situait dans le domaine de prédominance du précipité de sulfates de magnésium ($MgSO_4$) qui est aussi un sel (Figure 4.6d). Sa précipitation pourrait être une des raisons des faibles concentrations de sulfates mesurées durant les essais (Figure 4.5a).

La conductivité électrique était principalement contrôlée par les concentrations de sulfates ($r = 0,94$, $\rho < 0,1\%$ ; Tableau 4.1) et variait entre 2 mS/cm et 20 mS/cm en suivant les mêmes tendances que celles décrites plus haut pour les sulfates (Figures 4.5c, d).

Ces résultats ont permis de calculer le taux de production journalier de sulfates en fonction du degré de saturation et de la minéralogie des résidus (Figure 4.7). L'approche consistait à calculer les masses de sulfates récupérées à chaque lixiviation en multipliant chaque concentration par son volume d'eau de rinçage, puis les masses obtenues ont été divisées par le nombre de jours entre la fin du précédent rinçage et le rinçage actuel afin d'avoir la masse journalière moyenne produite, et enfin une moyenne de ces masses journalières a été calculée pour chaque degré de saturation. L'objectif était de pouvoir comparer les taux de production de sulfates en fonction du degré de saturation. L'incertitude liée à ces calculs est la même que celle des concentrations de sulfates. Cette incertitude est de l'ordre de 3% (Hach, 2020, Hach Lange, 2019) et pourrait être plus importante, en particulier, pour les concentrations élevées avec la dilution.

La production journalière de sulfates dans la minicellule 100LAR était d'environ 10 mg/jour pour $S_r = 100\%$ et 90%, de 30 mg/jour pour $S_r = 80\%$ et enfin 50 mg/jour pour $S_r = 70\%$. La production de sulfates dans toutes les cellules de mélanges (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5) augmentait également à mesure que le degré de saturation diminuait, mais est restée stable autour de 30 mg/jour pour $S_r = 80\%$ et 70%. Enfin, le taux de production de sulfates dans la cellule 100LZ5 est demeuré relativement faible et constant autour de 5 à 10 mg/jour, indépendamment du degré de saturation.

À partir de ces résultats de production journalière de sulfates, une estimation de la quantité de sulfures oxydés au cours des essais dans chaque cellule a pu être réalisée en se basant sur

l'hypothèse que la pyrite était l'unique source de production de sulfates. Ces résultats ont ensuite été comparés aux résultats obtenus au moyen des résultats des analyses au four LECO réalisés sur les résidus avant le montage et au démontage des cellules. L'estimation de la quantité totale de sulfures oxydés pendant la durée des essais par les deux approches a donné des résultats assez similaires, avec des différences généralement inférieures à 25%. Ces différences peuvent s'expliquer notamment par la précision des analyses, mais aussi par la dissolution ou la précipitation de minéraux secondaires tels que le gypse qui aura tendance à affecter la concentration de sulfates mesurée dans le lixiviat.

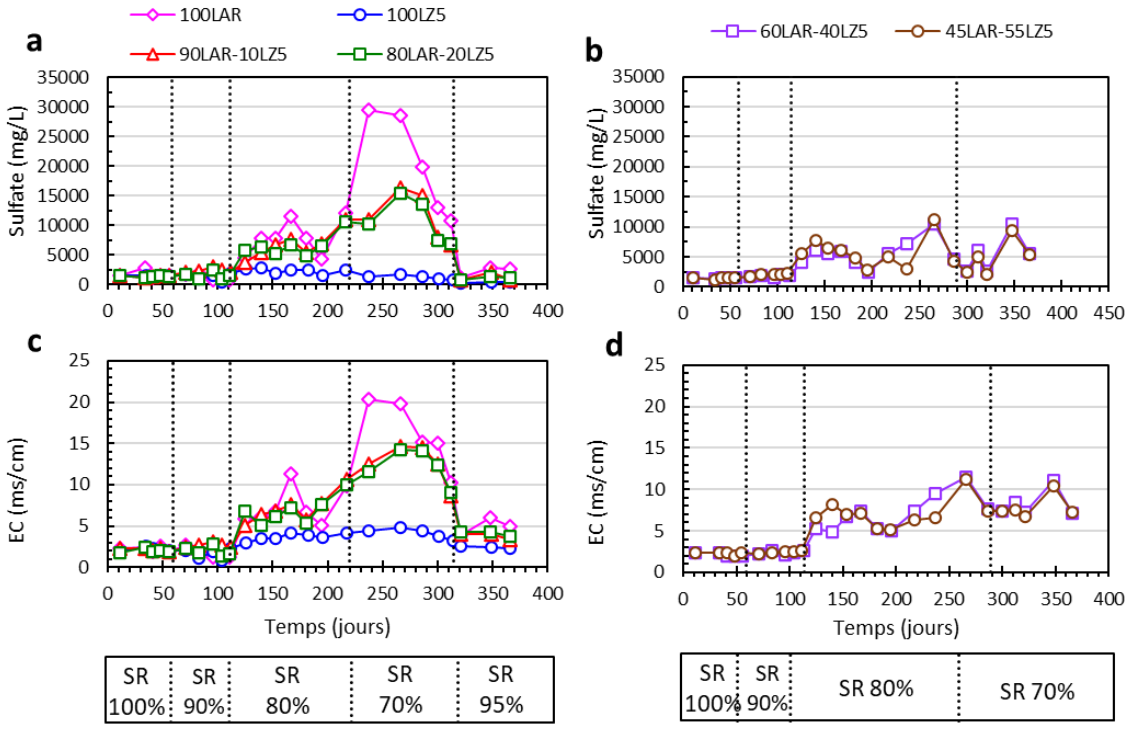



Figure 4.5 Évolution des concentrations de sulfates et de la conductivité électrique des minicellules en fonction du temps et du degré de saturation. (a) et (c) : mesures minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 ; (b) et (d) : mesures minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

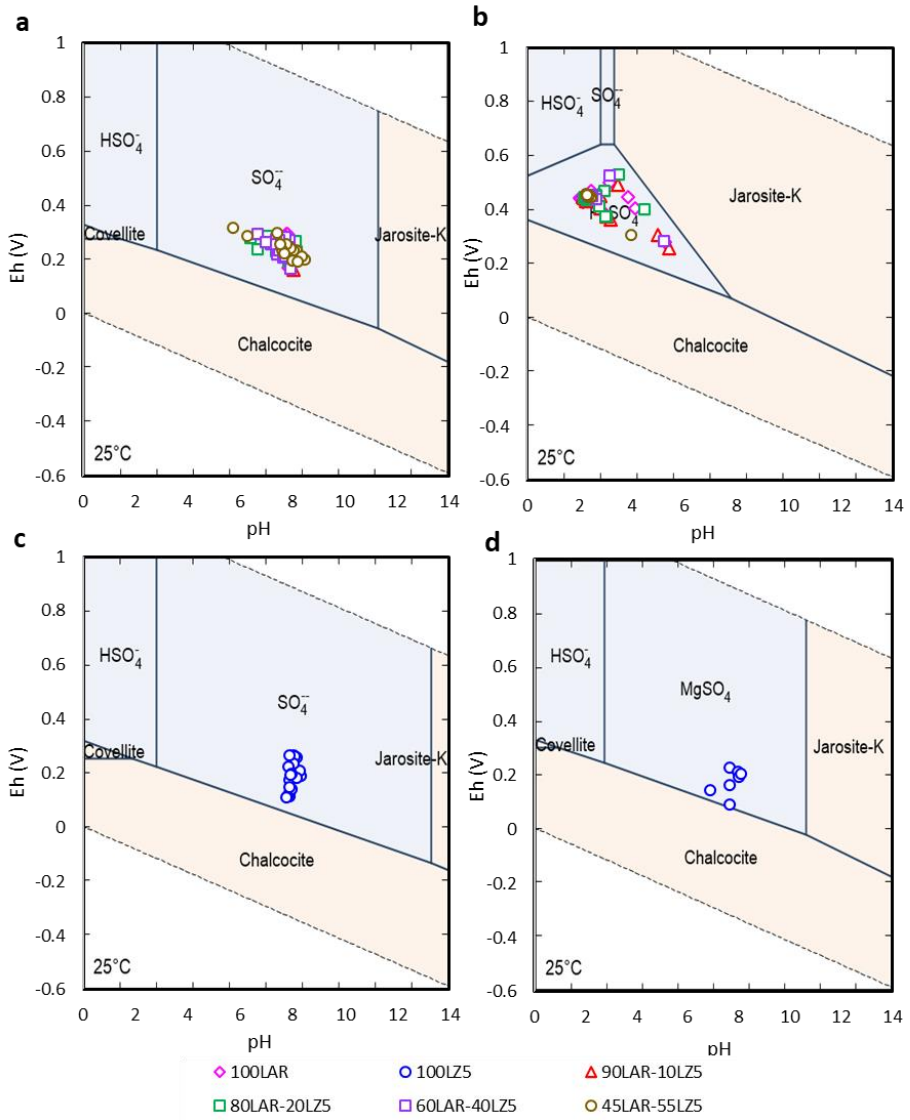



Figure 4.6 Diagrammes Eh-pH du soufre pour les résidus (a) 100LAR pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (b) 100LAR pour pH acide et concentrations des espèces dissoutes au jour 217, (c) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (d) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 217.

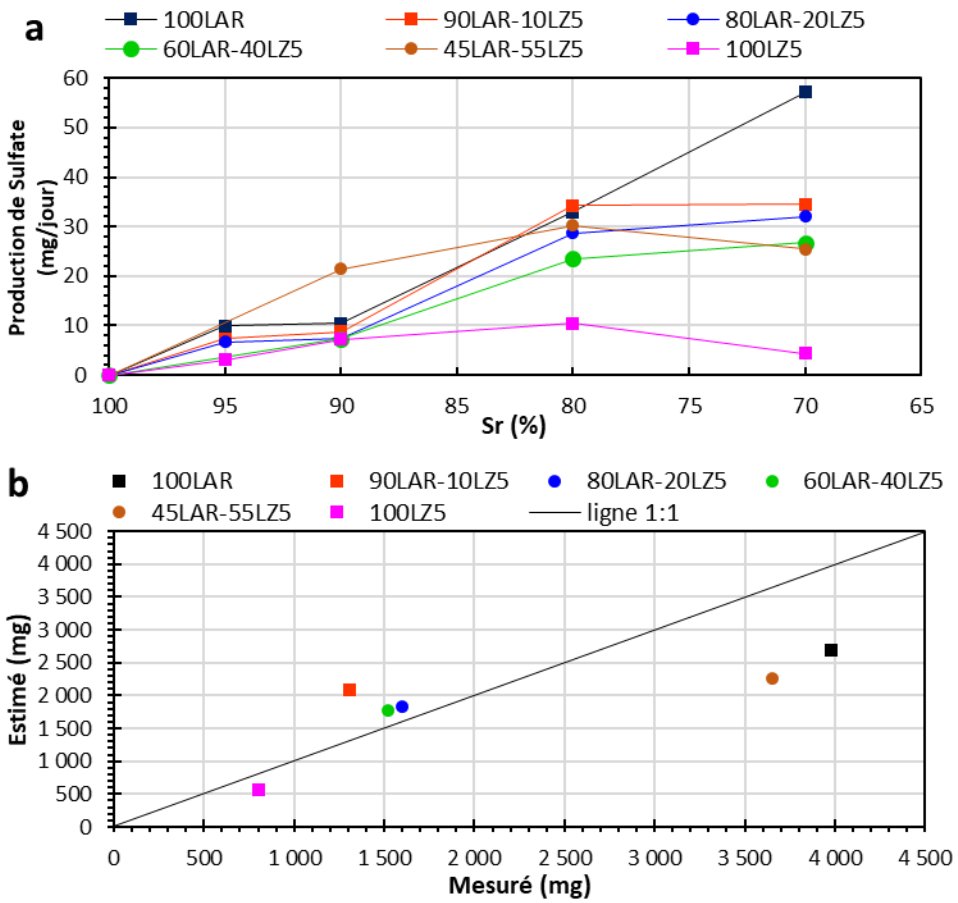



Figure 4.7 (a) Production journalière de sulfates (en mg) dans les minicellules en fonction du degré de saturation et pour les différents résidus testés. (b) Masse totale de sulfures oxydés calculée à partir des concentrations de sulfates en fonction de celle calculée par différence des analyses au four LECO entre le début et la fin des essais.

### 4.1.4 Métaux et métalloïdes

Les concentrations des métaux et notamment Fe, Cu, Zn, Ni, As et Pb (dont la mise en solution est principalement régie par les réactions d'oxydation des sulfures), ont varié de manière différente selon le degré de saturation, la minéralogie des résidus et le délai entre les cycles de rinçage. Les concentrations de Pb et As par exemple sont restées, dans l'ensemble des cellules et sur toute la durée des essais, globalement faibles et en dessous des limites fixées par la Directive 019 (0,2 mg/L pour As et 0,4 mg/L pour Pb) (Figures 4.8e, f et 4.9e, f).

À l'inverse, les concentrations de Fe ont eu tendance à augmenter avec la diminution du pH et du degré de saturation. Ainsi, les concentrations de Fe sont restées inférieures à 1 mg/L pour des pH proches de la neutralité dans toutes les cellules, mais ont augmenté jusqu'à 1400 mg/L pour les cellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5, 2500 mg/L pour les cellules 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 et 4500 mg/L pour la cellule 100LAR, lorsque le degré de saturation était de 70% et le pH inférieur à 6 (Figures 4.8a et 4.9a). La libération de Fe dans le drainage minier provient essentiellement de l'oxydation des minéraux sulfureux (pyrite, chalcopyrite), mais pourrait aussi s'expliquer en partie par la dissolution partielle de la chlorite, de l'ankérite et de l'ilménite qui contiennent du fer dans leur composition. Les faibles concentrations de Fe mesurées dans les lixiviats à pH neutres s'expliquent principalement par l'oxydation limitée des sulfures. En effet, les projections sur le diagramme Eh-pH du Fe se situaient dans le domaine de prédominance des ions $Fe^{2+}$ , indiquant que Fe avait tendance à rester en solution (Figure 4.10a). À pH acide et avec l'augmentation des concentrations des espèces dissoutes, les projections sur le diagramme Eh-pH du Fe, pour les cellules 100LAR-90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40L5 et 45LAR-55LZ5, se situaient notamment dans le domaine de prédominance du sulfate de fer (II), de la delafossite ($CuFeO_2$) et de la Nontronite-Mg, indiquant la possible précipitation de Fe (Figure 4.10b).De plus, des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient une probable précipitation de Fe sous forme de goethite dans ces conditions. Pour la cellule 100LZ5, Fe se situait dans le domaine de prédominance de $Fe^{2+}$ pour toute la durée de l'essai, indiquant que la précipitation du fer dans la cellule 100LZ5 était limitée (Figures 4.10c et d). Toutefois, des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient la possible précipitation de la goethite.

Les concentrations de Cu, Zn, Ni étaient très fortement et significativement corrélées entre elles ($0,98 < r < 0,99$, $\rho < 0,1\%$) (Tableau 4.1), et évoluaient ainsi de manière parallèle tout au long des essais. Les concentrations de Cu, Zn, Ni sont ainsi restées inférieures à 1 mg/L à des pH proches de la neutralité (comme dans le cas de Fe). Les concentrations ont ensuite augmenté avec la diminution du pH, entre les jours 100 et 180, pour les cellules 100LAR, 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5 (Figures 4.8b, c, d et 4.9b, c, d). Les concentrations de métaux les plus élevées ont été mesurées dans la cellule 100LAR avec des concentrations de 850 mg/L pour Zn, 120 mg/L pour Cu et 4.5 mg/L pour Ni (Figures 4.8b, c, d). Les concentrations dans les cellules 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 étaient sensiblement plus faibles, mais restaient élevées, avec par exemple 300 mg/L pour Zn, 40 mg/L pour Cu et 1 mg/L pour Ni, au jour 167 et pour un degré de saturation

de 80% (Figures 4.8b, c, d). Les concentrations des métaux Cu, Zn et Ni dans les cellules 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 sont restées stables pour des degrés de saturation de 80% et 70%, avant de diminuer (par exemple autour de 50 mg/L pour Zn) avec l'augmentation degré de saturation à 95% (Figures 4.8b, c, d). Tandis que pour la cellule 100LAR, les concentrations des métaux Cu, Zn et Ni dans la cellule ont baissé après le jour 180 indépendamment des changements de degré de saturation. Par exemple, les concentrations de Cu, Zn et Ni dans la cellule 100LAR ont diminué pour atteindre des concentrations de 100 mg/L pour Zn, 20 mg/L pour Cu et 0,5 mg/L pour Ni au jour 312 pour un $S_r$ = 70% (Figures 4.8b, c, d).

Les concentrations de métaux Cu, Zn et Ni dans les cellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 étaient entre 2 et 8 fois plus faibles que dans les autres mélanges, avec par exemple 140 mg/L de Zn, 15 mg/L de Cu, 0,8 mg/L de Ni, au jour 290 et pour $S_r$ = 70% (Figures 4.9b, c, d). Les concentrations de Ni ont commencé à augmenter après le jour 50, tandis que celles de Cu et Zn ont augmenté après 200 jours (Figures 4.9b, c, d). Ces augmentations se sont poursuivies jusqu'à la fin des essais. Les concentrations de Cu, Zn et Ni, dans la cellule 100LZ5 sont quant à elles restées inférieures à 1 mg/L pendant toute la durée de l'essai (Figures 4.7b, c, d).

Les faibles concentrations de Cu observées dans l'ensemble des cellules à pH proche de la neutralité indiquaient une probable précipitation. En effet, même si les projections sur le diagramme Eh-pH du Cu, pour l'ensemble des cellules, se situaient dans les domaines de prédominances de $Cu^{+}$ et $Cu^{2+}$ indiquant une précipitation limitée de Cu (Figure 4.11), des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984) ont indiqué une probable précipitation de Cu sous forme de $CuFe_2O_4$ (indice de saturation autour de 17). Les faibles concentrations de Zn et Ni pourraient être liées au processus de sorption, car Zn et Ni sont relativement mobiles à des pH neutres (Plante, 2010).

La présence de Pb, As, Cu, Zn, Ni et Fe dans les lixiviats indiquaient l'oxydation de différents minéraux sulfureux. Cependant, seule la chalcopyrite a été détectée au DRX comme source possible de Cu, mais ni sulfures de zinc (p.ex. sphalérite), ni sulfures de nickel (p.ex. millérite), ni sulfures de plomb (p.ex. galène), ni sulfures d'arsenic (p.ex. arsénopyrite) n'ont été observés. Cette non-détection pourrait être liée à la limite de détection des essais DRX qui est relativement élevée (entre 0,5 et 1% ; Bouzahzah, 2013), ce que semblent confirmer les résultats d'ICP sur solide des résidus Laronde et LZ5 qui ont révélé la présence de Ni, Zn, Pb et As (Tableau 3.12). De plus, la

sphalérite (ZnS) a été détectée à 2% dans les résidus Laronde lors des travaux de Kalonji (2020). Une autre explication à la présence de ces métaux pourrait être la substitution de ces éléments au fer ou à d'autres métaux dans la pyrite et les silicates (Pabst, 2011). En effet, Mn, Zn et Co (aussi de façon moins importante Cu, Ni, Na et Cd) sont fréquemment présents en substitution des ions $Fe^{2+}$, $Al^{3+}$, $K^{+}$ (Appelo et Postma, 1993, Klein et Hurlbut, 1999).

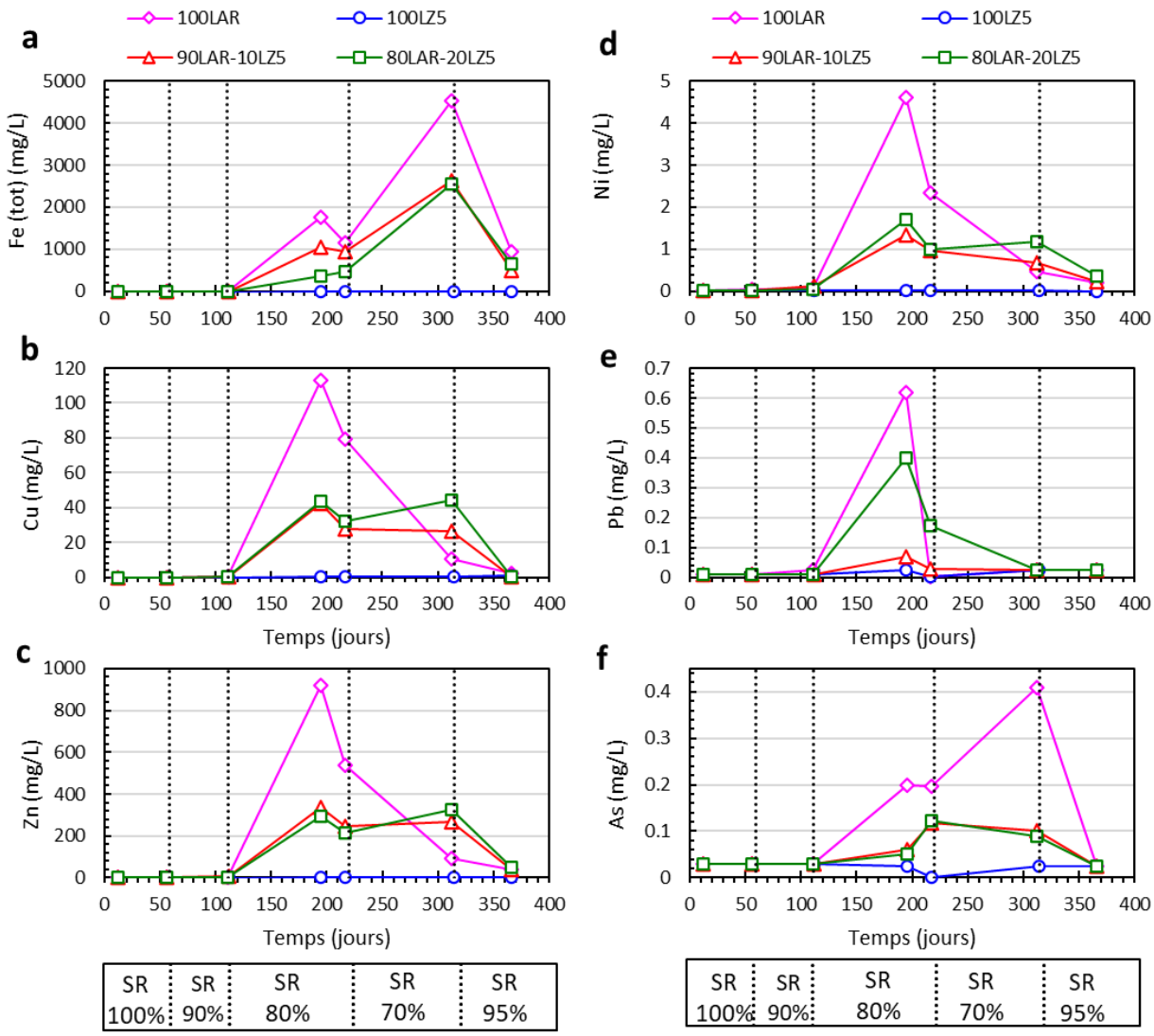



Figure 4.8 Évolution des concentrations de Fe, Cu, Zn, Ni, Pb et As en fonction du temps et du degré de saturation dans les minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5.

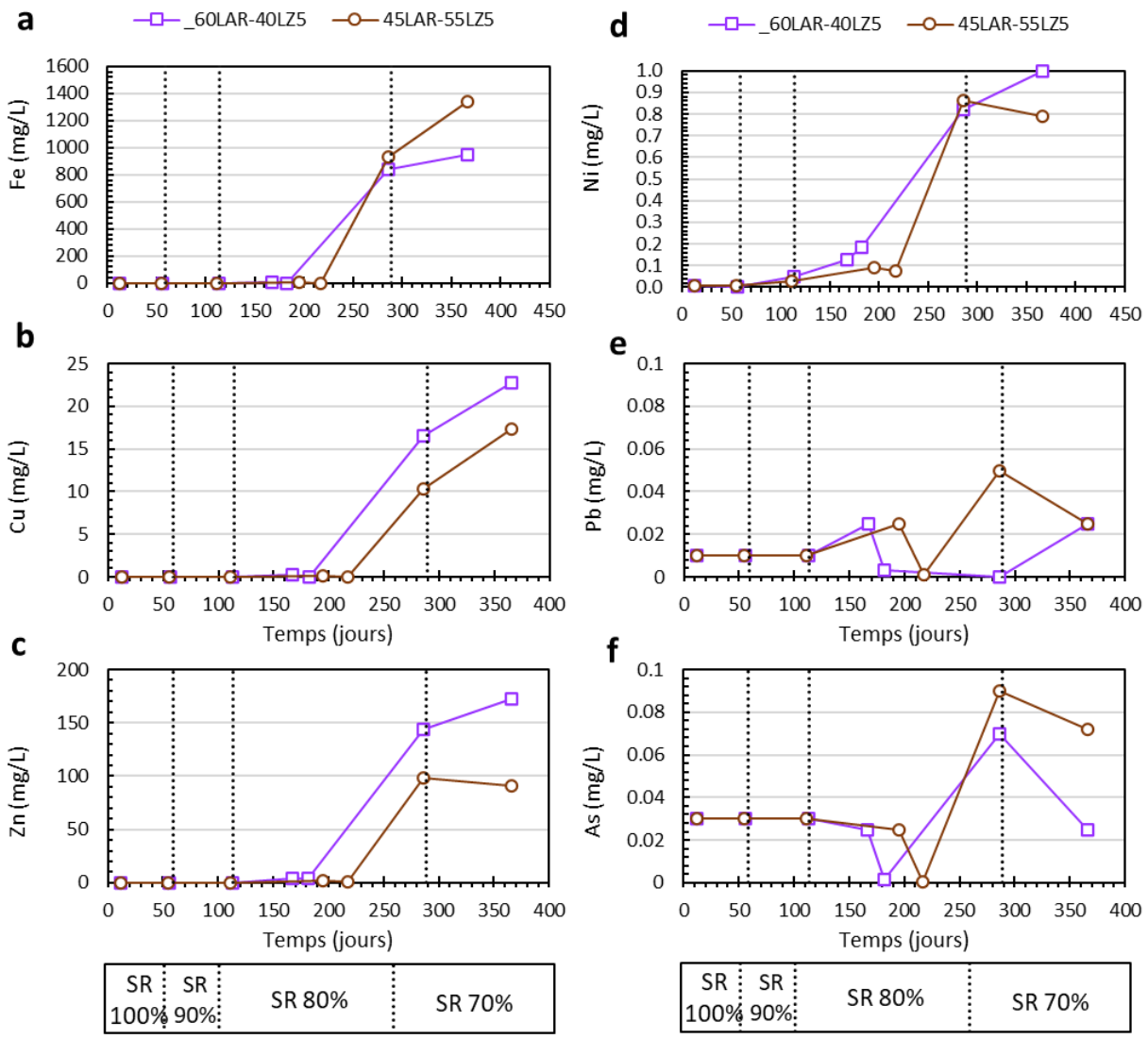



Figure 4.9 Évolution des concentrations de Fe, Cu, Zn, Ni, Pb et As en fonction du temps et du degré de saturation dans les minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

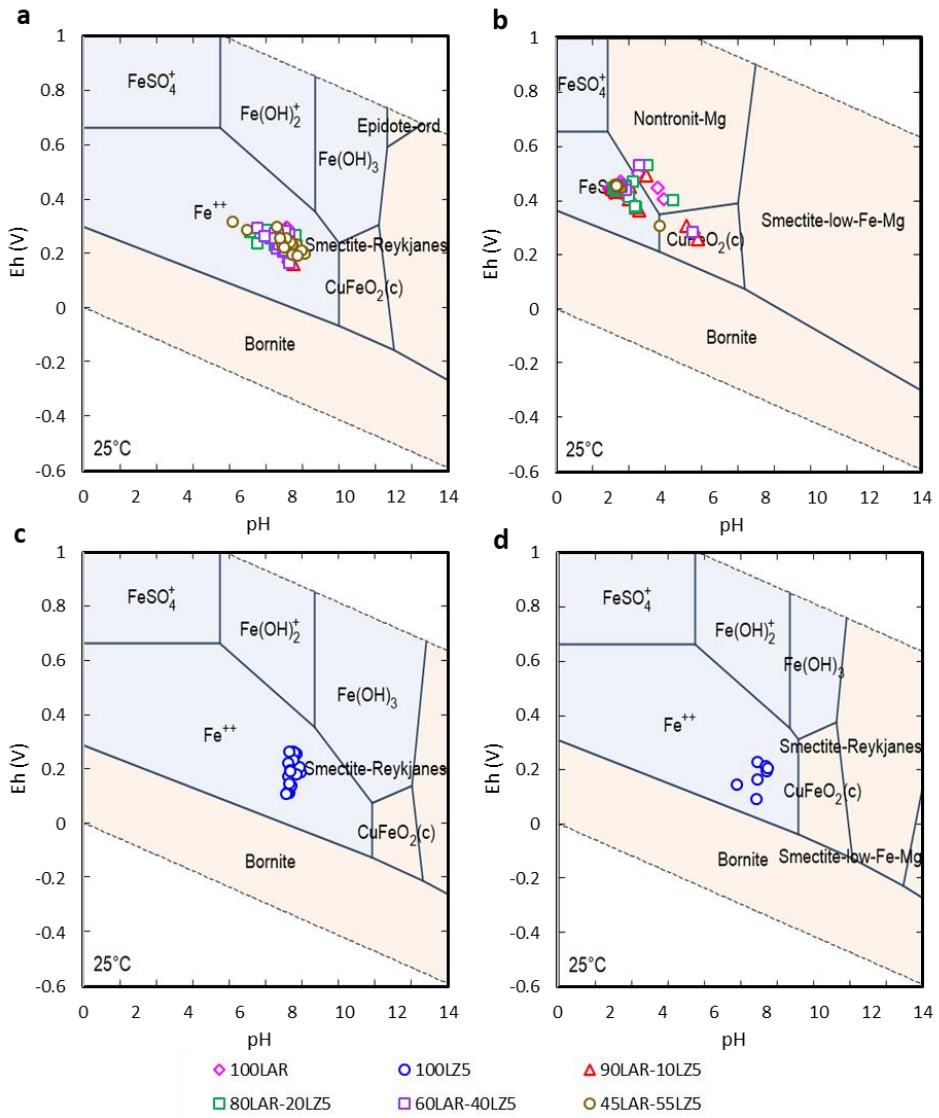



Figure 4.10 Diagrammes Eh-pH du fer pour les résidus (a) 100LAR pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (b) 100LAR pour pH acide et concentrations des espèces dissoutes au jour 217, (c) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (d) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 217.

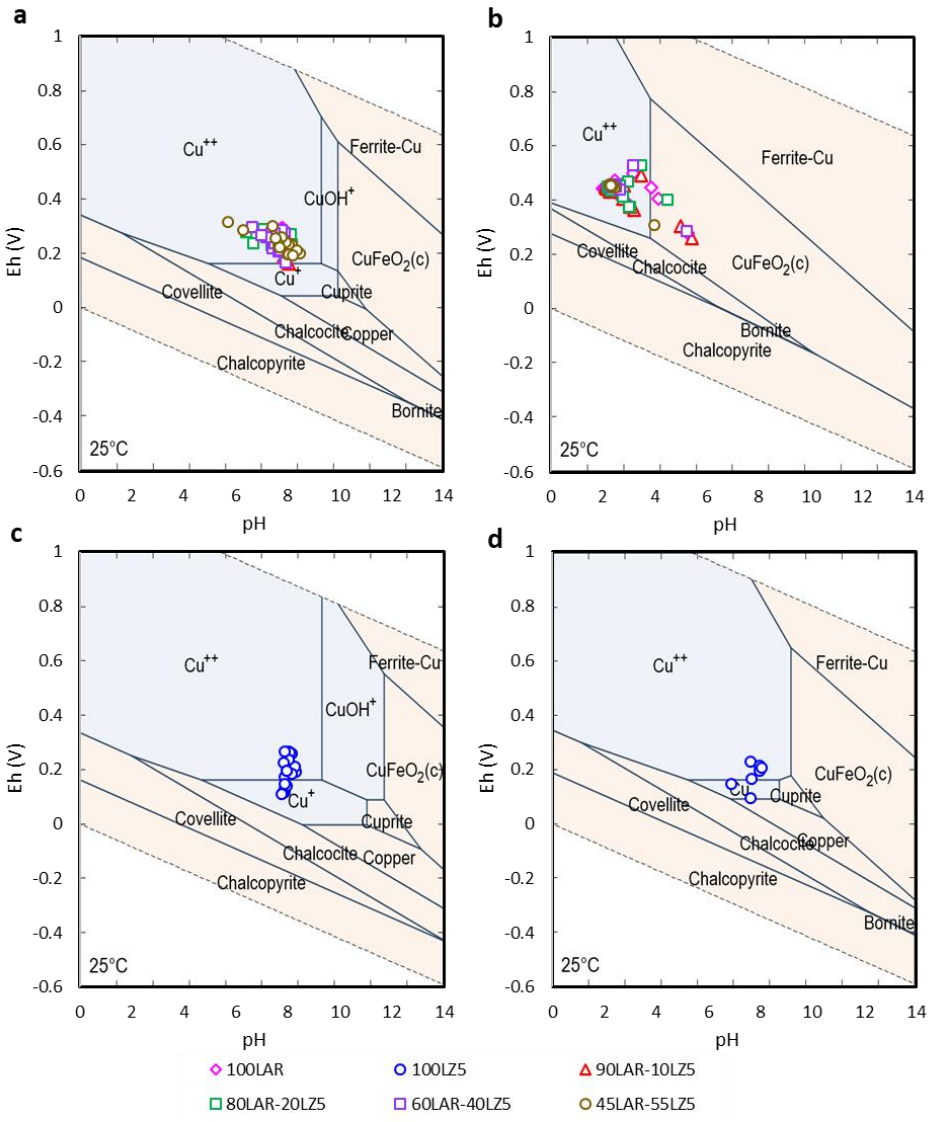



Figure 4.11 Diagrammes Eh-pH du cuivre pour les résidus (a) 100LAR pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (b) 100LAR pour pH acide et concentrations des espèces dissoutes au jour 217, (c) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 57, (d) 100LZ5 pour pH neutre et concentrations des espèces dissoutes au jour 217.

### 4.1.5 Synthèse des résultats des essais en minicellules

L'ensemble des résultats des essais en minicellules ont montré l'influence, du degré de saturation et du pourcentage de sulfures dans le mélange, sur le taux de réaction des sulfures. Pour l'ensemble des cellules le taux de réaction maximum a été atteint à $S_r = 80\%$ et est resté constant à $S_r = 70\%$ (excepté pour la cellule 100LAR où le taux d'oxydation a continué à augmenter entre $S_r = 80\%$ et $S_r = 70\%$). La production journalière moyenne de sulfates était entre 5 mg/jour et 10 mg/jour à $S_r = 95\%$, de 10 mg/jour à $S_r = 90\%$ et entre 10 mg/jour et 30 mg/jour à $S_r = 80\%$ et 70%. Les plus bas taux de production de sulfates étaient pour LZ5 et les plus élevés pour Laronde, et les taux de production des mélanges se situaient entre ces valeurs.

Les concentrations de sulfates mesurées dans les lixiviats étaient également liées aux délais entre les cycles de rinçage. Par exemple, dans le cas des mélanges 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5, à $S_r = 80\%$, les concentrations de sulfates mesurées étaient autour de 15350 mg/L pour un cycle de rinçage de 29 jours, de 13650 mg/L pour un cycle de 20 jours, et 7500 mg/L pour un cycle de 14 jours.

En plus d'influencer le taux de réactions des sulfures, le pourcentage de résidus LZ5 dans les mélanges a influencé le délai d'apparition du DMA par son apport de minéraux neutralisants. En effet, la diminution du pH dans l'ensemble des cellules est survenue à des degrés de saturation inférieurs ou égaux à 90% et une augmentation du pourcentage de LZ5 contribuait à augmenter le potentiel de neutralisation, ce qui a permettait d'augmenter le temps critique avant l'apparition du DMA. Par exemple, pour un même taux de production de sulfates à $S_r = 90\%$, le pH des mélanges 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 n'est pas devenu acide pour $S_r = 90\%$ mais plutôt pour un $S_r = 80\%$ et pour un délai d'apparition du DMA autour de 210 jours en moyenne, tandis que le pH des mélanges 100LAR, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 est devenu acide pour $S_r = 90\%$ pour un délai d'apparition du DMA autour 110 jours en moyenne.

Les concentrations de Ca ont oscillé entre 400 mg/L et 800 mg/L toute la durée des essais et dans l'ensemble des cellules, et n'étaient pas corrélées avec le pH. Cette non-corrélation indiquait que le maintien des concentrations de Ca entre 400 mg/L et 800 mg/L pourrait correspondre à la dissolution de l'ankérite, de la calcite et de l'anorthite dont les taux de dissolution augmentent en condition acide. Le calcium continue d'être ainsi relâché tandis que la neutralisation consomme le carbonate et l'alcalinité. Ce maintien pourrait aussi provenir de la dissolution du gypse.

Les concentrations de métaux (Fe, Cu, Zn, Ni, As et Pb) et éléments provenant de la dissolution des silicates (Al, Mg, K, Na, Mn) étaient globalement faibles à des pH neutres et augmentaient à mesure que le pH s'acidifiait. De fortes concentrations de Fe (jusqu'à 4000 mg/L), Zn (jusqu'à 800 mg/L) et Cu (jusqu'à 120 mg/L) ont pu être mesurées, dans la cellule 100LAR, au jour 200 pour Zn et Cu et au jour 300 pour Fe.

## 4.2 Géochimie des cellules bicouches

Les essais en cellule bicouches avaient pour objectifs de tester l'effet de la codéposition par couches des résidus Laronde et LZ5 sur la génération de DMA (section 3.3.2), comme alternative au mélange des deux résidus (section 4.1). Deux configurations ont été testées, à savoir une première cellule où les résidus LZ5 étaient placés par-dessus les résidus Laronde (cellule BIC-LZ5top) et une seconde cellule où les résidus Laronde étaient placés par-dessus les résidus LZ5 (cellule BIC-LARtop). Les résidus ont été placés dans des cellules de 15.2 cm de diamètre pour 30 cm de haut et chaque couche de résidus avait une épaisseur de 5 cm, soit une épaisseur de 10 cm au total. Les cellules étaient laissées ouvertes à l'air pour que les résidus se désaturent naturellement sous l'effet de l'évaporation (plus de détails à la section 3.3.2). Des rinçages réguliers ont permis d'échantillonner l'eau interstitielle et d'en caractériser les propriétés (pH, POR, conductivité électrique, concentrations en sulfates, Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Pb, As, Si).

### 4.2.1 Variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR)

Initialement, le pH dans les deux cellules est resté proche de 8 pendant les 100 premiers jours des essais (Figure 4.12a,). Puis, le pH de la cellule BIC-LZ5top a commencé à diminuer et est passé en dessous de 6 après 150 jours d'essai. Après le jour 150, le pH de la cellule BIC-LZ5top a diminué continuellement jusqu'à environ 3, avant de se stabiliser autour de 3, à partir du jour 300 et jusqu'à la fin de l'essai (jour 420). Le pH de la cellule BIC-LARtop a, pour sa part, diminué plus lentement, jusqu'à atteindre environ 5 au 330$^{e}$ jour de l'essai. Le pH a ensuite ré-augmenté de 5 à 7 entre le 330$^{e}$ et le 370$^{e}$ jour, avant de se stabiliser autour d'un pH de 7 jusqu'à la fin de l'essai (jour 420 ; Figure 4.12a).

Le potentiel d'oxydoréduction (POR) dans la cellule BIC-LZ5top a suivi globalement la tendance inverse du pH (c'est-à-dire une légère diminution entre le début de l'essai et le jour 150, puis une remontée lente et progressive jusqu'à la fin de l'essai) avec des valeurs comprises en 200 mV et 400 mV. Le POR dans la cellule BIC-LARtop était très proche de l'autre cellule durant la première moitié de l'essai puis a montré une tendance à la baisse à partir du jour 230. Les mesures ont oscillé en 150 mV et 300 mV (excepté le jour 380 où la mesure de POR a atteint la valeur de 25 mV). Ces mesures attestent de la présence, dans les deux cellules, d'un milieu oxydant favorable à l'oxydation des sulfures (Figure 4.12b).

Ces résultats ont donc montré qu'il n'y avait pas vraiment eu génération de DMA dans la cellule bicouche BIC-LARtop, ou en tout cas que celui-ci a été très limité ; le raccourcissement de la durée des cycles de lessivage, à partir du jour 300, a même permis de faire remonter le pH à des valeurs proches de la neutralité. En revanche, dans la cellule BIC-LZ5top, la génération de DMA débutait au jour 150. Le court délai entre les rinçages (20 jours en moyenne) entre le 330$^{e}$ et le 400$^{e}$ jour n'a pas eu d'influence notable, peut-être parce que le pH était autour de 3 et que le processus d'oxydation indirecte était déjà entamé.

D'un point de vue comparatif, la couche LZ5 placée au-dessus de la couche Laronde dans la cellule BIC-LZ5top a peu contribué à la neutralisation, à l'inverse de la cellule BIC-LARtop où la couche LZ5 placée en dessous contribuait grandement à la neutralisation du pH. Les résultats des analyses des résidus LZ5 au démontage ont démontré une diminution des teneurs en carbone d'environ 15% dans la cellule BIC-LZ5top contre une diminution de 67% dans la cellule BIC-LARtop (voir Tableau 3.21).

Le délai de 150 jours avant l'apparition de DMA dans la cellule BIC-LZ5top était 70 jours plus court que pour les mélanges 45LAR-55LZ5 et 60LAR-40LZ5 dans les minicellules (220 jours). Par contre, ce délai de 150 jours était en moyenne 50 jours plus long que pour les minicellules 100LAR, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5.

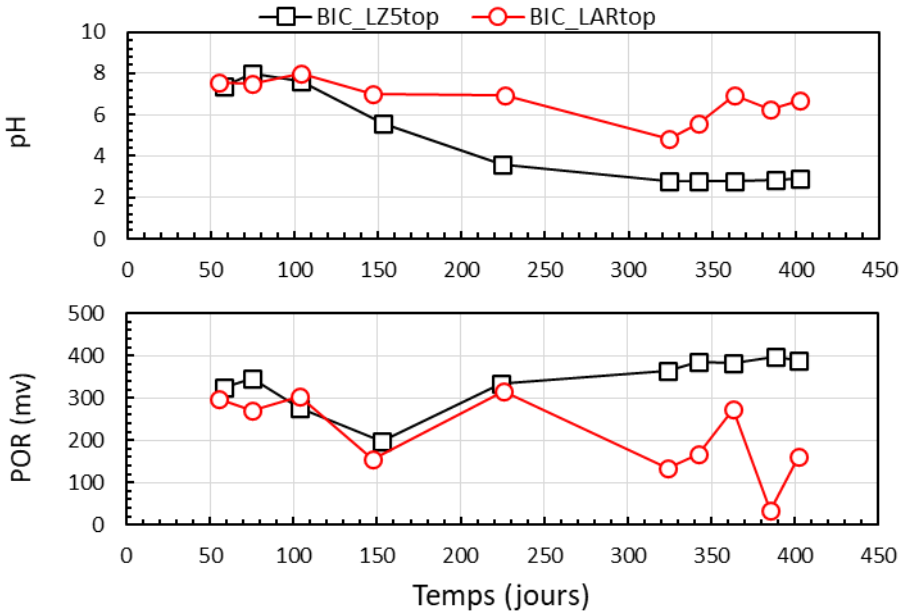



Figure 4.12 Évolution (a) du pH et (b) du potentiel d'oxydoréduction (POR) en fonction du temps dans les cellules bicouches BIC-LZ5top et BIC-LARtop.

Tableau 4.2 Matrice de corrélation (pH, conductivité électrique, Eh, concentrations des éléments majeurs) pour les cellules bicouches.

| | *pH* | *EC* | *Eh* | *SO4* | *Fe* | *Cu* | *Zn* | *Ni* | *Al* | *Ca* | *Mg* | *K* | *Na* | *Mn* | *Pb* | *As* | *Si* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *pH* | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *EC* | -0,52 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| *Eh* | -0,48 | -0,09 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| *SO4* | -0,42 | 0,85 | -0,04 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| *Fe* | -0,75 | 0,54 | 0,54 | 0,45 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| *Cu* | -0,77 | 0,54 | 0,56 | 0,56 | 0,95 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| *Zn* | -0,63 | 0,71 | 0,30 | 0,79 | 0,72 | 0,87 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| *Ni* | -0,54 | 0,57 | 0,12 | 0,56 | 0,37 | 0,44 | 0,60 | 1,00 | | | | | | | | | |
| *Al* | -0,57 | 0,61 | 0,40 | 0,61 | 0,92 | 0,93 | 0,85 | 0,10 | 1,00 | | | | | | | | |
| *Ca* | 0,02 | -0,56 | 0,41 | -0,49 | 0,10 | 0,09 | -0,13 | 0,28 | 0,00 | 1,00 | | | | | | | |
| *Mg* | -0,08 | 0,83 | -0,48 | 0,70 | -0,01 | 0,01 | 0,36 | -0,13 | 0,13 | -0,73 | 1,00 | | | | | | |
| *K* | 0,29 | 0,28 | -0,35 | 0,16 | -0,42 | -0,35 | 0,02 | -0,22 | -0,29 | -0,66 | 0,62 | 1,00 | | | | | |
| *Na* | -0,14 | 0,51 | 0,06 | 0,42 | 0,24 | 0,27 | 0,38 | -0,02 | 0,33 | -0,25 | 0,46 | 0,28 | 1,00 | | | | |
| *Mn* | -0,05 | 0,66 | -0,52 | 0,46 | -0,16 | -0,18 | 0,16 | -0,12 | -0,11 | -0,61 | 0,91 | 0,66 | 0,29 | 1,00 | | | |
| *Pb* | -0,88 | 0,32 | 0,66 | 0,39 | 0,73 | 0,86 | 0,74 | 0,31 | 0,64 | 0,18 | -0,15 | -0,33 | 0,11 | -0,25 | 1,00 | | |
| *As* | -0,34 | 0,52 | 0,22 | 0,69 | 0,68 | 0,78 | 0,86 | -0,05 | 0,90 | -0,06 | 0,19 | -0,14 | 0,27 | -0,09 | 0,51 | 1,00 | |
| *Si* | -0,87 | 0,44 | 0,33 | 0,29 | 0,58 | 0,66 | 0,63 | 0,30 | 0,47 | -0,06 | 0,10 | -0,08 | 0,07 | 0,05 | 0,83 | 0,32 | 1,00 |

Significatif au seuil de 0,1%

Significatif au seuil de 1%

Significatif au seuil de 5%

-1 0 1

### 4.2.2 Neutralisation

Les concentrations de Ca ont évolué de manière similaire dans les deux cellules bicouches durant toute la durée des essais (excepté le jour 340 où la concentration de Ca dans la cellule BIC-LARtop était inférieure à celle de la cellule BIC-LZ5top ; Figure 4.13a). Les concentrations de Ca étaient initialement autour de 600 mg/L puis ont diminué à 450 mg/L entre le 1$^{er}$ cycle (20$^{e}$ jour) et le 5$^{e}$ cycle (320$^{e}$ jour), correspondant à de longues périodes de désaturation (50 jours minimum) durant lesquelles les degrés de saturation diminuaient jusqu'à des valeurs inférieures à 20%. Cette forte désaturation pourrait avoir entrainé une sous-estimation de Ca dans les lixiviats avec la formation de sels et de précipités dont la dissolution au cours des cycles de rinçage n'aurait pas été complète. Puis, entre le 320$^{e}$ jour et le 340$^{e}$ jour, les concentrations de Ca ont ré-augmenté de 400 mg/L à 600 mg/L dans BIC-LARtop tandis qu'elles ont diminué de 400 mg/L à environ 80 mg/L dans la cellule BIC-LZ5top. Après le jour 340, les concentrations dans les deux cellules sont restées stables autour de 550 mg/L jusqu'à la fin des essais, alors que la fréquence des rinçages augmentait (20 jours en moyenne), entrainant une re-saturation partielle des résidus.

Les projections sur le diagramme Eh-pH des carbonates étaient situées majoritairement dans le domaine de stabilité de l'acide carbonique ($H_2CO_3$) (Figure 4.14), indiquant ainsi la dissolution rapide des carbonates. Le Ca observé dans les lixiviats pourrait aussi provenir, en plus des carbonates (calcite et ankérite), de la dissolution de l'anorthite et du gypse. Les concentrations de Ca, comprises entre 400 mg/L et 600 mg/L, étaient assez proches de celles des minicellules qui variaient entre 400 et 800 mg/L. Comme dans le cas des minicellules, cette oscillation des concentrations de Ca entre 400 mg/L et 600 mg/L pourrait indiquer que la présence de Ca dans le lixiviat était contrôlée en partie par le gypse (du moins après épuisement des carbonates). Des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984) ont donné des indices de saturation, pour le gypse, compris entre -0,181 et +0,0.14, indiquant que le gypse tendait surtout à se dissoudre mais pouvait aussi précipiter dans certains cas.

Les concentrations de Mg et Mn ont évolué de façon parallèle dans les deux cellules, avec une corrélation positive forte et significative entre elles ($r = 0,91$, $\rho < 0,1\%$) et avaient une corrélation significative, mais inverse avec Ca ($r = -0,70$, $\rho < 0,1\%$ ; Tableau 4.2). Les concentrations de Mg et Mn dans la cellule BIC-LARtop ont augmenté, entre le début de l'essai et le jour 320, à mesure que le pH diminuait (Figures 4.13b, c). Les concentrations de Mg et Mn ont augmenté de 6 mg/L

à 3000 mg/L et de 3 mg/L à 700 mg/L, respectivement, pour un pH qui a diminué de 8 à 5. Après le jour 320, les concentrations de Mg et Mn ont diminué pour atteindre des valeurs 530 mg/L et 80 mg/L, respectivement, à la fin de l'essai. Cette diminution des concentrations alors que le pH était acide pourrait s'expliquer par le raccourcissement entre les cycles de rinçage.

Comme pour les minicellules, l'augmentation rapide des concentrations de Mg et Mn pourrait être liée à la dissolution de la chlorite à pH acide. Cette augmentation semblait directement liée à la diminution du pH sous des valeurs de 5, ce qui correspond aux résultats de la littérature qui indiquent une dissolution plus rapide de la chlorite pour des pH < 6 (Sverdrup, 1990 ; Gustafsson et Puigdomenech, 2003). L'augmentation des concentrations de Mg et Mn pourrait également être expliquée par la dissolution de l'ankérite qui, bien que moins réactive que la calcite (Palandri et Kharaka, 2004), pourrait tout de même contribuer à la neutralisation du milieu. La diminution des concentrations de Mg et Mn à pH ~2 suggère la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 à 3) qui limiterait le relâchement de Mg et Mn dans le lixiviat. Des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient également une probable précipitation de la jarosite. Aussi, l'augmentation de la fréquence des cycles de rinçage après le jour 300 (tous les 20 jours en moyenne, contre 50 jours en moyenne pour les cycles précédents) pourrait être une des raisons de la diminution des concentrations de Mg et Mn.

Les concentrations de Mg dans la cellule BIC-LZ5top ont augmenté d'environ 12 mg/L au début de l'essai à 1500 mg/L au jour 140. Ensuite, les concentrations sont restées stables autour de 1500 mg/L entre les jours 140 et 320. Après le jour 320, les concentrations ont diminué pour atteindre environ 100 mg/L à la fin de l'essai. Les concentrations de Mn ont quant à elles augmenté de 3 mg/L au début de l'essai à 200 mg/L au jour 130, avant de diminuer pour atteindre 13 mg/L à la fin de l'essai. Cette diminution des concentrations de Mg et Mn pourrait être liée à la ré-augmentation du pH dans la cellule BIC-LARtop (section 4.2.1) et/ou au raccourcissement des délais entre les cycles de rinçage (Figures 4.13b, c).

Les concentrations de Mg et Mn dans la cellule BIC-LARtop étaient plus importantes que dans les minicellules. Par exemple, la concentration maximale de Mg dans les minicellules était de 1200 mg/L contre 3000 mg/L dans la cellule BIC-LARtop. La cellule BIC-LZ5top montrait des concentrations assez proches de celles de la minicellule 100LAR avec des concentrations maximales de 1200 mg/L pour Mg contre 1500 mg/L et 200 mg/L pour Mn dans les deux cellules.

Les concentrations de Si et Na ont globalement augmenté avec la diminution du pH dans les deux cellules entre le début des essais et le jour 300. Les concentrations sont restées relativement faibles et inférieures à 15 mg/L jusqu'au 150$^{e}$ jour des essais avant d'augmenter plus rapidement jusqu'au jour 300. Par exemple, des concentrations de 300 mg/L de Si dans la cellule BIC-LZ5top et de 60 mg/L de Na dans la cellule BIC-LARtop ont été atteintes au jour 240 (Figures 4.13e, f). Après le jour 300, les concentrations de Na ont ensuite diminué pour atteindre des concentrations d'environ 10 mg/L dans les deux cellules à la fin des essais. Par contre, les concentrations de Si sont restées stables autour de 150 mg/L dans la cellule BIC-LARtop et 250 mg/L dans la cellule BIC-LZ5top jusqu'à la fin des essais. La diminution des concentrations de Na suggère la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 à 3) qui limiterait le relâchement de Na dans le lixiviat.

Les concentrations de Al sont restées inférieures à 2 mg/L durant toute la durée de l'essai dans la cellule BIC-LARtop. Par contre, dans la cellule BIC-LZ5top, les concentrations ont augmenté avec la diminution du pH entre le début de l'essai et le jour 300. Les concentrations sont cependant restées faibles et inférieures à 0,5 mg/L jusqu'au 150$^{e}$ jour de l'essai. Après le 150$^{e}$ jour, les concentrations ont augmenté et ont atteint la valeur de 1200 mg/L au jour 300 à pH = 3 (Figure 4.13f). Après le jour 300, les concentrations d'Al ont diminué pour atteindre des concentrations de 50 mg/L à la fin de l'essai. La diminution des concentrations de Al suggère la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 à 3) qui limiterait le relâchement de K dans le lixiviat.

Les concentrations maximales de Si dans les cellules bicouches étaient assez proches de celles des minicellules, excepté les minicellules 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 qui avaient des concentrations plus élevées (400 mg/L contre 300 mg/L). La comparaison des concentrations de Na dans les cellules bicouches avec celles dans les minicellules est la même que celle de Mg et Mn (voir plus haut)

Les concentrations de K ont également eu tendance à augmenter avec la diminution du pH et à diminuer lorsque la fréquence des cycles de rinçage a augmenté (Figure 4.13d). Les concentrations de K les plus élevées ont été atteintes respectivement aux jours 240 pour la cellule BIC-LZ5top et 320 pour la cellule BIC-LARtop, ce qui correspondait également aux jours où le pH était inférieur à 6. Les concentrations de K ont ensuite diminué après les jours 240 pour la cellule BIC-LZ5top et

320 pour la cellule BIC-LARtop. Cette diminution des concentrations de K suggère la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 à 3) qui limiterait le relâchement de K dans le lixiviat. Les concentrations de K dans les cellules bicouches étaient proches des concentrations dans les minicellules.

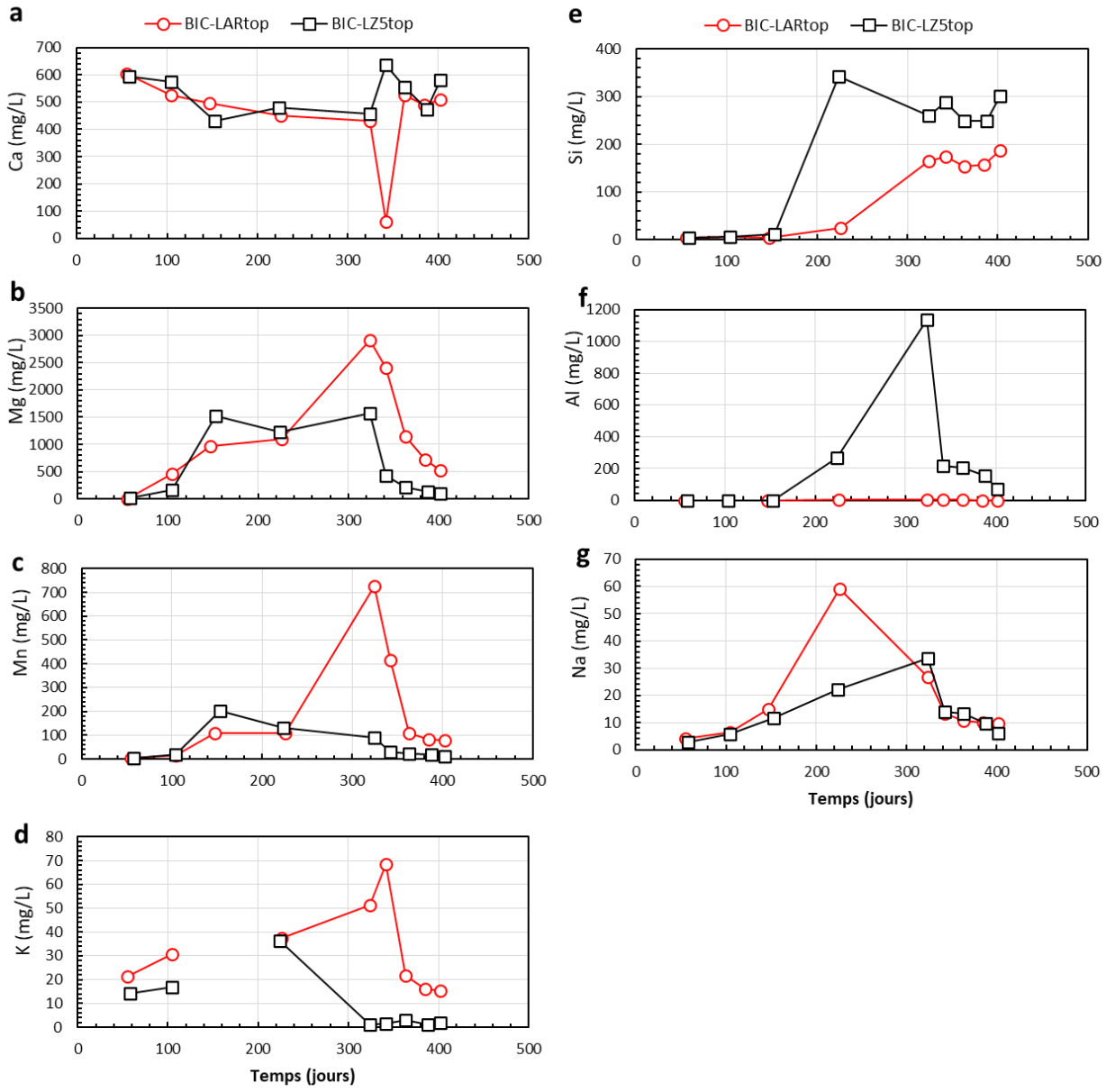



Figure 4.13 Évolution des concentrations de Ca, Mg, Mn, K, Si, Al, Na dans les cellules bicouches BIC-LZ5top et BIC-LARtop en fonction du temps.

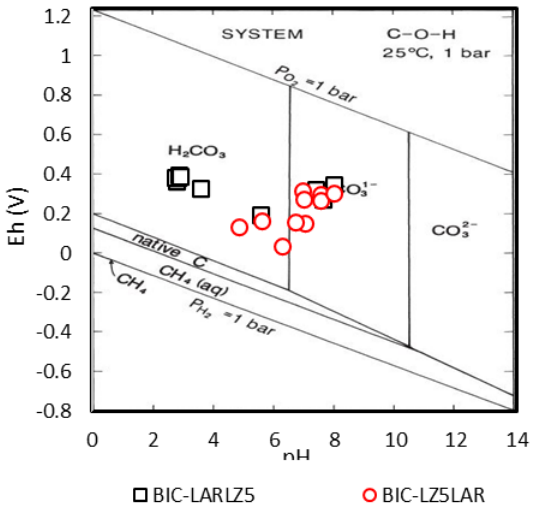



Figure 4.14 Projection de Eh et pH des cellules bicouches sur le diagramme Eh-pH de carbonate (tiré de Brookins, 2012, pour une activité de C dissous = $10^{-3}$ (-)).

### 4.2.3 Sulfates et conductivité électrique

Les projections sur le diagramme Eh-pH du soufre se situaient, lorsque les concentrations des espèces dissoutes étaient faibles, dans le domaine de prédominance des ions sulfates pour la cellule BIC-LZ5top et du précipité de sulfates de magnésium pour la cellule BIC-LARtop (Figures 4.16a, b). Les sulfates avaient donc tendance à rester en solution dans la cellule BIC-LZ5top et les concentrations mesurées dans le lixiviat pouvaient être considérées comme un bon indicateur des réactions d'oxydation. Dans la cellule BIC-LARtop, la précipitation de sulfates de magnésium dans les résidus pourrait expliquer la formation de sel dans les cellules (observée pendant les essais) et pourrait avoir contribué à la diminution des concentrations des sulfates dans le lixiviat. Les projections sur le diagramme Eh-pH du soufre, lorsque les concentrations de sulfates augmentaient, se situaient dans le domaine de prédominance du précipité de sulfates de fer (II) pour la cellule BIC-LZ5top. Pour la cellule BIC-LARtop, les projections sur le diagramme Eh-pH du soufre se situaient dans le domaine de prédominance de la jarosite, de la chalcocite et du sulfate de fer (II) (Figure 4.16c), indiquant ainsi une possible précipitation des sulfates et la formation de sel dans la cellule qui pourrait avoir contribué à la diminution des concentrations de sulfates dans le lixiviat.

Les concentrations de sulfates dans les cellules bicouches étaient initialement autour de 1500 mg/L et ont augmenté, entre le début des essais et le jour 320, jusqu'à 10000 mg/L dans la cellule BIC-LZ5top et 7500 mg/L dans la cellule BIC-LARtop. Puis, après le jour 320, les concentrations de sulfates ont diminué jusqu'à 1500 mg/L à la fin des essais. Cette diminution des concentrations de sulfates pourrait être liée à la fréquence de rinçage comme dans le cas des minicellules.

Les concentrations maximales de sulfates dans les minicellules 100LAR, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 étaient supérieures à celles dans les cellules bicouches (avec par exemple une concentration maximale de 15000 mg/L dans la cellule 90LAR-10LZ5 contre 10000 mg/L dans les cellules bicouches). Les cellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 avaient des concentrations de sulfates maximales similaires à la concentration maximale dans la cellule BIC-LZ5top et supérieures de 5000 mg/L à la concentration maximale dans la cellule BIC-LARtop. La concentration maximale dans la cellule 100LZ5 était entre 2 fois et 4 fois inférieure à celles des cellules bicouches. Aussi, contrairement aux minicellules, les concentrations de sulfates avaient une corrélation faible avec le pH.

La conductivité électrique qui était principalement contrôlée par les concentrations de sulfates ($r = 0,85$, $\rho < 0,1\%$ ; Tableau 4.2) a suivi les mêmes tendances que celles des sulfates. Ainsi, la conductivité électrique dans les deux cellules a d'abord augmenté de 2 mS/cm (jour 20) à 15 mS/cm (jour 320; Figure 4.15b) avant de diminuer pour atteindre des valeurs de 5 mS/cm à la fin des essais.

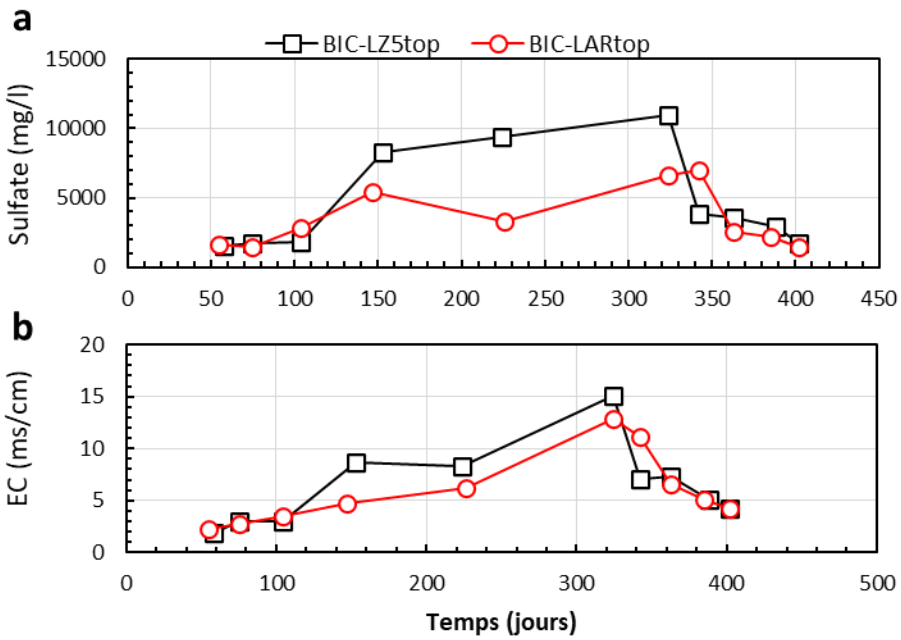



Figure 4.15 Évolution (a) des concentrations de sulfate et (b) de la conductivité électrique et du potentiel dans les cellules bicouches en fonction du temps.

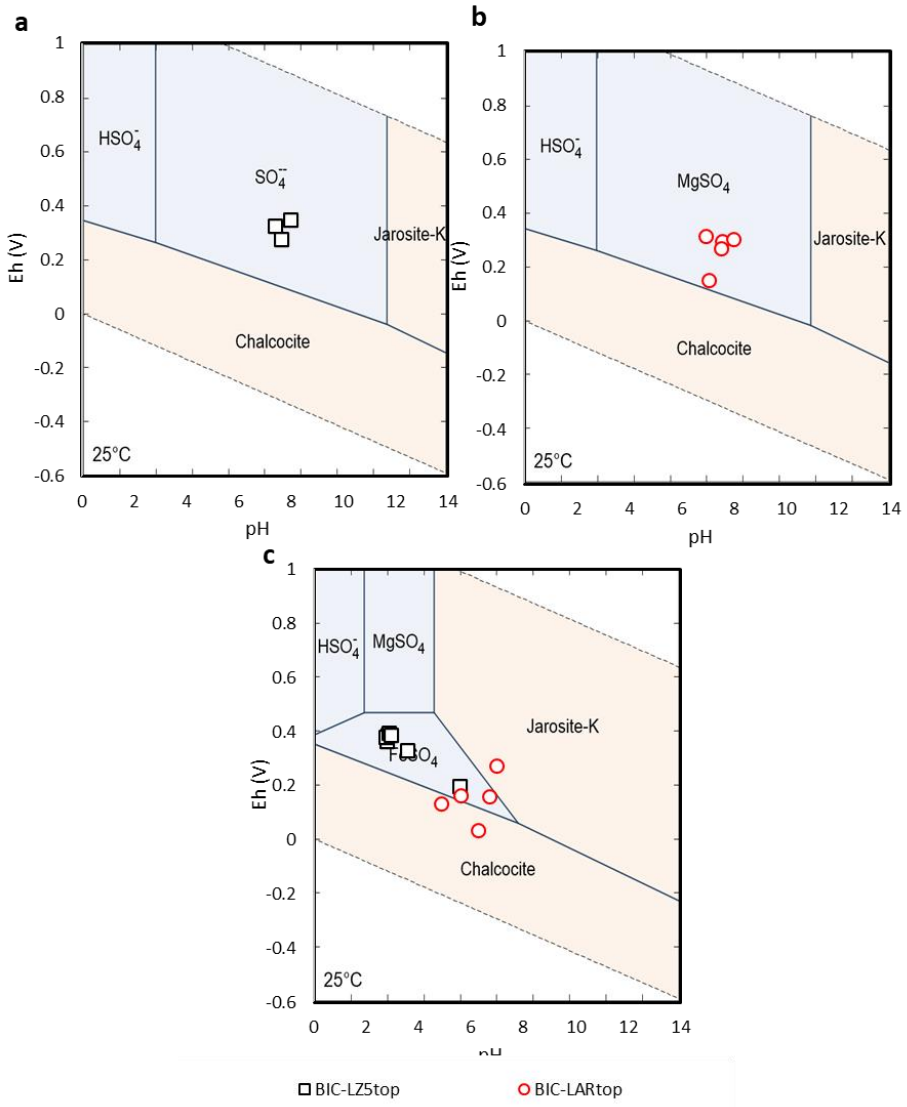



Figure 4.16 Diagrammes Eh-pH du soufre pour les cellules bicouches : (a) cellule BIC-LZ5top pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 104, (b) cellule BIC-LARtop pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 104, (c) cellule BIC-LZ5top pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 224.

### 4.2.4 Métaux et métalloïdes

Les concentrations des métaux, et notamment Fe, Cu, Zn, et Pb, étaient fortement et significativement corrélées entre elles (r compris entre 0,70 et 0,95 ; $\rho < 0,1\%$) (Tableau 4.2).

Les concentrations de Fe dans la cellule BIC-LZ5top sont restées inférieures à 1 mg/L entre le début de l'essai et le jour 150. Ces faibles concentrations étaient probablement dues à un faible taux de réaction des sulfures avec des degrés de saturation autour de 90% (voir Figure 3.10). De plus, les projections sur le diagramme du Fe pour de faibles concentrations d'espèces dissoutes, se situaient, pour la cellule BIC-LZ5top, dans le domaine de prédominance de $Fe^{2+}$, indiquant que Fe avait tendance à rester en solution (Figure 4.18a). Toutefois, les projections sur les diagrammes de Eh-pH de Cu et des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984) indiquaient, respectivement, une probable précipitation de Fe sous forme de delafossite ($CuFeO_2$) (Figures 4.18c), et sous forme de goethite. Puis les concentrations ont augmenté, lorsque le pH a diminué en dessous de 6, pour atteindre des concentrations de 3000 mg/L de Fe au jour 320 et à pH = 2 (Figure 4.17a). Les concentrations ont ensuite diminué jusqu'à 500 mg/L (Figure 4.17a). Les projections sur le diagramme du Fe pour des concentrations élevées d'espèces dissoutes, se situaient, pour la cellule BIC-LZ5top, dans le domaine de prédominance de la delafossite, indiquant ainsi une probable précipitation de Fe qui pourrait avoir contribué à la diminution des concentrations de Fe dans le lixiviat (Figure 4.18b). De plus, des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient une possible précipitation de la goethite. Aussi, l'augmentation des fréquences de rinçage, après le jour 32, pourrait être une des raisons de la diminution des concentrations de sulfates dans le lixiviat. La concentration maximale de Fe dans la cellule BIC-LZ5top (3500 mg/L) était assez proche de celle de la minicellule 100LAR (4500 mg/L), mais supérieure aux concentrations maximales dans les autres minicellules.

Les concentrations de Fe dans la cellule BIC-LARtop sont restées inférieures à 10 mg/L jusqu'au jour 150. Ces faibles concentrations pourraient être liées à une précipitation de Fe. En effet, des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient une possible précipitation de Fe sous forme de goethite. Toutefois, les projections sur le diagramme de Fe pour des faibles concentrations d'espèces dissoutes, se situaient dans le domaine de prédominance de $Fe^{2+}$, indiquant que Fe avait tendance à rester en solution (Figure 4.18a). Les concentrations de Fe ont ensuite augmenté tout en restant plus de 10 fois inférieures aux concentrations dans la cellule BIC-LZ5top, ce qui

indique que Fe pourrait avoir précipité au contact des résidus LZ5 placés en dessous des résidus Laronde. Les projections sur le diagramme Eh-pH de Fe se situaient, pour la cellule BIC-LARtop, dans le domaine de prédominance de la delafossite, indiquant ainsi une possible précipitation de Fe (Figure 4.18b). De plus, des calculs d'équilibre thermodynamique, indiquaient une possible précipitation de la goethite. La concentration maximale de Fe dans la cellule BIC-LARtop était entre 2 fois et 4 fois inférieure à celles des minicellules.

Les concentrations de Cu, Zn, et Pb, dans la cellule BIC-LZ5top, sont restées inférieures à 1 mg/L entre le début de l'essai et le jour 150, puis ont augmenté lorsque le pH a diminué en dessous de 6, pour atteindre des concentrations de 300 mg/L de Cu, 900 mg/L de Zn, 3 mg/L de Pb, au jour 320 et à pH = 2 (Figures 4.17b, c et e). Les concentrations ont ensuite diminué pour atteindre 50 mg/L de Cu, 40 mg/L de Zn et 1,5 mg/L de Pb à la fin de l'essai (Figures 4.17b, c et e).

Les concentrations de Cu et Pb dans la cellule BIC-LARtop sont restées inférieures à 5 mg/L et 0,4 mg/L, respectivement, durant toute la durée de l'essai. Les faibles concentrations de Cu pourraient être liée à une probable de la delafossite ($CuFeO_2$) comme l'indiquent les projections sur le diagramme Eh-pH du Cu (Figure 5.18c et d). Les concentrations de Zn, dans la cellule BIC-LARtop, ont suivi la même tendance que dans la cellule BIC-LZ5top avec une concentration maximale de 200 mg/L au jour 320. Les concentrations de Zn dans la cellule BIC-LZ5top étaient 5 fois supérieures à celles de la cellule BIC-LARtop entre les jours 150 et 320. Après le jour 320 et jusqu'à la fin de l'essai, les concentrations de Zn des deux cellules étaient proches.

La concentration maximale de Cu dans la cellule BIC-LZ5top était au moins 6 fois supérieure à celles des minicellules avec une concentration maximale de 600 mg/L contre 100 mg/L dans la minicellule 100LAR. Tandis que la concentration maximale dans la cellule BIC-LARtop était environ 40 fois inférieure à celle des minicellules. La concentration maximale de Pb dans la cellule BIC-LZ5top était environ 5 fois supérieure à celles des minicellules avec des concentrations de 3 mg/L contre 0,6 mg/L. La concentration maximale de Pb dans la cellule BIC-LARtop était inférieure à celle des minicellules. La concentration de Zn dans la cellule BIC-LZ5top était similaire à celle de la cellule 100LAR avec des concentrations de 90 mg/L et la concentration maximale de Zn dans la cellule BIC-LARtop était assez proche de celles des cellules des mélanges avec des concentrations de 200 mg/L. Toutes les concentrations maximales ont été atteintes pour des pH inférieurs à 6.

Les concentrations d'As sont restées globalement inférieures aux critères de la Directive 019 (0,2 mg/L) dans la cellule BIC-LARtop et ce pour toute la durée de l'essai. Pour la cellule BIC-LZ5top, les concentrations sont aussi restées inférieures à 0,2 mg/L, excepté le jour 340 avec une concentration qui a légèrement augmenté à 0,3 mg/L. La concentration maximale d'As dans la cellule 100LAR était proche de celle de la cellule BIC-LZ5top avec une concentration maximale de 0,4 mg/L contre 0,3 mg/L.

Les concentrations de Ni ont suivi globalement les mêmes tendances dans les deux cellules. Les concentrations ont augmenté entre le début des essais et le jour 320 avant de diminuer jusqu'à la fin des essais. Les concentrations maximales étaient de 6 mg/L dans la cellule BIC-LZ5top et 5 mg/L dans la cellule BIC-LARtop. Les concentrations maximales de Ni dans les cellules bicouches et la minicellule 100LAR étaient similaires, mais supérieures aux concentrations mesurées dans les autres minicellules.

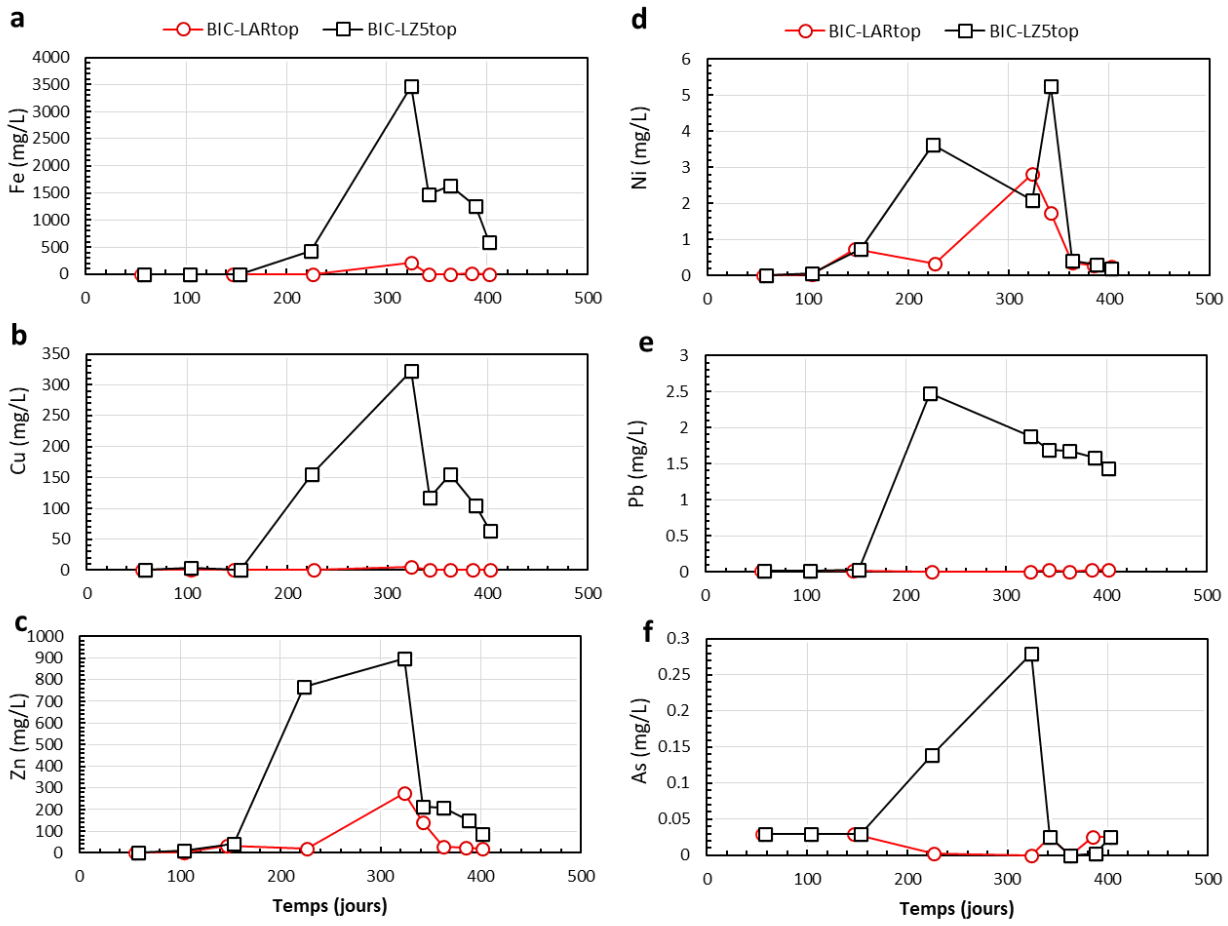



Figure 4.17 Évolution de Fe, Cu, Zn, Ni, Pb et As dans les cellules bicouches BIC-LZ5top et BIC-LARtop en fonction du temps.

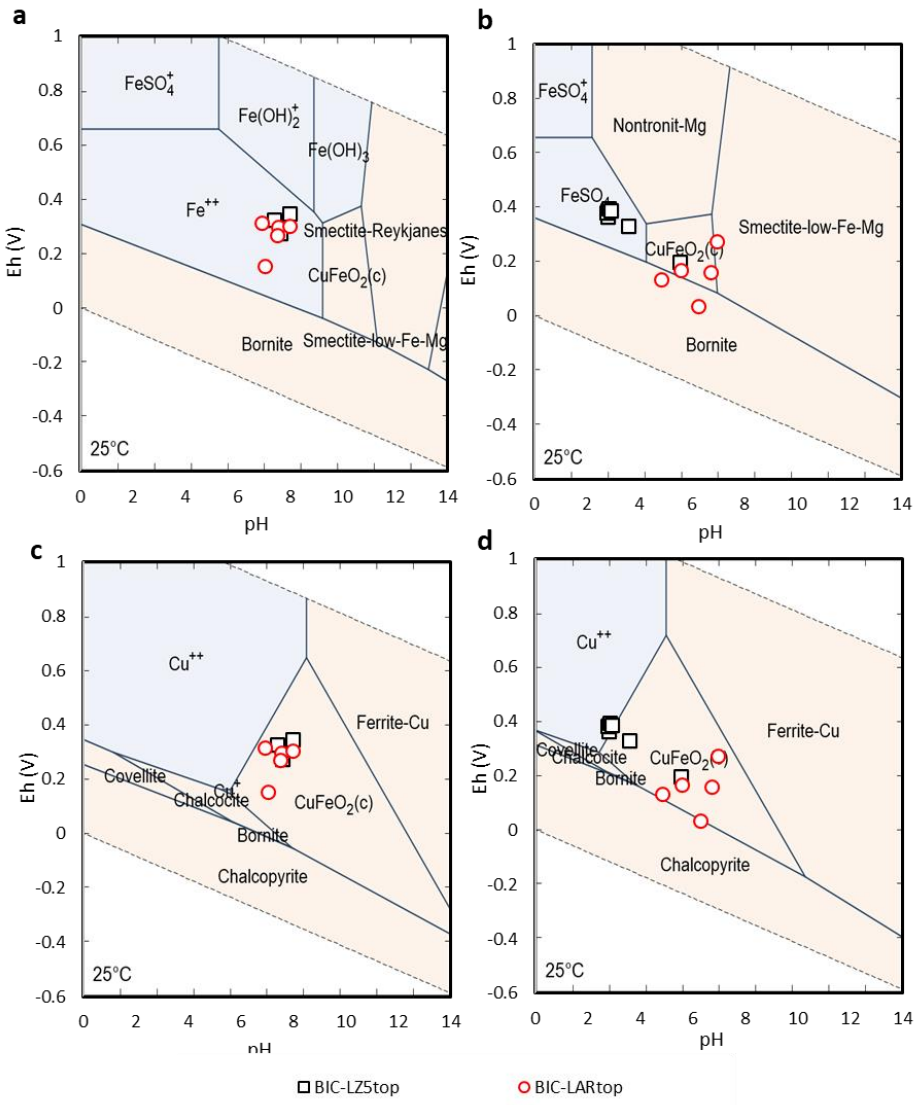



Figure 4.18 (a) et (b) Diagramme Eh-pH du fer, (c) et (d) diagrammes Eh-pH du cuivre pour les cellules bicouches. (a) et (c) pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 104 dans la cellule BIC-LZ5top, (b) et (d) pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 224 dans la cellule BIC-LZ5top.

### 4.2.5 Synthèse des résultats des essais en cellules bicouches

L'acide généré par l'oxydation des résidus Laronde au-dessus dans la cellule BIC-LARtop a été neutralisé par les carbonates présents dans les résidus LZ5 en-dessous, après que les carbonates des résidus Laronde aient été épuisés (comme indiqué par les résultats de carbone total réalisé à la fin

des essais ; Tableau 3.21). Ce qui a permis de maintenir le pH proche de la neutralité toute la durée de l'essai. Aussi, les concentrations de métaux étaient assez faibles, indiquant une précipitation de ces métaux dans la couche de résidus LZ5. Toutefois, le pourcentage de carbonate dans les résidus LZ5 a diminué de 66%, ce qui indique un risque d'épuisement rapide des carbonates qui conduirait au déclenchement du DMA.

Dans la cellule BIC-LZ5top, l'oxydation s'est produite à la fois dans les résidus LZ5 au-dessus et dans les résidus Laronde en dessous à cause des faibles épaisseurs et du faible degré de saturation. Cependant, les carbonates présents dans la couche de résidus LZ5 placée au-dessus n'ont pas permis de neutraliser l'acide produit. Par conséquent, la diminution du pH dans la cellule BIC-LZ5top (section 4.2.1) a été observée après 150 jours et était probablement liée à l'épuisement des carbonates dans les résidus Laronde. Cette contribution limitée de la couche supérieure a également été observée par Ethier (2018) qui a montré un impact non significatif de l'ajout de résidus alcalins au-dessus des résidus oxydés de Manitou sur la qualité des lixiviats. Toutefois, la couche LZ5 contribuait à protéger les résidus Laronde en dessous d'un contact direct avec l'oxygène. Ce qui a permis d'avoir un temps critique (autour de 150 jours) assez proche des mélanges 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

La configuration de la cellule BIC-LARtop permet de retarder sur un délai plus long la génération du DMA. Cette configuration est nettement avantageuse, mais son efficacité est temporaire et sa capacité de neutralisation tend à rapidement diminuer.

## 4.3 Géochimie des cellules témoins

Les essais en cellules témoins avaient pour objectifs de tester l'effet de la minéralogie sur la génération de DMA des résidus filtrés en laissant les résidus se désaturer sous l'effet de l'évaporation. Trois mélanges de résidus ont été testés, à savoir les mélanges T45LAR-55LZ5, T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5. Les résidus avec une épaisseur de 10 cm ont été placés dans des cellules de 20,4 cm de diamètre et 22,5 cm de haut (plus de détails à la section 3.3.3). Des rinçages réguliers ont permis d'échantillonner l'eau interstitielle et d'en caractériser les propriétés (pH, POR, conductivité électrique, concentrations en sulfates, Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Pb, As, Si).

### 4.3.1 Variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR)

De manière générale, les cellules témoins T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 ont montré des comportements et des tendances identiques tandis que la cellule T45LAR-55LZ5 a montré des comportements et des tendances différents des deux autres.

Initialement, le pH dans la cellule T90LAR-10LZ5 était proche de 6 avant de diminuer rapidement de 6 à 3, au 2$^{e}$ cycle, soit au 80$^{e}$ jour de l'essai (Figure 4.19a). Ensuite, le pH dans la cellule T90LAR-10LZ5 a diminué plus lentement, de 3 à 2, entre le 80$^{e}$ jour et le jour 250, et est ensuite resté stable autour de 2 jusqu'à la fin de l'essai.

Le pH dans les cellules T70LAR-30LZ5 était aussi proche de 6 au premier rinçage avant de diminuer jusqu'à 2 au deuxième cycle, soit au 80$^{e}$ jour de l'essai. Le pH dans la cellule T70LAR-30LZ5 est ensuite resté stable autour de 2 jusqu'à la fin de l'essai.

Le pH dans la cellule T45LAR-55LZ5 a montré une première diminution lente, de 7 à 6, entre le début de l'essai et le 160$^{e}$ jour, suivi d'une diminution plus rapide de 6 à 2 entre le 160$^{e}$ jour et le 280$^{e}$ jour de l'essai (Figure 4.19a). Les valeurs de pH sont ensuite restées stables autour de 2 jusqu'à la fin de l'essai.

Le potentiel d'oxydoréduction (POR) dans les cellules témoins était fortement et significativement corrélé au pH ($r = -0,86$ et $\rho < 0,1\%$) (Tableau 4.3). Ainsi, dans toutes les cellules, le POR a augmenté de 300 mV, au 1$^{er}$ cycle, pour atteindre des valeurs entre 450 mV et 500 mV à la fin des essais, lorsque le pH a diminué. Ces valeurs attestent de la présence d'un milieu oxydant favorable à l'oxydation des sulfures (Figure 4.19b).

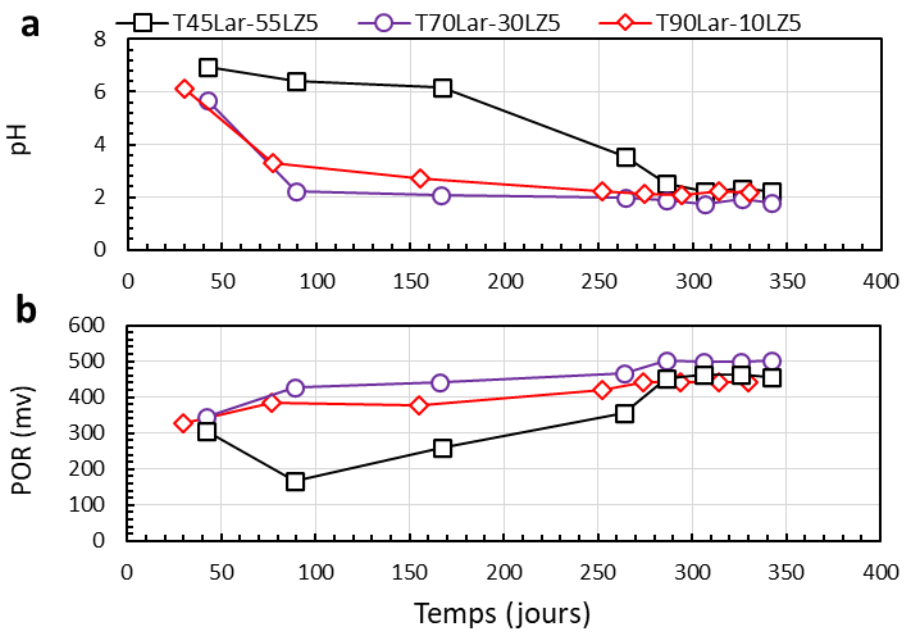



Figure 4.19 Évolution en fonction du temps du pH et de la conductivité électrique et du potentiel dans les cellules témoins. (a) pH ; (b) conductivité électrique (EC).

Tableau 4.3 Matrice de corrélation (pH, conductivité électrique, Eh, concentrations des éléments majeurs) pour les cellules témoins.

| | *pH* | *EC* | *Eh* | *SO4* | *Fe* | *Cu* | *Zn* | *Ni* | *Al* | *Ca* | *Mg* | *K* | *Na* | *Mn* | *Pb* | *As* | *Si* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *pH* | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| *EC* | -0,18 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| *Eh* | -0,89 | 0,02 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| *SO4* | -0,27 | 0,81 | 0,17 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| *Fe* | -0,49 | 0,47 | 0,44 | 0,70 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| *Cu* | -0,52 | 0,39 | 0,35 | 0,57 | 0,71 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| *Zn* | -0,40 | 0,41 | 0,23 | 0,49 | 0,66 | 0,93 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| *Ni* | -0,40 | 0,42 | 0,19 | 0,38 | 0,53 | 0,85 | 0,95 | 1,00 | | | | | | | | | |
| *Al* | -0,64 | 0,55 | 0,53 | 0,72 | 0,86 | 0,87 | 0,82 | 0,71 | 1,00 | | | | | | | | |
| *Ca* | -0,59 | 0,32 | 0,57 | 0,44 | 0,77 | 0,60 | 0,65 | 0,57 | 0,74 | 1,00 | | | | | | | |
| *Mg* | 0,32 | 0,60 | -0,56 | 0,39 | -0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,12 | -0,04 | -0,04 | 1,00 | | | | | | |
| *K* | 0,21 | 0,44 | -0,28 | 0,10 | -0,26 | -0,26 | -0,22 | -0,04 | -0,26 | -0,07 | 0,76 | 1,00 | | | | | |
| *Na* | 0,36 | 0,31 | -0,61 | 0,10 | -0,32 | -0,11 | -0,05 | 0,04 | -0,28 | -0,19 | 0,90 | 0,70 | 1,00 | | | | |
| *Mn* | 0,21 | 0,56 | -0,44 | 0,31 | -0,06 | 0,11 | 0,15 | 0,29 | -0,01 | 0,02 | 0,93 | 0,86 | 0,85 | 1,00 | | | |
| *Pb* | -0,33 | 0,48 | 0,24 | 0,69 | 0,77 | 0,79 | 0,63 | 0,50 | 0,79 | 0,41 | 0,13 | -0,15 | -0,17 | 0,13 | 1,00 | | |
| *As* | -0,42 | 0,56 | 0,40 | 0,75 | 0,79 | 0,59 | 0,57 | 0,42 | 0,84 | 0,58 | 0,01 | -0,22 | -0,31 | -0,05 | 0,77 | 1,00 | |
| *Si* | -0,49 | 0,39 | 0,35 | 0,45 | 0,73 | 0,88 | 0,90 | 0,84 | 0,82 | 0,79 | 0,08 | -0,11 | -0,08 | 0,19 | 0,65 | 0,58 | 1 |

Significatif au seuil de 0,1%

Significatif au seuil de 1%

Significatif au seuil de 5%

-1 0 1

### 4.3.2 Neutralisation

Les concentrations de Ca ont augmenté de 400 mg/L, au début des essais, à environ 600 mg/L à la fin des essais avec des pics de 700 mg/L et 800 mg/L dans les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5, respectivement, au jour 180 (Figure 4.20a). Les projections sur le diagramme Eh-pH des carbonates se situaient dans le domaine de stabilité de l'acide carbonique ($H_2CO_3$), indiquant la dissolution rapide des carbonates à des pH < 6 (Figure 4.21). Les concentrations de Ca étaient faiblement corrélées avec le pH ($r = 0,59$ ; $\rho < 1\%$ ; Tableau 4.3), ce qui indiquait que Ca pourrait ne pas provenir uniquement des carbonates, mais aussi des silicates et du gypse comme dans les minicellules et les cellules bicouches. Les concentrations de Ca étaient inférieures à celles des petites cellules jusqu'au 100$^{e}$ jour des essais avant de s'en rapprocher (environ 600 mg/L) après le jour 100.

Les concentrations de Mg et Mn ont évolué de façon parallèle dans l'ensemble des cellules, avec une corrélation positive forte et significative entre elles ($r = 0,93$, $\rho < 0,1\%$) (Tableau 4.3). Les concentrations de Mg et Mn dans la cellule T45LZ5-55LZ5 étaient les plus élevées. Les concentrations de Mg dans la cellule T45LAR-LZ5 ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 9000 mg/L au jour 180 et à pH = 6, avant de diminuer jusqu'à atteindre 200 mg/L à la fin des fins des essais. Les concentrations de Mn ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 1000 mg/L au jour 180 à pH = 6, puis sont restées stables à 1000 mg/L jusqu'au jour 260 à pH = 4. Les concentrations ont ensuite diminué jusqu'à 18 mg/L à la fin de l'essai. Les concentrations de Mg et Mn dans la cellule T45LAR-55LZ5 étaient environ 8 fois supérieures aux concentrations dans la minicellule 45LAR-55LZ5.

L'évolution des concentrations de Mg et Mn dans les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 était similaire. Les concentrations ont augmenté d'abord avec la diminution du pH entre le début des essais et le jour 180 (pH < 3). Les concentrations ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 4000 mg/L pour Mg et à 400 mg/L pour Mn (Figures 4.20b, c). Ensuite, les concentrations ont diminué après le jour 180 pour atteindre des valeurs comprises entre 100 mg/L et 300 mg/L pour Mg et entre 3 mg/L et 20 mg/L pour Mn à la fin des essais. Les concentrations de Mg et Mn dans les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 étaient entre 2 et 3 fois supérieures aux concentrations dans les minicellules.

Les concentrations de Si ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 1000 mg/L dans les cellules T90LAR-10LZ5 et T70LAR-30LZ5 entre le début des essais et le jour 180, à pH < 3. Ensuite, les concentrations de Si ont diminué dans ces deux cellules pour atteindre 300 mg/L, entre le jour 150 et le jour 260, avant de rester stables à 300 mg/L jusqu'à la fin des essais (Figure 4.20e). L'évolution des concentrations de Si dans les cellules T90LAR-10LZ5 et T70LAR-30LZ5 était similaire à celle des minicellules avec une augmentation des concentrations en lien avec la diminution du pH puis une stabilisation autour de 300 mg/L. La concentration maximale atteinte dans les cellules témoins T90LAR-10LZ5 et T70LAR-30LZ5 était plus importante que dans les minicellules (1000 mg/L contre 300 mg/L).

Comme pour les minicellules et les cellules bicouches, l'augmentation rapide des concentrations de Mg et Mn pourrait être liée à la dissolution de la chlorite à pH acide. Cette augmentation semblait également être liée à la diminution du pH sous des valeurs de 5, ce qui correspond bien aux résultats de la littérature qui indiquent une dissolution plus rapide de la chlorite pour des pH < 6 (Sverdrup, 1990 ; Gustafsson et Puigdomenech, 2003). L'augmentation des concentrations de Mg et Mn pourrait également être expliquée par la dissolution de l'ankérite qui, bien que moins réactive que la calcite (Palandri et Kharaka, 2004), pourrait tout de même contribuer à la neutralisation du milieu. La diminution des concentrations de Mg et Mn à pH acide suggère la précipitation de la jarosite (typique à des pH acides compris entre 1 à 3) qui limiterait le relâchement de Mg et Mn dans le lixiviat. Des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec Visual Minteq (Felmy et al., 1984), indiquaient une probable précipitation de la jarosite. Aussi, la diminution des concentrations de Mg et Mn après le jour 180 pourrait également être liée à l'augmentation de la fréquence des cycles de rinçage (tous les 20 jours en moyenne, contre 50 jours en moyenne pour les cycles précédents), ce qui aurait pu influencer les cinétiques de dissolution.

Les concentrations de Si dans la cellule T45LAR-55LZ5 sont restées autour de 0,1 mg/L entre le début de l'essai et le jour 180 avec des pH supérieurs à 6 (Figure 4.20e). Puis, entre le jour 180 et 260, pour des pH inférieurs à 6, les concentrations de Si ont augmenté pour atteindre 300 mg/L avant de se stabiliser autour de cette valeur jusqu'à la fin de l'essai. Les concentrations de Si dans la cellule T45LAR-55LZ5 ont évolué de façon similaire avec celles de la minicellule 45LAR-55LZ5, c'est-à-dire qu'elles ont augmenté avec la diminution du pH. Les valeurs maximales étaient similaires autour de 300 mg/L. Ce comportement similaire (contrairement aux deux autres cellules

témoins) pourrait s'expliquer par la contribution tardive des silicates (après 180 jours pour T45LAR-55LZ5 contre 90 jours dans les autres cellules témoins) dans le tamponnage du pH.

Les concentrations d'Al ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 5000 mg/L dans la cellule T70LAR-30LZ5, entre le début de l'essai et le jour 180, avant de diminuer jusqu'à la fin de l'essai pour atteindre des concentrations de 290 mg/L (Figure 4.20f). Les concentrations dans la cellule T90LAR-10LZ5 ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 2000 mg/L entre le début de l'essai et le jour 180, puis sont restées stables à 2000 mg/L entre les jours 180 et 260 (Figure 4.20f). Après le jour 260, les concentrations ont diminué pour atteindre 250 mg/L à la fin de l'essai. Dans la cellule T45LAR-55LZ5, les concentrations étaient proches de 0,1 mg/L entre le début de l'essai et le jour 180 avec des pH supérieurs à 6. Entre les jours 180 et 300 alors que le pH passait de 6 à 2, les concentrations d'Al ont augmenté pour atteindre des concentrations de 1500 mg/L (Figure 4.20f). Après le jour 300, les concentrations ont diminué pour atteindre des concentrations de 600 mg/L à la fin de l'essai. Les concentrations de Al dans les cellules témoins étaient en moyenne 5 fois supérieures à celles des minicellules.

Les concentrations d'Al, Si et Ca étaient fortement et significativement corrélées entre elles ($r \approx 0,75$, $\rho < 0,1\%$ ; Tableau 4.3), ce qui pourrait indiquer que Al et Si provenaient essentiellement de la dissolution de l'anorthite.

Les concentrations d'Al et Si n'étaient pas corrélées avec les concentrations de K et Na. Toutefois, les concentrations de K et Na étaient tous deux fortement et significativement corrélées ($r = 0,70$, $\rho < 0,1$ ; Tableau 4.3).

Les concentrations de K dans les cellules T90LAR-10LZ5 et T70LAR-30LZ5 sont restées autour de 0,1 mg/L entre le début des essais et le jour 180 avant d'augmenter jusqu'à 2,5 mg/L au jour 260 (Figure 4.20c). Après le jour 260, les concentrations maximales dans les deux cellules ont diminué pour atteindre des concentrations de 0,8 mg/L à la fin des essais. Les concentrations de K dans la cellule T45LAR-55LZ5 sont aussi restées autour de 0,1 mg/L entre le début des essais et le jour 180, puis ont augmenté jusqu'à atteindre 150 mg/L entre les jours 180 et 260. Ensuite, les concentrations sont restées stables entre les jours 260 et 300, avant de diminuer pour atteindre 1,60 mg/L à la fin de l'essai (Figure 4.20c).

Les concentrations de K dans les cellules T90LAR-10LZ5 et T70LAR-30LZ5 étaient entre 4 fois et 20 fois inférieures à celles des minicellules qui ont atteint des concentrations des 50 mg/L. À

l'inverse, la concentration maximale dans la cellule T45LAR-55LZ5 était 3 fois supérieure à celle de la minicellule 45LAR-55LZ5.

Les concentrations de Na dans les cellules T45LAR-55LZ5 et T90LAR-10LZ5 ont augmenté entre le début des essais et le jour 180 d'environ 0,1 mg/L à 200 mg/L et 100 mg/L, respectivement, avant de diminuer pour atteindre des concentrations de 10 mg/L à la fin des essais. L'augmentation dans la cellule T70LAR-30LZ5 est survenue entre le début des essais et le jour 100 pour une concentration maximale de 50 mg/L. Après le jour 100, les concentrations ont diminué pour atteindre une concentration de 15 mg/L à la fin des essais. Les concentrations maximales de Na dans les cellules témoins étaient entre 2 et 10 fois supérieures à celles des minicellules où des concentrations maximales de 25 mg/L ont été mesurées.

La diminution (ou stabilisation) des concentrations de Al, Na et K, après 180 jours et à pH ~2, suggère également la précipitation de la jarosite (typiquement à des pH acides autour de 1 à 3) qui limiterait le relâchement de Al, Na et K dans le lixiviat. Des calculs d'équilibre thermodynamique ont également indiqué une probable précipitation de la jarosite.

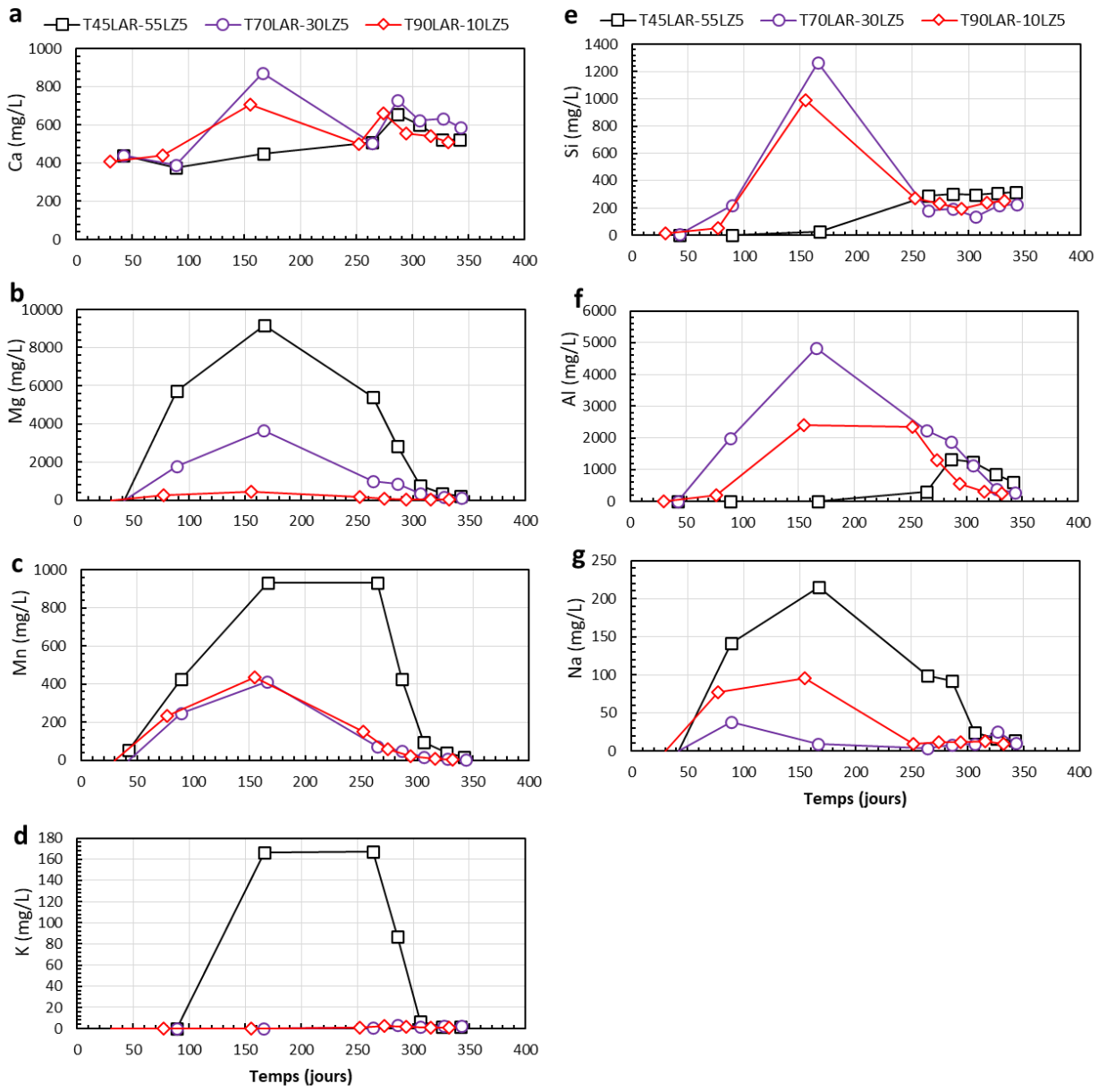



Figure 4.20 Évolution en fonction du temps des concentrations des solutés issus de la dissolution des minéraux neutralisants dans les cellules témoins.

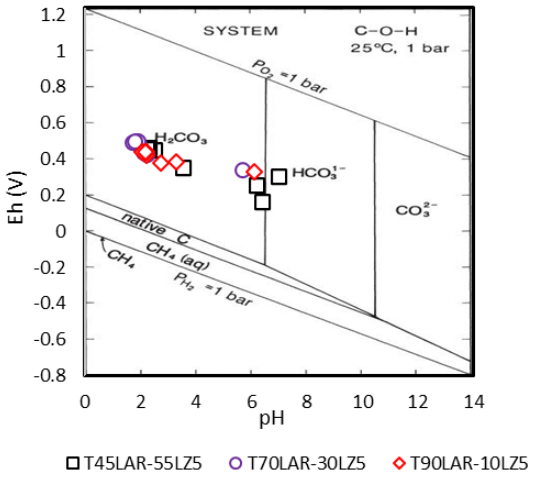



Figure 4.21 Projection de Eh et de pH des cellules témoins sur le diagramme Eh-pH de carbone (tiré de Brookins, 2012; pour une activité de C dissous = $10^{-3}$ (-)).

### 4.3.3 Sulfates et conductivité électrique

Les projections sur le diagramme de Eh-pH du soufre pour les cellules témoins se situaient essentiellement, lorsque le pH était neutre et avec des concentrations faibles d'espèces dissoutes, dans le domaine de prédominance des ions sulfates, indiquant ainsi que la précipitation des sulfates était limitée et les concentrations mesurées dans le lixiviat étaient considérées comme un bon indicateur des réactions d'oxydation dans les résidus (Figure 4.23a).Toutefois, des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient une probable précipitation du gypse qui pourrait avoir réduit la disponibilité des sulfates dans le lixiviat.

Les concentrations de sulfates ont globalement augmenté de façon parallèle dans les 3 cellules témoins. Les concentrations de sulfates dans la cellule T70LAR-30LZ5 ont augmenté d'environ 1500 mg/L à 50000 mg/L entre le début des essais et le jour 180, avant de diminuer et atteindre la concentration de 30000 mg/L à la fin de l'essai. Les concentrations de sulfates dans la cellule T45LAR-55LZ5 ont augmenté d'environ 1500 mg/L à 30000 mg/L entre le début des essais et le jour 180, avant de diminuer et atteindre la concentration de 15000 mg/L à la fin de l'essai. Les concentrations dans la cellule T90LAR-10LZ5 ont augmenté d'environ 1500 mg/L à 30000 mg/L entre le début des essais et le jour 260, avant de diminuer et atteindre la concentration de 15000 mg/L à la fin des essais. Les projections sur le diagramme de Eh-pH du soufre, à pH acide et avec

l'augmentation des concentrations des espèces dissoutes, se situaient essentiellement dans le domaine de prédominance du précipité de sulfate de fer (II). Ainsi, la précipitation de sulfates dans les résidus pourrait expliquer la formation de sel dans les cellules (observée pendant les essais) et pourrait avoir contribué à la diminution des concentrations de sulfates dans le lixiviat (Figure 4.23a).De plus, des calculs d'équilibre thermodynamique indiquaient une possible précipitation de la jarosite. L'augmentation de la fréquence de rinçage entre le jour 260 et la fin des essais pourrait avoir aussi contribué à la faible disponibilité de sulfates dans les lixiviats. Les concentrations de sulfates dans les cellules témoins étaient entre 2 et 3 fois supérieures à celles des minicellules 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

La conductivité électrique était principalement contrôlée par les concentrations de sulfates ($r = 0,81$, $\rho < 0,1\%$ ; Tableau 4.3) et variait entre 5 mS/cm et 25 mS/cm (Figure 4.22b).

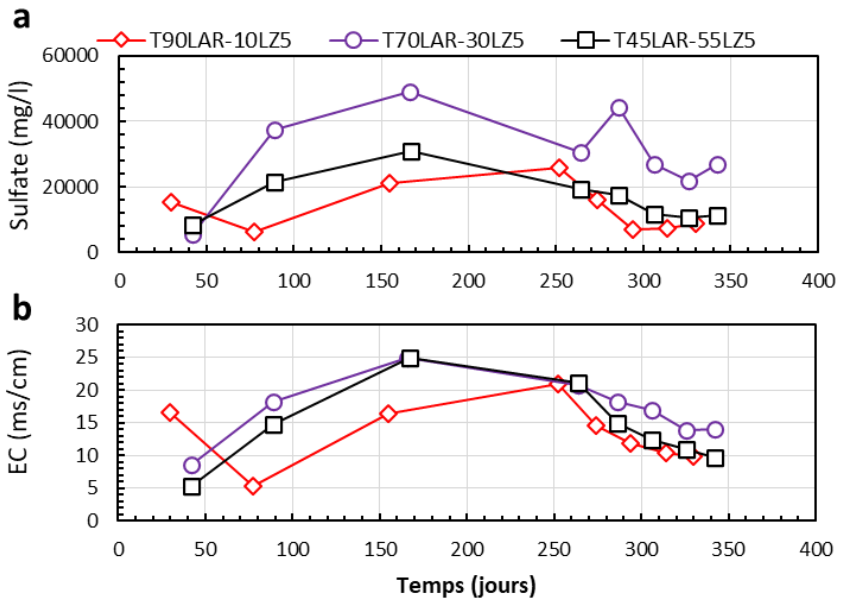



Figure 4.22 Évolution en fonction du temps des concentrations de sulfate et de la conductivité électrique et du potentiel dans les cellules témoins. (a) concentration de sulfate ; (b) conductivité électrique (EC).

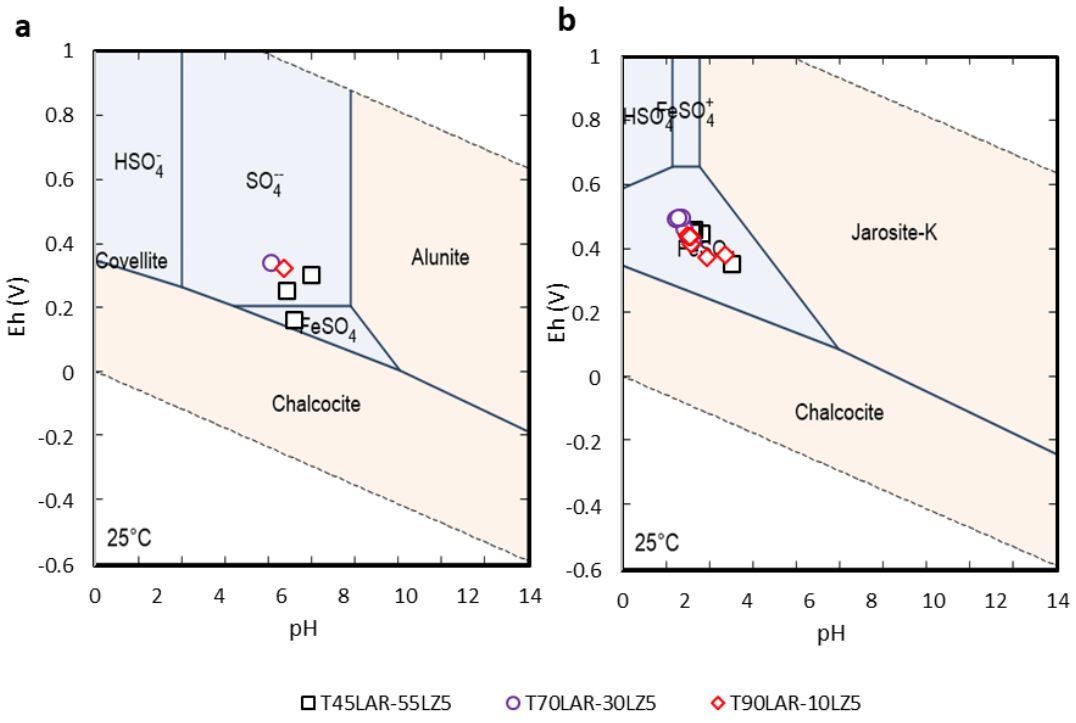



Figure 4.23 Diagramme Eh-pH du soufre pour les cellules témoins. (a) pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 0 pour la cellule T70LAR-30LZ5, (b) pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 286 pour la cellule T70LAR-30LZ5.

### 4.3.4 Métaux et métalloïdes

Les concentrations des métaux, et notamment Fe, Cu, Zn, Ni, As et Pb, étaient fortement et significativement corrélées entre elles ($0,60 < r < 0,9$, $\rho < 0,1\%$). Leur évolution au cours des essais était liée au pH et au délai entre les cycles de rinçage. Les concentrations de Fe dans la cellule T70LAR-30LZ5 ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 25000 mg/L entre le début de l'essai et le jour 180, puis les concentrations ont diminué rapidement à 1500 mg/L au jour 260 avant de re-augmenter pour atteindre 13000 mg/L au jour 300. Après le jour 300, les concentrations ont de nouveau diminué pour atteindre 8000 mg/L à la fin de l'essai (Figure 4.24a). Les concentrations de Fe dans la cellule T90LAR-10LZ5 ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 10000 mg/L entre le début de l'essai et le jour 260 avant de diminuer pour atteindre des concentrations de 5000 mg/L à la fin de l'essai (Figure 4.24a). Dans la cellule T45LAR-55LZ5, les concentrations étaient inférieures à 1 mg/L entre le début des essais et le jour 260, avant d'augmenter pour atteindre

3000 mg/L à la fin de l'essai (Figure 4.24a). Les projections sur les diagrammes Eh-pH du Fe se situaient dans le domaine de prédominance du précipité de sulfates de fer (II) (Figures 4.25a et b). Cette précipitation de sulfates de fer dans les résidus pourrait expliquer la formation de sel dans les cellules (observée pendant les essais) et pourrait avoir contribué à la diminution des sulfates dans le lixiviat. De plus, Fe pourrait avoir précipité sous forme de delafossite ($CuFeO_2$) et de goethite comme l'indiquaient respectivement les projections sur les diagrammes de Eh-pH de Cu (Figures 4.25c et d) et des calculs d'équilibre thermodynamique. Les concentrations maximales de Fe dans les cellules témoins étaient entre 4 et 10 fois supérieures à celles des minicellules contenant les mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

Les concentrations de Cu dans les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à 500 mg/L entre le début des essais et le jour 180, puis les concentrations ont diminué pour atteindre des valeurs autour de 80 mg/L à la fin des essais (Figure 4.24b). Dans la cellule T45LAR-55LZ5, les concentrations étaient inférieures à 1 mg/L entre le début de l'essai et le jour 180, avant d'augmenter pour atteindre 100 mg/L à la fin de l'essai (Figure 4.24a). La faible concentration de Cu dans les cellules pourrait s'expliquer par la précipitation de la delafossite ($CuFeO_2$) comme l'indiquaient les projections sur les diagrammes de Eh-pH du Cu (Figures 4.25c et d). Les concentrations maximales de Cu dans les cellules témoins étaient entre 2 fois et 5 fois supérieures à celles des minicellules contenant les mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

Les concentrations de Zn ont suivi la même évolution que celle de Cu avec des concentrations maximales de 5000 mg/L pour les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 et 500 mg/L pour la cellule T45LAR-55LZ5 (Figure 4.24c).

Les concentrations de Ni dans les cellules T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 ont augmenté de 1 mg/L à 12 mg/L et 18 mg/L, respectivement, entre le début des essais et le jour 180, puis les concentrations ont diminué pour atteindre des valeurs inférieures à 1 mg/L à la fin des essais (Figure 4.24b). Dans la cellule T45LAR-55LZ5, les concentrations étaient inférieures à 1 mg/L, entre le début de l'essai et le jour 180, avant d'augmenter pour atteindre 7 mg/L au jour 260. Après le jour 260, les concentrations ont diminué pour atteindre 1 mg/L à la fin de l'essai (Figure 4.24d). Les concentrations de Pb et As sont restées inférieures à 0,4 mg/L durant toute la durée des essais et donc inférieures aux critères de la Directive 019. Les concentrations maximales de Ni dans les

cellules témoins étaient entre 2 fois et 10 fois supérieures à celles des minicellules contenant les mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5.

Les concentrations de Pb et As dans la cellule T70LAR-30LZ5 ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à environ 3 mg/L pour Pb et 10 mg/L pour As, entre le début de l'essai et le jour 180. Après le jour 180, les concentrations ont diminué pour atteindre des valeurs de 0,18 mg/L pour Pb et 1,6 mg/L pour As. Les concentrations de As étaient supérieures à la limite fixée par la directive 019 et ce pour toute la durée de l'essai. Les concentrations de Pb étaient supérieures à la limite de la Directive 019 entre le début des essais et le jour 260.

Les concentrations de Pb et As, dans la cellule T90LAR-10LZ5, ont augmenté d'environ 0,1 mg/L à environ 0,5 mg/L et 2 mg/L respectivement, entre le début de l'essai et le jour 260. Après le jour 260, les concentrations ont diminué pour atteindre des valeurs de 0,16 mg/L de Pb et 0,25 mg/L de As. Les concentrations de As et Pb étaient supérieures à la limite fixée par la Directive 019 entre le jour 100 et le jour 300.

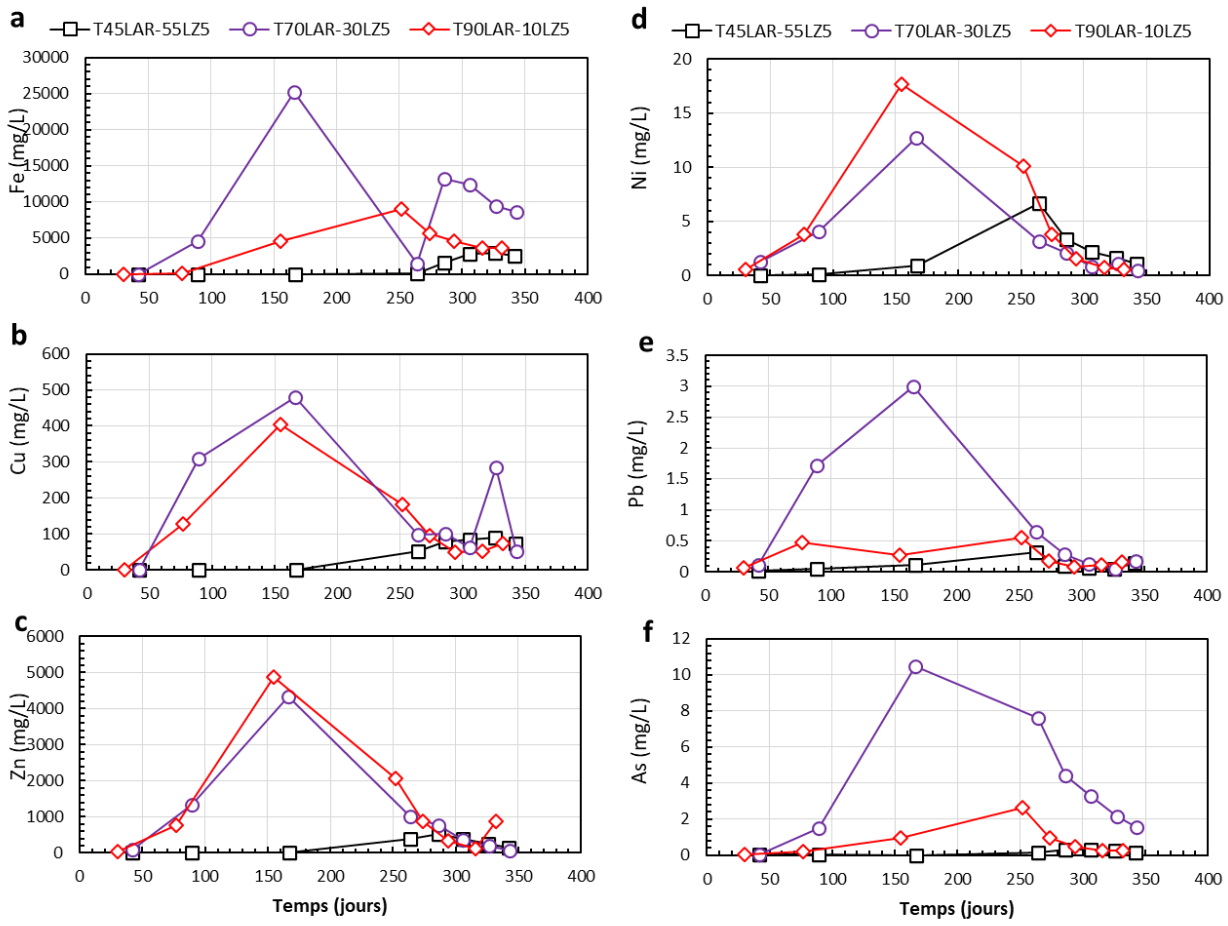



Figure 4.24 Évolution en fonction du temps des concentrations de métaux dans les cellules témoins.

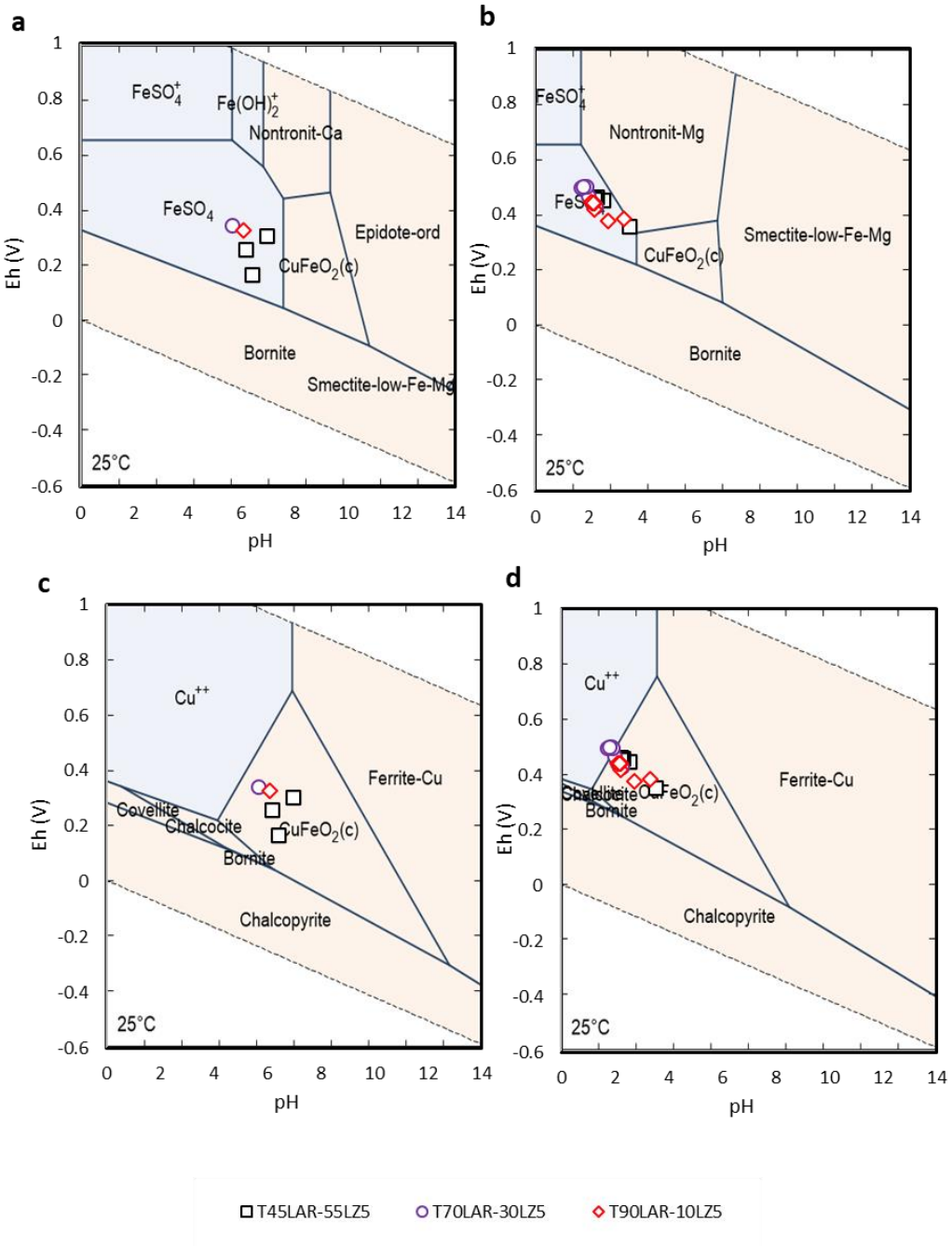



Figure 4.25 (a) et (b) Diagramme Eh-pH du fer pour les cellules témoins, (c) et (d) diagramme Eh-pH du cuivre pour les cellules témoins. (a) et (c) pour pH neutre et concentrations d'espèces dissoutes au jour 0 pour la cellule T70LAR-30LZ5, (b) et (d) pour pH acide et concentrations d'espèces dissoutes au jour 286 pour la cellule T70LAR-30LZ5.

### 4.3.5 Synthèse des résultats des essais en cellules témoins

Les cellules témoins ont montré que les mélanges testés généraient du DMA lorsqu'ils étaient laissés exposés aux cycles de mouillage et séchage. Le délai d'apparition du DMA était étroitement lié au pourcentage de résidus LZ5 dans le mélange comme dans le cas des minicellules. Ainsi, le mélange T45LAR-55LZ5 avait un délai d'apparition plus long (après 160 jours) que les mélanges T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5 (50 jours en moyenne). Les délais d'apparition du DMA des cellules temoins T45LAR-55LZ5 et T90LAR-10LZ5 étaient assez proches de ceux des minicellules pour les mêmes ratios de mélange. Le délai du mélange T70-30LAR était assez proche de 80LAR-20LZ5. Les cellules témoins avaient également les plus fortes concentrations de As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, comparativement aux minicellules et aux cellules bicouches.

## 4.4 Synthèse des essais de laboratoire

Les résultats des essais de laboratoire ont montré que le degré de saturation, le pourcentage de sulfures et le mode de déposition ont une influence sur le délai de génération de DMA et sur les concentrations de sulfates et de métaux.

L'influence du degré de saturation a été observée dans les minicellules avec des concentrations de sulfates qui ont augmenté à mesure que le degré de saturation diminuait et qui ont diminué lorsque le degré de saturation a été remonté à 95%. Le degré de saturation critique était de 90% dans tous les cas. Le DMA a débuté en moyenne 30 jours après que le degré de saturation ait été abaissé à 90% pour les résidus purs de Laronde et les mélanges contenant 90% et 80% de Laronde. Les cellules témoins, qui ont été laissées exposées aux cycles de mouillage et séchage, avaient des délais d'apparition du DMA assez proches des minicellules (en excluant les 54 jours de $S_r$ = 100%). En plus du degré de saturation, l'effet du ratio de mélange a également influencé le délai d'apparition du DMA avec des délais compris entre 30 jours et 50 jours pour les mélanges contenant moins de 40% de résidus LZ5 et des délais compris entre 140 jours et 160 jours pour les mélanges contenant au moins 40% de résidus LZ5.

Les cellules témoins, qui avaient des fréquences de rinçage un peu plus espacées que celles des minicellules, ont enregistré les concentrations de métaux jusqu'à 10 fois plus élevés que celles des

minicellules avec par exemple des concentrations de Fe qui ont atteint 9000 mg/L dans la cellule T90LAR-10LZ5 contre 2600 mg/L dans la minicellule 90LAR-10LZ5 (Tableau 4.4).

L'évolution géochimique de la méthode de déposition par couches avec les résidus LZ5 au-dessus n'a pas montré grande différence avec l'évolution géochimique dans les minicellules 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5 avec des délais d'apparition de DMA assez proches (autour de 150 jours; Tableau 4.4). Toutefois les concentrations maximales de Cu, Fe, Ni, Pb, et Zn étaient plus élevées dans la cellule BIC-LZ5top. La deuxième configuration avec les résidus Laronde au-dessus a permis de retarder la génération du DMA sur un délai plus long. Le pH est passé en dessous de 6 seulement après 320 jours (Tableau 4.4), ce qui représente le délai le plus long de tous les essais.

Il a aussi été observé que le pH critique en dessous duquel il n'est plus possible de remonter le pH à la neutralité était autour de 3. En effet, un raccourcissement des cycles de rinçage, dans la cellule BIC-LARtop, a permis de remonter le pH de 5 à 7, ce qui n'était pas le cas dans les autres cellules où le pH avait atteint des valeurs inférieures à 3. Cette configuration a présenté les concentrations de métaux les plus faibles (excepté le Zn) parmi les 11 cellules testées.

Les concentrations de Cu, Fe, Ni et Zn dépassaient généralement les limites fixées par la directive 019 (Tableau 4.4). Toutefois, ces concentrations diminuaient à mesure que le pourcentage de résidus LZ5 augmentait dans le mélange. Les résidus purs de LZ5 n'ont présenté qu'une concentration de 0,7 Cu contre 0,6 exigé au jour 367. Les concentrations de Pb et As dépassant la limite de la directive 019, ont été observées uniquement dans les cellules 100LAR, T90LAR-10LZ5 et T70LAR-30LZ5.

Tous ces résultats ont été obtenus au laboratoire dans des conditions contrôlées avec des épaisseurs de couches très faibles. Dans les deux prochains chapitres, des simulations numériques ont été réalisées afin d'extrapoler ces résultats à une échelle proche d'un parc à résidus.

Tableau 4.4 pH minimal atteint (entre parenthèse et en gras) et concentrations maximales atteintes (en mg/L; entre parenthèse et en gras) comparés aux limites de la directive 019 (en rouge en mg/L). Les jours auxquels les limites de la directive 019 ont été franchies sont aussi donnés en bleu.

| | **pH** | **As** | **Cu** | **Fe** | **Ni** | **Pb** | **Zn** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Limite 019 | **< 6** | **0,4** | **0,6** | **6** | **1** | **0,4** | **1** |
| 100LAR | 80-363 **(2)** | 312 **(0,41)** | 167-363 **(113)** | 167-363 **(4540)** | 167-181 **(4,6)** | 167 **(0,62)** | 111-363 **(918)** |
| 90LAR-10LZ5 | 81-363 **(2)** | - | 167-312 **(42,6)** | 167-363 **(2640)** | 167 **(1,34)** | - | 111-363 **(336)** |
| 80LAR-20LZ5 | 100-363 **(2)** | - | 167-312 **(44,1)** | 167-312 **(2560)** | 167-312 **(1,7)** | - | 111-312 **(326)** |
| 60LAR-40LZ5 | 200-363 **(2)** | - | 286-363 **(22,8)** | 167 ; 286-366 **(946)** | - | - | 167-363 **(172)** |
| 45LAR-55LZ5 | 200-363 **(2)** | - | 286-363 **(17,4)** | 286-363 **(1340)** | - | - | 167 ; 286-363 **(98,6)** |
| 100LZ5 | - | - | 367 (0,7) | - | - | - | - |
| BIC-LZ5top | 150-402 **(3)** | - | 104-402 **(323)** | 224-402 **(3470)** | 224-342 **(5,25)** | 224-402 **(2,5)** | 104-402 **(899)** |
| BIC-LARtop | 320-350 **(5)** | - | 104-342 **(5,2)** | 324-342 ; 385 **(221)** | 324-342 **(2,82)** | - | 226-385 **(278)** |
| T90LAR-10LZ5 | 50-332 **(2)** | 155-294 **(2,66)** | 77-332 **(403)** | 77-332 **(9030)** | 77-294 **(17,65)** | 77-252 **(0,55)** | 77-332 **(4864)** |
| T70LAR-30LZ5 | 50-342 **(1,5)** | 89-342 **(10,5)** | 42-342 **(480)** | 89-342 **(25165)** | 42-286 ; 327 **(12,74)** | 89-286 **(3)** | 89-342 **(4326)** |
| T45LAR-55LZ5 | 160-342 **(2)** | - | 264-342 **(89,4)** | 264-342 **(2980)** | 264-342 **(6,68)** | - | 264-342 **(517)** |

# CHAPITRE 5 CALIBRATION ET VALIDATION DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

## 5.1 Approche de calibration et de validation des simulations numériques

La calibration des simulations numériques a été réalisée en suivant les méthodes de calibration usuelles employées pour les modèles de transport réactif (voir section 2.3.3). La première étape consistait ainsi à calibrer les paramètres hydrauliques pour reproduire les écoulements, les teneurs en eau volumiques et les degrés de saturation mesurés dans les cellules au laboratoire. Les variations du degré de saturation des essais ($S_r$ = 100%, puis 90%, puis 80%, puis 70% et enfin de nouveau 95%) ont été reproduites dans un même modèle. L'évaporation n'ayant pas été simulée, les changements de degré de saturation ont été simulés en faisant varier le niveau de la nappe phréatique (charge hydraulique). Cette variation de la nappe phréatique ne suffisait pas à elle seule dans le cas des cellules bicouches et témoins où des teneurs en eau très faibles (jusqu'à 10%) ont été régulièrement mesurées. La conductivité hydraulique saturée des résidus a donc été augmentée, dans les cellules bicouches et témoins, d'environ 5 ordres de grandeur (de l'ordre de $10^{-7}$ m/s à $10^{-2}$ m/s) pour s'assurer de la désaturation rapide des résidus et du retour rapide aux degrés de saturation mesurés. Cette modification permettait de simuler les degrés de saturation mesurés, et n'avait pas d'impact sur le comportement géochimique.

Une fois les degrés de saturation calibrés, la deuxième étape était la calibration géochimique qui visait à ajuster les taux et les surfaces de réaction des minéraux afin de simuler un pH et des concentrations proches des valeurs mesurées dans les lixiviats. La calibration a été réalisée avec les résultats des minicellules 100LAR et 100LZ5 contenant les résidus purs de Laronde et LZ5, respectivement. Le tableau 5.3 présente les taux de réactions calibrés.

La stœchiométrie des réactions et les constances d'équilibre ($\text{Log}\, K_i^m$) employées dans les simulations provenaient des bases de données Min3P (Mayer et al., 2002; Tableau 5.1) et MINTEQA2 (Allison et al., 1991). Les expressions du taux de réactions provenaient aussi de la base de données de Min3P et dépendaient de la loi d'action de masse (ou loi de l'équilibre) (Mayer et al., 2002; Tableau 5.2). Les coefficients calibrés pour chaque cellule sont présentés dans les sections suivantes.

Tableau 5.1 Stœchiométries de réaction et constances d'équilibre (Log $K_i^m$) employées dans les simulations et tirées des bases de données de Min3P et MINTEQA2.

| Minéraux | Stœchiométrie | Log $K_i^m$ |
|---|---|---|
| Quartz | $SiO_{2(amorphe)}+2\ H_2O \leftrightharpoons 3H_4SiO_4$ | 3,9 |
| Pyrite | $FeS_2+7/2\ O_2+H_2O \leftrightharpoons Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2H^+$ | -215,3 |
| [a]Chlorite | $(Mg_2Fe_3Al_2)Si_3O_{10}(OH)_8+16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+}+2Mg^{2+}+3Fe^{2+}+2Al^{3+}+3H_4SiO_{4\ (aq)}+6H_2O$ | 13b |
| Muscovite | $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2+10H^+ \rightarrow K^++3Al^{3+}+3H_4SiO_{4\ (aq)}$ | -12,99 |
| Anorthite | $CaAl_2Si_2O_8+8H^+ \leftrightharpoons Ca^{2+}+2Al^{3+}+2H_4SiO_{4\ (aq)}$ | -25,43 |
| Orthoclase (K-feldspar) | $(KAl)Si_3O_8+4H^++4H_2O \rightarrow K^++Al^{3+}+3H_4SiO_{4\ (aq)}$ | -0,08b |
| Calcite | $CaCO_3 \leftrightharpoons Ca^{2+}+CO_3^{2-}$ | 8,46 |
| [a]Ankérite | $CaFe(CO_3)_2 \leftrightharpoons Ca^{2+}+Fe^{2+}+2CO_3^{2-}$ | 17,09 |
| Chalcopyrite | $CuFeS_2+4O_{2(aq)} \leftrightharpoons Cu^{2+}+Fe^{2+}+2SO_4^{2-}$ | 35,27 |
| [a]Paragonite | $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2+10H^+ \leftrightharpoons Na^++3Al^{3+}+3SiO_2+6H_2O$ | -17,52 |
| Albite | $(NaAl)Si_3O_8+4H^++4H_2O \rightarrow Na^{2+}+Al^{3+}+3H_4SiO_{4\ (aq)}$ | c |
| Gypse | $CaSO_4 \leftrightharpoons Ca^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O$ | 4,58 |
| [a]Ilménite | $FeTiO_3+6H^+ \leftrightharpoons Fe^{2+}+Ti^{2+}+3H_2O$ | -0,90 |
| [d]Sphalérite | $ZnS+H^+ \leftrightharpoons Zn^{2+}+HS^-$ | 11,61 |
| [d]Galène | $PbS+H^+ \leftrightharpoons Pb^{2+}+HS^-$ | 12,78 |
| [d]Arsénopyrite | $2FeAsS+2H^++3\ H_2O \leftrightharpoons AsH_3+H_3AsO_3+2Fe^{2+}+2HS^-$ | 2,80 |
| [d]Millérite | $NiS+H^+ \leftrightharpoons Ni^{2+}+HS^-$ | 8,04 |

[a] tiré de la base de données MINTEQA2 et ajouté à la base de données Min3P
[b] dissolution irréversible contrôlée par la constante d'équilibre (Log $K_i^m$)
[c] dissolution irréversible
[d] non détecté au DRX, ajouté pour simuler les produits d'oxydation mesurés

Tableau 5.2 Expressions des taux de réaction des minéraux employés dans les simulations numériques. Les coefficients ajustés lors de la calibration géochimique sont également indiqués.

| Minéraux | Expression du taux de réaction | Coefficient ajusté |
|---|---|---|
| Quartz | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Pyrite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Chlorite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Muscovite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Anorthite | $R_k^m = -S_k k_k^m [H^+]^{1,2}$ | $S_k(m_{min}^2 L_{vrac}^{-1})$<br>$k_k^m(mol^{1-n} L_{H_2O}^{n-2} s^{-1})$ |
| Orthoclase (K-feldspar) | $R_k^m = -S_k(k_{k1}^m [H^+]^{0,5} + k_{k2}^m [H^+]^{-0,45}$ | $S_k(m_{min}^2 L_{vrac}^{-1})$<br>$k_{k1}^m(mol^{1-n} L_{H_2O}^{n-2} s^{-1})$<br>$kk_2^m(mol^{1-n} L_{H_2O}^{n-2} s^{-1})$ |
| Calcite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Ankérite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Chalcopyrite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Paragonite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Albite | $R_k^m = -S_k(k_{k1}^m [H^+]^{0,49} + k_{k2}^m [H^+]^{-0,3})$ | $S_k(m_{min}^2 L_{vrac}^{-1})$<br>$k_1^m(mol^{1-n} L_{H_2O}^{n-2} s^{-1})$<br>$k_2^m(mol^{1-n} L_{H_2O}^{n-2} s^{-1})$ |
| Gypse | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |
| Ilménite | $R_k^m = -k_k^{m,eff}(1-IAP_K/K_k)$ | $k_k^{m,eff}(mol\ L_{vrac}^{-1}s^{-1})$ |

Certains ajustements sur les compositions minéralogiques ont d'abord été réalisés. En effet, des concentrations notamment de Pb, As, Zn, et Ni, non négligeables, ont été mesurées dans les lixiviats (voir chapitre 4). Or, ces éléments n'avaient pas d'origine minéralogique claire selon les résultats de DRX, et constituaient donc des éléments orphelins selon la définition de Pabst (2011). L'interprétation des résultats en minicellules a montré que ces 4 métaux ne pouvaient provenir que de l'oxydation de sulfures (section 4.1.4). Ainsi, 4 minéraux ont été ajoutés à la composition minéralogique et notamment la sphalérite (ZnS), la galène (PbS), l'arsénopyrite (FeAsS) et la millérite (NiS). Leur pourcentage massique a été fixé à 0,2% pour la sphalérite et la galène et à

0,1% pour l'arsénopyrite et la millérite, dans les résidus Laronde, et soustrait du pourcentage massique de la pyrite. Les pourcentages massiques des minéraux ont ensuite été convertis en fractions volumiques puis employées dans les simulations numériques (Annexes Q à V).

Les modèles ont ensuite été calibrés en ajustant d'abord les concentrations de sulfates, puis en visant à reproduire les concentrations des ions métalliques provenant de l'oxydation des sulfures, notamment Cu, Pb, As, Zn et Ni. Enfin, les variations de pH ont été ajustées en calibrant les cinétiques de dissolution des carbonates d'abord, puis des silicates. Certaines hypothèses ont dû être posées au cours de la calibration afin d'obtenir de meilleurs résultats. Les deux principales hypothèses ont été d'une part de réduire considérablement le taux de réactions de l'ankérite et d'autre part de donner la priorité à la calibration de la pyrite avant celle de la chalcopyrite. Concernant la première hypothèse, le taux de réaction de la calcite (de l'ordre de $10^{-8}$ mol.$L^{-1}$ $s^{-1}$) était largement supérieur à celui de l'ankérite pour la calibration du pH et de Ca, En effet, la combinaison des deux carbonates (ankérite et calcite) ou l'utilisation de l'ankérite uniquement, indépendamment du taux de réaction, ne permettait pas de reproduire les variations de pH observées lors des essais au laboratoire. Par conséquent, la réactivité de l'ankérite a été fixée à une valeur très faible ($10^{-14}$mol.$L^{-1}$ $s^{-1}$). Concernant la deuxième hypothèse, les réactions d'oxydation de la pyrite et de la chalcopyrite dans la base de données de Min3P font toutes deux intervenir l'oxygène, ce qui rend leur calibration interdépendante. Comme la pyrite était le minéral le plus abondant dans les résidus et est plus réactive que la chalcopyrite (comme observé lors des essais mais aussi comme rapporté par Blowes et al. (2014), l'ajustement des propriétés de la pyrite a été privilégié afin de reproduire les variations de concentrations de sulfates. Ce choix a contribué à améliorer la qualité des simulations par rapport aux concentrations de sulfates, mais a entrainé une calibration relativement imprécise des concentrations de Cu.

Tableau 5.3 Coefficients ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction $S_k$ en ($m_{min}^2 L_{vrac}^{-1}$) calibrés des expressions du taux de réaction des résidus 100LAR et 100LZ5 calibrés.

| Minéraux | 100LAR | 100LZ5 |
|---|---|---|
| Quartz | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ |
| Pyrite | $2{,}60 \times 10^{-08}$ | $7{,}00 \times 10^{-09}$ |
| Chlorite | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ |
| Muscovite | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ |
| Anorthite | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ |
| Orthoclase (K-feldspar) | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | 0,00a |
| Calcite | $2{,}00 \times 10^{-08}$ | $3{,}00 \times 10^{-07}$ |
| Ankérite | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ |
| Chalcopyrite | $4{,}50 \times 10^{-10}$ | $4{,}50 \times 10^{-12}$ |
| Gypse | $5{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-08}$ |
| Paragonite | $1{,}08 \times 10^{-10}$ | 0,00a |
| Albite | 20 | 70 |
| Ilménite | 0,00a | $1{,}00 \times 10^{-10}$ |
| Sphalérite | $5{,}50 \times 10^{-09}$ | 0,00a |
| Galène | $5{,}50 \times 10^{-13}$ | 0,00a |
| Arsénopyrite | $2{,}00 \times 10^{-12}$ | 0,00a |
| Millérite | $2{,}00 \times 10^{-11}$ | 0,00a |
| Goethite | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-8}$ |

[a] une valeur de 0,00 a été attribuée aux minéraux non présents dans les résidus. Néanmoins, comme l'objectif était de simuler les mélanges (voir ci-dessous), ces minéraux ont été intégrés malgré tout à la calibration.

Les modèles ont été calibrés sur les résultats des essais des cellules 100LAR et 100LZ5, et ont ensuite été validés sur les résultats des essais des cellules de mélange (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ5), des cellules bicouches (BIC-LZ5top et BIC-LARtop) et des cellules témoins (T45LAR-55LZ5, T70LAR-30LZ5 et T90LAR-10LZ5). Pour chacune des cellules ayant servi à la validation, les taux de réaction des sulfures et des carbonates ont été recalculés pour tenir compte de la fraction volumique réelle des minéraux dans chaque cellule. Cette approche a permis de prendre en compte l'influence de la surface des minéraux sur les réactions d'oxydation et de dissolution (équation 5.1; Mayer, 1999).

Ainsi, le calcul des taux de réaction des cellules de mélange était basé sur les équations 5.1 et 5.2 (Mayer, 1999) :

$$k_i^{eff} = S_i k_i^{md,s} \tag{5.1}$$

Avec :

$k_i^{eff}$ : taux de réaction effectif ($mol.L^{-1}\ s^{-1}$)

$k_i^{md,s}$ : taux de réaction constant du minéral ($mol^{1-n} L_{H_2O}^{n} m_{mineral}^{-2} s^{-1}$)

$S_i$ :surface de réaction ($m_{min}^2 L_{min}^{-1}$)

La formule de calcul de la surface de réaction $S_i$ inclut la fraction volumique (équation 5.2; Mayer, 1999).

$$S_i = 3\times10^{-3} \frac{\varphi_i}{r_i^r} \tag{5.2}$$

Avec :

$S_i$ : surface de réaction ($m_{min}^2 L_{min}^{-1}$)

$\varphi_i$ : fraction volumique du minéral (-)

$r_i^r$ : rayon de la surface réactive des grains du minéral (m)

Le calcul des taux de réaction des mélanges a été réalisé en 3 étapes :

- Tout d'abord, chaque taux de réaction effectif a été divisé par la fraction volumique correspondante afin de déterminer une constante représentant le taux de réaction intrinsèque propre à chaque minéral. Par exemple, le taux de réaction intrinsèque de la pyrite était de $4{,}75 \times 10^{-07}$ ($mol.L^{-1}\ s^{-1}$) dans la cellule 100LAR et de $4{,}24 \times 10^{-07}$ ($mol.L^{-1}\ s^{-1}$) dans la cellule 100LZ5.
- Ensuite, chacun des taux de réaction intrinsèque a été multiplié par la fraction volumique du minéral dans le mélange.
- Enfin, les valeurs calculées à l'étape 2 ont été multipliées par la proportion de chaque résidu dans le mélange, puis additionnées pour obtenir le taux réaction effectif du minéral. Cette dernière valeur a ensuite été directement employée dans les simulations numériques.

Ces trois étapes ont été répétées pour chacune des cellules simulées. Les silicates pour leur part intervenaient très peu dans le processus de neutralisation et leurs taux de réactions calibrés dans les cellules 100LAR et 100LZ5 n'ont pas été modifiés pour les autres cellules. Les tableaux 5.4 et 5.5 présentent les coefficients des expressions du taux de réaction obtenues après calcul pour chaque cellule de mélange, bicouche et témoin.

Tableau 5.4 Coefficients ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction $S_k$ en ($m_{min}^2 L_{vrac}^{-1}$) des expressions du taux de réaction obtenues après calcul pour les minicellules.

| Minéraux | 90LAR-10LZ5 | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 |
|---|---|---|---|---|
| Quartz | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ |
| Pyrite | $2,34 \times 10^{-08}$ | $2,18 \times 10^{-08}$ | $1,75 \times 10^{-08}$ | $1,44 \times 10^{-08}$ |
| Chlorite | $1,00 \times 10^{-09}$ | $1,00 \times 10^{-09}$ | $1,00 \times 10^{-09}$ | $1,00 \times 10^{-09}$ |
| Muscovite | $1,00 \times 10^{-10}$ | $1,00 \times 10^{-10}$ | $1,00 \times 10^{-10}$ | $1,00 \times 10^{-10}$ |
| Anorthite | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ |
| Orthoclase (K-feldspar) | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ | $1,00 \times 10^{-12}$ |
| Calcite | $3,34 \times 10^{-08}$ | $5,12 \times 10^{-08}$ | $9,32 \times 10^{-08}$ | $1,31 \times 10^{-07}$ |
| Ankérite | $1,00 \times 10^{-14}$ | $1,00 \times 10^{-14}$ | $1,00 \times 10^{-14}$ | $1,00 \times 10^{-14}$ |
| Chalcopyrite | $4,20 \times 10^{-10}$ | $4,00 \times 10^{-10}$ | $3,24 \times 10^{-10}$ | $2,55 \times 10^{-10}$ |
| Gypse | $1,32 \times 10^{-09}$ | $2,21 \times 10^{-09}$ | $3,95 \times 10^{-09}$ | $5,24 \times 10^{-09}$ |
| Paragonite | $1,08 \times 10^{-10}$ | $1,08 \times 10^{-10}$ | $1,08 \times 10^{-10}$ | $1,08 \times 10^{-10}$ |
| Albite | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Ilménite | $1,00 \times 10^{-10}$ | $1,00 \times 10^{-10}$ | $1,00 \times 10^{-10}$ | $1,00 \times 10^{-10}$ |
| Sphalérite | $4,39 \times 10^{-09}$ | $3,50 \times 10^{-09}$ | $1,92 \times 10^{-09}$ | $1,05 \times 10^{-09}$ |
| Galène | $4,39 \times 10^{-13}$ | $3,50 \times 10^{-13}$ | $1,92 \times 10^{-13}$ | $1,05 \times 10^{-13}$ |
| Arsénopyrite | $1,60 \times 10^{-12}$ | $1,27 \times 10^{-12}$ | $6,98 \times 10^{-13}$ | $3,83 \times 10^{-13}$ |
| Millérite | $1,60 \times 10^{-11}$ | $1,27 \times 10^{-11}$ | $6,97 \times 10^{-12}$ | $3,83 \times 10^{-12}$ |
| Goethite | $1,00 \times 10^{-14}$ | $1,00 \times 10^{-14}$ | $1,00 \times 10^{-14}$ | $1,00 \times 10^{-14}$ |

Tableau 5.5 Coefficients ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction $S_k$ en ($m_{min}^2 L_{vrac}^{-1}$) des expressions du taux de réaction obtenues après calcul pour les cellules bicouches et témoins.

| Minéraux | BIC-LZ5top | | BIC-LARTop | | T45LAR-55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | T90LAR-10LZ5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laronde | LZ5 | LZ5 | Laronde | | | |
| Quartz | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ |
| Pyrite | $2{,}70 \times 10^{-08}$ | $6{,}38 \times 10^{-09}$ | $7{,}29 \times 10^{-09}$ | $2{,}41 \times 10^{-08}$ | $1{,}52 \times 10^{-08}$ | $1{,}91 \times 10^{-08}$ | $2{,}31 \times 10^{-08}$ |
| Chlorite | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ | $1{,}00 \times 10^{-09}$ |
| Muscovite | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ |
| Anorthite | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ |
| Orthoclase (K-feldspar) | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | 0,00 | 0,00 | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ | $1{,}00 \times 10^{-12}$ |
| Calcite | $2{,}07 \times 10^{-08}$ | $2{,}73 \times 10^{-07}$ | $3{,}12 \times 10^{-07}$ | $1{,}86 \times 10^{-08}$ | $1{,}38 \times 10^{-07}$ | $6{,}89 \times 10^{-08}$ | $3{,}29 \times 10^{-08}$ |
| Ankérite | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ |
| Chalcopyrite | $4{,}67 \times 10^{-10}$ | $4{,}09 \times 10^{-12}$ | $4{,}68 \times 10^{-12}$ | $4{,}18 \times 10^{-10}$ | $2{,}70 \times 10^{-10}$ | $3{,}54 \times 10^{-10}$ | $4{,}14 \times 10^{-10}$ |
| Gypse | $5{,}18 \times 10^{-10}$ | $9{,}1 \times 10^{-09}$ | $1{,}04 \times 10^{-09}$ | $4{,}64 \times 10^{-10}$ | $5{,}54 \times 10^{-09}$ | $2{,}99 \times 10^{-09}$ | $1{,}30 \times 10^{-09}$ |
| Paragonite | $1{,}08 \times 10^{-10}$ | 0,00 | 0,00 | $1{,}08 \times 10^{-10}$ | $1{,}08 \times 10^{-10}$ | $1{,}08 \times 10^{-10}$ | $1{,}08 \times 10^{-10}$ |
| Albite | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Ilménite | 0,00 | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | 0,00 | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ | $1{,}00 \times 10^{-10}$ |
| Sphalérite | $5{,}70 \times 10^{-09}$ | 0,00 | 0,00 | $5{,}10 \times 10^{-09}$ | $1{,}10 \times 10^{-09}$ | $2{,}57 \times 10^{-09}$ | $4{,}30 \times 10^{-09}$ |
| Galène | $5{,}70 \times 10^{-13}$ | 0,00 | 0,00 | $5{,}10 \times 10^{-13}$ | $1{,}11 \times 10^{-13}$ | $2{,}57 \times 10^{-13}$ | $4{,}30 \times 10^{-13}$ |
| Arsénopyrite | $2{,}00 \times 10^{-12}$ | 0,00 | 0,00 | $1{,}86 \times 10^{-12}$ | $4{,}05 \times 10^{-13}$ | $9{,}35 \times 10^{-13}$ | $1{,}56 \times 10^{-12}$ |
| Millérite | $2{,}00 \times 10^{-11}$ | 0,00 | 0,00 | $1{,}85 \times 10^{-11}$ | $4{,}05 \times 10^{-12}$ | $9{,}34 \times 10^{-12}$ | $1{,}56 \times 10^{-11}$ |
| Goethite | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ | $1{,}00 \times 10^{-14}$ |

La calibration des taux de réaction des minéraux a débuté avec les taux de réaction disponibles dans la littérature puis ceux-ci ont été ajustés pour reproduire les résultats de laboratoire (Tableau 5.19). Le modèle du noyau réactif ou *shrinking core* (Mayer et al., 2002), couramment utilisé dans la littérature pour simuler l'oxydation des sulfures (Pabst et al., 2017; Kalonji-Kabambi

et al., 2020; Seigneur et al., 2021), n'a pas été employé ici en raison du grand nombre de paramètres impliqués (notamment les rayons non oxydé et oxydé des particules et la surface de réaction) et de la difficulté à les mesurer ou à les estimer. Le taux de réaction utilisé dans les simulations a malgré tout permis d'obtenir de bons résultats (voir plus bas) et n'a nécessité qu'un seul paramètre, à savoir le taux de réaction effectif.

Les taux de réaction de la calcite, du gypse et la surface de réaction de l'albite étaient inférieurs à ceux généralement rapportés dans la littérature. Par exemple, le taux de réaction de la calcite était compris entre $10^{-8}$ et $10^{-7}$ ($mol.L^{-1}$ $s^{-1}$) contre $10^{-6}$ ($mol.L^{-1}$ $s^{-1}$) dans la littérature (Tableau 5.6). Des taux de réactions plus élevés pour la calcite entrainaient une diminution trop rapide (au moins 50 jours plus rapide) du pH. Pour l'albite, un taux de réaction plus élevé augmentait considérablement (d'environ 10 fois) les concentrations de Na qui auraient été alors largement surestimées par rapport aux mesures. Les taux de réaction du gypse étaient également entre 10 fois et 100 fois inférieurs à ceux de la littérature. Les taux de réaction des silicates étaient globalement supérieurs, parfois jusqu'à 10 ou 100 fois, à ceux de la littérature, excepté pour l'anorthite et l'orthoclase qui avaient des taux de réaction inférieurs à ceux rapportés par d'autres auteurs (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 Comparaison des taux de réaction effectifs ($k_k^{m,eff}$) en (mol $L_{vrac}^{-1}s^{-1}$) et surface de réaction $S_k$ en ($m_{min}^2 L_{vrac}^{-1}$) calibrés (cette étude) avec ceux rapportés dans la littérature.

| Minéraux | Taux de réaction calibrés (cette étude) | Taux de réaction rapportés dans la littérature | Références |
|---|---|---|---|
| Quartz | $1 \times 10^{-12}$ | $1\times10^{-14}$<br>$1\times10^{-14}$<br>$1\times10^{-8}$ | Kalonji et al. (2020)<br>Pabst et al. (2017)<br>Ouangrawa et al. (2009) |
| Pyrite | $7 \times 10^{-09}$- $2 \times 10^{-08}$ | Shrinking core model | Kalonji et al. (2020)<br>Demers et al. (2013)<br>Molson et al. (2007)<br>Pabst et al. (2017)<br>Ouangrawa et al. (2009) |
| Chlorite | $1 \times 10^{-09}$ | $1\times10^{-11}$<br>$1\times10^{-11}$<br>$1\times10^{-11}$<br>$1\times10^{-11}$<br>$1\times10^{-6}$ (CB)<br>$1\times10^{-12}$ (TA) | Kalonji et al. (2020)<br>Demers et al. (2013)<br>Molson et al. (2007)<br>Ouangrawa et al. (2009)<br>Pabst et al. (2017)<br>Pabst et al. (2017) |
| Muscovite | $1 \times 10^{-10}$ | $1\times10^{-11}$<br>$1\times10^{-6}$ (CB)<br>$1\times10^{-14}$ (TA) | Demers et al. (2013)<br>Pabst et al. (2017)<br>Pabst et al. (2017) |
| Anorthite | $1 \times 10^{-12}$ | $1\times10^{-6}$ (CB)<br>$5\times10^{-10}$ (TA) | Pabst et al. (2017)<br>Pabst et al. (2017) |
| Orthoclase (K-feldspar) | $1 \times 10^{-12}$ | $5\times10^{-11}$<br>$5\times10^{-11}$ | Molson et al. (2007)<br>Ouangrawa et al. (2009) |
| Calcite | $2 \times 10^{-08}$- $3 \times 10^{-07}$ | $1\times10^{-6}$<br>$1\times10^{-6}$<br>$1\times10^{-6}$ | Pabst et al. (2017)<br>Molson et al. (2007)<br>Ouangrawa et al. (2009) |
| Ankérite | $1\times10^{-14}$ | Non appliqué | Ouangrawa et al. (2009)<br>Kalonji et al. (2020) |
| Chalcopyrite | $4 \times 10^{-10}$- $4 \times10^{-10}$ | Shrinkong core<br><br><br>$R = -S_k k_k^m [O_2]^{0,5}$ | Kalonji et al. (2020)<br>Demers et al. (2013)<br>Pabst et al. (2017)<br>Ouangrawa et al. (2009)<br>Molson et al. (2007) |
| Gypse | $1 \times 10^{-08}$- $5\times10^{-10}$ | $1\times10^{-7}$<br>$1\times10^{-8}$<br>$1\times10^{-7}$ | Kalonji et al. (2020)<br>Molson et al. (2007)<br>Ouangrawa et al. (2009) |
| Paragonite | $1 \times 10^{-10}$ | - | |
| Albite | 20 | 100 | Kalonji et al. (2020) |
| Ilménite | 0 | $1\times10^{-11}$ | Demers et al.(2013) |
| Sphalérite | $1 \times 10^{-09}$- $5{,}50\times10^{-09}$ | Shrinkong core<br>$R = -S_k k_k^m [O_2]^{0,5}$ | Ouangrawa et al. (2009)<br>Molson et al. (2007) |
| Galène | $1 \times 10^{-13}$- $5{,}50\times10^{-13}$ | - | |
| Arsénopyrite | $4 \times 10^{-13}$- $2 \times 10^{-12}$ | - | |
| Millérite | $4 \times 10^{-12}$- $2 \times 10^{-11}$ | Shrinkong core | Demers et al. (2013 |

## 5.2 Quantification de la qualité de la calibration

L'objectif principal d'une calibration est de simuler le plus fidèlement possible le comportement observé lors d'essais expérimentaux. La calibration numérique ne correspond jamais parfaitement au comportement réel observé, elle vise à en donner une approximation satisfaisante et qui réponde aux objectifs des simulations (Jauregui et Silva, 2011). Ici par exemple, l'objectif de la calibration était principalement de reproduire les phénomènes d'oxydation des sulfures et de dissolution des carbonates pour la neutralisation du pH, et accessoirement la dissolution des autres minéraux.

La comparaison visuelle des résultats simulés et mesurés, méthode souvent utilisée dans le cadre des simulations de transport réactif (p. ex. Demers et al., 2013, Pabst et al., 2017; Kalonji et al., 2020), permet généralement d'obtenir des résultats satisfaisants, mais présente aussi plusieurs limites (Coleby et Duffy, 2002). Par exemple, la calibration visuelle a tendance à se concentrer sur la position des pics plutôt que sur leur intensité (Coleby et Duffy, 2002). De plus, l'estimation de la qualité de la calibration étant subjective (Coleby et Duffy, 2002; Duffy et al., 2006), différents experts peuvent avoir des avis divergents (Duffy et al., 2006). L'utilisation de techniques de calcul objectives est donc recommandée, en complément de l'observation visuelle, pour comparer les résultats numériques et expérimentaux et évaluer la qualité de la calibration.

De nombreuses études montrent qu'une comparaison directe point par point n'est pas réalisable lorsque de grandes quantités de données sont comparées (Coleby et Duffy, 2002; Drozd, 2005; Archambeault et Connor, 2008, Jauregui et Silva, 2011) et c'est le cas dans cette étude avec un total de 15 éléments mesurés et simulés (pH, $SO_4$, Fe, Cu, Zn, Pb, As, Ni, Ca, Al, K, Na, Si, Mg, Mn) pour une durée totale comprise entre 329 et 400 jours, selon les essais. Les approches telles que la corrélation, la racine carrée de l'écart quadratique moyen (RMSD), le facteur de fiabilité (R-factor; p.ex. van Hove et al., 1977), la méthode de l'intégré avec erreur de fréquence logarithmique (IELF; Simpson et al., 2005), ou encore la méthode de validation sélective des fonctionnalités (FSV; Martin, 1999) sont parmi les techniques les plus employées pour quantifier la qualité de la calibration des simulations numériques. L'utilisation d'un algorithme de boîte noire automatisé est aussi une alternative pour calibrer automatiquement les simulations numériques (Crouzal et Pabst, 2021).

Parmi toutes ces méthodes, deux ont été retenues dans le cadre de ce projet en raison de leur facilité d'application et de la prise en compte des tendances et de l'amplitude des résultats. Les deux méthodes sont présentées plus en détail ci-dessous.

### 5.2.1 Méthode par corrélation

La méthode par corrélation est largement utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre et d'interprétation (Cerón et al., 2014; Smith et al., 2022). Elle est particulièrement adaptée à la calibration des variables quantitatives pour lesquelles il existe une relation linéaire. La corrélation entre deux variables est parfaite lorsque la valeur de sortie est égale à 1 ou -1, et la qualité de la corrélation diminue à mesure que la valeur de sortie se rapproche de 0 (Coleby et Duffy, 2002). Le type de corrélation le plus courant est appelé coefficient de corrélation de Pearson (Jauregui et Silva, 2011). Il est généralement utilisé pour mesurer la force de la relation entre deux variables et est défini par l'expression suivante:

$$r = \frac{\sum_{i=0}^{n} Y1_{(i)}.Y2_{(i)} - \frac{\left(\sum_{i=0}^{n} Y1_{(i)} \cdot \sum_{i=0}^{n} Y2_{(i)}\right)}{n}}{\sqrt{\left(\sum_{i=0}^{n} Y1_{(i)}^{2} - \frac{\left(\sum_{i=0}^{n} Y1_{(i)}\right)^{2}}{n}\right) \cdot \left(\sum_{i=0}^{n} Y2_{(i)}^{2} - \frac{\left(\sum_{i=0}^{n} Y2_{(i)}\right)^{2}}{n}\right)}} \tag{5.3}$$

Où r est le coefficient de corrélation, $Y1_{(i)}$ est le jeu de données 1, $Y2_{(i)}$ le jeu de données 2, et n est le nombre total de points dans les deux jeux de données.

La significativité du coefficient obtenu dépend essentiellement de la taille de l'échantillon utilisé (Coleby et Duffy, 2002). Par exemple, une corrélation de 0,01 peut être significative dans un échantillon suffisamment grand et une corrélation de 0,9 peut ne pas l'être dans un petit échantillon. Dans le présent projet, l'échantillon était petit puisque le nombre de mesures était compris entre 7 et 24. Une corrélation pour une valeur ρ inférieure à 5% a donc été jugée significative uniquement lorsque le coefficient de corrélation était supérieur à 0,7 ou inférieur à -0,7

### 5.2.2 Facteur de fiabilité de van Hove

Le facteur de fiabilité de van Hove peut être considéré comme un type de corrélation dans la mesure où il s'agit d'une méthode objective qui quantifie la similarité entre deux jeux de données au moyen d'une valeur unique. La méthode a été proposée à la base pour comparer les intensités expérimentales et théoriques des rayons X (Jauregui et Silva, 2011).

La technique de van Hove utilise cinq facteurs (R1 à R5) pour comparer la similitude des tendances et les amplitudes des mesures et des simulations (équations 5.4 à 5.10 ; Martin, 1999 ; Coleby et Duffy, 2002):

$$R1 = \frac{\sum_{i=0}^{n} \left| Y1_{(i)} - C.Y2_{(i)} \right|}{\sum_{i=0}^{n} \left| Y1_{(i)} \right|} \tag{5.4}$$

$$\text{Avec } C = \frac{\sum_{i=0}^{n} Y1_{(i)}}{\sum_{i=0}^{n} Y2_{(i)}} \tag{5.5}$$

$$R2 = \frac{\sum_{i=0}^{n} (Y1_{(i)} - C.Y2_{(i)})^2}{\sum_{i=0}^{n} (Y1_{(i)})^2} \tag{5.6}$$

Où $Y1_{(i)}$ est le jeu de données 1 et $Y2_{(i)}$ est le jeu de données 2, Les deux indicateurs (R1 et R2) sont comparés ensemble et montrent les similitudes entre les tendances.

$$R3 = \frac{N^{o}pentes^{+}(Y1)}{N^{o}pentes^{-}(Y1)} - \frac{N^{o}pentes^{+}(Y2)}{N^{o}pentes^{-}(Y2)} \tag{5.7}$$

Où $N^{o}pentes^{+}$ est le nombre de pentes positives et $N^{o}pentes^{-}$ est le nombre de pentes négatives pour chaque jeu de données. L'indicateur R3 compare le nombre de pentes positives avec les pentes négatives des deux graphiques.

$$R4 = \frac{\sum_{i=0}^{n} \left| Y1'_{(i)} - C.Y2'_{(i)} \right|}{\sum_{i=0}^{n} \left| Y1'_{(i)} \right|} \tag{5.8}$$

$$R5 = \frac{\sum_{i=0}^{n} (Y1'_{(i)} - C.Y2'_{(i)})^2}{\sum_{i=0}^{n} (Y1'_{(i)})^2} \tag{5.9}$$

Où Y1' est la première dérivée du jeu de données 1 et Y2' est la première dérivée du jeu de données 2, Les indicateurs R4 et R5 sont utilisés pour comparer les amplitudes.

L’indicateur RT combine tous les autres indicateurs afin d'estimer rapidement et précisément la qualité d'un résultat par rapport aux données d’expérience :

$$RT = \sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 + R_4^2 + R_5^2} \tag{5.10}$$

Les valeurs faibles des indicateurs indiquaient une bonne similarité entre les simulations numériques et les valeurs mesurées tandis que les valeurs élevées indiquaient des différences.

Les intervalles retenus pour la classification des valeurs des indicateurs, comme faibles ou élevées, sont les suivants (Coleby et Duffy, 2002) :

- pour les similitudes entre les tendances : les valeurs des indicateurs R1 et R2 devaient être tous les deux inférieures à 0,8, pour être considérées comme faibles. Si cette condition n'était pas remplie les deux valeurs étaient considérées systématiquement comme élevées ;
- pour la similitude entre les amplitudes : les valeurs des indicateurs R4 et R5 devaient être tous les deux inférieures à 6, pour être considérées comme faibles. Si cette condition n'était pas remplie les deux valeurs étaient considérées systématiquement comme élevées ;
- pour la similitude globale : la valeur de l'indicateur RT devait être inférieure à 6, pour être considérée comme faible. Si cette condition n'était pas remplie la valeur était considérée comme élevée.

Ces deux approches (méthode de corrélation et facteur de fiabilité de van Hove) ont donc été utilisées en complément de l'observation visuelle afin de comparer les résultats des simulations numériques (calibration et validation) et les mesures de laboratoire.

## 5.3 Résultats de la calibration des simulations numériques

### 5.3.1 Minicellule 100LAR

Le pH simulé pour la minicellule 100LAR était visuellement proche de celui mesuré pendant les essais, et reproduisait bien à la fois les tendances et les amplitudes observées. Cependant, les variations simulées étaient quelques fois plus rapides que dans les essais, avec par exemple une diminution brusque du pH simulé de 6 à 3 au jour 100, alors que le pH mesuré montrait une diminution plus progressive entre le jour 60 et le jour 100 (Figure 5.1a). Cette diminution brusque du pH pourrait être liée à l'absence dans le système de minéraux comme la sidérite et la gibbsite, susceptibles de tamponner le pH à 5 ou 4 (SRK, 1991; Ptacek, 1994). Toutefois, ces variations n'avaient pas d'incidences sur la qualité de la calibration des simulations numériques. En effet, la corrélation entre le pH simulé et mesuré était forte et significative ($r = 0,94$, $\rho < 1\%$) (Tableau 5.7), ce qui indique que le modèle a reproduit fidèlement les variations du pH. Aussi, les valeurs des indicateurs (R1 = 0,21; R2 = 0,05; R4 = 1,28; R5 = 2,1 et RT = 2,47) du facteur de fiabilité de van

Hove étaient faibles (tableau 5.7), indiquant que les différences entre les concentrations simulées et mesurées étaient limitées. La calibration du pH dans la minicellule pouvait donc être considérée de bonne qualité.

Les concentrations de sulfates simulées suivaient relativement bien les résultats des essais (Figure 5.1b). Les variations observées pendant les essais et liées aux variations des degrés de saturation étaient bien reproduites par les simulations et les concentrations simulées de sulfates augmentaient lorsque le degré de saturation diminuait. Par exemple les concentrations ont atteint 30000 mg/L pour $S_r = 70\%$ contre 1500 mg/L pour $S_r = 90\%$. Cette comparaison visuelle a été confirmée par la corrélation forte et significative ($r = 0{,}90$ et $\rho < 1\%$) et les valeurs relativement faibles des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove (R1 = 0,34 ; R2 = 0,11 ; R4 = 0,95 ; R5 = 0,67 et RT = 1,22; Tableau 5.7), indiquant que les différences entre les concentrations simulées et mesurées étaient minimes. La calibration des sulfates a donc été jugée de bonne qualité.

Les concentrations de Fe, Zn, Ni et As simulées suivaient relativement bien les concentrations mesurées, alors que les concentrations simulées de Pb ont été surestimées après le jour 180 (Figures 5.1c, e, f, g, h). Les corrélations pour les concentrations des métaux étaient non significatives, excepté les concentrations de Fe et Zn (Tableau 5.7). Cependant, la plupart des indicateurs du facteur de van Hove (excepté R1 et R2 pour Pb et Ni) étaient faibles ce qui confirmait tout de même la bonne qualité des calibrations. Les concentrations de Cu simulées suivaient relativement mal les concentrations mesurées (Figure 5.1d), ce qui a été confirmé par des corrélations non significatives et les indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove qui étaient élevés. Les autres indicateurs (R3 et R4) avaient cependant des valeurs faibles, ce qui signifiait que bien que les simulations n'aient pas pu reproduire les tendances très précisément, les amplitudes étaient globalement bien simulées. Comme mentionné plus haut (section 5.1), la raison de cette, relative, mauvaise calibration de Cu était que la calibration de la pyrite a été privilégiée à celle de la chalcopyrite, car il n'a pas été possible d'améliorer les tendances de Cu sans détériorer celles des sulfates. Globalement, la calibration est néanmoins jugée acceptable au regard des concentrations de la plupart des métaux.

Les concentrations de Ca simulées suivaient bien les concentrations mesurées jusqu'au jour 180, après quoi elles étaient sous-estimées (environ 10 fois) jusqu'à la fin des essais (Figure 5.1i). Les coefficients de corrélation non significatifs et les valeurs élevées des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove étaient sensibles à ce changement de tendance après le jour 180 (Tableau 5.7).

Cependant, les valeurs faibles des autres indicateurs R4, R5 et RT indiquaient que les concentrations mesurées et simulées restaient acceptables dans l'ensemble (Tableau 5.7). Les concentrations relativement élevées de Ca observées dans les cellules après le jour 180 provenaient probablement de la dissolution du gypse. Or, le taux de réaction du gypse a été réduit dans les simulations afin de ne pas impacter la calibration des sulfates (jugée très bonne, voir plus haut), ce qui explique une qualité de calibration un peu plus faible pour Ca.

Enfin, la dissolution des silicates était relativement bien reproduite par les simulations, excepté les concentrations de Mn et Mg qui ont été sous-estimées pour toute la durée des essais. Aucun minéral dans la minéralogie mesurée par DRX n'était susceptible de produire Mn selon la stœchiométrie des minéraux de la base de données Min3P. La dissolution de la chlorite, même à taux de réaction élevé, ne permettait pas de reproduire les concentrations mesurées de Mg. Cependant, les concentrations de K, Na et Al étaient visuellement bien reproduites (Figure 5.1j, k,l). Cette observation visuelle a été confirmée par les valeurs faibles des indicateurs de van Hove (Tableau 5.7). La méthode du coefficient de corrélation a aussi confirmé la bonne calibration des variations de concentrations de Al et Na (Tableau 5.7). La calibration des silicates a donc été considérée comme acceptable.

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 12,06% et 52,39% à la fin des simulations numériques de la cellule 100LAR contre 7,64% et 94,38% à la fin des essais. La différence de 5,00% pour le soufre pourrait indiquer un taux de réaction un peu élevé de la pyrite dans les simulations numériques. La différence de 40,00% pour le carbone pourrait être liée à la non-implication de l'ankérite dans le processus neutralisation dans les simulations numériques.

Au final, le pH et les concentrations simulés ont, dans l'ensemble, bien suivi les tendances et les amplitudes mesurées dans la cellule 100LAR. Les variations liées aux changements de degrés de saturation ont pu être bien reproduites pour la plupart des éléments simulés. La calibration de la cellule 100LAR était donc de bonne qualité.

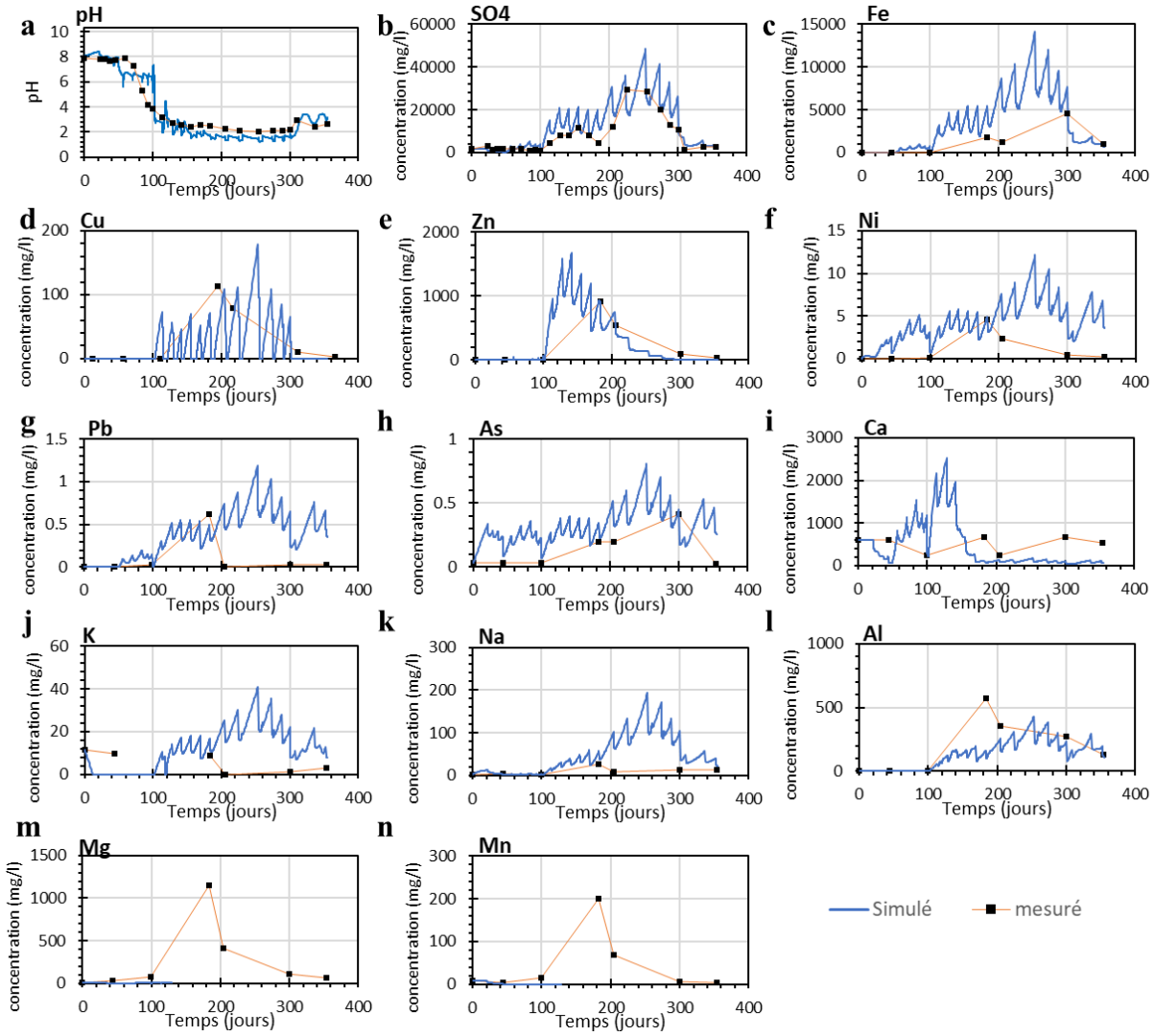



Figure 5.1 Calibration des simulations numériques de la minicellule 100LAR (courbe bleue) comparée aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.7 Coefficient de corrélation et facteurs de fiabilité de van Hove de la cellule 100LAR (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,94** | < 0,01% | 0,21 | 0,05 | 1,28 | 2,10 | 2,47 |
| $SO_4$ | **0,90** | < 0,01% | 0,34 | 0,11 | 0,95 | 0,67 | 1,22 |
| Fe | **0,80** | < 5% | 0,52 | 0,22 | 0,47 | 0,21 | 0,76 |
| Cu | -0,25 | | 1,77 | 2,53 | 1,68 | 2,32 | 4,21 |
| zn | **0,99** | < 0,01% | 0,17 | 0,02 | 0,21 | 0,06 | 0,28 |
| Ni | 0,51 | | 0,98 | 0,51 | 0,88 | 0,63 | 1,55 |
| Al | **0,82** | < 5% | 0,38 | 0,17 | 0,64 | 0,40 | 0,86 |
| Ca | 0,09 | | 0,80 | 0,85 | 1,31 | 1,19 | 2,13 |
| Mg | 0,55 | | 0,80 | 0,47 | 0,88 | 0,75 | 1,48 |
| K | 0,27 | | 0,78 | 0,52 | 0,85 | 0,67 | 1,43 |
| Na | **0,76** | < 5% | 0,46 | 0,20 | 0,83 | 0,70 | 1,19 |
| Mn | -0,23 | | 1,93 | 2,88 | 1,47 | 1,40 | 4,02 |
| Pb | 0,42 | | 1,29 | 0,67 | 0,91 | 0,84 | 1,91 |
| As | 0,38 | | 0,65 | 0,44 | 1,27 | 1,34 | 2,01 |

### 5.3.2 Minicellule 100LZ5

Le pH simulé dans la cellule 100LZ5 est resté proche de la neutralité comme le pH mesuré (Figure 5.2a). La corrélation entre le pH simulé et mesuré n'était pas significative (Tableau 5.8), ce qui indiquait que le modèle ne reproduisait pas fidèlement les variations du pH. Les valeurs des indicateurs (R1 = 0,05, R2 = 0,00, R4 = 2,37, R5 = 4,44 et RT = 5,03) du facteur de fiabilité de van Hove étaient cependant faibles (Tableau 5.8), indiquant une faible différence entre les tendances et les amplitudes des pH mesurés et simulés. La corrélation non significative n'avait cependant pas d'incidence majeure sur le comportement global simulé des résidus dont le pH restait proche de la neutralité comme lors de l'essai. Aussi, l'amélioration de la calibration du pH n'était pas possible sans détériorer celle des sulfates (voir plus bas). Par exemple, pour reproduire quasi parfaitement le pH mesuré, le taux de réaction du gypse aurait dû être supérieur à celui de la pyrite, ce qui aurait amené à sous-estimer les concentrations de sulfates et par conséquent minimiser la réaction d'oxydation. Malgré ces légères différences, la calibration a donc été jugée acceptable puisque le pH simulé restait supérieur à 7 durant toute la durée des simulations.

Les concentrations simulées de sulfates suivaient relativement bien les résultats des essais (Figure 5.2b). Les variations observées pendant les essais et liées aux variations des degrés de saturation ont été bien reproduites. Par exemple les concentrations ont augmenté de 1500 mg/L pour $S_r$ = 90% à 2500 mg/L pour $S_r$ = 70% puis ont diminué à 500 mg/L pour $S_r$ = 95%. Cependant, la simulation tendait parfois à surestimer (d'environ 2 fois) les concentrations de sulfates notamment pour $S_r$ = 70%. Par exemple au jour 400 la concentration mesurée était autour de 400 mg/L alors que celle simulée était de l'ordre de 800 mg/L. La corrélation était non significative, mais les valeurs relativement faibles des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove (Tableau 5.8), indiquaient que les différences entre les concentrations simulées et mesurées restaient minimes et que la calibration pouvait être jugée de bonne qualité.

Contrairement aux résidus Laronde, les concentrations des métaux Ni, Zn, Pb et As dans les résidus LZ5 sont restées inférieures à la limite de détection des analyses ICP-AES toute la durée des essais. Les taux de réactions des minéraux susceptibles de libérer ces éléments (galène, millérite, arsénopyrite et sphalérite) ont donc été considérés nuls de sorte à limiter leur oxydation et la calibration s'est uniquement attachée à reproduire les concentrations de Fe et Cu. Les concentrations de Fe simulées ont suivi les concentrations mesurées jusqu'au jour 100 mais étaient ensuite sous-estimées (environ 0,5 mg/L simulé contre 1 mg/L mesuré) jusqu'à la fin des essais (Figure 5.2c). La corrélation des concentrations de Fe simulées et mesurées n'était pas significative et les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient élevées, ce qui indiquait que les concentrations simulées n'ont pas pu bien reproduire les tendances et les amplitudes des concentrations mesurées (Tableau 5.8). Toutefois, les concentrations mesurées et simulées sont restées faibles durant toute la durée des essais et des simulations numériques.

Les concentrations de Cu simulées n'ont pas bien suivi les concentrations mesurées (Figure 5.2d) avec notamment une corrélation non significative et des valeurs élevées des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove (Tableau 5.8). Les concentrations de Cu mesurées et simulées sont cependant restées faibles, ce qui s'est traduit par des valeurs faibles des indicateurs R4, R5 et RT du facteur de van Hove indiquant que la tendance générale était bien suivie. Comme dans le cas de la cellule 100LAR, il n'était pas possible d'améliorer les corrélations de Cu sans nuire à celles des sulfates et la priorité a donc été portée sur ces derniers plus critiques par rapport aux objectifs du

projet. Globalement, les simulations de Fe et Cu dans la cellule 100LZ5 étaient donc de qualité moyenne.

Les concentrations simulées de Ca ont visuellement bien suivi les mesures de laboratoire (Figure 5.2i) avec cependant de grandes fluctuations durant toute la durée des essais et une sous-estimation des concentrations après le jour 300. Ces grandes fluctuations n'ont cependant pas influencé significativement la qualité des tendances simulées, comme l'indiquaient les valeurs relativement faibles des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove (Tableau 5.8). Cependant, le coefficient de corrélation non significatif et les valeurs élevées des autres indicateurs (R4, R5 et RT) du facteur de van Hove indiquaient une différence plus globale entre les concentrations simulées et mesurées. La calibration de Ca était reliée à la dissolution de plusieurs minéraux et en particulier du gypse et de la calcite. L'amélioration de la calibration de Ca conduisait ainsi à une détérioration de la calibration des sulfates et du pH. La calibration de Ca a donc été jugée acceptable, malgré les quelques différences observées.

Les concentrations simulées de K, Al, Mg et Mn, issus de la dissolution des silicates, dans la cellule 100LZ5, n'ont pas été bien reproduites et sont restées ainsi très faibles (proches de 0,1 mg/L (Figures 5.2j, l, m, n), alors qu'elles pouvaient dépasser 20 mg/L pour Al et 500 mg/L pour Mg dans les essais. Cette différence entre les concentrations simulées et mesurées pourrait être liée à la stœchiométrie de dissolution des silicates dans la base de données de Min3P qui est contrôlée par $H^+$(Tableau 5.1), or le pH est resté supérieur à 7 durant toute la durée de l'essai, traduisant une disponibilité limitée de $H^+$dans le système. Cependant, en ajustant la surface de réaction de l'albite, les concentrations simulées de Na ont pu bien suivre les résultats des essais (Figure 5.2k), avec une corrélation forte et significative ($r = 0,85$ et $\rho < 5\%$) et des valeurs faibles des indicateurs (R1 = 0,20 ; R2 = 0,05 ; R4 = 0,50 ; R5 = 0,15 et RT = 0,56) du facteur de fiabilité de van Hove (Tableau 5.8).

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 13,73% et 23,89% à la fin des simulations numériques de la cellule 100LZ5 contre 2,84% et 24,69% à la fin des essais. La différence de 10,00% pour le soufre pourrait indiquer un taux de réaction un peu élevé de la pyrite dans les simulations numériques. La différence était de moins 1,00% pour le carbone et pourrait être lié à la faible acidité générée par l'oxydation de la pyrite et donc une faible contribution des carbonates (calcite et ankérite) dans les résidus LZ5.

Globalement, le pH et les concentrations simulés ont donc bien suivi les tendances mais ont moyennement suivi les amplitudes des mesures dans la cellule 100LZ5. Les variations liées aux changements de degrés de saturation ont pu être bien reproduites pour les sulfates simulés. Aussi, les faibles concentrations de Fe et Cu ont pu être reproduites traduisant la capacité du code à bien reproduire les phénomènes de précipitation et de formation de minéraux secondaires notamment la goethite, avec une augmentation de la teneur, de 0% au début de l'essai à 0,60% à la fin de l'essai. La calibration de la cellule 100LZ5 pouvait donc être considérée de moyenne qualité.

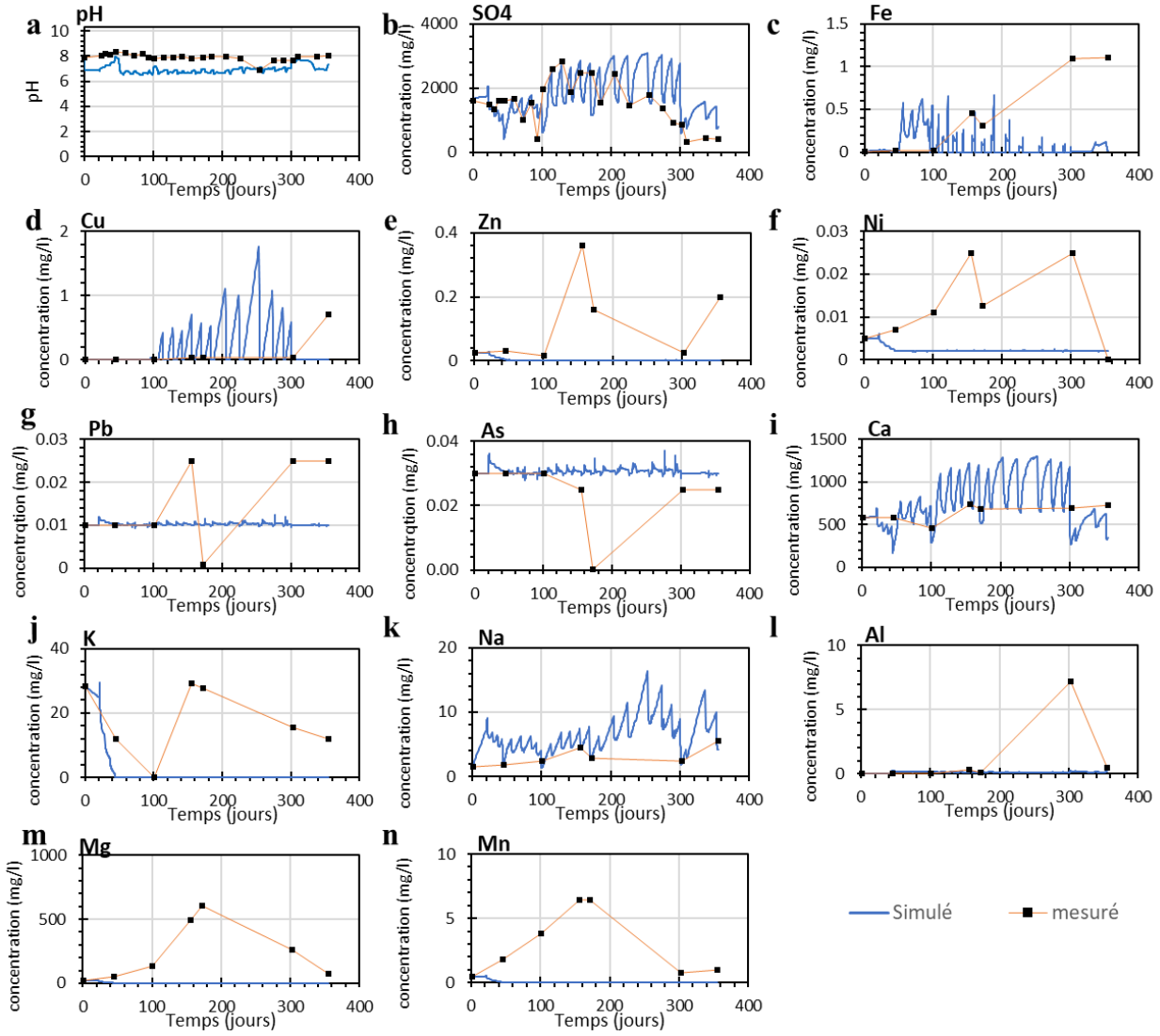



Figure 5.2 Calibrations des simulations numériques de la minicellule 100LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.8 Coefficient de corrélation et facteurs de fiabilité de van Hove de la cellule 100LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | 0,02 | | 0,05 | 0,00 | 2,37 | 4,44 | 5,03 |
| SO4 | 0,49 | | 0,33 | 0,13 | 1,31 | 1,59 | 2,1 |
| Fe | -0,06 | | 1,30 | 1,22 | 2,49 | 6,28 | 6,98 |
| Cu | -0,18 | | 1,98 | 2,26 | 2,22 | 2,72 | 4,61 |
| zn | | | | | | | |
| Ni | | | | | | | |
| Al | 0,33 | | 1,40 | 0,75 | 1,24 | 1,01 | 2,25 |
| Ca | 0,34 | | 0,31 | 0,12 | 3,45 | 10,71 | 11,25 |
| Mg | -0,41 | | 1,92 | 4,54 | 2,52 | 10,46 | 11,84 |
| K | 0,42 | | 1,55 | 3,87 | 2,45 | 12,32 | 13,23 |
| Na | **0,90** | < 1% | 0,16 | 0,03 | 0,33 | 0,07 | 0,38 |
| Mn | -0,43 | | 1,89 | 4,69 | 3,62 | 33,26 | 33,83 |
| Pb | | | | | | | |
| As | | | | | | | |

## 5.4 Validation de la calibration des simulations numériques

### 5.4.1 Minicellules de mélange

Pour chacune des cellules, les taux de réaction des sulfures et des carbonates ont été recalculés pour tenir compte de la fraction volumique réelle des minéraux dans chaque cellule (voir section 5.1).

#### 5.4.1.1 Minicellule 90LAR-10LZ5

Le pH simulé dans la cellule 90LAR-10LZ5 était très proche de celui mesuré pendant les essais, et reproduisait bien à la fois les tendances et les amplitudes observées (Figure 5.3a). La corrélation forte et significative ($r = 0,97$, $\rho < 0,1\%$) et les valeurs faibles des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove (Tableau 5.9) indiquaient la bonne reproduction du pH par les simulations et par conséquent la fiabilité de l'approche de calibration pour ce ratio de mélange.

Les concentrations de sulfates simulées ont également bien suivi les résultats des essais (Figure 5.3b). Cependant, les simulations surestimaient légèrement les concentrations de sulfates pour $S_r$ = 80% et 70%, avec des écarts allant jusqu'à 2000 mg/L pour $S_r$ = 70%. Une telle surestimation n'a pas été observée dans le cas de la cellule 100LAR, mais une tendance similaire a été observée pour la cellule 100LZ5. La corrélation forte et significative ($r = 0,97$ et $\rho < 0,1\%$) et les valeurs faibles des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove (Tableau 5.9) indiquaient cependant que les différences entre les concentrations mesurées et simulées étaient limitées dans l'ensemble, démontrant la fiabilité de l'approche de calibration.

Les concentrations de Fe, Zn, Ni, Pb et As simulées ont relativement bien suivi les concentrations mesurées (Figures 5.3c, e, f, g, h). Les coefficients de corrélations étaient globalement élevés, excepté pour As, Fe et les valeurs des indicateurs de van Hove étaient faibles, ce qui confirmait que l'approche de calibration était bien adaptée pour Fe, Ni, As, Pb, Zn (Tableau 5.9). Les concentrations de Cu simulées ne semblaient visiblement pas vraiment suivre les concentrations mesurées (Figure 5.3d), mais les coefficients de corrélations étaient forts et significatifs ($r = 1,00$, $\rho < 0,01$) et les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient faibles (tableaux 5.7), indiquant malgré tout une assez bonne calibration.

Les concentrations de Ca simulées ont été sous-estimées après le jour 100 comme dans le cas de la cellule 100LAR (Figure 5.3i). La corrélation était également non significative et les valeurs du facteur de van Hove assez élevées (Tableau 5.9). La simulation de Ca dans la cellule 90LAR-10LZ5 n'était donc pas de très bonne qualité.

La dissolution des silicates était, par contre, relativement bien reproduite, excepté pour les concentrations de Mn et Mg qui ont été sous-estimées durant toute la durée des simulations (Figures 5.3m, n). Les concentrations de K, Na et Al ont été relativement bien reproduites (Figures 5.3j, k, l). Les corrélations de Al, K étaient non significatives, tandis que la corrélation de Na était forte et significative (tableau 5.7). Les valeurs des inducteurs du facteur de van Hove étaient assez faibles, indiquant une bonne reproduction des tendances et amplitudes.

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 13,58% et 37,40% à la fin des simulations numériques de la cellule 90LAR-10LZ5 contre 2,82% et 92,38% à la fin des essais. La différence de 12,00% pour le soufre pourrait indiquer un taux de réaction élevé de la pyrite dans les simulations numériques comme observé pour les cellules de calibration (100LAR et 100LZ5).

La différence de 55,00% pour le carbone pourrait être liée à la non-implication de l'ankérite dans le processus neutralisation dans les simulations numériques comme dans le cas de la cellule 100LAR.

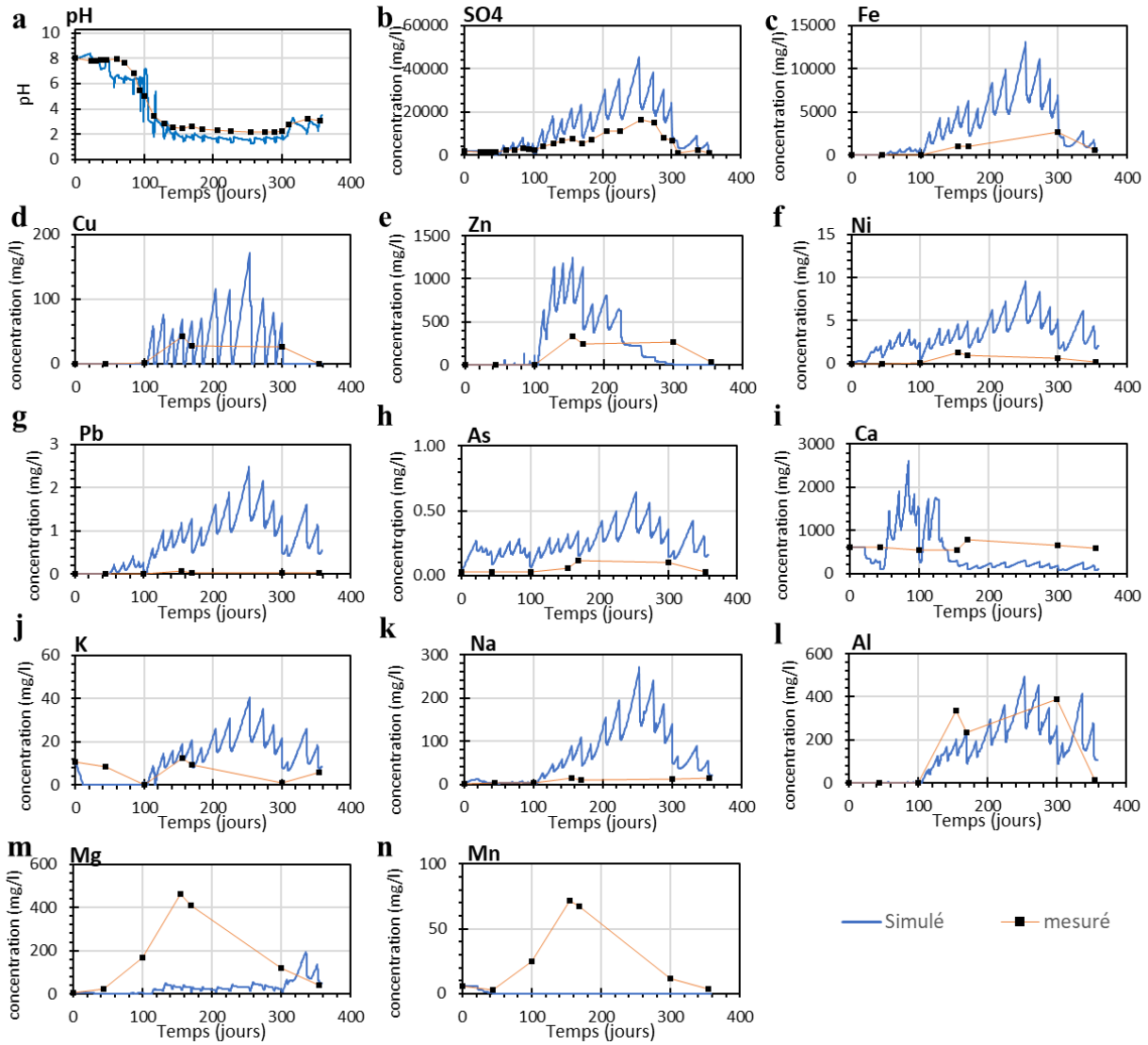



Figure 5.3 Simulations numériques de la minicellule 90LAR-10LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs)

Tableau 5.9 Coefficient de corrélation et facteurs de fiabilité de van Hove de la cellule 90LAR-10LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé)

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,97** | < 0,01% | 0,14 | 0,03 | 1,77 | 2,58 | 3,13 |
| SO4 | **0,97** | < 0,01% | 0,17 | 0,02 | 0,72 | 0,45 | 0,86 |
| Fe | 0,72 | | 0,53 | 0,29 | 1,09 | 0,97 | 1,58 |
| Cu | **1,00** | < 0,01% | 0,07 | 0,01 | 0,17 | 0,04 | 0,19 |
| zn | **0,77** | < 0,1% | 0,67 | 0,51 | 1,30 | 1,74 | 2,33 |
| Ni | **0,86** | < 0,1% | 0,44 | 0,15 | 0,52 | 0,17 | 0,72 |
| Al | 0,63 | | 0,58 | 0,36 | 0,59 | 0,59 | 1,08 |
| Ca | -0,27 | | 0,74 | 0,80 | 4,31 | 8,54 | 9,63 |
| Mg | -0,09 | | 1,21 | 1,53 | 1,46 | 3,66 | 4,40 |
| K | 0,55 | | 0,41 | 0,28 | 0,63 | 0,46 | 0,92 |
| Na | **0,90** | < 0,1% | 0,39 | 0,12 | 0,60 | 0,35 | 0,80 |
| Mn | -0,32 | | 1,91 | 3,93 | 2,80 | 13,98 | 14,91 |
| Pb | **0,85** | < 0,1% | 0,41 | 0,12 | 0,52 | 0,30 | 0,74 |
| As | 0,48 | | 0,50 | 0,24 | 1,49 | 2,11 | 2,64 |

#### 5.4.1.2 Minicellule 80LAR-20LZ5

La simulation de la minicellule 80LAR-20LZ5 montrait un comportement et des conclusions en tout point identiques à la simulation de la cellule 90LAR-10LZ5. Pour résumer, les simulations calibrées ont permis de reproduire assez bien le pH, les sulfates (avec des surestimations pour $S_r$ = 80% et 70%), les métaux et les silicates, excepté Mn et Mg. Les concentrations de Ca ont été sous-estimées par le modèle après le jour 100, et seules les tendances générales ont pu être reproduites (Figure 5.4). Les coefficients de corrélation et les valeurs des indicateurs de van Hove étaient assez proches des valeurs obtenues pour la minicellule 90LAR-10LZ5 (Tableaux 5.9 et 5.10). L'approche de calibration semblait donc également fiable pour ce ratio de mélange.

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 12,42% et 30,84% à la fin des simulations numériques de la cellule 80LAR-20LZ5 contre 3,70% et 100,00% à la fin des essais. Les raisons de ces différences sont les mêmes que dans la cellule 90LAR-10LZ5.

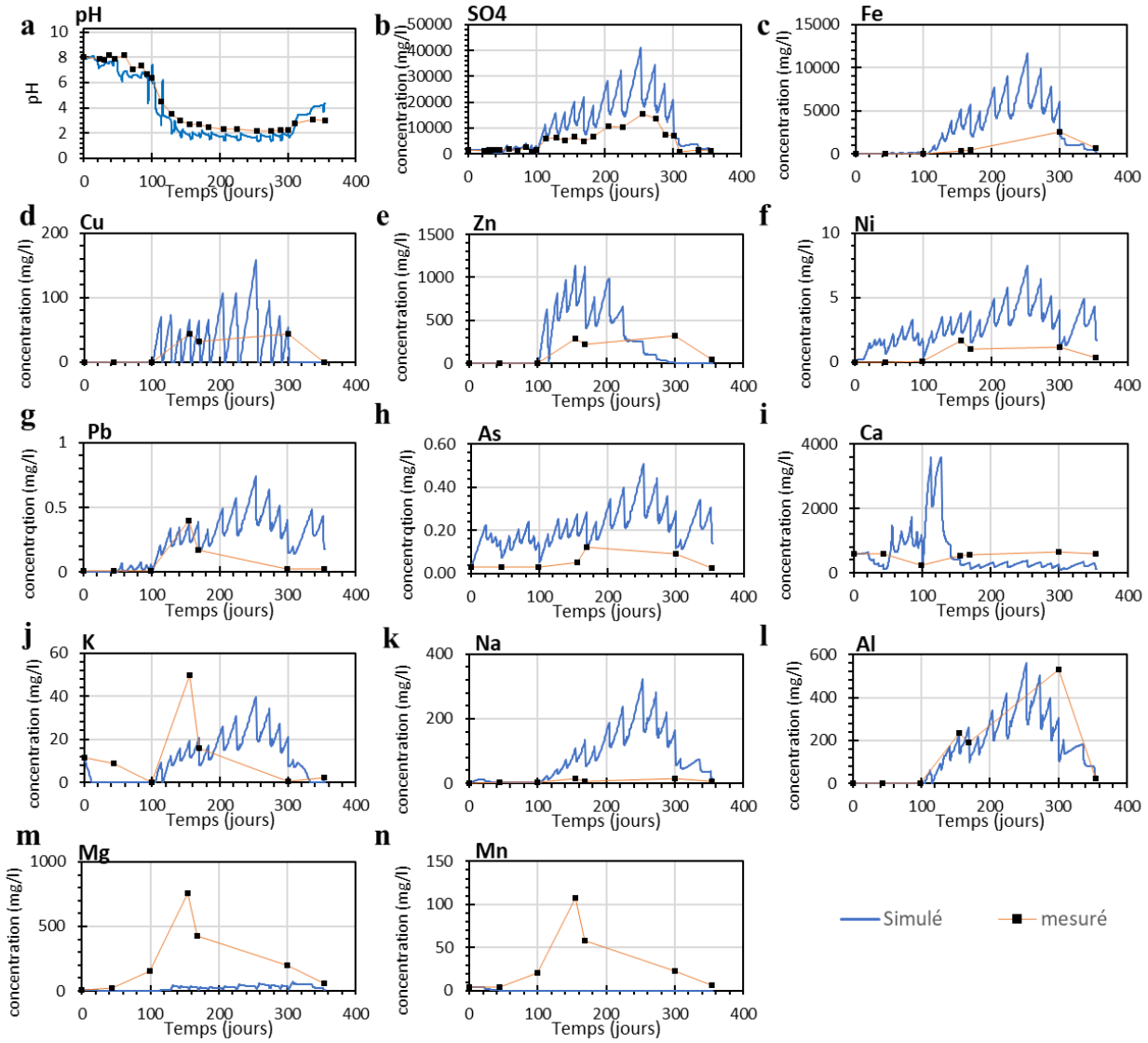



Figure 5.4 Simulations numériques de la minicellule 80LAR-20LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.10 Coefficients de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule 80LAR-20LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,97** | < 0,01% | 0,11 | 0,02 | 1,27 | 1,69 | 2,12 |
| SO4 | **0,97** | < 0,01% | 0,20 | 0,03 | 0,73 | 0,50 | 0,91 |
| Fe | 0,42 | | 1,00 | 0,64 | 1,48 | 1,74 | 2,57 |
| Cu | **0,93** | < 0,1% | 0,28 | 0,09 | 0,54 | 0,31 | 0,69 |
| zn | 0,62 | | 0,84 | 0,77 | 1,37 | 1,82 | 2,54 |
| Ni | **0,79** | < 5% | 0,53 | 0,20 | 0,68 | 0,30 | 0,93 |
| Al | **0,77** | < 5% | 0,54 | 0,26 | 0,79 | 0,56 | 1,14 |
| Ca | -0,13 | | 0,66 | 0,55 | 4,57 | 19,01 | 19,57 |
| Mg | 0,74 | | 0,66 | 0,25 | 0,54 | 0,18 | 0,91 |
| K | 0,64 | | 0,74 | 0,36 | 0,91 | 0,58 | 1,36 |
| Na | **0,93** | < 0,1% | 0,35 | 0,12 | 0,47 | 0,18 | 0,62 |
| Mn | -0,33 | | 1,92 | 3,83 | 1,81 | 2,49 | 5,27 |
| Pb | 0,67 | | 0,76 | 0,38 | 0,73 | 0,48 | 1,22 |
| As | 0,32 | | 0,56 | 0,32 | 1,47 | 1,85 | 2,44 |

#### 5.4.1.3 Minicellule 60LAR-40LZ5

Le pH simulé dans la cellule 60LAR-40LZ5 était légèrement sous-estimé entre le début des essais et le jour 160 (Figure 5.5a). Par la suite, le pH simulé a diminué de façon brusque au jour 160 et a été grandement sous-estimé par rapport aux mesures entre le jour 160 et 200 (p.ex. pH = 2 simulé contre pH = 7 mesuré, au jour 180). Les pH simulés et mesurés étaient assez proches après le jour 200 et jusqu'à la fin des essais. La corrélation entre le pH simulé et mesuré était forte et significative ($r = 0,87$, $\rho < 5\%$) et les valeurs des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove étaient faibles, ce qui indiquait que le modèle est parvenu à reproduire assez fidèlement les variations du pH observées au cours des essais. On peut aussi noter que l'effet du mélange a été clairement observé sur l'évolution du pH. Ainsi, par exemple, l'évolution du pH au début de l'essai était identique à celle observée dans la cellule 100LZ5 alors que la diminution brusque au jour 180 était similaire à la cellule 100LAR. La diminution brusque du pH survenait cependant 40 jours avant celle mesurée lors de l'essai dans la cellule 60LAR-40LZ5 et pourrait être liée à un épuisement de la calcite survenu plutôt et de l'absence dans le système de minéraux comme la sidérite et la gibbsite, susceptibles de tamponner le pH à 5 ou 4. Toutefois, cette diminution du pH avant celui de l'essai

n'avait pas d'incidence sur les prévisions à long terme (Chapitre 6). En conclusion, l'approche de calibration était donc fiable et permettait de prendre en compte la proportion de chaque résidu dans le mélange.

Les concentrations de sulfates simulées, dans la cellule 60LAR-40LZ5, ont bien suivi les résultats de l'essai bien qu'elles aient été très différentes de celles mesurées dans les cellules 100LAR,100LZ5, 90LAR-10LZ5 et 80LAR-20LZ5 (Figure 5.5b). Cependant, les simulations ont surestimé les concentrations de sulfates pour $S_r = 80\%$ entre les jours 200 et 280, avec des écarts allant jusqu'à 3500 mg/L. Malgré ces différences ponctuelles, la corrélation significative ($r = 0,85$ et $\rho < 5\%$) et les faibles valeurs des indicateurs de van Hove ont montré que les simulations reproduisaient bien les concentrations de sulfates mesurées dans l'ensemble (Tableau 5.11). L'approche de calibration était donc fiable.

Les concentrations de métaux simulées, notamment Fe, Cu, Ni, Pb et As (Figures 5.5c, d, e, f, g, h) étaient proches des concentrations mesurées. La corrélation significative pour Fe et les valeurs faibles des indicateurs de van Hove indiquaient que les simulations ont assez bien reproduit les concentrations de Fe (Tableau 5.11). Les corrélations significatives pour Cu et non significatives pour Ni, et les valeurs faibles de deux indicateurs R1 et R2 de van Hove indiquaient aussi que les tendances de Cu et Ni étaient bien reproduites mais les amplitudes un peu moins. Les concentrations de As et Pb simulées ont visuellement bien suivi les concentrations mesurées (Figures 5.5g, h). Les corrélations étaient cependant non significatives, mais les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient faibles, excepté R1 et R2 pour Pb, confirmant ainsi l'observation visuelle (Tableau 5.11). La corrélation non significative pour Zn et les valeurs assez élevées des indicateurs du facteur de van Hove indiquaient cependant que les concentrations de Zn étaient moins bien reproduites (Tableau 5.11).

Les différences entre les concentrations des métaux simulées et mesurées sont survenues essentiellement entre les jours 160 et 300 et pourraient s'expliquer par la diminution brusque du pH simulé (40 jours plus tôt que mesuré) qui a pu soit entrainer la remise en solution de certains métaux tels que Fe, soit entrainer une augmentation de la disponibilité des ions $H^+$ qui intervenaient dans les réactions de dissolutions de certains minéraux (p.ex., sphalérite et galène) selon la base de données de Min3P. Globalement, l'approche de calibration était donc jugée acceptable.

Les concentrations de Ca simulées ont bien suivi visuellement les concentrations mesurées jusqu'au jour 180, avant d'être sous-estimées jusqu'à la fin des essais comme dans le cas des précédentes simulations (Figure 5.5i). La corrélation était non significative et les valeurs des indicateurs R4, R5 et RT du facteur de van Hove étaient assez élevées, indiquant que les simulations n'ont pas bien reproduit les amplitudes et les mesures dans l'ensemble. Toutefois les indicateurs R1 et R2 étaient faibles, indiquant que les simulations ont assez bien reproduit les tendances. Toutes ces observations indiquaient que la simulation de Ca était de qualité moyenne.

La dissolution des silicates était relativement bien reproduite, excepté pour les concentrations de Mn et Mg (Figures 5.5j à n). Les calibrations de 100LAR et 100LZ5 étaient aussi mauvaises pour Mg et Mn (voir section 5.3). Les concentrations de K, Na et Al simulées suivaient bien les tendances et amplitudes des mesures, avec des concentrations faibles à pH neutre et des concentrations qui augmentaient avec la diminution du pH (Figure 5.5j, k,l,). Cette observation visuelle a été confirmée (excepté pour K) par des corrélations fortes et significatives et des valeurs faibles des indicateurs du facteur de van Hove (excepté pour K qui avait R1 et R2 élevés ; Tableau 5.11). Malgré ces légères différences, l'approche de calibration a été jugée de bonne qualité pour les silicates.

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 14,50% et 24,91% à la fin des simulations numériques de la cellule 60LAR-40LZ5 contre 4,14% et 100,00% à la fin des essais. La différence pour le soufre pourrait indiquer un taux de réaction élevé de la pyrite dans les simulations numériques comme déjà observé dans les cellules de calibration (100LAR et 100LZ5). La différence pour le carbone pourrait être liée à la non-implication de l'ankérite dans le processus neutralisation dans les simulations numériques comme dans le cas de la cellule 100LAR.

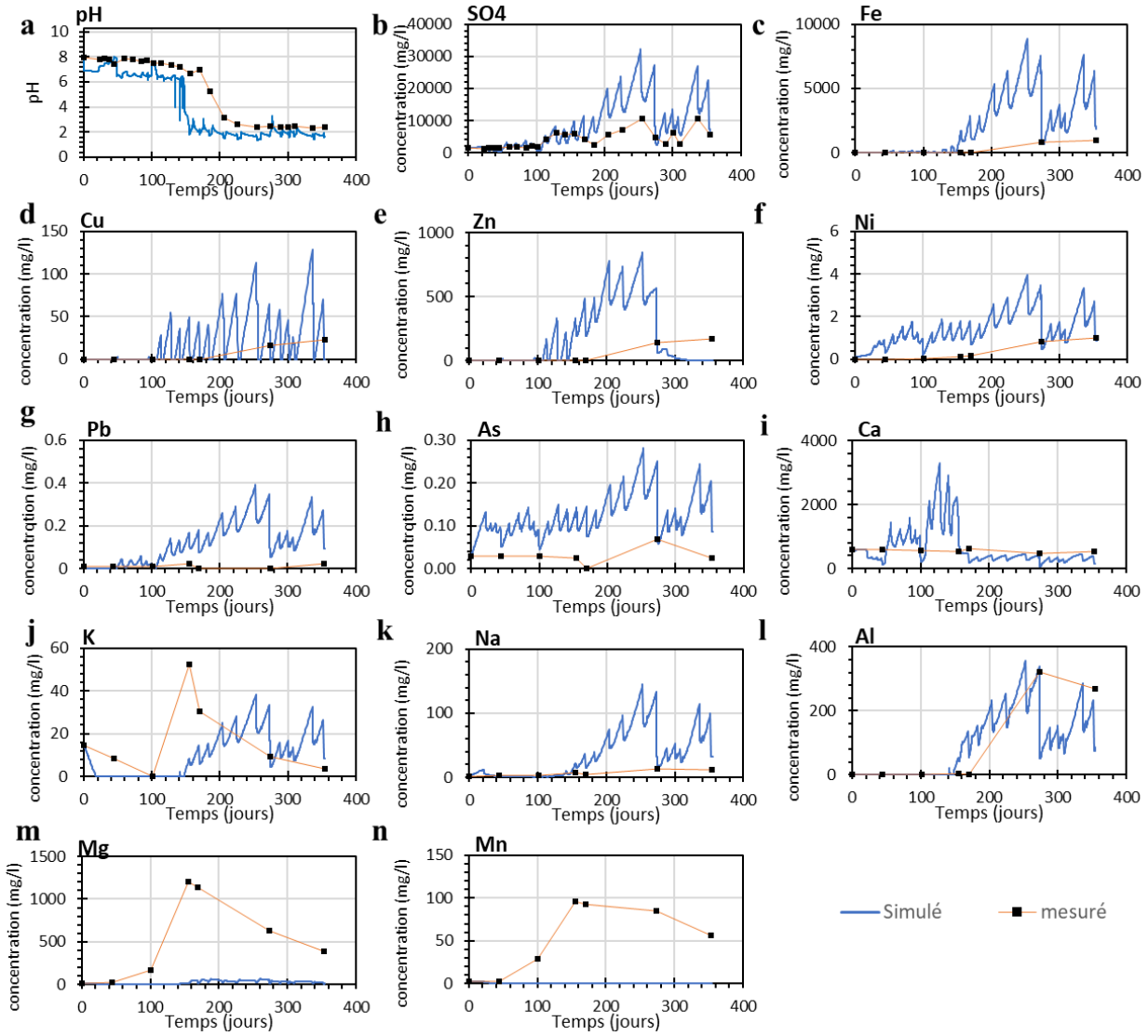



Figure 5.5 Simulations numériques de la minicellule 60LAR-40LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.11 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule 60LAR-40LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,87** | < 5% | 0,19 | 0,07 | 2,38 | 5,21 | 5,73 |
| SO4 | **0,86** | < 5% | 0,36 | 0,15 | 0,76 | 0,64 | 1,07 |
| Fe | 0,85 | < 5% | 0,70 | 0,25 | 1,13 | 1,02 | 1,69 |
| Cu | 0,82 | < 5% | 0,52 | 0,24 | 3,73 | 19,74 | 20,10 |
| zn | -0,34 | | 1,86 | 1,83 | 3,79 | 9,36 | 10,43 |
| Ni | 0,66 | | 0,76 | 0,35 | 2,48 | 6,86 | 7,35 |
| Al | **0,82** | < 5% | 0,72 | 0,27 | 1,71 | 1,75 | 2,57 |
| Ca | -0,03 | | 0,61 | 0,49 | 12,78 | 158,00 | 158,52 |
| Mg | 0,64 | | 0,55 | 0,28 | 1,96 | 3,54 | 4,09 |
| K | 0,08 | | 1,03 | 0,74 | 1,15 | 1,11 | 2,04 |
| Na | **0,94** | < 0,1% | 0,29 | 0,09 | 0,89 | 0,81 | 1,24 |
| Mn | -0,55 | | 1,97 | 5,24 | 4,17 | 31,57 | 32,33 |
| Pb | 0,25 | | 0,84 | 0,60 | 0,81 | 0,59 | 1,44 |
| As | 0,15 | | 0,61 | 0,32 | 0,97 | 0,57 | 1,32 |

#### 5.4.1.4 Minicellule 45LAR-55LZ5

La simulation de la minicellule 45LAR-55LZ5 montrait un comportement et des conclusions globalement identiques aux simulations de la cellule 60LAR-40LZ5 (Figures 5.5 et 5.6, Tableaux 5.11 et 5.12). Les quelques différences concernaient les concentrations de Cu et Zn qui ont été largement sous-estimées tout au long des simulations (Figures 5.6d et e). Par exemple les concentrations de Zn mesurées ont atteint 100 mg/L alors que les concentrations simulées étaient proches 0,1 mg/L. Ces différences avec Cu et Zn étaient probablement liées aux faibles fractions volumiques de la chalcopyrite et de la sphalérite dans le système (de l'ordre de $1\times10^{-4}$). Aussi, le mélange 45LAR-55LZ5 effectué directement par la mine (section 3.1) pourrait présenter quelques légères différences dans la composition minéralogique avec celle des résidus Laronde et LZ5. Malgré tout, l'approche de calibration s'est également révélée satisfaisante pour ce ratio de mélange.

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 15,28% et 23,09% à la fin des simulations numériques de la cellule 45LAR-55LZ5 contre 11,55% et 98,42% à la fin des

essais. Les causes de ces différences sont les mêmes que dans la cellule 60LAR-40LZ5. Toutefois, la différence pour le soufre était moins élevée.

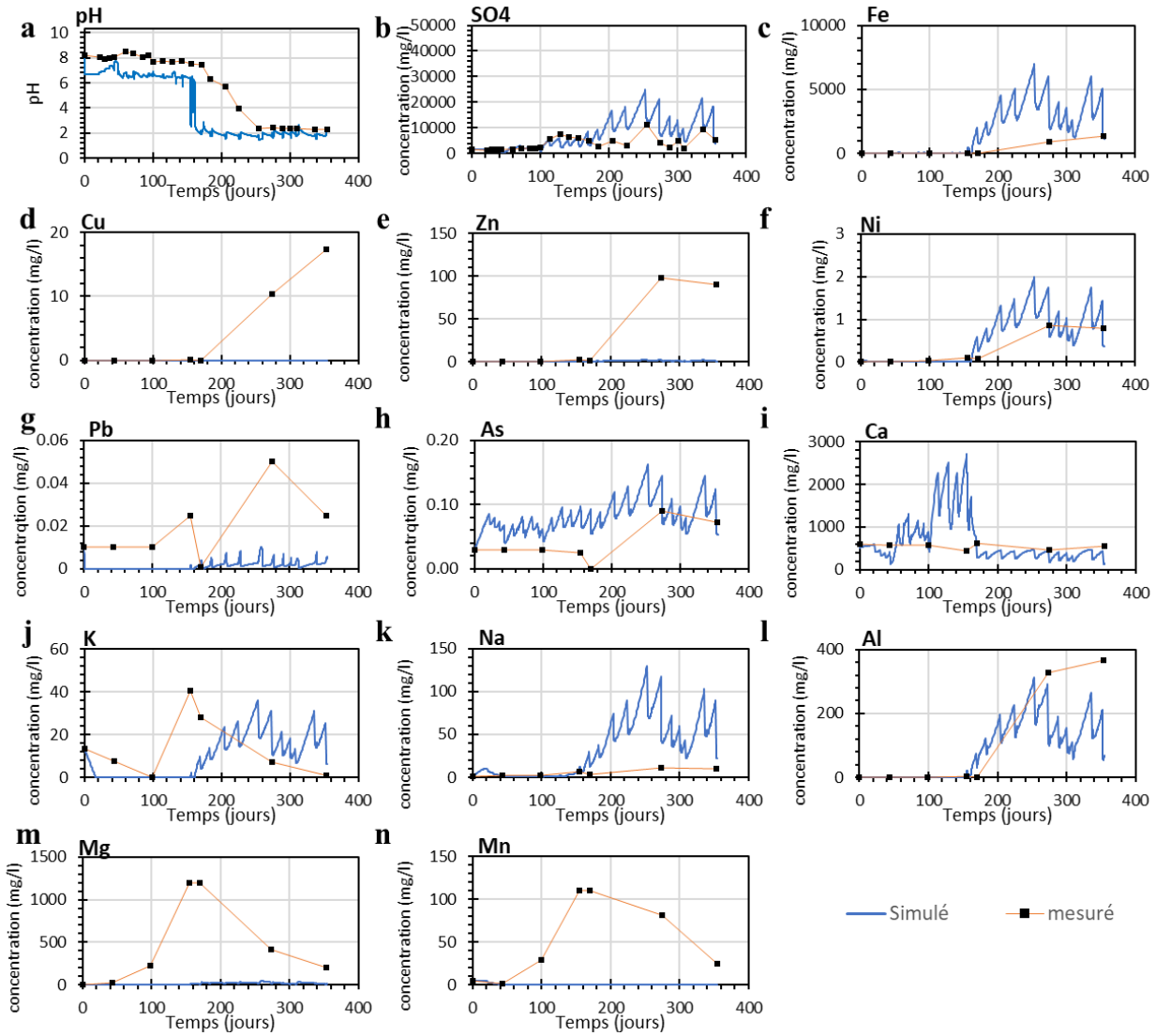



Figure 5.6 Simulations numériques de la minicellule 45LAR-55LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.12 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule 45LAR-55LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,83** | < 5% | 0,22 | 0,08 | 2,29 | 6,32 | 6,73 |
| SO4 | 0,67 | | 0,46 | 0,26 | 0,77 | 0,50 | 1,06 |
| Fe | 0,84 | < 5% | 0,56 | 0,24 | 1,93 | 3,48 | 4,02 |
| Cu | -0,25 | | 2,00 | 2,89 | 3,80 | 17,05 | 17,82 |
| zn | **0,91** | < 0,1% | 0,55 | 0,16 | 2,59 | 5,30 | 5,93 |
| Ni | **0,92** | < 0,1% | 0,40 | 0,11 | 2,03 | 4,12 | 4,61 |
| Al | **0,89** | < 0,1% | 0,54 | 0,18 | 2,21 | 2,51 | 3,39 |
| Ca | -0,45 | | 0,64 | 0,67 | 6,76 | 45,01 | 45,53 |
| Mg | 0,48 | | 0,80 | 0,41 | 1,47 | 1,19 | 2,09 |
| K | -0,09 | | 1,20 | 0,98 | 1,38 | 1,80 | 2,75 |
| Na | **0,94** | < 0,1% | 0,40 | 0,13 | 1,08 | 1,91 | 2,23 |
| Mn | -0,45 | | 1,97 | 4,67 | 3,30 | 17,09 | 18,13 |
| Pb | -0,07 | | 1,11 | 1,17 | 1,82 | 2,62 | 3,57 |
| As | 0,33 | | 0,54 | 0,30 | 0,88 | 0,47 | 1,18 |

Les résultats des simulations des minicellules de mélange semblent donc indiquer que l'approche de calibration employée dans le cadre de ce projet était fiable. Cependant, toutes ces cellules ont été testées dans les mêmes conditions de laboratoire que les cellules 100LAR et 100LZ5 qui ont servi à la calibration, ce qui limite en partie la généralisation de la validation. Une autre approche de validation a donc consisté à simuler les cellules bicouches et les cellules témoins à partir des résultats de la calibration des cellules 100LAR et 100LZ5. Ces essais n'ont pas été effectués dans les mêmes conditions que les minicellules, et présentaient des géométries, des conditions d'exposition et des rapports solides-liquides différents, et certains résidus comme les mélanges 45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5 ont été fournis directement par la mine et pouvaient donc présenter certaines différences minéralogiques avec les résidus utilisés pour la calibration.

## 5.4.2 Cellules bicouches

### 5.4.2.1 Cellule BIC-LZ5top

Le pH simulé pour la cellule BIC-LZ5top était visuellement proche de celui mesuré pendant les essais malgré des variations entre le début des rinçages et la période de désaturation des résidus

(figure 5.7a). La corrélation entre le pH simulé et mesuré était forte et significative ($r = 0,93$ ; $\rho < 1\%$), et les valeurs des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove étaient faibles (tableaux 5.12) indiquant que le modèle reproduisait fidèlement les variations du pH observées au cours des essais. L'approche de calibration pouvait donc être considérée de bonne qualité pour le pH.

Les concentrations simulées de sulfates paraissaient sous-estimées entre le début des simulations et le jour 180 (Figure 5.6b). Après le jour 180, les simulations reproduisaient assez fidèlement les concentrations de sulfates mesurées. Le coefficient de corrélation était fort et significatif ($r = 0,80$ ; $\rho < 5\%$) et les valeurs des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove étaient assez faibles, indiquant une bonne reproduction des concentrations de sulfates dans l'ensemble (Tableau 5.13). L'approche de calibration était donc également fiable et de bonne qualité pour les sulfates.

Les concentrations de Fe, Ni, As et Zn étaient visuellement proches des concentrations mesurées tandis que les concentrations de Cu et Pb étaient légèrement sous-estimées entre le jour 100 et la fin des simulations (Figure 5.7c à h). Les corrélations étaient non significatives pour l'ensemble des métaux, excepté Pb qui avait une corrélation forte et significative (Tableau 5.13). Les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient assez faibles, excepté les indicateurs R1 et R2 pour Fe et Zn (Tableau 5.13). L'approche de calibration a donc permis de généralement reproduire les amplitudes et les tendances des concentrations des métaux.

Les concentrations de Ca simulées étaient sous-estimées et suivaient relativement mal les concentrations mesurées (Figure 5.7i), avec des corrélations non significatives et des valeurs assez élevées des indicateurs du facteur de van Hove (tableau 5.13). Ce qui est normal car la qualité de la calibration de Ca pour les résidus purs était moyenne. Les concentrations de K (entre le début des essais et le jour 280) et de Al étaient également sous-estimées (Figures 5.7j, l) tandis que les concentrations de Na étaient bien reproduites. Les corrélations étaient fortes et significatives pour Al et Na ($r$ entre 0,71 et 0,96 et $\rho < 5\%$), tandis que la corrélation pour K était non significative (Tableau 5.13). Les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient assez faibles (excepté les indicateurs R1 et R2 de K) en général (tableau 5.13). L'approche de calibration a donc permis de reproduire assez fidèlement la dissolution des silicates dans la cellule BIC-LZ5top.

Les teneurs de soufre dans les résidus Laronde et LZ5, avaient diminué respectivement de 8,17% et 2,23% à la fin des simulations numériques de la cellule BIC-LZ5top contre 6,83% et 1,68% à la fin des essais. Les différences pour le soufre étaient minimes et assez proches de la minicellule

100LAR. Les teneurs de carbone dans les résidus Laronde et LZ5, avaient diminué respectivement de 53,16% et 27,41% à la fin des simulations numériques contre 100,00% et 15,27% à la fin des essais. La différence pour les résidus Laronde était proche des minicellules alors que la différence pour les résidus LZ5 indiquait une contribution, un peu plus importante, des résidus LZ5, à la neutralisation de l'acide, dans les simulations numériques.

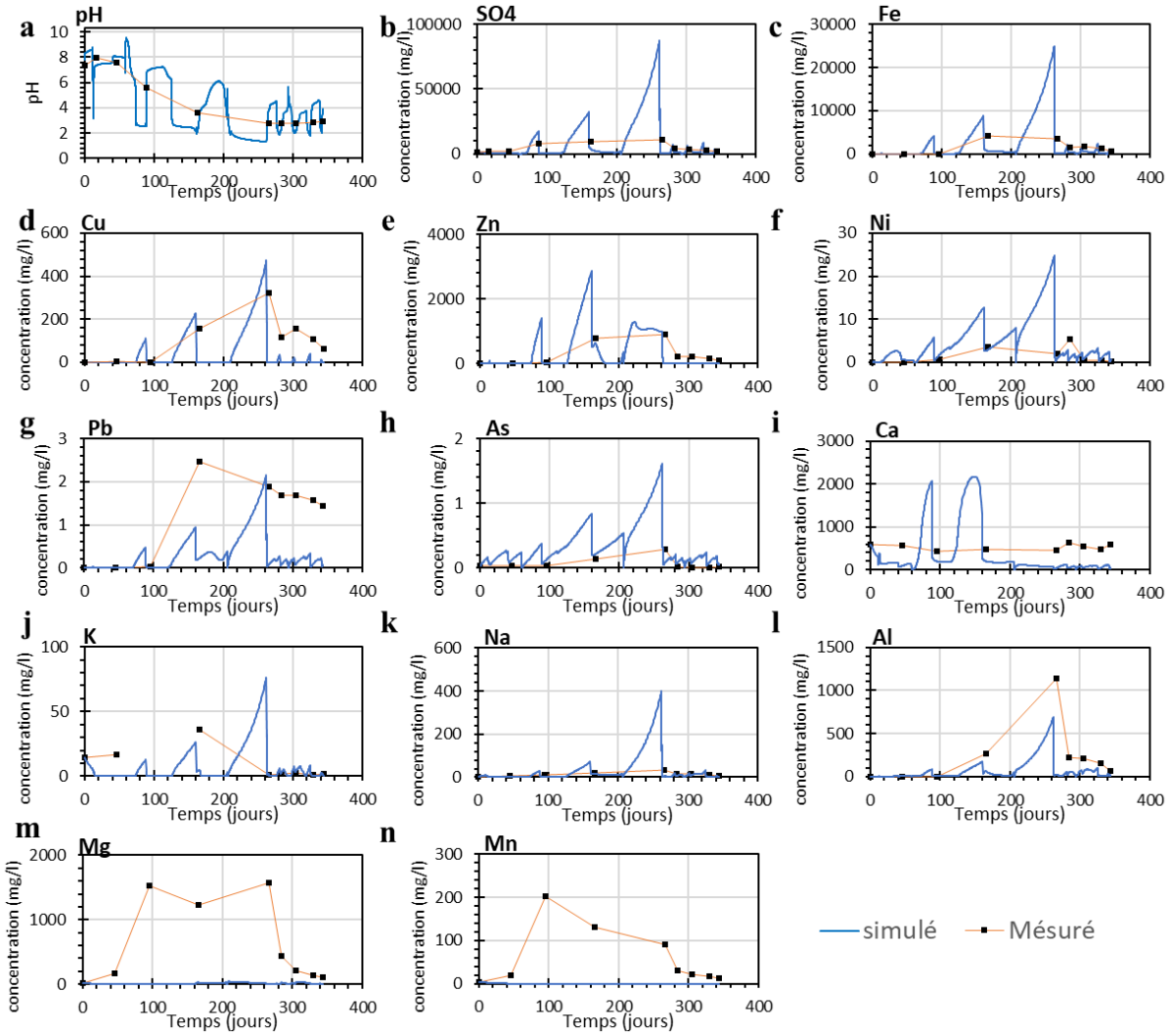



Figure 5.7 Simulations numériques de la cellule BIC-LZ5top (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.13 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule BIC-LZ5top (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,93** | < 0,1% | 0,22 | 0,08 | 3,17 | 13,00 | 13,38 |
| SO4 | **0,80** | < 5% | 0,44 | 0,36 | 0,83 | 0,38 | 1,08 |
| Fe | 0,28 | | 0,93 | 0,87 | 0,93 | 0,51 | 1,66 |
| Cu | 0,44 | | 0,93 | 0,89 | 0,99 | 0,57 | 1,72 |
| zn | 0,56 | | 1,18 | 1,23 | 1,25 | 0,86 | 2,28 |
| Ni | 0,54 | | 0,63 | 0,45 | 1,06 | 1,17 | 1,76 |
| Al | **0,71** | < 5% | 0,59 | 0,34 | 0,76 | 0,40 | 1,10 |
| Ca | -0,49 | | 1,05 | 1,47 | 2,68 | 7,81 | 8,46 |
| Mg | -0,50 | | 1,40 | 1,37 | 2,30 | 2,81 | 4,12 |
| K | 0,55 | | 0,83 | 0,42 | 1,51 | 1,79 | 2,52 |
| Na | **0,96** | < 0,01% | 0,42 | 0,18 | 0,80 | 0,78 | 1,21 |
| Mn | -0,42 | | 1,91 | 4,58 | 2,25 | 6,58 | 8,54 |
| Pb | **0,81** | < 5% | 0,54 | 0,34 | 1,54 | 1,25 | 2,09 |
| As | 0,53 | | 0,75 | 0,45 | 0,99 | 0,75 | 1,52 |

#### 5.4.2.2 Cellule BIC-LARtop

Le pH simulé dans la cellule BIC-LARtop était proche de celui mesuré lors des essais entre le début des simulations et le jour 240 (Figure 5.8a). À partir du jour 240, le pH simulé a diminué brusquement jusqu'à 2 alors que le pH mesuré remontait au-dessus de 6. La corrélation était malgré tout forte et significative ($r = 0,77$ ; $\rho < 5\%$) et les valeurs des indicateurs R1 et R2 du facteur de fiabilité de van Hove étaient assez faibles (Tableau 5.14), mais les fortes valeurs des indicateurs R4, et R5 et RT indiquaient que la simulation n'a pas pu correctement reproduire les amplitudes et globalement le pH mesuré. La diminution brusque du pH est identique à celle observée dans la minicellule 100LAR, ce qui indiquait que l'apport de la couche inférieure (100LZ5) dans la neutralisation semblait ne pas être bien pris en compte par le code Min3P. L'approche de calibration était ainsi considérée fiable jusqu'à ce que le pH diminue en dessous de 6.

Les concentrations simulées de sulfates étaient légèrement sous-estimées entre le jour 40 et le jour 180 mais très proches des valeurs mesurées après le jour 180 (Figure 5.7b). La corrélation était non significative, mais les valeurs des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove étaient assez faibles, indiquant que malgré une sous-estimation des concentrations au début des simulations, les

amplitudes et les tendances des concentrations mesurées ont été bien reproduites (Tableau 5.13). L'approche de calibration était donc également fiable pour la simulation des sulfates dans cette configuration.

Les concentrations de métaux Fe, Pb et As simulées ont été légèrement surestimées, tandis que les concentrations de Ni, Zn et Cu ont été bien reproduites (5,8c à h). La méthode de corrélation indiquait des corrélations non significatives pour l'ensemble des métaux, excepté pour Fe et Ni qui avaient des corrélations fortes et significatives ($r = 0,77$ ; $\rho < 5\%$) (Tableau 5.14). Les valeurs des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove étaient assez élevées pour l'ensemble des métaux, excepté Ni (Tableau 5.14). Les valeurs des autres indicateurs étaient relativement faibles (Tableau 5.14), indiquant que les amplitudes et globalement les concentrations de métaux ont été assez bien reproduites.

Les concentrations de Ca simulées étaient sous-estimées (autour de 250 mg/L simulées contre 500 mg/L mesurées) (Figure 5.8i). Cette interprétation visuelle a été confirmée par la corrélation non significative et les valeurs élevées des indicateurs R1 et R2 (Tableau 5.14). Les concentrations de Al ont été légèrement surestimées après le jour 200 tandis que les concentrations de K ont été sous-estimées entre le début des essais et le jour 200 (Figures 5.8j, l). Les concentrations de Na simulées étaient assez proches de celles mesurées (Figure 5.8k). La méthode de corrélation indiquait des corrélations non significatives de K, Al et Na (Tableau 5.14) et les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient assez faibles, indiquant que les différences entre les concentrations simulées et mesurées étaient minimes (Tableau 5.14). La reproduction de la dissolution des carbonates et des silicates par les simulations numériques a été jugée acceptable.

Les teneurs de soufre dans les résidus Laronde et LZ5, avaient diminué respectivement de 12,77% et 0,53% à la fin des simulations numériques de la cellule BIC-LARtop contre 9,24% et une augmentation de 20% à la fin des essais. La différence pour les résidus Laronde était minime et assez proche de la minicellule 100LAR. Pour les résidus LZ5, l'augmentation à la fin de l'essai pourrait être liée à la précipitation des sulfates tandis que la faible diminution dans les simulations numériques indiquait que celles-ci reproduisaient assez bien la faible oxydation de la pyrite dans les résidus LZ5 du fait du rôle protecteur que jouait la couche de résidus Laronde au-dessus Les teneurs de carbone dans les résidus Laronde et LZ5, avaient diminué respectivement de 52,66% et 27,41% à la fin des simulations numériques contre 100,00% et 66,537% à la fin des essais. La

différence pour les résidus Laronde était proche des minicellules alors que la différence pour les résidus LZ5 indiquait une faible contribution des résidus LZ5 sous-jacentes, à la neutralisation de l'acide, dans les simulations numériques.

En résumé, la qualité des calibrations a été validée pour les cellules bicouches, bien que l'approche de calibration semble un plus adaptée pour la cellule BIC-LZ5top dans laquelle les résidus LZ5 au-dessus intervenaient peu dans le processus de neutralisation (voir section 4.2). Dans la configuration BIC-LARtop, la simulation du pH semblait de bonne qualité jusqu'à l'épuisement des carbonates dans les résidus Laronde placé au-dessus. Le processus de neutralisation par la couche LZ5 en dessous semblait assez mal reproduit par le code.

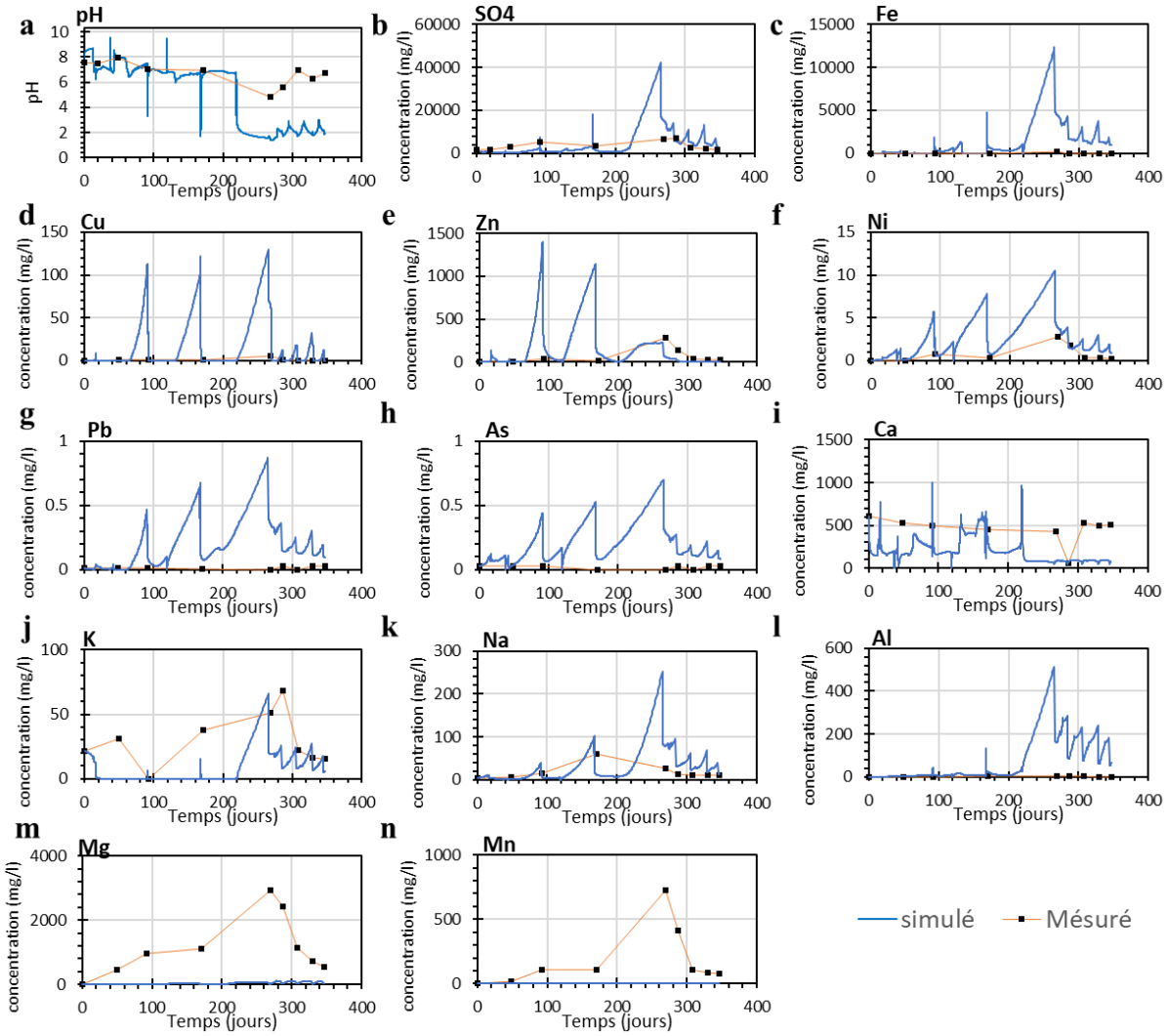



Figure 5.8 Simulations numériques de la cellule BIC-LARtop (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.14 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule BIC-LARtop (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,77** | < 5% | 0,49 | 0,27 | 2,70 | 7,29 | 7,80 |
| SO4 | 0,65 | | 0,71 | 0,61 | 2,18 | 5,91 | 6,37 |
| Fe | **0,93** | < 0,1% | 0,94 | 0,31 | 0,69 | 0,44 | 1,29 |
| Cu | 0,74 | | 0,82 | 0,31 | 0,82 | 0,23 | 1,22 |
| zn | -0,16 | | 1,59 | 1,66 | 1,18 | 1,01 | 2,78 |
| Ni | **0,77** | < 5% | 0,53 | 0,24 | 0,69 | 0,44 | 1,00 |
| Al | 0,75 | | 0,60 | 0,35 | 0,91 | 0,57 | 1,28 |
| Ca | 0,34 | | 0,92 | 1,02 | 2,19 | 2,51 | 3,61 |
| Mg | 0,71 | | 0,66 | 0,38 | 1,21 | 1,46 | 2,04 |
| K | 0,46 | | 0,76 | 0,53 | 2,07 | 3,40 | 4,09 |
| Na | 0,40 | | 0,73 | 0,60 | 1,63 | 2,57 | 3,19 |
| Mn | -0,35 | | 1,99 | 4,58 | 1,92 | 3,75 | 6,54 |
| Pb | -0,34 | | 1,14 | 1,04 | 1,39 | 1,74 | 2,71 |
| As | -0,69 | | 1,15 | 1,26 | 1,57 | 2,44 | 3,36 |

## 5.4.3 Cellules témoins

### 5.4.3.1 Cellule T45LAR-55LZ5

Le pH simulé pour la cellule T45LAR-55LZ5 était visuellement proche de celui mesuré pendant les essais, et reproduisait bien le pH mesuré. Cependant, au jour 120, le pH simulé a diminué brusquement de 6 à 2 comme dans le cas des précédentes simulations, alors que le pH mesuré montrait une diminution plus progressive entre les jours 120 et 220 (Figure 5.9a). La corrélation était cependant forte et significative ($r = 0,77$; $\rho < 5\%$) et les valeurs des indicateurs de van Hove étaient assez faibles, ce qui indiquait que la simulation reproduisait bien dans l'ensemble les amplitudes et les tendances du pH mesuré.

Les concentrations de sulfates simulées ont été sous-estimées (30000 mg/L mesurés contre 5000 mg/L simulés) entre le début des essais et le jour 220, puis après le jour 220 les concentrations simulées et mesurées étaient assez proches (Figure 5.9b). Le coefficient de corrélation non significatif et les valeurs assez élevées des indicateurs du facteur de van Hove indiquaient des différences importantes entre les concentrations de sulfates mesurées et simulées (tableau 5.15).

L'approche de calibration n'a donc pas très bien reproduit les tendances et les amplitudes des sulfates mesurés même si elle s'en est grandement rapprochée après le jour 200 (Figure 5.9b).

Les concentrations de Pb et Ni simulées ont bien suivi les concentrations mesurées tandis que concentrations des autres métaux notamment Fe, Cu, Zn, et As, ont globalement été surestimées entre le début des essais et le jour 200, puis sous-estimées après le jour 200 (Figures 5.9c à h). Les corrélations étaient non significatives et les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient assez élevées, excepté Pb et Ni (Tableau 5.15). L'approche de calibration n'a donc pas non plus bien reproduit les concentrations des métaux.

Les concentrations de Ca simulées ont suivi les mesures entre le début de la simulation et le jour 120 avant d'être sous-estimées entre le jour 120 et la fin des essais (Figure 5.9i). La corrélation était non significative et les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient faibles, ce qui indiquait que même si les concentrations n'ont pas pu être reproduites, les tendances et les amplitudes ont été bien simulées (Tableau 5.15).

Les concentrations de Al simulées ont bien suivi les concentrations mesurées entre le début des essais et le jour 220 avant d'être sous-estimées entre le jour 220 et la fin des essais (Figure 5.9l). Les concentrations de K et Na ont été sous-estimées entre les jours 40 et 220, puis après le jour 220 les concentrations de K et Na simulées étaient assez proches des concentrations mesurées (Figures 5.9j, k). Les concentrations de Mn et Mg simulées ont été sous-estimées comme dans les autres cellules (Figures 5.9m, n). Les corrélations des concentrations des solutés de silicates simulées et mesurées étaient globalement non significatives et les valeurs des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove étaient globalement assez élevées (Tableaux 5.15), indiquant une différence entre les tendances des concentrations simulées et mesurées. Toutefois les valeurs des autres indicateurs étaient relativement faibles (excepté pour Na), indiquant que les amplitudes entre les concentrations mesurées et simulées ont été bien reproduites dans l'ensemble (Tableau 5.15).

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 9,62% et 24,39% à la fin des simulations numériques de la cellule T45LAR-55LZ5 contre 4,6% et 100,00% à la fin des essais. La différence pour le soufre pourrait indiquer un taux de réaction élevé de la pyrite dans les simulations numériques comme observé dans les cellules de calibration (100LAR et 100LZ5). La différence pour le carbone pourrait être lié à la non-implication de l'ankérite dans le processus neutralisation dans les simulations numériques comme dans le cas de la cellule 100LAR.

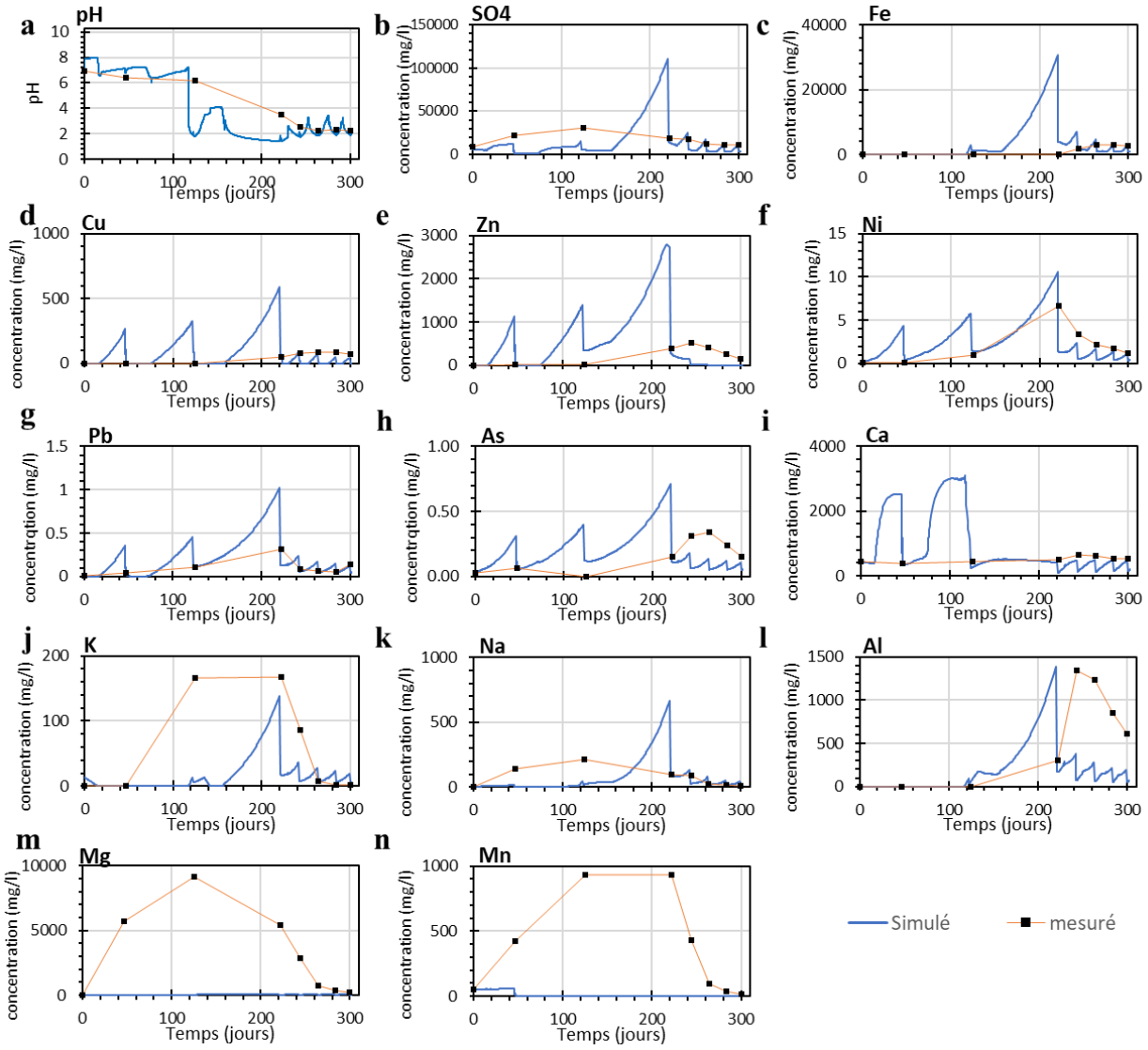



Figure 5.9 Simulations numériques de la cellule témoin T45LAR-55LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.15 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule T45LAR-55LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,77** | < 5% | 0,34 | 0,17 | 1,82 | 3,76 | 4,19 |
| SO4 | 0,18 | | 0,80 | 1,41 | 3,89 | 34,74 | 34,99 |
| Fe | -0,17 | | 1,29 | 1,87 | 2,92 | 9,96 | 10,62 |
| Cu | -0,07 | | 1,31 | 1,42 | 3,75 | 24,81 | 25,17 |
| zn | 0,06 | | 1,47 | 1,67 | 2,56 | 14,62 | 15,01 |
| Ni | **0,78** | < 5% | 0,50 | 0,22 | 0,72 | 0,40 | 0,99 |
| Al | 0,11 | | 1,02 | 1,26 | 1,96 | 5,79 | 6,33 |
| Ca | -0,64 | | 0,49 | 0,33 | 2,05 | 3,76 | 4,32 |
| Mg | -0,37 | | 1,21 | 1,08 | 1,11 | 1,11 | 2,26 |
| K | 0,60 | | 0,81 | 0,45 | 1,17 | 0,95 | 1,76 |
| Na | 0,08 | | 1,13 | 1,61 | 2,62 | 10,04 | 10,56 |
| Mn | -0,38 | | 1,62 | 2,75 | 1,62 | 2,43 | 4,33 |
| Pb | **0,99** | < 0,01% | 0,27 | 0,09 | 0,46 | 0,27 | 0,60 |
| As | -0,15 | | 1,03 | 1,01 | 1,84 | 5,65 | 6,11 |

#### 5.4.3.2 Cellule T70LAR-30LZ5

Le pH simulé pour la cellule témoin T70LAR-30LZ5 était largement surestimé jusqu'au jour 40 (pH 7 simulé contre pH 2 mesuré), puis a été visuellement proche du pH mesuré (Figure 5.10a). La corrélation du pH était forte et significative ($r = 0,81$ ; $\rho < 5\%$) et les valeurs des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove étaient assez faibles, indiquant une bonne reproduction du pH mesuré dans l'ensemble (Tableau 5.16).

Les concentrations de sulfates simulées ont été sous-estimées toute la durée des simulations (Figure 5.10b). La corrélation était non significative tandis que les valeurs des indicateurs du facteur de van Hove étaient assez faibles, indiquant que le modèle reproduisait assez bien les tendances et amplitudes des concentrations de sulfates mesurées (Tableau 5.16).

Les concentrations de métaux simulées, notamment Fe, Cu, Zn, et As, ont globalement été sous-estimées durant toute la durée des simulations, tandis que celles de Pb et Ni étaient d'abord sous-estimées avant de reproduire assez bien les concentrations mesurées à partir du jour 120 (Figures 5.10c à h). Les corrélations de Fe, Cu et Pb étaient non significatives, tandis que Zn, Ni et As avaient des corrélations fortes et significatives (tableau 5.16). Les valeurs des indicateurs du facteur

de van Hove étaient assez faibles pour l'ensemble des métaux, indiquant que le modèle est parvenu à bien reproduire les amplitudes et tendances des concentrations de métaux.

Les concentrations de Ca simulées étaient légèrement sous-estimées durant toute la durée des simulations (Figure 5.10i). Cette interprétation a été confirmée par des corrélations non significatives et des valeurs assez élevées des indicateurs du facteur de van Hove (Tableau 5.16).

Les concentrations de Al ont été sous-estimées durant toute la durée des simulations tandis que les concentrations de K et Na ont été légèrement surestimées entre le jour 100 et le jour 260 (Figures 5.10j, k, l). Les corrélations des concentrations des solutés de silicates simulées et mesurées étaient non significatives. Les valeurs des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove étaient globalement assez élevées (Tableau 5.17), indiquant que les tendances n'ont pas été reproduites correctement. Toutefois, dans l'ensemble, les différences entre les simulations et les mesures étaient minimes avec des valeurs assez faibles des indicateurs R4, R5 et RT de van Hove (Tableau 5.16).

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 11,70% et 28,30% à la fin des simulations numériques de la cellule T70LAR-30LZ5 contre 18,05% et 100,00% à la fin des essais. Les raisons de ces différences sont les mêmes que dans la cellule T45LAR-55LZ5.

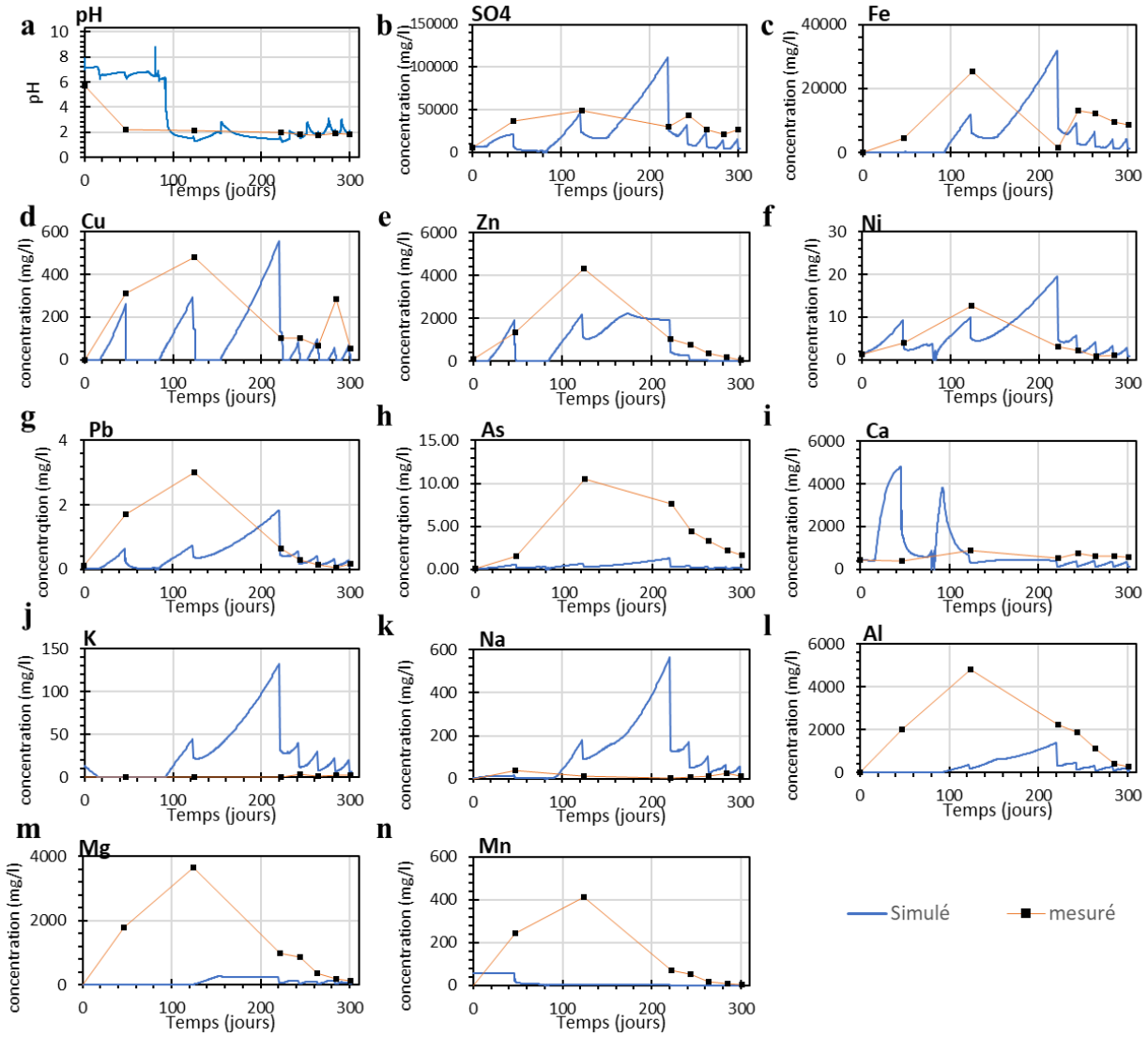



Figure 5.10 Simulations numériques de la cellule témoin T70LAR-30LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.16 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule T70LAR-30LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,81** | < 5% | 0,28 | 0,14 | 1,25 | 0,89 | 1,57 |
| SO4 | 0,44 | | 0,58 | 0,38 | 1,66 | 4,97 | 5,29 |
| Fe | 0,32 | | 0,69 | 0,69 | 1,42 | 4,22 | 4,56 |
| Cu | 0,39 | | 0,75 | 0,70 | 1,55 | 1,94 | 2,69 |
| zn | **0,96** | < 0,01% | 0,33 | 0,05 | 0,69 | 0,81 | 1,11 |
| Ni | **0,77** | < 5% | 0,46 | 0,24 | 0,90 | 1,11 | 1,52 |
| Al | 0,50 | | 0,65 | 0,45 | 1,32 | 2,91 | 3,29 |
| Ca | -0,55 | | 1,04 | 2,01 | 3,06 | 15,76 | 16,22 |
| Mg | -0,41 | | 1,35 | 1,22 | 1,91 | 3,18 | 4,13 |
| K | -0,19 | | 1,19 | 0,97 | 1,65 | 2,75 | 3,56 |
| Na | -0,44 | | 1,20 | 1,44 | 1,63 | 2,10 | 3,25 |
| Mn | -0,17 | | 1,45 | 2,12 | 1,72 | 4,53 | 5,48 |
| Pb | 0,58 | | 0,83 | 0,41 | 1,00 | 1,09 | 1,74 |
| As | 0,89 | < 0,1% | 0,29 | 0,08 | 0,62 | 0,35 | 0,77 |

#### 5.4.3.3 Cellule T90LAR-10LZ5

Le pH simulé pour la cellule T90LAR-10LZ5 était visuellement proche de celui mesuré pendant les essais (Figure 5.11a). La corrélation du pH simulé et mesuré était forte et significative, et les valeurs des indicateurs du facteur de fiabilité de van Hove étaient faibles, ce qui confirmait que le pH mesuré était bien reproduit par les simulations (Tableau 5.17).

Les concentrations de sulfates simulées ont bien suivi les concentrations mesurées durant toute la durée des simulations (Figure 5.11b). Cette observation a été confirmée par une corrélation forte et significative ($r = 0,95$ ; $\rho < 0,01\%$) et des valeurs assez faibles des indicateurs du facteur de van Hove (Tableau 5.17). Les simulations ont donc bien reproduit l'oxydation de la pyrite.

Les concentrations de métaux simulées, notamment Fe, Cu, Ni, Pb et As, ont globalement bien suivi les concentrations mesurées. Pour Zn, les concentrations simulées ont par contre été largement sous-estimées. Les concentrations des métaux avaient globalement des corrélations fortes et significatives et les valeurs des indicateurs du facteur van Hove étaient assez faibles (Tableau 5.17). L'approche de calibration a bien reproduit les concentrations de métaux contrairement aux autres cellules témoins.

Les concentrations de Ca simulées ont été globalement sous-estimées (Figure 5.11i). Cette interprétation a été confirmée par des corrélations non significatives et des valeurs assez élevées des indicateurs du facteur de van Hove (Tableau 5.17). L'approche de calibration n'a donc pas non plus bien reproduit les concentrations de Ca pour la cellule témoin T90LAR-10LZ5.

Les concentrations de K ont été légèrement surestimées tandis que les concentrations de Al ont été sous-estimées. (Figures 5.11j, l). Les concentrations de Na ont été assez bien reproduites par les simulations numériques (Figure 5.11k). Les corrélations entre les concentrations de solutés de silicates simulées et mesurées étaient globalement non significatives, excepté Al qui avait une corrélation forte et significative ($r = 0,90$ ; $\rho < 0,1\%$). Les valeurs des indicateurs R1 et R2 du facteur de van Hove étaient globalement assez élevées, excepté Al, indiquant une différence plus marquée entre les tendances simulées et mesurées (Tableau 5.17). Les valeurs des autres indicateurs étaient relativement faibles, indiquant une légère différence dans l'ensemble entre les concentrations simulées et mesurées (Tableau 5.17). La qualité des simulations pour les silicates était donc moyenne.

Les teneurs de soufre et de carbone avaient diminué respectivement de 13,39% et 37,88% à la fin des simulations numériques de la cellule T45LAR-55LZ5 contre 6,26% et 88,28% à la fin des essais. La différence pour le soufre pourrait indiquer un taux de réaction élevé de la pyrite dans les simulations numériques. La différence pour le carbone pourrait être lié à la non-implication de l'ankérite dans le processus neutralisation dans les simulations numériques comme dans le cas de la cellule 100LAR.

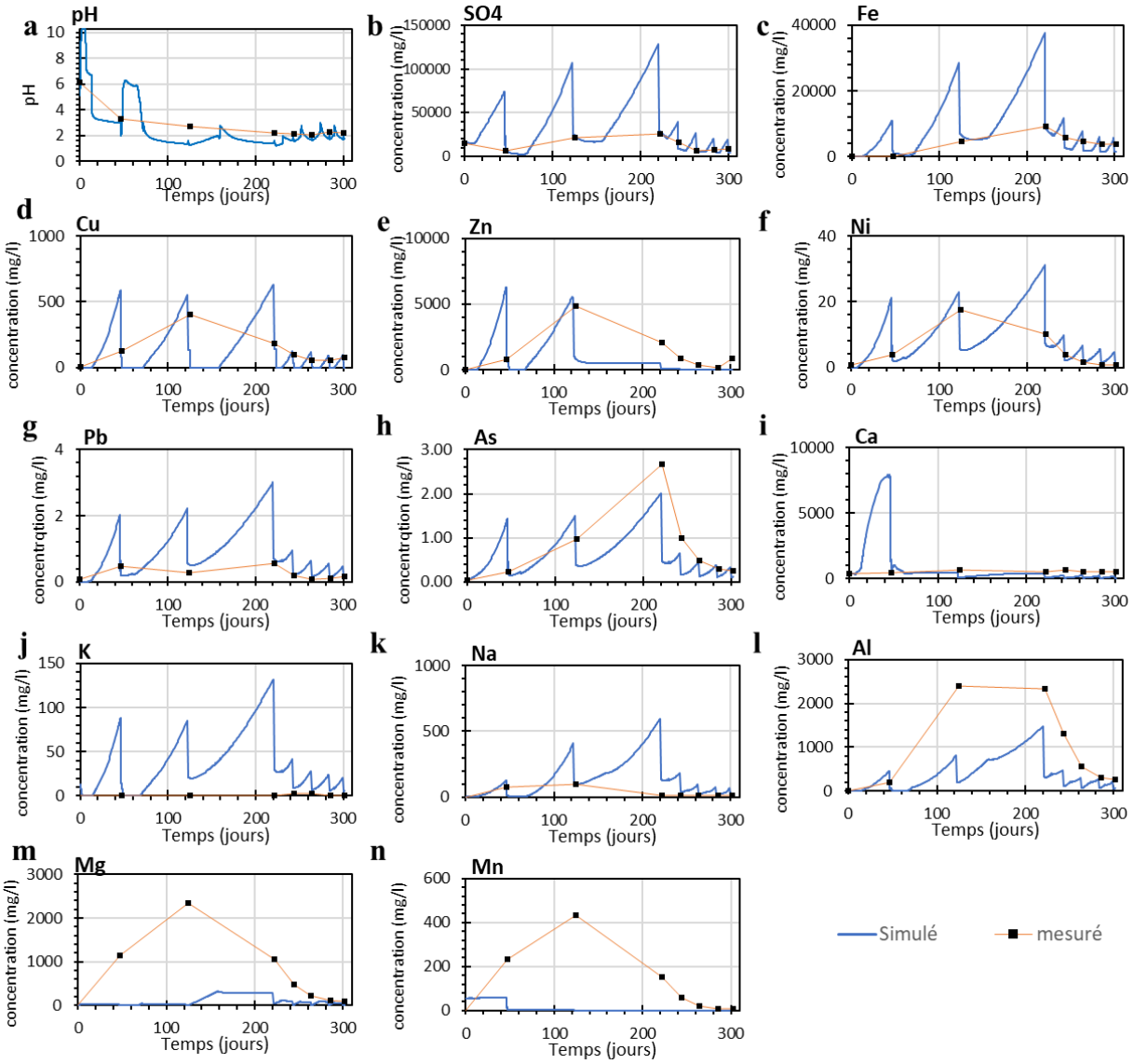



Figure 5.11 Simulations numériques de la cellule témoin T90LAR-10LZ5 (courbe bleue) comparées aux valeurs mesurées lors des essais au laboratoire (carrés noirs).

Tableau 5.17 Coefficient de corrélation et valeurs du facteur de fiabilité de van Hove de la cellule T90LAR-10LZ5 (gras : corrélation forte; vert : facteur faible, orange : facteur élevé).

| | Corrélation | | Facteur de fiabilité de Van Hove | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | Significativité | R1 | R2 | R4 | R5 | RT |
| pH | **0,95** | < 0,01% | 0,35 | 0,24 | 2,42 | 4,06 | 4,75 |
| SO4 | **0,93** | < 0,01% | 0,29 | 0,09 | 0,85 | 1,03 | 1,37 |
| Fe | **0,79** | < 5% | 0,62 | 0,32 | 1,00 | 1,32 | 1,80 |
| Cu | **0,79** | < 5% | 0,36 | 0,15 | 1,13 | 1,96 | 2,30 |
| zn | **0,79** | < 5% | 0,71 | 0,36 | 0,87 | 0,74 | 1,39 |
| Ni | **0,86** | < 5% | 0,37 | 0,14 | 0,64 | 0,33 | 0,82 |
| Al | **0,91** | < 0,01% | 0,30 | 0,10 | 0,87 | 0,89 | 1,28 |
| Ca | -0,64 | | 1,01 | 1,41 | 2,92 | 8,50 | 9,16 |
| Mg | 0,03 | | 1,17 | 1,14 | 1,71 | 3,39 | 4,13 |
| K | -0,32 | | 1,23 | 1,00 | 1,59 | 2,80 | 3,59 |
| Na | 0,22 | | 0,97 | 0,93 | 2,63 | 4,40 | 5,30 |
| Mn | -0,32 | | 1,79 | 3,32 | 1,95 | 7,51 | 8,63 |
| Pb | **0,73** | < 5% | 0,40 | 0,19 | 0,63 | 0,30 | 0,83 |
| As | **0,88** | < 0,01% | 0,39 | 0,13 | 0,48 | 0,15 | 0,65 |

Pour résumer la validation des simulations au moyen des cellules bicouches et des cellules témoins a montré que les résultats des simulations de la cellule T90LAR-10LZ5 étaient de meilleure qualité (c'est-à-dire plus proche des mesures de laboratoire) que les autres cellules (Tableau 5.18). Cette différence pourrait cependant être liée à une différence dans la composition minéralogique des cellules T45LAR-45LZ5 et T70LAR-30LZ5. En effet, contrairement au mélange de la cellule T90LAR-10LZ5 qui a été réalisé au laboratoire avec les résidus Laronde et LZ5 purs (et qui a donné de bons résultats), les deux autres mélanges (70LAR-30LZ5 et 45LAR-55LZ5) ont été fournis directement par la mine et leur minéralogie pourrait donc avoir été sensiblement différente.

### 5.4.4 Synthèse des résultats de calibration et de validation

Le tableau 5.18 présente la synthèse de la qualité des calibrations et des validations des simulations numériques. Trois critères ont été considérés pour chacun des paramètres mesurés (pH, concentrations de sulfates, Fe, Cu, Zn, Ni, As, Pb, Ca, Al, K, Na, Mn, Mg). Les simulations reproduisant bien les tendances mesurées (R1 et R2 inférieurs à 0,8)) sont indiquées par le symbole T, les simulations reproduisant bien les amplitudes mesurées (R4 et R5 < 6) sont indiquées par le symbole A, et les simulations où plus de 50% des valeurs simulées étaient proches (différence

< 10%) de valeurs mesurées sont indiquées par le symbole V. Les simulations marquées TAV pouvaient donc être considérées comme de très bonne qualité et une valeur de 2 leur a été attribuée. Les simulations qui respectaient deux paramètres (TA ou AV ou TV) étaient considérées comme de bonne qualité et se sont vues attribuer une valeur de 1. Les simulations avec un seul paramètre validé étaient considérées comme de qualité moyenne et avaient une valeur de 0,5. Enfin les simulations avec aucun paramètre validé étaient considérées comme de mauvaise qualité et avaient une valeur de 0 (voir aussi Tableau 5.18 pour la légende). La qualité globale d'une simulation a ensuite été évaluée en calculant la moyenne pondérée des valeurs obtenues. Les simulations avec une moyenne pondérée comprise entre 0 et 0,5 étaient considérées comme de mauvaise qualité, les simulations avec une moyenne pondérée comprise entre 0,5 et 1,0 étaient considérées comme de qualité moyenne, les simulations avec une moyenne pondérée comprise entre 1,0 et 1,5 étaient considérées comme de bonne qualité, et les simulations avec une moyenne pondérée comprise entre 1,5 et 2,0 étaient considérées comme de très bonne qualité. Les résultats de simulations de Mg et Mn n'ont pas été inclus dans les calculs globaux.

Dans l'ensemble, la qualité des simulations du pH et des sulfates était de très bonne qualité dans la plupart des cellules (Tableau 5.18). La qualité des simulations pour les métaux allait de bonne (Fe, Zn, Ni, As et Pb) à moyenne (Cu). La simulation de Ca reproduisait assez bien les tendances et les amplitudes sans toutefois parvenir à reproduire les concentrations mesurées. La simulation des produits de dissolution des silicates (Al, K, Na) était globalement de bonne qualité, excepté pour Mg et Mn (Tableau 5.18).

Les cellules contenant plus de résidus Laronde montraient une meilleure qualité de simulation que les cellules contenant plus de résidus LZ5. Par exemple, les simulations des cellules 100LAR et 90LAR-10LZ5 étaient de très bonne qualité tandis que les cellules 100LZ5 et 45LAR-55LZ5 étaient de bonne qualité (Tableau 5.18). Cette différence était directement liée à la qualité de calibration des cellules 100LAR qui était meilleure que celle de 100LZ5.

Les résultats de validation de l'approche de calibration des simulations numériques étaient donc bons dans l'ensemble. Ces modèles calibrés ont donc pu être utilisés pour, dans un premier temps, simuler le comportement des résidus pour des degrés de saturation fixes afin d'évaluer indépendamment l'influence du degré de saturation et du ratio de mélange et déterminer les temps critiques avant l'apparition du DMA pour chaque mélange en fonction du degré de saturation

(section 6.1). Puis, ces modèles calibrés ont été utilisés pour simuler plusieurs scénarios de déposition sur le terrain afin de proposer des approches de déposition permettant de limiter les risques de génération de DMA (section 6.2).

Tableau 5.18 Synthèse de la qualité des calibrations et validations des simulations numériques

| | pH | SO4 | Fe | Cu | Zn | Ni | As | Pb | Ca | Al | K | Na | Mn | Mg | Qualité globale Cellules |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **100LAR** | TAV | TAV | TAV | AV | TAV | AV | AV | AV | AV | TAV | TAV | TAV | - | - | 1,58 |
| **100LZ5** | TA | TAV | V | TV | Absents | | | | AV | AV | - | TAV | - | - | 1,06 |
| **90LAR-10LZ5** | TAV | TAV | TAV | AV | TAV | TAV | TAV | TAV | AV | TAV | TAV | TAV | - | - | 1,83 |
| **80LAR-20LZ5** | TAV | TAV | TAV | AV | TAV | TAV | TAV | TAV | AV | TAV | TAV | TAV | - | - | 1,83 |
| **60LAR-40LZ5** | TAV | TAV | TAV | AV | V | AV | TAV | TV | AV | TAV | TV | TAV | - | - | 1,45 |
| **45LAR-55LZ5** | TAV | TAV | TAV | - | - | AV | TAV | TV | AV | TAV | TV | TAV | - | - | 1,33 |
| **BIC-LZ5TOP** | TAV | TAV | TAV | TA | TAV | TAV | TAV | TA | - | TA | TV | TAV | - | - | 1,50 |
| **BIC-LARTOP** | V | TAV | TA | TV | TV | TAV | TV | TV | - | TA | AV | TAV | - | - | 1,22 |
| **T45LAR-55LZ5** | TAV | V | V | - | V | TAV | - | TAV | TA | T | TV | - | - | - | 0,91 |
| **T70LAR-30LZ5** | TAV | TA | TA | TA | TA | TAV | TA | TAV | TA | TA | T | T | - | - | 1,16 |
| **T90LAR-10LZ5** | TAV | TAV | TAV | TA | TA | TAV | TAV | TAV | - | TA | T | TV | - | - | 1,38 |
| **Qualité globale éléments** | 1,77 | 1,77 | 1,55 | 0,81 | 1,20 | 1,70 | 1,50 | 1,50 | 0,72 | 1,41 | 1,09 | 1,75 | | | |

| | |
|---|---|
| T | Tendance bien simulée |
| A | Amplitude bien simulée |
| V | > 50% valeurs simulées très proches de valeurs mesurées |
| | Simulation de très bonne qualité |
| | Simulation de bonne qualité |
| | Simulation de moyenne qualité |
| | Simulation de mauvaise qualité |

# CHAPITRE 6 CONSIDÉRATIONS PRATIQUES POUR LA DÉPOSITION DES RÉSIDUS FILTRÉS RÉACTIFS

## 6.1 Contribution du ratio de mélange et du degré de saturation au contrôle du DMA

Les résultats des essais de laboratoire (Chapitre 4) ont permis de calibrer et de valider les simulations numériques des mélanges de résidus Laronde et LZ5. Les modèles numériques ont été d'abord calibrés sur les résultats des minicellules 100LAR et 100LZ5 (section 5.3), puis validés avec les résultats des minicellules 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5 (section 5.4.1), des cellules bicouches (section 5.4.2) et des cellules témoins (section 5.4.3). Les simulations numériques calibrées ont permis de reproduire, relativement, fidèlement les résultats expérimentaux, autorisant ainsi l'extrapolation des modèles pour des temps, des dimensions et des conditions différentes afin d'étudier plusieurs concepts de déposition (Chapitre 5).

Dans un premier temps, des simulations ont été réalisées, avec les paramètres calibrés et validés et sur les mêmes mélanges et résidus purs testés dans les minicellules (100LAR, 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5 et 100LZ5), afin d'évaluer plus précisément (et en s'affranchissant de l'effet des rinçages réguliers et des modifications du degré de saturation) le temps critique avant l'apparition de DMA en fonction du degré de saturation et du ratio de mélange. Le degré de saturation a été maintenu fixe sur toute la durée des simulations numériques (355 jours) sans infiltration d'eau. Des degrés de saturation allant de 100% à 10% avec un intervalle de 10% ont été simulés indépendamment pour chacun des 4 mélanges et résidus purs, pour un total de 60 simulations numériques sur une période 365 jours chacune. Des degrés de saturation supplémentaires ($S_r$ = 82,5%, 85%, 92,5% et 95%) ont également été simulés afin d'obtenir plus d'informations sur le comportement géochimique des résidus entre $S_r$ = 80% et $S_r$ = 100% (Figures 6.2 et 6.4). La minéralogie, les fractions volumiques, les taux de réactions et les compositions chimiques des eaux interstitielles et d'infiltration étaient identiques à ceux des modèles calibrés et validés.

### 6.1.1 Relation entre le ratio de mélange et le temps d'apparition du DMA

Plusieurs mélanges (100LAR, 90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5 et 100LZ5), entre les résidus Laronde (très réactifs) et les résidus LZ5 (moins réactifs), ont été étudiés afin d'évaluer l'effet de la minéralogie sur le délai d'apparition du DMA.

Les simulations ont montré que les résidus LZ5 avaient une faible réactivité avec des délais de génération de DMA beaucoup plus longs que les résidus Laronde et les mélanges. Ainsi, le délai d'apparition moyen pour les résidus LZ5 était de 500 jours (Figure 6.1). Ce temps critique de 500 jours était 150 jours plus long que la durée de l'essai en cellule, ce qui pourrait expliquer la raison pour laquelle le pH dans la minicellule 100LZ5 est resté proche de la neutralité durant toute la durée de l'essai de laboratoire. Toutefois, les simulations confirment le potentiel de génération d'acide des résidus LZ5 comme prédit par les résultats des essais statiques.

La forte réactivité des résidus Laronde a été confirmée par les simulations numériques. Les simulations numériques ont ainsi montré des temps critiques compris entre moins d'un jour et 10 jours (selon le degré de saturation ; Figure 6.1). Cette forte réactivité des résidus Laronde avait déjà été observée lors des essais de laboratoire notamment dans la minicellule 100LAR où le temps critique était de l'ordre de 30 jours (incluant 4 rinçages d'une durée moyenne de 3 jours durant lesquels le degré de saturation était supérieur à 90%) pour un degré de saturation de 90% (section 4.1.1).

Cette forte réactivité des résidus Laronde était atténuée par le mélange avec les résidus LZ5 et les simulations ont montré (comme dans les essais de laboratoire) que le délai d'apparition du DMA augmentait avec la proportion de résidus LZ5 dans les mélanges (Figure 6.1). Ainsi, le mélange 90LAR-10LZ5 avait un temps critique compris entre 1 jour et 20 jours (selon le degré de saturation). Ce temps critique augmentait pour atteindre 35 à 70 jours pour le mélange 80LAR-20LZ5, puis 55 à 100 jours pour le mélange 60LAR-40LZ5 et enfin 75 jours à 130 jours pour le mélange 45LAR-55LZ5. Dans l'ensemble, le temps critique augmentait d'au moins 10 jours et d'au plus 20 jours pour chaque 10% de résidus LZ5 supplémentaire.

L'effet du mélange sur le temps critique n'était cependant vraiment perceptible qu'à partir d'une proportion de 20% de résidus LZ5. Par exemple, le temps critique d'un mélange contenant des proportions proches de 50% de résidus LZ5 (p.ex. mélange 45LAR-55LZ5) était 13 fois supérieur à celui des résidus Laronde purs et d'environ le tiers du temps critique des résidus LZ5 purs. Par

contre, les mélanges contenant moins de 20% de résidus LZ5 (p.ex. 90LAR-10LZ5) avaient des temps critiques assez proches de celui des résidus Laronde purs.

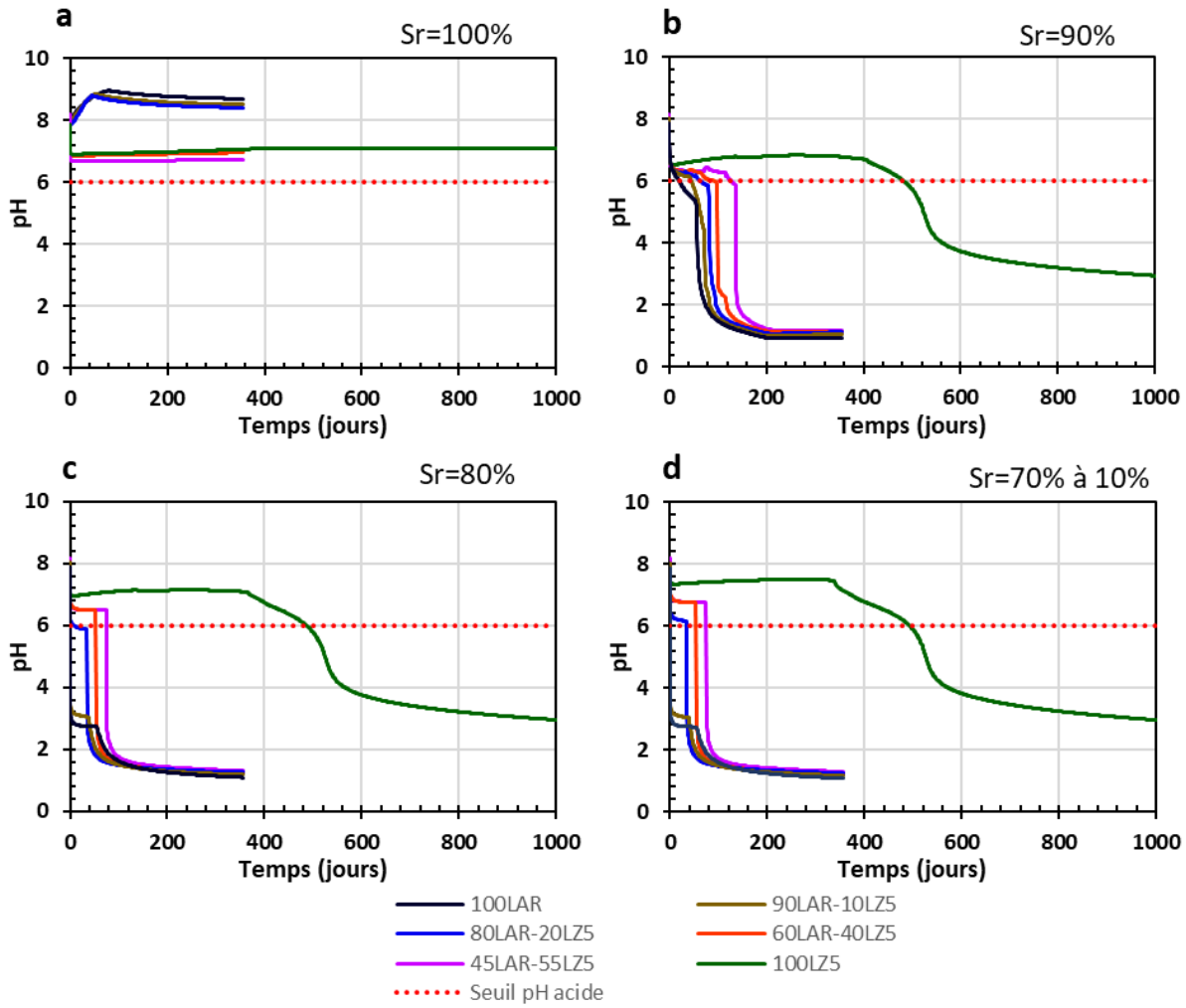



Figure 6.1 Évolution du pH en fonction du mélange pour différents degrés de saturation. (a) $S_r$ = 100%; (b) $S_r$ = 90% ; (c) $S_r$ = 80%; (d) Sr = 70% à 10%. Le temps critique correspond au moment où le pH devient acide (i.e., pH < 6,0 indiqué en pointillés rouges).

La relation entre le pourcentage de résidus LZ5 dans le mélange et le temps critique avant l'apparition du DMA montrait une relation relativement linéaire pour $S_r \geq 90\%$ avec un $R^2$ = 0,9959 pour $S_r$ = 90%, $R^2$ = 0,993 pour $S_r$ = 92,5% et $R^2$ = 0,9985 pour $S_r$ = 95% (Figure 6.2). Par exemple pour $S_r$ = 90%, le temps critique augmentait de 20 jours en moyenne pour chaque 10% de résidus

LZ5 en plus dans le mélange. Cette augmentation était de 50 jours pour $S_r = 95\%$. Pour les degrés de saturation inférieurs à 90%, la relation entre mélange et temps critique était moins claire (surtout dans les mélanges avec une forte proportion de résidus Laronde), mais semblait néanmoins suivre une tendance similaire que pour les degrés de saturation $S_r = 90\%$ et $S_r = 95\%$ (Figure 6.2).

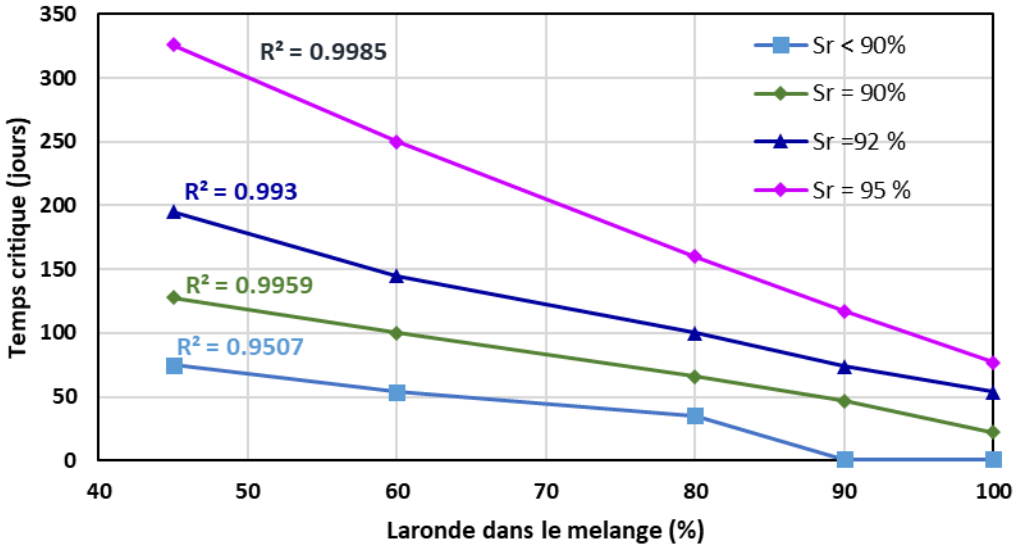



Figure 6.2 Temps critique en fonction du degré de saturation et du ratio de résidus Laronde dans le mélange.

### 6.1.2 Relation entre le degré de saturation et le temps d'apparition du DMA

Le degré de saturation avait un effet important sur le temps d'apparition du DMA dans les simulations, comme déjà constaté au cours des essais de laboratoire (voir chapitre 4).

Le pH simulé est resté neutre pour $S_r = 100\%$, pour tous les mélanges et résidus purs, comme dans les essais en cellule (Figure 6.3). L'apparition du DMA a été observée uniquement pour des degrés de saturation inférieurs ou égaux à 90% (Figure 6.3).

Le temps critique pour $S_r = 90\%$ était compris entre 20 et 130 jours (selon le mélange). Pour $S_r < 80\%$, le temps critique était compris entre 1 et 75 jours (selon les mélanges) et était constant quel que soit le degré de saturation, ce qui signifie que, dans ces conditions, le facteur limitant n'était plus le degré de saturation, mais la réactivité des minéraux.

Le degré de saturation critique (c'est-à-dire le degré de saturation en dessous duquel il y a génération d'acide) était de 97,5%, indépendamment du ratio de mélange des résidus (excepté pour 100LZ5 ; Figure 6.4). En d'autres termes, tous les mélanges de résidus simulés finissaient par générer du DMA dans un intervalle compris entre 1 et 330 jours (Figure 6.4). Cependant, le temps critique avant que le pH ne diminue sous le seuil critique de pH = 6,0 et la sensibilité au degré de saturation dépendaient du mélange. Par exemple, la différence entre le temps critique pour $S_r$ = 90% et $S_r \leq$ 80% était de 30 jours pour le mélange 80LAR-20LZ5, de 50 jours pour le mélange 60LAR-40LZ5 et de 55 jours pour le mélange 45LAR-55LZ5 (Figure 6.4). Le temps critique d'un mélange donné ne variait pas en dessous de $S_r$ < 80%.

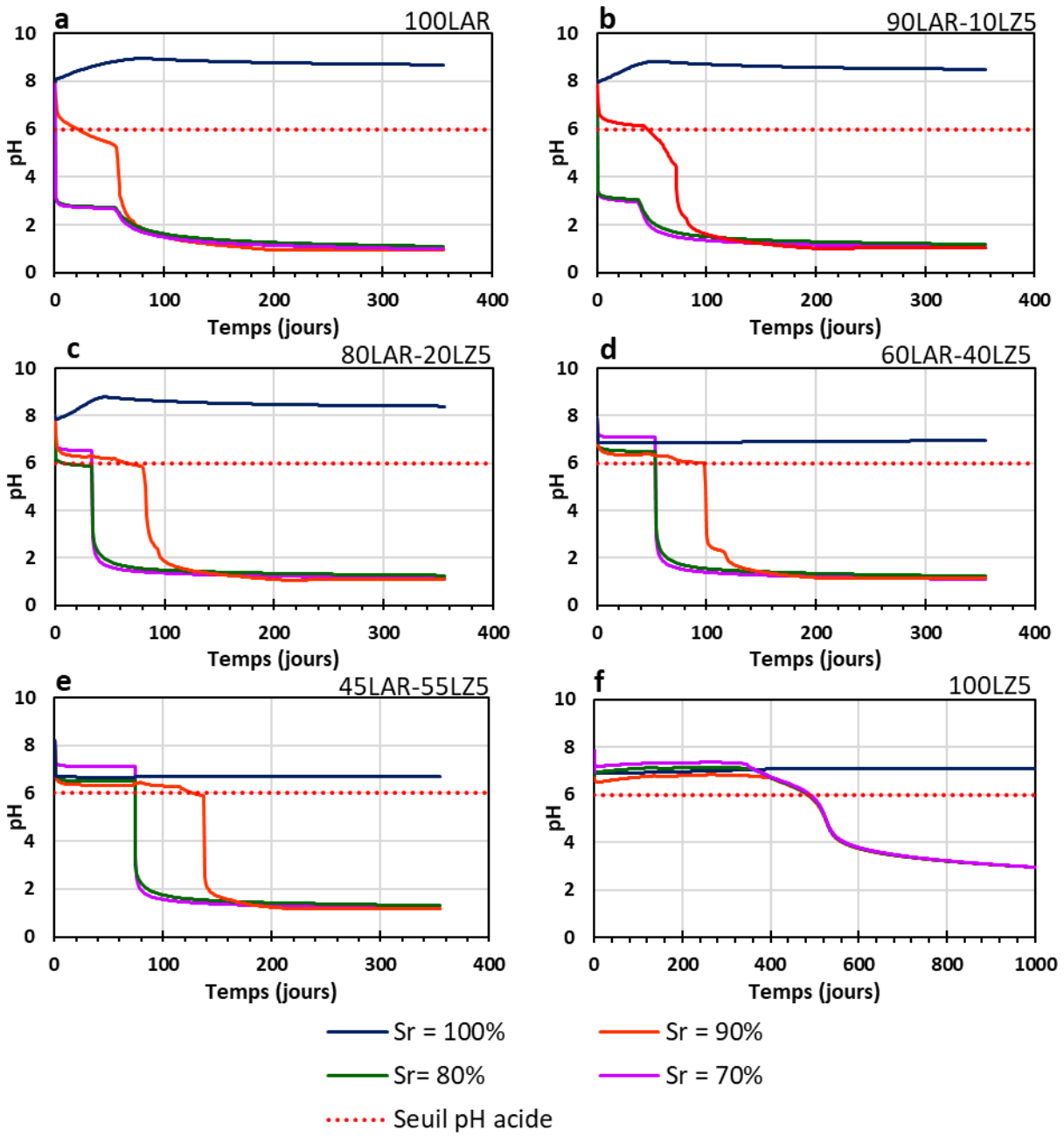



Figure 6.3 Évolution du pH en fonction du degré de saturation pour différents degrés de saturation. (a) 100LAR; (b) 90LAR-10LZ5; (c) 80LAR-20LZ5; (d) 60LAR-40LZ5; (e) 45LAR-55LZ5; (f) 100LZ5. Le temps critique correspond au moment où le pH devient acide (i.e., pH < 6,0 indiqué en pointillés rouges).

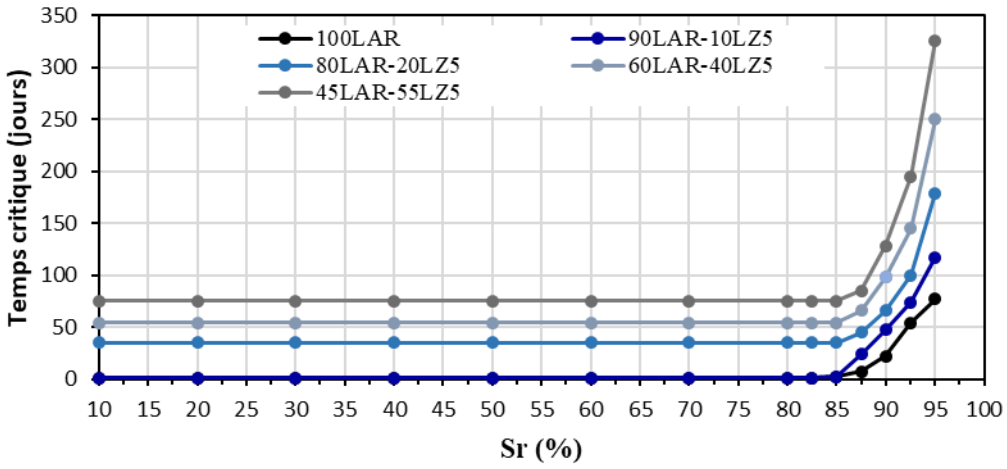



Figure 6.4 Temps critique en fonction du degré de saturation et du mélange. Le temps critique correspond au moment où le pH devient acide (i.e., pH < 6,0).

### 6.1.3 Prédiction du pH en fonction du ratio de mélange, du degré de saturation et du temps d'exposition

La déposition des résidus filtrés sur les sites d'entreposage a lieu périodiquement (contrairement aux résidus en pulpe où la déposition est généralement davantage continue). La détermination d'un temps critique avant la génération de DMA, pour différents ratios de mélange et degrés de saturation, pourrait ainsi permettre une meilleure planification des délais entre deux dépositions et contribuer à prédire le pH dans les résidus en fonction de leur temps d'exposition (Figure 6.5).

Après 30 jours d'exposition, les simulations indiquaient que le pH des mélanges contenant plus de 80% de résidus Laronde était inférieur à 6 (pH critique) pour des degrés de saturation inférieurs 90%. Le pH des mélanges contenant au moins 90% de résidus Laronde était même inférieur à 3 lorsque le degré de saturation était inférieur à 80% (Figure 6.5a).

Après 60 jours d'exposition, le pH simulé des mélanges contenant au moins 45% de résidus Laronde était inférieur à 6,0 pour des degrés de saturation inférieurs à 95% (Figure 6.5b). De plus, le pH des mélanges contenant plus de 55% de Laronde était inférieur à 3 pour des degrés de saturation inférieurs à 85%.

Enfin, après 180 jours d'exposition, le pH des mélanges contenant moins de 5% de résidus LZ5 était inférieur à 6,0 pour des degrés de saturation inférieurs à 97% (Figure 6.5c). De plus, les mélanges contenant plus de 25% de Laronde montraient un pH inférieur à 3 pour des degrés de saturation inférieurs à 92%. Un temps d'exposition plus long (p. ex. 355 jours) ne modifiait pas significativement les résultats (Figure 6.5d).

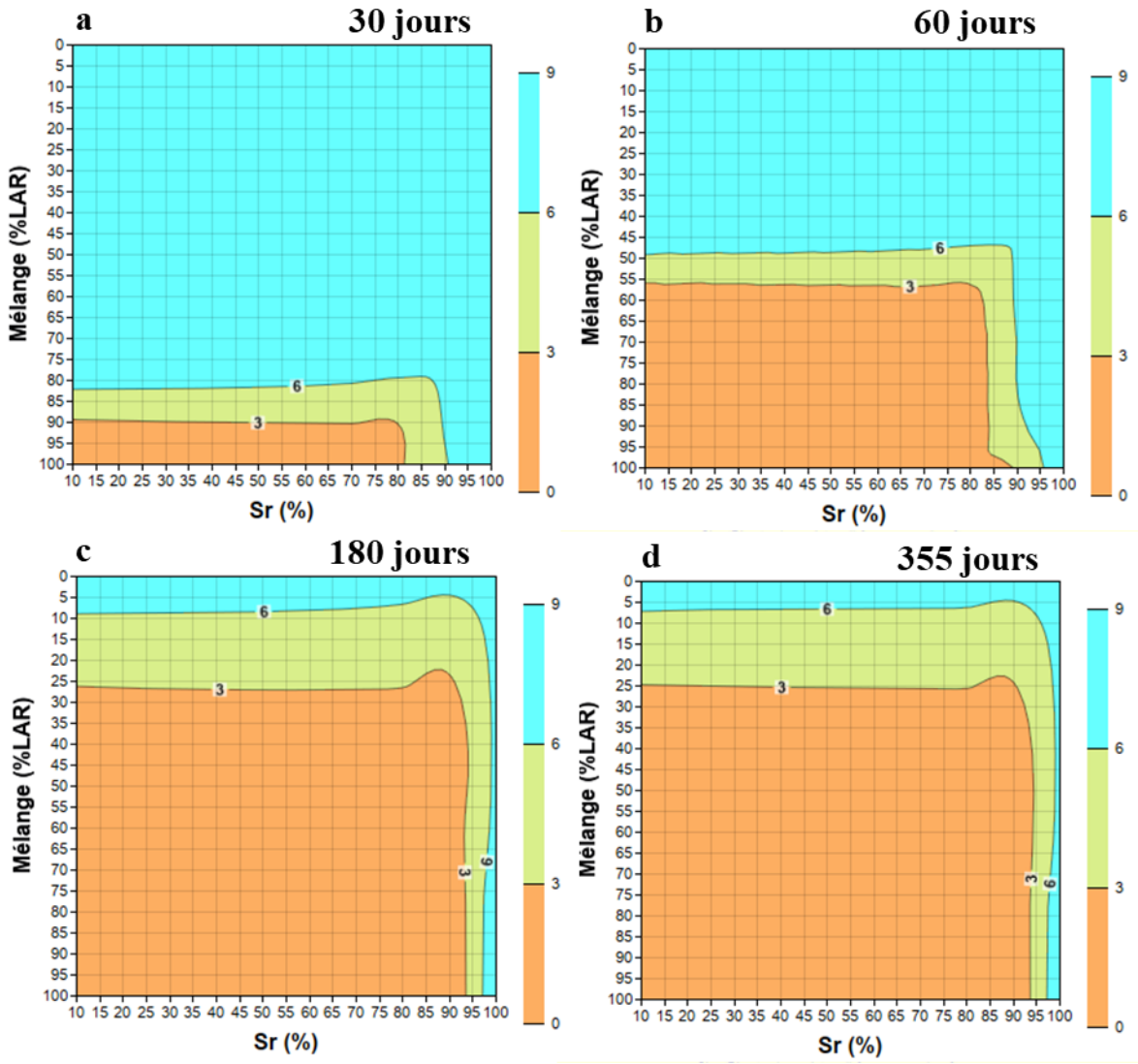



Figure 6.5 Isovaleurs du pH en fonction du degré de saturation et du mélange pour différentes périodes. (a) 30 jours; (b) 60 jours ; (c) 180 jours; (d) 355 jours.

### 6.1.4 Synthèse et considérations pratiques

Les résultats des simulations numériques ont montré que le maintien d'un degré de saturation au-dessus de 90% permettait de retarder significativement l'apparition du DMA, en augmentant le temps critique jusqu'à 330 jours. Cependant, ce degré de saturation critique était aussi une valeur seuil, et le temps critique avant apparition du DMA diminuait rapidement et était plus ou moins indépendant du degré de saturation pour un degré de saturation $S_r < 90\%$.

Le mélange des deux résidus testés contribuait à retarder le délai d'apparition du DMA lorsque la proportion des résidus LZ5 était d'au moins 20%. En dessous de ce seuil, le temps critique était assez proche de celui des résidus Laronde purs. Plus le mélange contenait de résidus LZ5, plus le délai d'apparition du DMA était long. Par exemple, le temps critique d'un mélange contenant des proportions proches de 50% de résidus LZ5 (p.ex. mélange 45LAR-55LZ5) était 13 fois supérieur à celui des résidus Laronde purs et d'environ le tiers du temps critique des résidus LZ5 purs. Un délai d'exposition de 60 jours était nécessaire pour que les mélanges contenant au moins 50% de résidus Laronde génèrent de l'acide. En revanche, un délai de 180 jours était critique pour tout mélange contenant moins de 90% de résidus LZ5 et pour $S_r < 97{,}5\%$.

En conclusion, les résultats de cette étude indiquaient que pour éviter la génération de DMA, les résidus étudiés devaient être maintenus à un degré de saturation supérieur à 97,5% en tout temps. Une telle condition semblait cependant difficile à vérifier sur le terrain, notamment en raison des effets importants de l'évaporation sur le bilan d'eau à l'échelle d'un parc à résidus (Pabst et al.,2017 ; Rey et al., 2020 ; Lieber et al.,2022). Une autre approche, plus réaliste, consistait donc à déposer régulièrement une nouvelle couche de résidus à la surface du parc. Le délai maximum entre deux couches correspondait au temps critique défini plus haut, c'est-à-dire le temps avant la diminution du pH sous une valeur de 6,0. Ce temps critique, d'après les résultats des simulations, variait selon la minéralogie et augmentait avec le ratio de résidus LZ5 dans le mélange.

Les résultats présentés dans cette section, bien qu'encourageants, n'ont cependant montré l'évolution du pH que pour une faible épaisseur (5 cm) de résidus filtrés et pour des degrés de saturation constants et une durée de 355 jours. Ces simulations n'ont pas pris en compte certaines conditions réelles de terrain, comme l'infiltration d'eau et l'ajout de nouvelles couches. En effet, de nouvelles couches permettraient de protéger les couches sous-jacentes de l'oxydation. Des

conditions plus réalistes et proches du terrain ont donc été simulées ici afin de valider les résultats obtenus jusqu'ici.

## 6.2 Simulation d'un parc à résidus et optimisation de l'approche de déposition

Les simulations à l'échelle d'un parc à résidus visaient à comparer plusieurs approches de déposition (mélanges, modes de déposition). Dans tous les cas, l'objectif était de planifier la déposition de 2 m de résidus Laronde en essayant de limiter au maximum la génération de DMA avant la restauration prévue trois ans plus tard. L'utilisation possible de résidus LZ5 a été considérée dans une proportion de 60% Laronde et 40% LZ5 (soit mélangés, soit en couches successives). Un total de 6 cas a été simulé avec les caractéristiques suivantes :

- Cas A : déposition unique (cas de base) de 2 m d'épaisseur de résidus Laronde, suivie d'une période d'exposition de 3 ans. Ce cas est proche d'une déposition conventionnelle et a été considéré comme un cas de référence ;
- Cas B : déposition unique de 3,33 m d'épaisseur du mélange 60LAR-40LZ5, suivie d'une période d'exposition de 3 ans ;
- Cas C : déposition unique de 2 m de résidus Laronde surmontés de 1,33 m de résidus LZ5, suivie d'une période d'exposition de 3 ans ;
- Cas D : déposition séquentielle de 25 cm de Laronde, tous les deux mois, pendant 1 an et 4 mois pour un total de 8 couches. Après la déposition de la 8$^{e}$ couche, les résidus ont été laissés exposés le reste du temps (1 an et 8 mois) pour une durée totale de 3 ans.
- Cas E : déposition séquentielle de 33 cm du mélange 60LAR-40LZ5 tous les 2 mois pendant 1 an et 8 mois pour un total de 10 couches. Après la déposition de la 10$^{e}$ couche, les résidus ont été laissés exposés le reste du temps (1 an et 2 mois) pour une durée totale de 3 ans.
- Cas F : déposition séquentielle de 50 cm de résidus Laronde surmontés de 33 cm de résidus LZ5 tous les 6 mois pendant 1 an et 6 mois, pour un total de 4 couches. Après la déposition

de la 4e couche, les résidus ont été laissés exposés le reste du temps (1 an et 6 mois) pour une durée totale de 3 ans.

Une infiltration continue de 7,00 $\times 10^{-11}$ m/s d'eau (soit 2,24 mm par an) a été appliquée aux modèles afin de simuler (de manière simplifiée) l'effet des précipitations. Cette quantité d'eau d'infiltration est très faible, car elle prend en compte indirectement le ruissellement et l'évaporation (non simulée). En effet, le front d'infiltration dans les résidus densifiés se situe généralement dans les premiers centimètres du parc et la majorité des précipitations s'écoule de la surface (en raison de la faible conductivité hydraulique des résidus) ou est perdue par évaporation (Lupo et Hall, 2010 ; Martin, 2018).

La nappe phréatique était, initialement et pendant les simulations, située à -6 m sous la base du modèle (z = 0 correspondait à la base du modèle). La position de la nappe a été choisie afin que les degrés de saturation simulés soient proches de ceux généralement observés lors de la déposition de résidus filtrés, soit entre 60 et 80% ; Davies, 2011).

Les cas considérés ne visent pas à représenter un parc à résidus réel ni des conditions parfaitement réalistes, mais au contraire à simuler un cas extrême afin de faciliter la comparaison des options de déposition envisagées.

### 6.2.1 Cas A

La déposition unique de résidus Laronde (sans aucune autre mesure de mitigation) entraînait une oxydation rapide des résidus et l'apparition de DMA après seulement quelques mois. Ainsi, le pH était inférieur à 3 sur les 10 premiers centimètres après seulement deux mois d'exposition et de fortes concentrations de sulfates (> 12000 mg/L) et de fer (> 2000 mg/L) étaient observées sur les 20 premiers centimètres (Figures 6.7a, b, c). La zone acide correspondait à la zone d'oxydation de la pyrite et d'épuisement de la calcite (Figures 6.7d, e). Durant les 3 années suivantes, la zone de pH acide (et de fortes contaminations) a progressé vers le bas et a atteint 1 m. La vitesse d'évolution de la zone contaminée et acide tendait à ralentir sensiblement. Par exemple, l'évolution de la zone contaminée était de 40 cm durant les 6 premiers mois, puis de 12,5 cm durant les 6 mois suivants, ensuite de 25 cm durant les 12 mois suivant et enfin de 12,5 cm durant les 12 derniers mois des simulations. Après 3 ans d'exposition, la pyrite était épuisée sur les 10 premiers centimètres du

parc et la zone active d'oxydation se situait entre 10 cm et 15 cm de profondeur. La calcite quant à elle était complètement épuisée sur environ 60 cm. Des concentrations élevées de sulfates (> 12000 mg/L) et de fer (> 2000 mg/L) étaient observées jusqu'à 100 cm de profondeur.

La déposition unique de résidus Laronde et leur exposition prolongée dans des conditions d'exposition favorables à leur oxydation (i.e., degré de saturation de 70% environ) entraine donc l'apparition rapide de DMA (en moins de 2 mois), et la propagation du front d'oxydation sur 20 cm et du front de contamination sur plus de 100 cm de profondeur (malgré l'absence d'infiltration significative). Bien que ne représentant pas parfaitement les conditions réelles, ces résultats indiquent néanmoins que la déposition de résidus filtrés réactifs et leur exposition à l'atmosphère posent des risques importants de contamination. Les cas suivants visent à évaluer d'autres options de déposition avec pour objectif de prévenir la génération de DMA.

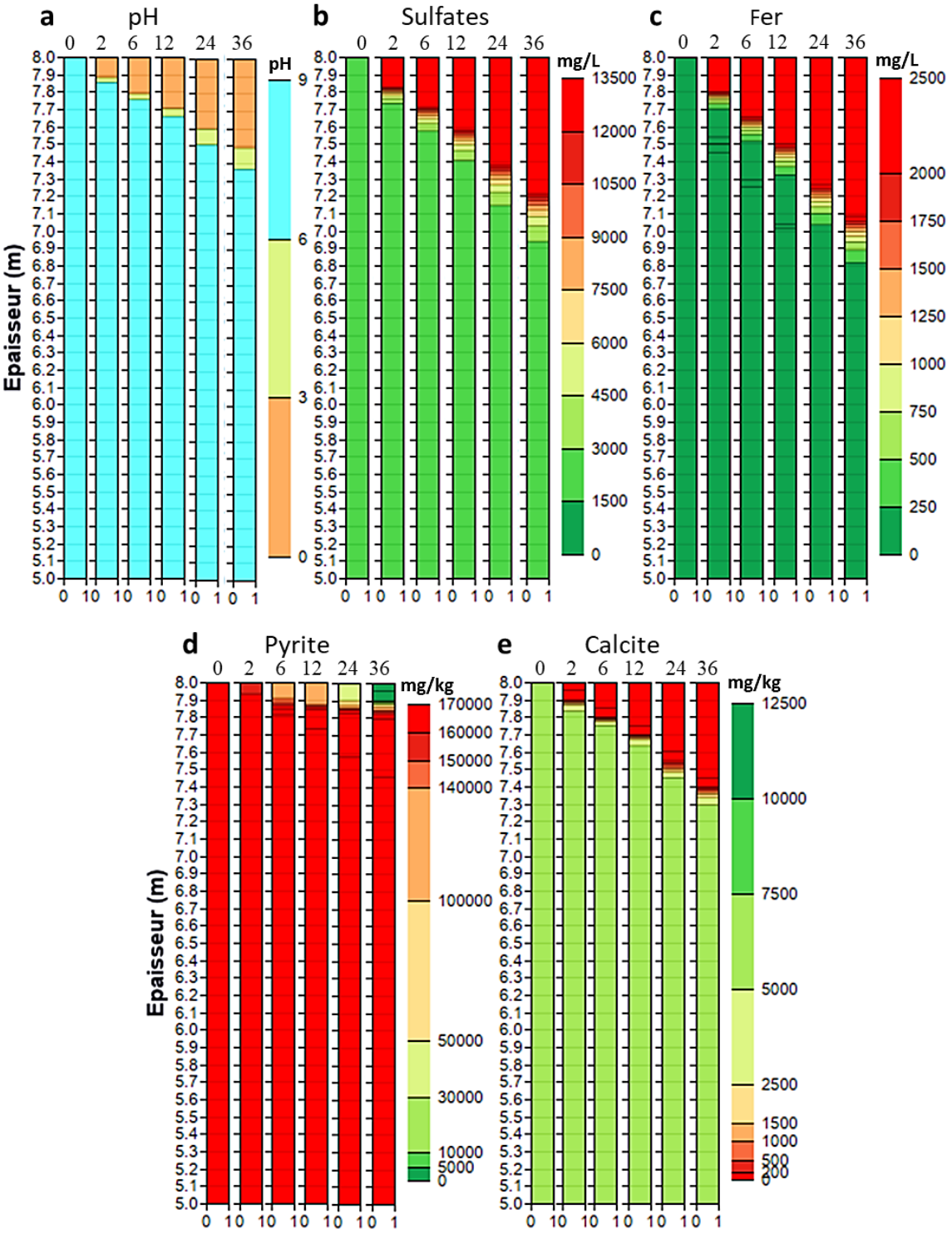



Figure 6.6 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour le cas de base (déposition conventionnelle des résidus Laronde sur une période de 3 ans). Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.

### 6.2.2 Cas B

Dans le cas B, le mélange avec les résidus LZ5 est envisagé afin de tamponner l'acide généré par les résidus Laronde et ainsi retarder l'apparition du DMA. Le ratio du mélange simulé était de 60% de résidus Laronde et 40% de résidus LZ5.

L'évolution géochimique simulé pour le cas B était relativement similaire au cas A. Par exemple, après deux mois d'exposition, le pH était inférieur à 3 sur les 10 premiers centimètres, les concentrations de sulfates dépassaient 12000 mg/L et celles de fer 2000 mg/L (Figure 6.8). La zone de pH acide et de contamination a ensuite évolué progressivement vers le bas à mesure que la calcite était dissoute. Après 3 ans d'exposition, la pyrite était épuisée sur environ 10 centimètres et la zone active d'oxydation se situait entre 10 cm et 15 cm de profondeur. Des pH faibles et de fortes concentrations de sulfates et de fer étaient observée jusqu'à 100 cm de profondeur.

La déposition d'un mélange de résidus Laronde et LZ5 ne semblait donc pas, d'après les résultats des simulations, permettre de limiter significativement l'oxydation des résidus et la génération de DMA. Malgré l'augmentation du potentiel de neutralisation du mélange, l'exposition des résidus aux conditions atmosphériques entraine un épuisement rapide de la calcite et la diminution subséquente du pH.

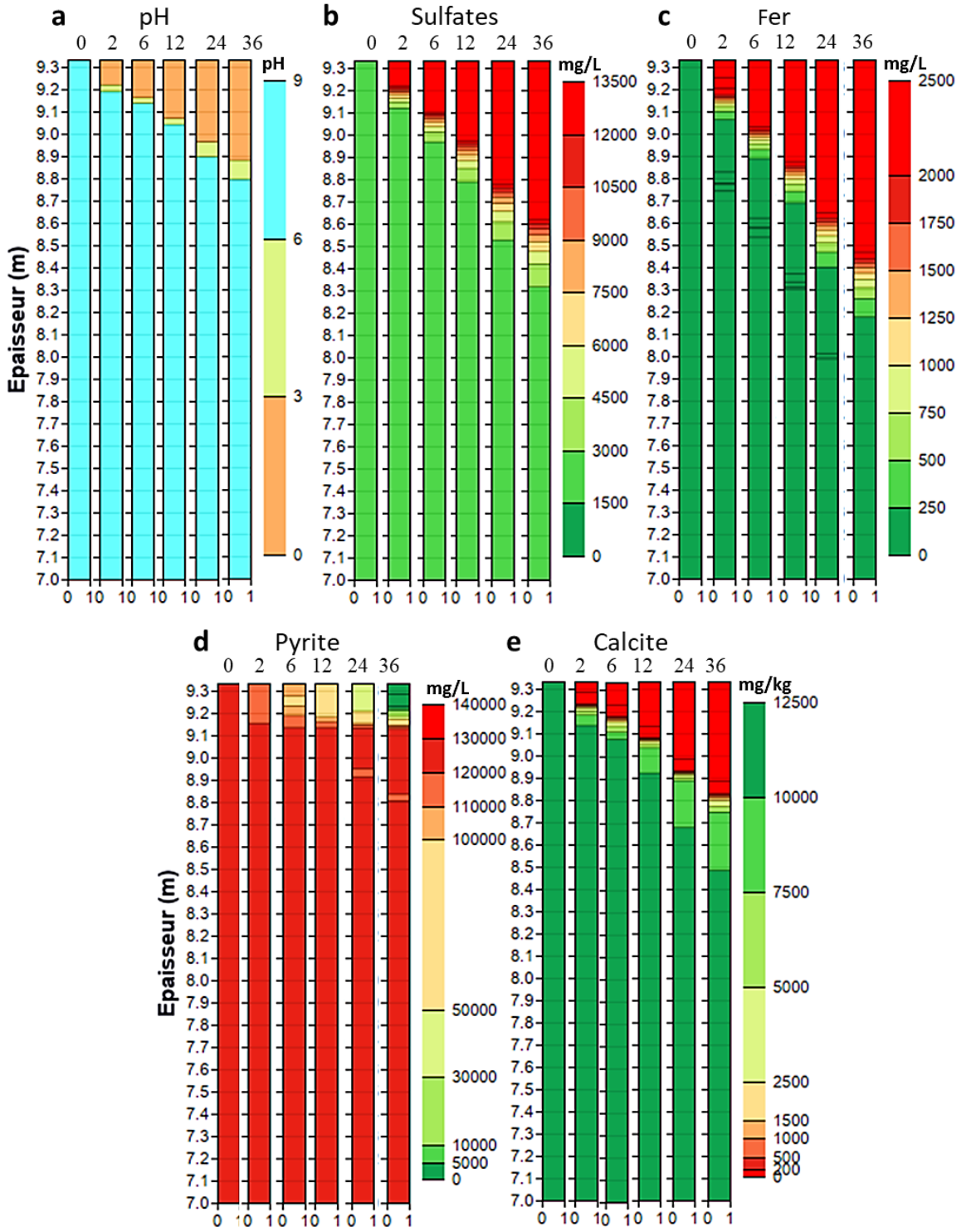



Figure 6.7 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour le cas de base (déposition conventionnelle déposition conventionnelle du mélange 60LAR-40LZ5 sur une période de 3 ans). Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.

### 6.2.3 Cas C

Dans le cas C, une déposition de 1,33 m de résidus LZ5 au-dessus des 2 m de résidus Laronde (correspondant à un ratio 60% de résidus Laronde et 40% de résidus LZ5) est envisagée afin de les protéger d'un contact direct avec l'atmosphère et ainsi s'en tenir à la faible réactivité des résidus LZ5 pour retarder la génération du DMA.

La déposition unique des résidus LZ5 sur les résidus Laronde entraînait une oxydation plutôt lente des résidus et l'apparition de DMA après 12 mois. Ainsi, le pH était inférieur à 3 sur les 12 premiers centimètres après 12 mois d'exposition et de fortes concentrations de sulfates (> 12000 mg/L) et de fer (> 2000 mg/L) étaient observées sur les 30 premiers centimètres (Figures 6.9a, b, c). La zone acide correspondait à la zone d'oxydation de la pyrite et d'épuisement de la calcite comme dans les précédents cas (Figures 6.9d, e). Durant les 3 années suivantes, la zone de pH acide (et de fortes contaminations) a progressé vers le bas et a atteint 0,8 m contre 1 m dans les 2 précédents cas. Aussi, la vitesse d'évolution de la zone contaminée et acide tendait à ralentir sensiblement. Par exemple, l'évolution de la zone acide était de 120 cm durant les 6 premiers mois, puis de 30 cm durant les 12 mois suivants., et enfin de 20 cm durant les 12 derniers mois des simulations. Après 3 ans d'exposition, la pyrite était épuisée sur les 15 premiers centimètres du parc et la zone active d'oxydation se situait entre 15 cm et 20 cm de profondeur. La calcite quant à elle était complètement épuisée sur environ 30 cm. Des concentrations élevées de sulfates (> 12000 mg/L) et de fer (> 2000 mg/L) étaient observées jusqu'à 80 cm de profondeur.

Bien qu'ayant un temps critique plus long que les cas précédents, la déposition unique des résidus LZ5 au-dessus les résidus Laronde et leur exposition prolongée dans des conditions d'exposition favorables à leur oxydation, entraine aussi l'apparition de DMA après environ 1 an. Après 3 ans, le front d'oxydation s'étendait sur 20 cm et le front de contamination sur plus de 80 cm de profondeur malgré l'apparition tardive de la contamination.

Les résultats des dépositions uniques indiquent que la déposition des résidus filtrés, même peu réactif, et leur exposition prolongée aux conditions favorables à leur oxydation entraine la génération du DMA en moins d'un an. Les cas suivants visent à évaluer des dépositions séquentielles des mêmes résidus testés dans les 3 cas précédents avec pour objectif de prévenir la génération de DMA.

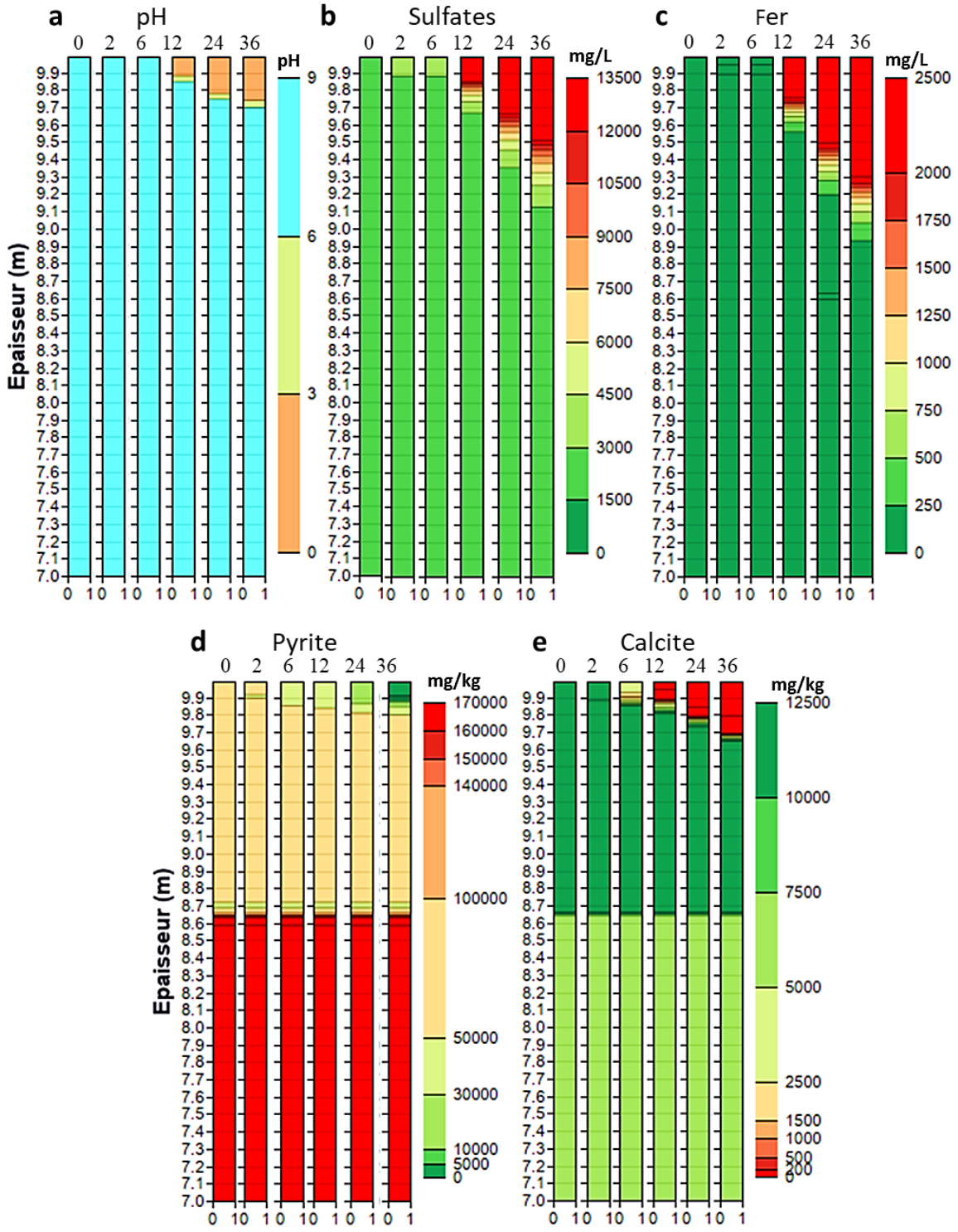



Figure 6.8 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour le cas de base (déposition conventionnelle de la déposition bicouche sur une période de 3 ans). Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.

### 6.2.4 Cas D

Dans le cas D, une déposition séquentielle de 25 cm de Laronde, tous les deux mois, pendant 1 an et 4 mois, pour un total de 8 couches est envisagée dans un premier temps pour éviter la génération du DMA et dans un second temps, pour que les ajouts de couches protègent les couches sous-jacentes et contribuent à tamponner l'acide généré par les couches précédentes, si le temps d'exposition est supérieur au temps critique, et ainsi limiter la zone contaminée dans les 10 premiers centimètres du parc.

Dans la première couche et après 2 mois d'exposition, le pH était inférieur à 3 sur environ 10 cm à la surface du parc, comme dans les cas A, B et C (Figure 6.10a). Les fortes concentrations de sulfates (> 12000 mg/L) et de fer (> 2000 mg/L) se situaient dans les 20 premiers centimètres comme dans les cas précédents (Figures 6.9b, c). Aussi, similairement aux précédents cas, la zone de pH acide se situait dans la zone active d'oxydation de la pyrite et dans la zone d'épuisement de la calcite (Figures 6.10d, e). Si l'ajout de nouvelles couches a permis de remonter légèrement le pH inférieur à 3 à pH compris entre 3 et 6, la zone de pH acide a néanmoins augmenté avec l'ajout de nouvelles couches. Cette acidification du pH entre 2 couches était étroitement liée à l'épuisement de la calcite dans ces zones dû à la mise à contribution, en profondeur, de la calcite dans la neutralisation du pH lors de la migration des espèces dissoutes (Figure 6.10e). Après 3 ans, soit 1 an et 8 mois après l'ajout de la dernière couche, la zone de pH acide s'étendait sur 1,6 m. Les zones de fortes concentrations de sulfates et de fer ont également augmenté avec l'ajout de nouvelles couches et au bout des trois ans la zone de fortes concentrations des sulfates s'étendait sur 2 m d'épaisseur et celle du fer sur 2,3 m d'épaisseur. La zone d'oxydation de la pyrite est restée dans les 10 premiers centimètres de toutes les couches et la teneur en pyrite dans cette zone a peu diminué pendant les phases d'ajout de couches, mais la teneur a considérablement diminué lorsque la dernière couche a été laissée exposée pendant 1 an et 8 mois.

Cette approche de déposition pour les résidus purs Laronde n'a pas permis de neutraliser le pH dans les couches sous-jacentes et avait une épaisseur contaminée beaucoup plus importante (d'au moins 1 mètre) que l'approche de déposition unique de résidu Laronde (Cas A). En effet, la zone contaminée pour les résidus s'étendait sur 20 cm après deux mois d'exposition et l'épaisseur des couches était de 25 cm, ce qui signifie qu'à chaque déposition la couche sous-jacente avait une

épaisseur de 20 cm contaminée, et avec la migration des espèces dissoutes la zone contaminée s'est étendue jusqu'à 2,30 m.

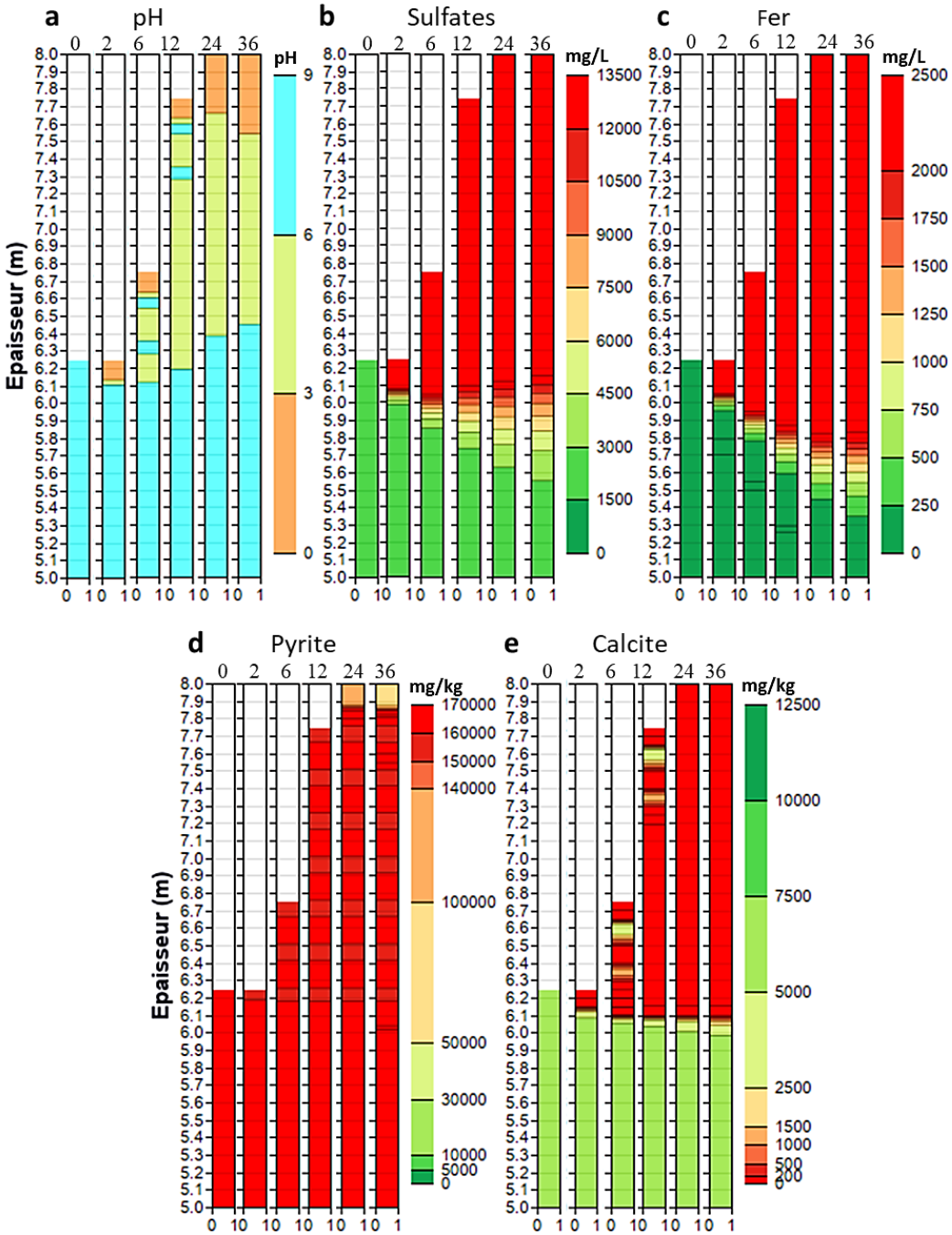



Figure 6.9 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour la déposition séquentielle des résidus Laronde sur une période de 3 ans. Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.

### 6.2.5 Cas E

Dans le cas E, une déposition séquentielle de 33 cm du mélange 60LAR-40LZ5 tous les 2 mois pendant 1 an et 8 mois pour un total de 10 couches est envisagée afin de répondre aux mêmes objectifs que le cas D.

Dans la première couche et après 2 mois d'exposition, le pH était inférieur à 3 sur les 10 premiers centimètres, et les fortes concentrations de sulfates (> 12000 mg/L) et de fer (> 2000 mg/L) se situaient dans les 20 premiers centimètres comme dans les cas précédents (Figures 6.9a, b, c). Aussi, la zone de pH acide se situait dans la zone active d'oxydation de la pyrite et dans la zone d'épuisement de la calcite (Figures 6.11d, e). Le pH acide de la première couche a pu être neutralisé après l'ajout de trois couches. L'ajout de nouvelles couches a permis également de diminuer les fortes concentrations de sulfates et de fer, mais celles-ci restaient élevées comparativement aux concentrations initiales (Figure 6.11b, c). Au bout de trois ans, l'épaisseur de pH acide du cas présent était de 50 cm contre 1,6 m dans le cas précédent. Cette épaisseur était proche du cas B (déposition unique pour le même mélange) et supérieure de 10 cm par rapport au cas C (déposition unique de 2 m de résidus Laronde surmontés de 1,33 m de résidus LZ5). L'épaisseur contaminée par le fer et les sulfates était proche du Cas D (déposition séquentielle des résidus purs Laronde), mais les concentrations de sulfates et de fer étaient moins élevées.

Les zones de pH acide se situaient, comme dans les cas précédents, dans la zone d'épuisement de la calcite (Figure 6.11d). Aussi, contrairement au cas D, la calcite entre deux couches, même si la teneur a beaucoup diminué, n'a pas été épuisée, pour une déposition tous les 2 mois, malgré la migration des espèces dissoutes vers la profondeur. Les zones actives d'oxydation de la pyrite sont restées dans les 20 premiers centimètres de toutes les couches et la teneur en pyrite dans cette zone a peu diminué pendant les phases d'ajout de nouvelles couches, mais a considérablement diminué lorsque la dernière couche a été laissée exposée pendant 1 an et 2 mois (Figure 6.11e).

Cette approche de déposition séquentielle permettait donc de maintenir le pH proche de la neutralité en profondeur. Cependant, les concentrations de fer et de sulfates restaient élevées et le front de contamination était proche du Cas D (déposition séquentielle des résidus purs Laronde).

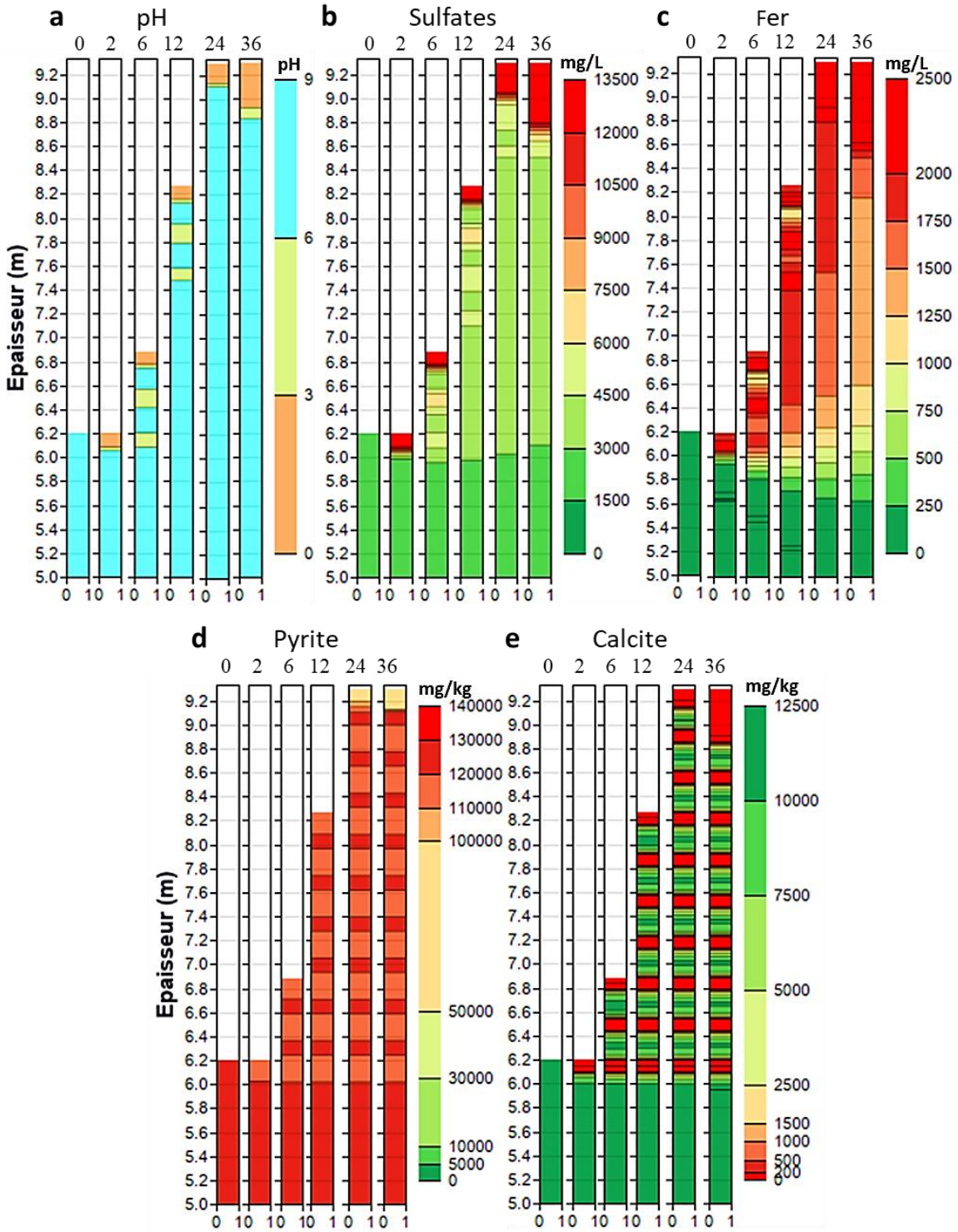



Figure 6.10 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour la déposition séquentielle du mélange 60LAR-40LZ5 sur une période de 3 ans. Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.

### 6.2.6 Cas F

Dans le cas F, une déposition séquentielle de 50 cm de résidus Laronde surmontés de 33 cm de résidus LZ5 tous les 6 mois pendant 1 an et 6 mois, pour un total de 4 couches est envisagée pour limiter la génération du DMA (avec un temps critique de 12 mois).

Le pH est resté neutre pendant toute la durée des dépositions effectuées tous les 2 mois. Le pH a diminué en dessous de 6, sur 5 cm, après 2 ans, correspondant à 6 mois après la déposition de la dernière couche (Figure 6.12a). Cette zone de pH acide a augmenté pour atteindre 12 cm 18 mois après la déposition de la dernière couche. Les concentrations sulfates ont légèrement augmenté pendant les phases de dépositions tandis que les concentrations de fer sont restées assez proches des concentrations initiales, indiquant une précipitation du fer avec le pH qui était neutre (Figure 6.12b, c). Les fortes concentrations de fer et de sulfates ont été observées après 3 ans avec des épaisseurs contaminées de 20 cm pour les sulfates et de 30 cm pour le fer. L'épaisseur de pH acide était la même que l'épaisseur d'épuisement de la calcite (Figure 6.12e). La teneur de la pyrite avait diminué dans les 15 premiers centimètres (Figure 6.12d).

Cette approche de déposition bicouche permettait donc de maintenir le pH proche de la neutralité. De plus, la zone d'oxydation et d'épuisement de la calcite était moins profonde que dans les 5 autres cas (15 cm contre entre 30 cm et 200 cm). De même, les concentrations simulées en fer et sulfates étaient significativement plus faibles. Déposer les résidus LZ5 au-dessus des résidus Laronde (déposition bicouche) semblait donc être l'approche la plus efficace dans les conditions simulées.

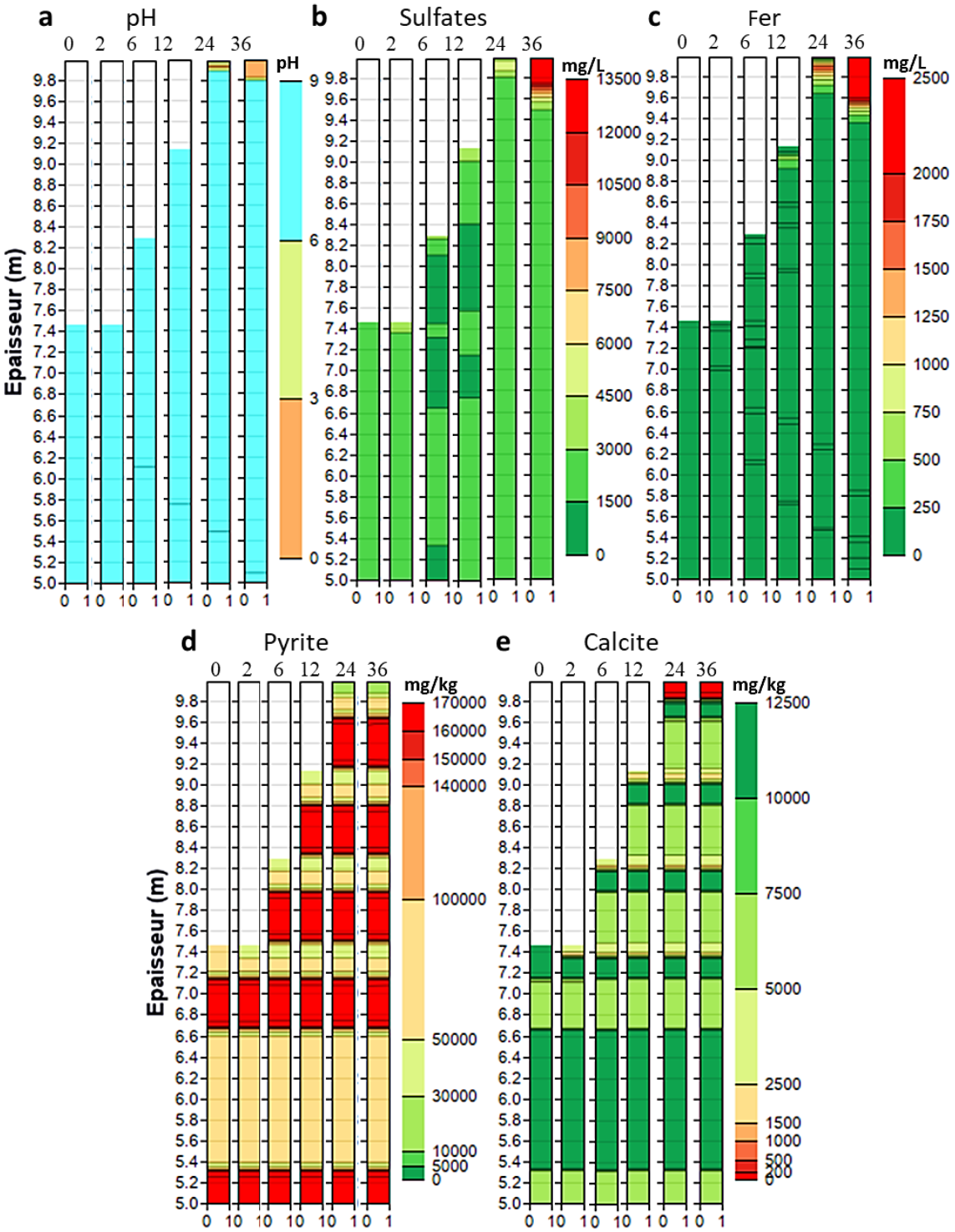



Figure 6.11 Évolution (a) du pH, (b) des concentrations en sulfates et (c) fer, et des teneurs en (d) pyrite et (e) calcite dans le parc à résidus pour la déposition séquentielle du mélange 60LAR-40LZ5 sur une période de 3 ans. Les profils présentés représentent l'état initial et les résultats après 2, 6, 12, 24 et 36 mois.

### 6.2.7 Synthèse des simulations de terrain

De manière générale, les simulations numériques du parc à résidus montraient que l'exposition des résidus (purs, mélangés ou déposés en couches) entraînait rapidement leur oxydation et la génération de DMA. Dans la plupart des cas, le pH était acide et l'eau interstitielle contaminée sur une épaisseur pouvant atteindre 30 cm après seulement 6 mois. La dégradation de la qualité de l'eau était directement liée à l'oxydation des minéraux sulfureux (ici la pyrite principalement) et l'acidification du pH résultait de l'épuisement de la calcite. Le mélange des résidus Laronde avec les résidus LZ5 permettait d'augmenter la quantité de minéraux neutralisants, mais pas suffisamment pour ralentir la génération plus que quelques semaines (en tout cas pour les proportions simulées).

Afin de réduire le temps d'exposition des résidus, une déposition séquentielle pourrait être envisagée. Celle-ci pourrait être réalisée selon deux modes. D'une part la déposition régulière d'un mélange de résidus Laronde et LZ5. Les simulations indiquent dans ce cas que le pH est maintenu proche de la neutralité après l'ajout de nouvelles couches, mais les concentrations de fer et de sulfates restaient élevées sur environ 80 cm après 6 mois. D'autre part, une déposition par couches. Dans ce cas les simulations indiquent que le temps critique est plus long (12 mois environ) et le pH restait proche de la neutralité. De plus, la zone d'oxydation et d'épuisement de la calcite était moins profonde (15 cm contre 50 cm pour le cas précédent) et les concentrations de fer et de sulfates étaient significativement plus faibles. Cette dernière technique a également l'avantage de ne pas nécessiter de mélanger a priori des résidus et facilite donc la mise en place des matériaux.

Au final, les simulations numériques à l'échelle du parc à résidus ont montré que les méthodes de déposition qui permettaient de contrôler la génération de DMA étaient les dépositions séquentielles de mélange (et de déposition par couches) de résidus Laronde et LZ5. Cependant, ces simulations ont été réalisées sur des résidus spécifiques testés au laboratoire et les modèles de parcs simulés ne tenaient pas compte des conditions climatiques réelles. Ainsi, ces simulations ne sont valables que pour le cas d'étude présenté, car la minéralogie, les processus géochimiques et les conditions environnementales peuvent différer d'un site à l'autre. D'autres simulations, appuyées par des calibrations et validations complémentaires, sont donc nécessaires avant d'extrapoler ces résultats à échelle réelle et pour d'autres résidus et conditions opérationnelles (production et gestion des résidus, temps d'exposition avant fermeture et conditions climatiques).

# CHAPITRE 7 SYNTHÈSE, DISCUSSION, CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

## 7.1 Synthèse des résultats

La filtration des résidus permet d'améliorer leurs propriétés géotechniques, contribuant ainsi notamment à améliorer leur stabilité géotechnique et à réduire les risques de rupture de digues (Bussière, 2007; Simms, 2021). Toutefois le risque de génération d'acide demeure une problématique dans les aires d'entreposage de résidus filtrés. Bien que des méthodes de prévention existent (Aubertin et al., 2002b ; Awoh et al., 2013, 2021 ; Pabst, 2021 ; Demers et Pabst, 2021b), elles sont souvent peu adaptées aux objectifs géotechniques des résidus filtrés (p. ex., nappe d'eau surélevée) et/ou ne peuvent être entreprises qu'à la fin des opérations, laissant ainsi les résidus exposés aux conditions climatiques pendant parfois plusieurs années. Aussi, le risque de génération de DMA avant leur mise en application est grand sur les sites, surtout que les résidus filtrés ont généralement un degré de saturation autour de 70% (Davies, 2011), ce qui favorise leur oxydation. La présente étude avait donc pour objectif d'évaluer une approche pouvant permettre de contrôler et/ou retarder le DMA dans les aires d'entreposage de résidus filtrés pendant les activités et ainsi réduire les coûts de traitement et de restauration à la fin du projet. Cette étude s'est basée sur l'hypothèse selon laquelle la minéralogie des résidus et le degré de saturation sont les deux paramètres les plus critiques par rapport à la génération du DMA. Leur effet combiné sur le délai d'apparition du DMA a ainsi été étudié afin de proposer des approches pratiques de gestion des résidus filtrés réactifs. Deux résidus provenant de la mine Laronde, propriété de la compagnie Agnico Eagle, ont été utilisés dans le cadre de cette étude.

L'objectif général de ce projet était donc d'évaluer l'influence combinée de la minéralogie et du degré de saturation sur le délai de génération de DMA des résidus filtrés, en testant plusieurs mélanges composés de résidus Laronde et LZ5 pour différents degrés de saturation.

Les travaux ont notamment inclus : i) la caractérisation au laboratoire des propriétés physiques, chimiques, hydrogéologiques et minéralogiques des résidus; ii) des essais cinétiques en cellules (de différentes tailles et pour différentes conditions) au laboratoire; iii) la calibration et la validation de simulations numériques de transport réactif à partir des résultats de laboratoire et iv) leur extrapolation à une échelle plus représentative des conditions de terrain.

Les résidus Laronde et LZ5 et deux mélanges (45LAR-55LZ5 et 70LAR-30LZ5) préalablement filtrés à la teneur en eau massique visée pour la déposition (environ 18%) ont été fournis directement par la mine et conditionnés dans des contenants hermétiques de sorte à limiter leur oxydation. D'autres mélanges (90LAR-10LZ5, 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5) ont été préparés au laboratoire. Tous les matériaux testés dans cette étude ont été caractérisés de manière détaillée, incluant leur granulométrie, leur densité spécifique, leur conductivité hydraulique saturée, leur courbe de rétention d'eau, et leur minéralogie (carbone et soufre totaux, DRX et ICP-AES).

Les résidus testés au laboratoire étaient typiques des résidus de mines en roches dures produits au Québec (Aubertin et al., 2002b ; Bussière, 2007). Les sulfures présents dans les résidus Laronde et LZ5 étaient principalement sous forme de pyrite à hauteur de 17,6% et 5,3%, respectivement. D'autres sulfures étaient présents en traces comme la chalcopyrite et probablement la sphalérite, l'arsénopyrite, la millérite et la galène. Les carbonates disponibles étaient la calcite (0,6% pour Laronde et 1,7% pour LZ5) et l'ankérite (0,5% pour Laronde et 6,7% pour LZ5). Les silicates composaient généralement plus de 80% des résidus. Les deux résidus étaient potentiellement générateurs d'acide, mais les résidus Laronde montraient une réactivité plus importante.

Des essais cinétiques ont permis d'évaluer le comportement géochimique des résidus dans des conditions de laboratoire étroitement contrôlées en fournissant les données nécessaires à la calibration des simulations numériques. Au total, 11 cellules ont été montées et ont été suivies pendant environ un an. 6 minicellules, comprenant les résidus purs Laronde et LZ5 et quatre mélanges (100LAR; 90LAR-10LZ5 ; 80LAR-20LZ5; 60LAR-40LZ5 et 45LAR-55LZ), ont été testés et ont permis de suivre la qualité d'eau pour des degrés de saturation et des temps donnés ($S_r$ = 100% pendant 54 jours, puis $S_r$ = 90% pendant 56 jours, suivi de $S_r$ = 80% pendant 105 à 174 jours et $S_r$ = 70% pendant 79 à 96 jours, et enfin $S_r$ = 95% pendant 52 jours). Deux cellules bicouches ont également permis d'étudier le comportement des résidus Laronde et LZ5 déposés en couches de 5 cm (BIC-LZ5top, BIC-LARtop) et laissés exposés à l'atmosphère et soumis à une évaporation intense. Enfin, trois mélanges (90LAR-10LZ5; 70LAR-30LZ5 et 45LAR-55LZ5) ont été testés dans des cellules témoins, et laissés exposés à l'air libre. Des rinçages réguliers (environ tous les mois) ont permis d'échantillonner et de caractériser l'eau interstitielle (pH, Eh, concentrations en sulfates, Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Pb, As et Si).

Les cellules de laboratoire ont été simulées numériquement en 1D au moyen du code de transport réactif Min3P (Mayer et al., 2002). La calibration des modèles a permis d'ajuster les taux de réaction des minéraux afin de reproduire numériquement le pH et les concentrations des espèces dissoutes mesurées pendant les essais. La calibration a été réalisée sur les résidus purs Laronde et LZ5, puis une validation du modèle a été réalisée avec les résultats expérimentaux des autres cellules. Les taux de réaction des sulfures et des carbonates ont été ajustés afin de tenir compte de la fraction volumique réelle des minéraux dans chaque cellule. La méthode de corrélation de Pearson et le facteur de fiabilité de van Hove ainsi qu'une évaluation visuelle ont été utilisés pour quantifier la qualité des simulations numériques. Dans l'ensemble, la qualité des simulations du pH et des sulfates était de très bonne qualité dans la plupart des cellules. La qualité des simulations pour les métaux allait de bonne (Fe, Zn, Ni, As et Pb) à moyenne (Cu). Tandis que la simulation de Ca reproduisait assez bien les tendances et les amplitudes sans toutefois parvenir à reproduire précisément les concentrations mesurées. La simulation des produits de dissolution des silicates (Al, K, Na) était globalement de bonne qualité, excepté pour Mg et Mn. Aussi, les cellules contenant plus de résidus Laronde montraient une meilleure qualité de simulation que les cellules contenant plus de résidus LZ5. Par exemple, les simulations des cellules 100LAR et 90LAR-10LZ5 étaient de très bonne qualité tandis que les simulations des cellules 100LZ5 et 45LAR-55LZ5 étaient seulement de bonne qualité.

Une fois la calibration des simulations numériques validée, les modèles ont pu être utilisés pour évaluer indépendamment l'influence du degré de saturation et du ratio de mélange sur le délai avant apparition du DMA et simuler des modèles à l'échelle d'un parc à résidus avec ajouts de couches et infiltration d'eau. Les simulations à l'échelle d'un parc à résidus ont consisté en la déposition de 2 m de résidus Laronde quel que soit le ratio de mélange ou le mode de déposition. Deux modes de dépositions notamment la déposition unique et la déposition séquentielle, ont été évalués. Pour chaque mode de déposition, les résidus purs Laronde, le mélange 60LAR-40LZ5 et la déposition bicouche (résidus LZ5 au-dessus des résidus Laronde) ont été testés. Un total de 6 parcs à résidus a été simulé. Les caractéristiques des 6 parcs sont les suivantes : i) Cas A : déposition unique (cas de base) de 2 m d'épaisseur de résidus Laronde, suivie d'une période d'exposition de 3 ans ; ii) Cas B : déposition unique de 3,33 m d'épaisseur du mélange 60LAR-40LZ5, suivie d'une période d'exposition de 3 ans; iii) Cas C : déposition unique de 2 m de résidus Laronde surmontés de 1,33 m de résidus LZ5, suivie d'une période d'exposition de 3 ans; iv) Cas D : déposition séquentielle de

25 cm de Laronde tous les deux mois, pendant 1 an et 4 mois, pour un total de 8 couches. Après la déposition de la 8$^{e}$ couche, les résidus ont été laissés exposés le reste du temps (1 an et 8 mois) pour une durée totale de 3 ans.; v) Cas E : déposition séquentielle de 33 cm du mélange 60LAR-40LZ5 tous les 2 mois pendant 1 an et 8 mois pour un total de 10 couches. Après la déposition de la 10$^{e}$ couche, les résidus ont été laissés exposés le reste du temps (1 an et 2 mois) pour une durée totale de 3 ans ; et vi) Cas F : déposition séquentielle de 50 cm de résidus Laronde surmontés de 33 cm de résidus LZ5 tous les 6 mois pendant 1 an et 6 mois, pour un total 4 couches. Après la déposition de la 4$^{e}$ couche, les résidus ont été laissés exposés le reste du temps (1 an et 6 mois) pour une durée totale de 3 ans.

Les résultats des essais de laboratoire et des simulations numériques ont montré que le mode de codisposition, le degré de saturation et le mode de déposition avaient une influence sur le délai de génération de DMA et sur la qualité (pH, concentrations en sulfates et en métaux) de l'eau interstitielle.

Le mélange des résidus Laronde et LZ5 permettait d'augmenter d'au moins 40 jours le temps critique avant l'apparition du DMA lorsque le mélange contenait au moins 20% de résidus LZ5. Cet apport des résidus LZ5 augmentait avec leur proportion dans le mélange. Les mélanges contenant des proportions proches de 50% de résidus LZ5 avaient des temps critiques d'exposition d'au moins 60 jours, indépendamment du degré de saturation (pour $S_r$ < 97,5%). Ces temps critiques étaient plus longs d'au moins 60 jours que les résidus Laronde purs et les mélanges contenant moins de 20% de résidus LZ5. La codisposition par couches avec les résidus LZ5 au-dessus des résidus Laronde avait un temps critique (autour de 130 jours) assez proche des mélanges contenant plus de 40% de résidus LZ5. Dans ce mode déposition par couches, les résidus LZ5 contribuaient peu à la neutralisation du pH, mais permettaient de protéger les résidus Laronde sous-jacents d'un contact direct avec l'oxygène. Par contre, les résidus LZ5, dans la codisposition par couches avec les résidus Laronde au-dessus contribuaient grandement à la neutralisation du pH et permettaient ainsi de retarder le délai d'apparition du DMA jusqu'à 320 jours environ. Cependant, les résidus Laronde restaient exposés à l'atmosphère et généraient rapidement du DMA, créant éventuellement un risque de contamination des eaux de surface (ruissellement).

Dans le cas des mélanges, le degré de saturation critique était de 97,5% indépendamment du ratio de mélange des résidus. Pour un degré de saturation $S_r$ = 95%, le temps critique était compris entre

80 jours et 330 jours. Pour $S_r < 95\%$, tous les mélanges de résidus finissaient par générer du DMA dans un intervalle compris entre 1 et 180 jours. Pour des degrés de saturation inférieurs à 90%, le temps critique augmentait de 15 jours en moyenne pour 10% de résidus LZ5 en plus. Cette augmentation du temps critique augmentait à 20 jours, en moyenne, pour $S_r = 90\%$, puis à 25 jours pour $S_r = 92{,}5\%$ et à 50 jours pour $S_r = 95\%$.

Les simulations numériques du parc à résidus montraient que l'exposition des résidus (purs, mélangés ou déposés en couches) entraînait rapidement leur oxydation et la génération de DMA. Dans la plupart des cas, le pH était acide et l'eau interstitielle contaminée sur une épaisseur pouvant atteindre 30 cm après seulement 6 mois. La dégradation de la qualité de l'eau était directement liée à l'oxydation des minéraux sulfureux et l'acidification du pH résultait de l'épuisement de la calcite. Le mélange des résidus Laronde avec les résidus LZ5 permettait d'augmenter la quantité de minéraux neutralisants, mais pas suffisamment pour ralentir la génération plus que quelques semaines.

Afin de réduire le temps d'exposition des résidus, une déposition séquentielle pourrait être réalisée selon deux modes. D'une part la déposition régulière d'un mélange de résidus Laronde et LZ5. Les simulations indiquaient dans ce cas que le pH est maintenu proche de la neutralité après l'ajout de nouvelles couches, mais les concentrations de fer et de sulfates restaient élevées sur environ 80 cm après 6 mois. D'autre part, une déposition par couches. Dans ce cas les simulations indiquaient que le temps critique est plus long (12 mois environ) et le pH restait proche de la neutralité. De plus, la zone d'oxydation et d'épuisement de la calcite était moins profonde (15 cm contre 50 cm pour le cas précédent) et les concentrations de fer et de sulfates étaient significativement plus faibles. Cette dernière technique a également l'avantage de ne pas nécessiter de mélanger a priori des résidus et facilite donc la mise en place des matériaux.

## 7.2 Discussion

Les résultats des essais en cellule ont montré que la codisposition (par homogénéisation ou par couches) des résidus fortement réactifs et moins réactifs n'empêchait pas l'oxydation des sulfures dans les résidus, mais permettait de retarder, parfois significativement, la génération du drainage acide. Les simulations numériques réalisées avec le Min3P ont été calibrées et validées à partir des

résultats expérimentaux obtenus en laboratoire afin de pouvoir les appliquer pour évaluer des conditions plus réalistes d'un parc à résidus, en termes d'infiltration d'eau et d'ajouts réguliers de nouvelles couches.

La limite de détection des analyses XRD n'a pas permis de déterminer précisément l'origine de certains éléments mesurés dans les lixiviats. Par exemple, lors des essais en cellule, la concentration de quelques éléments (notamment Pb, Zn, As et Ni) a augmenté, alors que leur source n'a pas été identifiée à partir de la caractérisation DRX. L'ajout, dans les simulations numériques, de minéraux susceptibles de contenir ces métaux a donné de bons résultats dans certains cas, mais la quantification de la teneur de ces minéraux (et de leur réactivité) dans les résidus restait incertaine. Aussi, des substitutions (Pabst, 2011) pourraient être la raison de leur présence dans les lixiviats. D'autres techniques de caractérisation minéralogique comme la microsonde électronique seraient donc recommandées afin de mieux identifier les éléments en traces et les minéraux secondaires difficilement quantifiables au DRX (Bouzahzah et al., 2014). Ces analyses complémentaires pourraient permettre d'améliorer la calibration du modèle numérique.

La fréquence de rinçage au cours des essais n'a pas été fixe et cela pourrait avoir directement affecté l'oxydation des minéraux sulfureux. Selon les études de Song et Yanful (2010), à conditions similaires, des intervalles de rinçage plus longs peuvent produire des taux d'oxydation plus faibles (donc des taux de libération de sulfate plus faibles), mais des concentrations de métaux lourds plus élevées, et l'augmentation de la fréquence de rinçage tendait à augmenter le taux d'oxydation.

Par ailleurs, l'effet de la température sur la réaction des résidus étudiés n'a pas été évalué ni pris en compte dans les modèles. Or, la température peut accroitre le taux de réactions des sulfures et favoriser le développement de l'activité bactérienne dans les résidus (Gould et al., 1994 ; Baker et Banfield, 2003 ; Plante et al., 2021). Inversement, le gel des résidus peut entrainer une baisse significative des taux de réactions (Plante et al., 2021). Comme l'objectif ultime de cette étude est de proposer des approches de déposition sur le terrain, où l'enchainement de différentes saisons au cours de l'année peut entrainer des variations importantes des températures, une étude plus poussée de leurs effets sur le comportement géochimique des résidus filtrés serait nécessaire.

Les modèles numériques ont été développés à partir des données des essais de laboratoire. Cependant, elle n'est applicable qu'au cas d'étude présenté, car la minéralogie, les processus géochimiques et les conditions environnementales peuvent différer d'un site à l'autre (Demers et

al, 2013). La calibration du modèle était sensible à la composition minéralogique des résidus, qui a conduit à certaines hypothèses et il peut donc être imprudent d'appliquer ces valeurs de calibrations à d'autres sites sans tests en laboratoire ou de terrain. De plus, la précision des prédictions est limitée par la précision des données utilisées dans le modèle (Demers et al., 2013). La bonne correspondance entre les données mesurées et simulées (pH et concentrations des espèces dissoutes) suggère cependant que les modèles sont une représentation raisonnable des processus géochimiques dans les cellules d'essai au laboratoire dans des conditions contrôlées, et que l'extrapolation des simulations à l'échelle de parc à résidus avec les données de calibrations des essais de laboratoire devrait être assez représentative des conditions réelles. Cependant, les modèles verticaux unidimensionnels (1D) employés dans le cadre de ce projet et les conditions aux limites quelque peu simplifiées ont tendance à sous-estimer certains aspects, notamment l'écoulement latéral, l'évaporation, l'infiltration d'eau et les fluctuations de la nappe phréatique, qui tous pourraient influencer la qualité et la représentativité des simulations numériques (Demers et al, 2013, Pabst et al., 2017).

Les essais et les simulations numériques ont malgré tout donné des résultats assez cohérents qui démontrent que la méthode et les conclusions apportées pourraient être transposées à d'autres résidus et conditions de terrains. Une approche au cas par cas reste cependant fortement recommandée.

## 7.3 Conclusion

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'influence combinée de la minéralogie et du degré de saturation sur le délai de génération de DMA des résidus filtrés et de proposer des approches de déposition des résidus filtrés permettant de contrôler la génération d'eaux acides et contaminées sur les aires d'entreposage. Les principales conclusions de cette étude étaient les suivantes :

- le mélange de résidus fortement et faiblement réactifs permettait de retarder la génération de DMA, mais nécessitait une proportion minimale de 20% de résidus faiblement réactifs pour être efficace ;
- un degré de saturation supérieur à 90% permettait de retarder l'apparition du DMA. Cependant, le temps critique avant apparition du DMA était indépendant du degré de

saturation et ne dépendait que du ratio de mélange lorsque le degré de saturation était inférieur à 90% ;

- l'approche de calibration des simulations numériques (c'est-à-dire la calibration des modèles à partir des résultats des essais en minicellules avec les résidus purs) permettait de reproduire assez fidèlement le comportement géochimique des essais réalisés au laboratoire sur les mélanges et les cellules bicouches et témoins, montrant ainsi une bonne capacité d'extrapolation du code Min3P ;
- les simulations numériques à l'échelle d'un parc à résidus ont montré qu'une déposition séquentielle des résidus, dans un délai inférieur au temps critique (temps avant apparition du DMA), permettait de maintenir un pH proche de la neutralité dans le parc à résidus. De plus, si ce temps critique était dépassé de quelques jours et qu'un début de DMA était généré, l'ajout de nouvelles couches permettait de contribuer à neutraliser le pH acide. Cet effet restait cependant limité et la déposition des résidus devrait être planifiée de sorte que le temps critique d'exposition ne soit jamais dépassé ;
- les simulations numériques à l'échelle d'un parc à résidus ainsi que les essais en cellule ont montré que la déposition par couches paraissait nettement plus avantageuse pour contrôler la génération de DMA que l'homogénéisation des résidus avant déposition. La déposition de résidus moins réactifs au-dessus des résidus plus réactifs tendait à réduire l'apport d'oxygène vers les résidus réactifs (retardant ainsi la génération de DMA) et les résidus moins réactifs sous-jacents (couches précédentes) permettaient de neutraliser l'acide éventuellement généré.

Les résultats de cette étude sont donc encourageants et montrent qu'il serait possible de planifier la déposition de résidus réactifs sous forme filtrée dans des climats humides afin de limiter la génération de DMA. Ces conclusions restent cependant spécifiques aux résidus testés dans le cadre de ce projet et ne sont pas nécessairement représentatives ou directement applicables à d'autres parcs à résidus filtrés. Des analyses complémentaires et une calibration des simulations numériques au cas par cas sont donc recommandées afin d'évaluer précisément les temps et degrés de saturation critiques sur d'autres sites (en fonction de la minéralogie, des contraintes de production, mais aussi du climat) et d'adapter les méthodes de déposition en conséquence.

## 7.4 Recommandations

Certaines limitations ont été soulevées pendant les essais de laboratoire et les simulations numériques. Pour la suite de ces travaux, quelques recommandations sont ainsi proposées :

- Réaliser une analyse plus précise de la minéralogie, soit par exemple TEMA ou QEMSCAN et microsonde aurait permis l'identification de tous les sulfures et carbonates réactifs qui pourraient contribuer à la réactivité des résidus. Certains minéraux (comme la gersdoffite ou nickeline) peuvent en effet avoir une contribution importante au taux de génération de sulfates et de métaux à court terme et long terme, même lorsqu'ils sont présents en quantité inférieure à la limite de détection du DRX.
- L'identification d'autres minéraux réactifs et l'utilisation de taux de réaction différents pour chacun aurait également possiblement pu améliorer la calibration des simulations numériques et augmenter la précision du modèle.
- Au cours des essais de laboratoire, des intervalles de rinçage fixes sont préconisés afin de mieux comprendre et prendre en compte l'influence des cycles de rinçage sur les résultats.
- Les qualités d'eau devraient être directement mesurées dans les résidus avec des prélèvements ponctuels au moyen d'une seringue (sans avoir besoin de faire de rinçage) afin de limiter l'évolution géochimique des lixiviats le temps de leur écoulement.
- Des essais impliquant d'autres minéralogies (i.e., d'autres résidus et/ou d'autres mélanges) pourraient permettre de valider la méthode de déposition préconisée ainsi que confirmer la validité de l'approche de calibration des modèles numériques employée dans le cadre de ce projet.
- Des essais impliquant l'ajout d'une couche étanche et/ou d'une barrière à l'oxygène au sommet des essais pourraient permettre de vérifier la poursuite ou l'arrêt de l'oxydation des sulfures dans une couche de résidus oxydés.
- Des essais de terrain à plus grande échelle pourraient permettre de comprendre de façon plus précise le comportement des résidus filtrés dans les conditions de dépositions et de valider les simulations numériques de terrain.

- Bien que l'hypothèse de prioriser la réactivité de la calcite et de ne pas ou très peu considérer l'ankérite dans le modèle ait donné des résultats satisfaisants, il pourrait être important d'essayer à l'avenir de mieux caractériser le rôle de l'ankérite dans la neutralisation.
- Les résultats ont montré que le système était très sensible aux conditions climatiques et il est donc recommandé de coupler ces simulations de transport réactif à des codes permettant de reproduire plus précisément l'effet des conditions climatiques (et notamment des changements climatiques) sur le comportement hydrogéologique des résidus (p.ex., Seep/W; Hotton et al., 2020; Lieber et al., 2022).
- Enfin, il serait sans doute utile d'utiliser des codes de calibration automatisée comme le code PEST (US EPA, 2003) ou une approche de type boîte noire (Crouzal et Pabst, 2021), afin de faciliter la calibration des simulations qui impliquent un grand nombre de paramètres.

# BIBLIOGRAPHIE

Aachib, M., Aubertin, M., & Mbonimpa, M. (2002, October). Laboratory measurements and predictive equations for gas diffusion coefficient of unsaturated soils. In *Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical and Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Speciality Conference, Ottawa* (pp. 163-171).

Aachib, M., Mbonimpa, M., Aubertin, M., & Bussiere, B. (2004, May). Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in partly saturated media. In *AGU Spring Meeting Abstracts* (Vol. 2004, pp. H11C-02).

Abdelkabir, M., Bruno, B., Michel, A., & Mbonimpa, M. (2013). Conversion of the modified Kovács model parameters to the Brooks and Corey and van Genuchten model parameters for the water retention curve of sandy and silty soils. *Journal of irrigation and drainage engineering*, *139*(5), 388-398.

Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, *14*(12-13), 1139-1145.

Al, T.A., Martin, C.J. & Blowes, D.W. (2000). Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim*. Acta 64, 3933–3948.

Allison, J. D., Brown, D. S., & Novo-Gradac, K. J. (1991). *MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual*. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

Alsaiari, A., & Tang, H. L. (2018). Field investigations of passive and active processes for acid mine drainage Treatment: are anions a concern?. *Ecological Engineering*, *122*, 100-106.

Anderson, C., Napier-Munn, T. & Wills, B., 2015. *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. Elsevier Science & Technology. Butterworth-Heinemann, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford PX5 1 GB, UK.

Appelo, C. & Rolle, M. (2010). PHT3D: a reactive multicomponent transport model for saturated porous media. *Ground Water 48*(5):627–632

Appelo, C. A. J., & Postma, D. (1993). Geochemistry, groundwater and pollution: Rotterdam. *AA Balkema*, *536*(2), 237-247.

Archambeault, B., & Connor, S. (2008, August). Proper model validation is important for all EMI/EMC applications. In *2008 IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility* (pp. 1-8). IEEE.

ASTM. (2008). Standard Test Methods for Determination of the Soil Water Characteristic Curve for Desorption Using Hanging Column, Pressure Extractor, Chilled Mirror Hygrometer, or Centrifuge (ASTM D6836). ASTM International.

ASTM. (1998). Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell (D5744). Annual Book of ASTM Standards 11(04):259–271

ASTM. (2007). Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils (ASTM D422). ASTM International.

ASTM. (2007). Test Method for Capillary-Moisture Relationships for Fine-Textured Soils by Pressure-Membrane Apparatus (ASTM D3152). ASTM International.

ASTM. (2014). Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer (ASTM D854). ASTM International.

ASTM. (2016). Standard Test Methods for Determination of the Soil Water Characteristic Curve for Desorption Using Hanging Column, Pressure Extractor, Chilled Mirror Hygrometer, or Centrifuge (ASTM D6836). ASTM International.

ASTM. (2016). Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter (ASTM D5084). ASTM International.

ASTM. (2017). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System) (ASTM D2487). ASTM International.

ASTM. (2017). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System) (ASTM D2487). ASTM International.

ASTM. (2017). Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter (ASTM D5084). ASTM International.

ASTM. (2018). Standard Test Method for Infiltration Rate of Soils in Field Using Double-Ring Infiltrometer (ASTM D3385). ASTM International.

ASTM. (2018). Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell (ASTM D5744). ASTM International.

ASTM. (2018). Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell (ASTM D5744). ASTM International.

ASTM. (2019). Standard Guide for Laboratory Subsampling of Media Related to Waste Management Activities (ASTM D2216). ASTM International.

ASTM. (2019). Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass (ASTM D2216). ASTM International.

Aubertin, M., & Chapuis, R. P. (1991, September). Considérations hydro-géotechniques pour l'entreposage des résidus miniers dans le nord-ouest du Québec. In *Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, MEND/Canmet* (Vol. 3, p. 1-22).

Aubertin, M., & Mbonimpa, M. (2001). Diffusion of oxygen through a pulp and paper residue barrier: Discussion. *Canadian Geotechnical Journal*, *38*(3), 658-660.

Aubertin, M., Aachib, M., & Authier, K. (2000). Evaluation of diffusive gas flux through covers with a GCL. *Geotextiles and Geomembranes*, *18*(2-4), 215-233.

Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002b). *Environnement et gestion des résidus miniers (Manuel sur CD-ROM).* Montréal. Presses Internationales Polytechnique.

Aubertin, M., Bussiere, B., & Chapuis, R. P. (1996). Hydraulic conductivity of homogenized tailings from hard rock mines. *Canadian geotechnical journal*, *33*(3), 470-482.

Aubertin, M., Bussière, B., James, Jaouhar E.M., Martin V., Pépin N., Mbonimpa, M., & Chapuis, R.P. (2011). Vers une mise à jour des critères de stabilité géotechnique pour la conception des ouvrages de retenue de résidus miniers. *Proc. Symp. Mines and Environnement*, Rouyn-Noranda, QC, CIM (CD Rom), 38 p.

Aubertin, M., Bussière, B., Joanes, A. M., Monzon, M., Gagnon, D., Barbera, J. M., ... & Bernier, L. (1999). Projet sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2*.

Aubertin, M., Bussière, B., Monzon, M., Joanes, A.M., Gagnon, D. Barbera, J.M., Aachib, M., Bédard, C., Chapuis, R.P., & Bernier, L. (1999). *Projet sur les barrières sèches*

*construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place* (Rapport n°2.22.2c). Mine Environment Neutral Drainage (MEND).

Aubertin, M., Bussière, B., Pabst, T., James, M. & Mbonimpa, M. (2016). Review of the reclamation techniques for acid-generating mine waste upon closure of disposal sites. In *proceedings of the Geo-Chicago 2016 conference*, 343-358.

Aubertin, M., Chapuis, R. P., Aachib, M., Ricard, J. F., Tremblay, L., & Bussière, B. (1994). Cover technology for acidic tailings: Hydrogeological properties of milling wastes used as capillary barrier. In *International congress on environmental geotechnics* (p. 427-432).

Aubertin, M., Chapuis, R.P., Aachib, M., Bussière, B., Ricard, J.-F., & Tremblay, L. (1995). *Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers* (Rapport n°2.22.2a). Mine Environment Neutral Drainage (MEND).

Aubertin, M., Maknoon, M. & Bussière, B. (2013). *Recommandation pour améliorer le comportement hydrogétechnique des haldes à stériles.* Communication présentée à GeoMontréal.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Bussière, B., & Chapuis, R. P. (2003). A model to predict the water retention curve from basic geotechnical properties. *Canadian Geotechnical Journal*, *40*(6), 1104-1122.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Bussière, B., & Chapuis, R.P. (2003b). A model to predict the unsaturated hydraulic conductivity from basic geotechnical properties. *Canadian Geotechnical Journal, 40*(6), 1104-1122.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Jolette, D., Bussière, B., Chapuis, R. P., James, M., & Riffon, O. (2002a). Stabilité géotechnique des ouvrages de retenue pour les résidus miniers : problèmes persistants et méthodes de contrôle. In *Défis & Perspectives : Symposium.*

Aubertin, M., Molson, J., Bussière, B., & Dagenais, A. M. (2006). Investigations of layered cover systems acting as oxygen barriers to limit acid mine drainage. In *5th ICEG Environmental Geotechnics: Opportunities, Challenges and Responsibilities for Environmental Geotechnics: Proceedings of the ISSMGE's fifth international congress organized by the Geoenvironmental Research Centre, Cardiff University and held at Cardiff City Hall on 26–30th June 2006* (pp. 827-835). Thomas Telford Publishing.

Aubertin, M., Molson, J., Bussière, B., & Dagenais, A. M. (2006). Investigations of layered cover systems acting as oxygen barriers to limit acid mine drainage. In *5th ICEG*

*Environmental Geotechnics: Opportunities, Challenges and Responsibilities for Environmental Geotechnics: Proceedings of the ISSMGE's fifth international congress organized by the Geoenvironmental Research Centre, Cardiff University and held at Cardiff City Hall on 26–30th June 2006* (pp. 827-835). Thomas Telford Publishing.

Aubertin, M., Pabst, T., Bussière, B., James, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M. & Maqsoud, A. (2015). *Revue des meilleures pratiques de restauration des sites d'entreposage de rejets miniers générateurs de dma* [Communication de conférence]. Symposium sur l'environnement et les mines. Rouyn-Noranda, Qc.

Aubertin, M., Ricard, J. F., & Chapuis, R. P. (1998). A predictive model for the water retention curve: application to tailings from hard-rock mines. *Canadian Geotechnical Journal*, *35*(1), 55-69.

Awoh, A. S. (2012). Étude expérimentale du comportement géochimique de résidus miniers hautement sulfureux sous un recouvrement en eau. (Thèse de doctorat, université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Repéré dans Depositum à https://depositum.uqat.ca/id/eprint/447

Awoh, A. S., Mbonimpa, M., & Bussière, B. (2013). Field study of the chemical and physical stability of highly sulphide-rich tailings stored under a shallow water cover. *Mine Water and the Environment*, *32*(1), 42-55.

Awoh, A. S., Mbonimpa, M., & Bussière, B. (2021). Water covers. In B. Bussière & M. Guittonny (Eds.), *Hard rock mine reclamation: From prediction to management of acid mine drainage* (Chapter 6, pp.135–166). CRC Press.

Baker, B. J., & Banfield, J. F. (2003). Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS microbiology ecology*, *44*(2), 139-152.

Baker, B. J., & Banfield, J. F. (2003). Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS microbiology ecology*, *44*(2), 139-152.

Batterman, S., Padmanabham, I., & Milne, P. (1996). Effective gas-phase diffusion coefficients in soils at varying water content measured using a one-flow sorbent-based technique. *Environmental science & technology*, *30*(3), 770-778.

Bea, S. A., Mayer, U. K., & MacQuarrie, K. T. B. (2016). Reactive transport and thermo-hydro-mechanical coupling in deep sedimentary basins affected by glaciation cycles: model development, verification, and illustrative example. Geofluids, 16(2), 279-300.

Bea, S. A., Wilson, S. A., Mayer, K. U., Dipple, G. M., Power, I. M., & Gamazo, P. (2012). Reactive transport modeling of natural carbon sequestration in ultramafic mine tailings. *Vadose Zone Journal*, *11*(2).

Ben Abdelghani, F. (2009). Analyse numérique des écoulements et du transport de contaminants dans les rejets miniers entreposés dans les massifs rocheux fracturés (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/165/

Benzaazoua, M., Bussière, B., & Dagenais, A. M. (2001). Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. In *Tailings and Mine Waste'01* (pp. 263-272). CRC Press.

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

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

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

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

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

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

Benzaazoua, M., Bussière, B., Nicholson, R. V., & Bernier, L. (1998). Geochemical behavior of a multi-layered cover composed of desulfurized mine tailings. In *Tailings and mine waste'98* (pp. 389-398).

Benzaazoua, M., Fall, M., & Belem, T. (2004a). A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, *17*(2), 141-152.

Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., & Bussière, B. (2004b). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, *17*(2), 233-243.

Blight, G. E. (2009). Geotechnical engineering for mine waste storage facilities. CRC Press.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Jurjovec, J. (2003). Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. *Environmental aspects of mine wastes*, *31*, 95-116.

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 *Treatise on geochemistry* (Vol. 11, p. 131-190). Elsevier Oxford.

Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L., & Cherry, J. A. (1991). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et cosmochimica acta*, *55*(4), 965-978.

Blum, A. E., & Stillings, L. L. (1995). Feldspar dissolution kinetics. Pp. 291Ā351 in: Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals (AF White and SL Brantley, editors). *Reviews in Mineralogy*, *31*.

BNQ 2501-025 (2013). *Sols – Analyse granulométrique des sols inorganiques.* Bureau de normalisation du Québec.

Bois, D., Poirier, P., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Kongolo, M. (2005). A feasibility study on the use of desulphurized tailings to control acid mine drainage. *CIM bulletin*, *98*(1087), 74-74.

Bouzahzah, H. (2013). Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide (Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue). Repéré dans Depositum à https://depositum.uqat.ca/id/eprint/578

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.

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et techniques*, *66*, 14-31.

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Plante, B., & Bussiere, B. (2015). A quantitative approach for the estimation of the "fizz rating" parameter in the acid-base accounting tests: A new adaptations of the Sobek test. *Journal of Geochemical Exploration*, *153*, 53-65.

Bresson, E., Bussière, B., Pabst, T., Demers, I., Charron, P. & Roym P. (2022). Climate change risks and vulnerabilities during mining exploration, operations, and reclamation: A regional approach for the mining sector in Québec, Canada, *CIM Journal*, 13:2, 77-96, DOI: 10.1080/19236026.2022.2055706

Brookins, D. G. (2012). *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer Science & Business Media.

Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, *44*(9), 1019-1052.

Bussière, B., & Guittonny, M. (Eds.). (2020). Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage. CRC press..

Bussière, B., Aubertin, M., & Chapuis, R. P. (2003). The behavior of inclined covers used as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, *40*(3), 512-535.

Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005, May). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. In *Proceedings of the Symposium* (pp. 1-29).

Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., & Mbonimpa, M. (2004). A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental geology*, *45*(5), 609-622.

Bussière, B., Benzaazoua, M., Kongolo, M., & Aubertin, M. (2002). Intégration de la désulfuration dans la restauration des sites miniers générateurs de DMA. In *Proceedings*

*of the Symposium sur l 'Environnement et les Mines, Rouyn-Noranda, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*.

Bussière, B., Bois, D., & Benzaazoua, M. (1997). Valorisation des résidus miniers générateurs de drainage minier acide par la désulfuration. In *Proceedings of the 20th Syposium on Wastewater, 9th Workshop on Drinking Water et 13th Eastern Canadian Conference on Water Quality* (pp. 275-289).

Bussière, B., Demers, I., Charron, P., Bossé, B., Roy, P., Jébrak, M., & Trépanier, S. (2017). Analyse de risques et de vulnérabilités liés aux changements climatiques pour le secteur minier québécois. https://mern.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/analyse-changements-climatiques-secteur-minier.pdf

Bussière, B., Demers, I., Dawood, I., Plante, B., Aubertin, M., Peregoedova, A., ... & Laflamme, D. (2011, November). Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio. In *Symposium 2011 Mines and the environmentRouyn*.

Bussière, B., Maqsoud, A., Aubertin, M., Martschuk, J., McMullen, J., & Julien, M. (2006). Performance of the oxygen limiting cover at the LTA site. *Malartic, Quebec*, *1*.

Caldwell, J.A. (2017). Tailings history: 2016 & 2017. *Proceedings Tailings and Mine Waste 2017*, Banff, Alberta, Canada, November 5-8.

Campbell, G. S. (1985). Soil physics with BASIC: transport models for soil-plant systems. Elsevier.

Carneiro, A., & Fourie, A. B. (2018). A conceptual cost comparison of alternative tailings disposal strategies in Western Australia. In *Paste 2018: Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened tailings* (p. 439-454). Australian Centre for Geomechanics.

Cerón, J. C., Grande, J. A., De La Torre, M. L., Borrego, J., Santisteban, M., & Valente, T. (2014). Hydrochemical characterization of an acid mine drainage-affected reservoir: The Sancho Reservoir, Huelva, southwest Spain. *Hydrological Sciences Journal*, *59*(6), 1213-1224.

Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, *65*(9), 293-315.

Chapuis, R. P., & Legare, P. P. (1992). A simple method for determining the surface area of fine aggregates and fillers in bituminous mixtures.

Chapuis, R.P. & Aubertin, M. (2003). On the use of the Kozeny-Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils. *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 40, 616–628.

Chopard, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., & Marion, P. (2017). A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes. *Chemosphere*, *175*, 97-107. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.036

Chou, L., & Wollast, R. (1985). Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, *285*(10), 963-993.

Cincilla, W., Landriault, D. A., & Verburg, R. (1997). Application of paste technology to surface disposal of mineral wastes. In *Tailings and Mine Waste'97* (p. 343-356).

Clement, T.P. & Johnson, C.D. (2012). RT3D: reactive transport in 3-dimensions. In: Chapter groundwater reactive transport models chapter 4.16. *Bentham Science Publishers* (p. 96–111).

CML (2022, Juillet 11). Complexe minier LaRonde, Cadillac, Québec, Canada. https://www.agnicoeagle.com/French/exploitations/

Coleby, D. E., & Duffy, A. P. (2002). Analysis of techniques to compare complex data sets. COMPEL-The international journal for computation and mathematics in electrical and electronic engineering.

Collin, M. (1987). Mathematical modeling of water and oxygen transport in layered soil covers dor deposits of pyritic mine tailings (Licenciate Treatise). Department of Chemical Engineering, Royal Institute of Technology.

Collin, M., & Rasmuson, A. (1988). A comparison of gas diffusivity models for unsaturated porous media. *Soil Science Society of America Journal*, *52*(6), 1559-1565.

Cosset, G., & Aubertin, M. (2010, September). Physical and numerical modelling of a monolayer cover placed on reactive tailings. In *Proceedings of the 63rd Canadian Geotechnical Conference & 1st Joint CGS/CNC-IPA Permafrost Specialty Conference, Calgary* (p. 12-16).

Crouch, C. M., McKnight, D. M., & Todd, A. S. (2013). Quantifying sources of increasing zinc from acid rock drainage in an alpine catchment under a changing hydrologic regime. *Hydrological Processes*, *27*(5), 721-733.

Crouzal, T., & Pabst, T. (2021). A black-box automated approach to calibrate numerical simulations and optimize cover design: Application to a flow control layer constructed on an experimental waste rock pile. *Vadose Zone Journal*, *20*(3), e20130.

Crowder, J.J. (2004). *Deposition, consolidation, and strength of a non- plastic tailings paste for surface disposal* (Ph.D. thesis, Department of Civil Engineering, University of Toronto, Toronto, Ont).

Crowder, J.J., Grabinsky, M.W. & Klein, K.A. (2002) Laboratory characterization of tailings paste for surface disposal. In *proceedings of the 55th Canadian Geotechnical Conference, Niagara Falls, Ontario, Canada, October.*

Dagenais, A. M., Aubertin, M., & Bussière, B. (2006, March). Parametric study on the water content profiles and oxidation rates in nearly saturated tailings above the water table. In *Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)* (Vol. 2630, p. 405420).

Dagenais, A.-M. (2005). *Techniques de contrôle du drainage minier acide basées sur les effets capillaires* (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/7758/

Davies, M. (2011). Filtered dry stacked tailings–the fundamentals. In *Proceedings tailings and mine waste* (p. 1-9). Vancouver, BC.

Davies, M. P., & Rice, S. (2001). An alternative to conventional tailing management–"dry stack" filtered tailings. In *Tailings and Mine Waste'01* (pp. 411-420). CRC Press.

Delage P. & Cui Y. J. (2008). An evaluation of the osmotic method of controlling suction, *Geomechanics and Geoengineering*, 3:1, 1-11.
DOI: 10.1080/17486020701868379

Delleur, J.W. (1999). *The handbook of groundwater engineering*. CRC, Boca Raton, FL

Demers, I., & Pabst, T. (2021a). Alternative and innovative integrated mine waste management approaches. Dans B. Bussière et M. Guittonny (édit.), *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (p. 321-342). CRC Press.

Demers, I., & Pabst, T. (2021b). Covers with capillary barrier effects. Dans B. Bussière et M. Guittonny (édit.), *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (p. 167-184). CRC Press.

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

Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, *46*(4), 454-469.

Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, *46*(4), 454-469.

Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, *46*(4), 454-469.

Demers, I., Molson, J., Bussière, B., & Laflamme, D. (2013). Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Applied geochemistry*, *33*, 346-356.

Demers, Isabelle (2008). Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide (Thèse de doctorat, université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Repéré dans Depositum à https://depositum.uqat.ca/id/eprint/116

Deslauriers, S. (2017). *Développement d'un outil de calibration automatique pour tout modèle de rivière basé sur le logiciel SRH-2D* (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/2542/

Diaby, N., Dold, B., Pfeifer, H. R., Holliger, C., Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2007). Microbial communities in a porphyry copper tailings impoundment and their impact on the geochemical dynamics of the mine waste. *Environmental microbiology*, *9*(2), 298-307.

Dobchuk, B., Nichol, C., Wilson, G. W., & Aubertin, M. (2013). Evaluation of a single-layer desulphurized tailings cover. *Canadian Geotechnical Journal*, *50*(7), 777-792.

Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. *Waste management*, *24*, 173-198.

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

Dos Santos, E. C., Lourenço, M. P., Pettersson, L. G., & Duarte, H. A. (2017). Stability, Structure, and Electronic Properties of the Pyrite/Arsenopyrite Solid–Solid Interface–A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(14), 8042-8051.

Doucet, K., Pepin, N., Kissiova, M., & Pednault, C. (2015). Thickened tailings characterization program for a tailings storage facility design update - case study. In *Proceedings, Tailings and Mine Waste 2015*. Edited by P.T.a.M. Waste, Vancouver, B.C., 13pp.

Drozd, A. L. (2005, August). Selected methods for validating computational electromagnetic modeling techniques. In *2005 International Symposium on Electromagnetic Compatibility, 2005. EMC 2005.* (Vol. 1, pp. 301-306). IEEE.

Duffy, A. P., Martin, A. J., Orlandi, A., Antonini, G., Benson, T. M., & Woolfson, M. S. (2006). Feature selective validation (FSV) for validation of computational electromagnetics (CEM). part I-the FSV method. *IEEE transactions on electromagnetic compatibility*, *48*(3), 449-459.

Eccleston, M., Kelly, D. P., & Wood, A. P. (1985). Autotrophic growth and iron oxidation and inhibition kinetics of Leptospirillum ferrooxidans. *Planetary ecology*, 263-272.

Edwards, K. J., Hu, B., Hamers, R. J., & Banfield, J. F. (2001). A new look at microbial leaching patterns on sulfide minerals. *FEMS microbiology ecology*, *34*(3), 197-206.

Elberling, B. (2001). Environmental controls of the seasonal variation in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. *Water Resources Research*, *37*(1), 99-107.

Elberling, B. (2005). Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings. *Cold Regions Science and Technology*, *41*(2), 121-133.

Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E. J., & Tibble, R. (1994). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian Geotechnical Journal*, *31*(3), 375-383.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Bussière, B., & Villarraga-Gómez, H. (2018). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part I: Mineralogical approach. *Applied Geochemistry*, *99*, 31-41.

Ethier, M. P., Bussière, B., Aubertin, M., Demers, I., Maqsoud, A., Dionne, J., & Roy, M. (2014, September). Results from a field investigation of the elevated water table technique combined with a monolayer cover on reactive tailings. In *67th Canadian Geotechnical Conference, Regina (Saskatchewan), Canada* (p. 8).

Ethier, Marie-Pier (2018). Évaluation de la performance d'un système de recouvrement monocouche avec nappe surélevée pour la restauration d'un parc à résidus miniers abandonné (Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue). Repéré dans Depositum à https://depositum.uqat.ca/id/eprint/762

Evangelou, V. P., & Zhang, Y. L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *25*(2), 141-199.

Felmy, A. R., Reisenauer, A. E., Zachara, J. M., & Gee, G. W. (1984). *MININR: a geochemical computer program for inclusion in water flow models-an application study* (No. PNL-4921). Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA).

Ferdosi, B. (2014). *A Numerical Investigation of the Seismic Response of Tailings Impoundments Reinforced with Waste Rock Inclusions* (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/1605/

Ferguson, K. D., & Erickson, P. M. (1988). Pre-mine prediction of acid mine drainage. In *Environmental Management of Solid Waste* (pp. 24-43). Springer, Berlin, Heidelberg.

Ferguson, K. D., & Morin, K. A. (1991, September). The prediction of acid rock drainage—lessons from the database. In *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage* (Vol. 3, pp. 83-106).

Fitton, T. G. (2017). Avoiding large tailings dams without going underground-Robinsky's thickened tailings concept. In *Paste 2017: Proceedings of the 20th International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (p. 243-249). University of Science and Technology Beijing.

Foudhaili, T. (2019). *Traitement de la salinité sulfatée et de la toxicité associée des effluents miniers au moyen de l'électrocoagulation* [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal].

Fourie, A. (2012b). Paste and thickened tailings: has the promise been fulfilled?. In *GeoCongress 2012: State of the Art and Practice in Geotechnical Engineering* (p. 4126-4135).

Fourie, A. B. (2012a). Perceived and realized benefits of paste and thickened tailings for surface deposition. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, *112*(11), 919-926.

Fredlund, D. G., & Xing, A. (1994). Equations for the soil-water characteristic curve. *Canadian geotechnical journal*, *31*(4), 521-532.

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.

Galhardi, J. A., García-Tenorio, R., Bonotto, D. M., Francés, I. D., & Motta, J. G. (2017). Natural radionuclides in plants, soils and sediments affected by U-rich coal mining activities in Brazil. *Journal of environmental radioactivity*, *177*, 37-47.

Gammons, C. H., Harris, L.N., Castro J.M., Cott, P.A., and Hanna, B.W. 2009. *Creating lakes from open pit mines: processes and considerations - with emphasis on northern environments*. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2826: ix + 106 p.

Godbout, J., Bussiere, B., Benzaazoua, M., & Aubertin, M. (2010, May). Influence of pyrrhotite content on the mechanical and chemical behaviour of cemented paste backfill. In *Paste 2010: Proceedings of the Thirteenth International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (pp. 163-173). Australian Centre for Geomechanics.

Gosselin, M. (2007). Étude de l'influence des caractéristiques hydrogéochimiques des résidus miniers réactifs sur la diffusion et la consommation de l'oxygène (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/7981/.

Gosselin, M., Aubertin, M., & Mbonimpa, M. (2007, October). Évaluation de l’effet du degré de saturation sur la diffusion et la consommation d’oxygène dans des résidus miniers sulfureux. In *Proceedings of the 8th Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Specialty Conference and 90th Canadian Geotechnical Conference, Ottawa, Ont* (p. 21-24).

Gould, W. D., & Kapoor, A. (2003). The microbiology of acid mine drainage. *Environmental aspects of mine wastes*, *31*, 203-226.

Gould, W. D., Bechard, G., & Lortie, L. (1994). The nature and role of microorganisms in the tailings environment. *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Jambor JL, Blowes DW (Eds) Mineral Assoc Canada Short Course*, *22 (*p. 185-199), 185-200.

Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J. A., Kock, D., Furche, M., ... & Melcher, F. (2007). Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Applied Geochemistry*, *22*(11), 2486-2508.

Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L., & Moncur, M. C. (2006). Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, *21*(8), 1301-1321.

Gustafsson, Å. B., & Puigdomenech, I. (2003). The effect of pH on chlorite dissolution rates at 25ºC Mat. In *Res. Soc. Symp. Proc* (Vol. 757, pp. 16-1).

HACH (2021). DR 3900 manuel utilisation, PDF. *https://images.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984267* (consulté le 15 décembre 2022).

Hach Lange (2019). Sulfate, DOC316.53.01135, USEPA SulfaVer 4 Method 2 to 70 mg/L $SO_4^{2-}$, Method 8051, Powder Pillows, PDF. *https://images.hach.com/asset-get.download-en.jsa?id=7639983901* (consulté le 15 décembre 2022).

Hammond, G., Lichtner, P., Lu, C., R.T. M. (2012). Pflotran: reactive flow and transport code for use on laptops to leadership-class supercomputers. In: *Groundwater reactive transport models*

Hao, S., & Pabst, T. (2022). Effect of freeze–thaw and wetting–drying cycles on the CBR, shear strength, stiffness and permanent deformation of crushed waste rocks. *Road Materials and Pavement Design*, 1-21.

Hassani, F. P., & Archibald, J. F. (1998). Mine backfill handbook. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal*.

Hawley, M., & Cunning, J. (2017). *Guidelines for mine waste dump and stockpile design*. CSIRO Publishing.

Henderson, T. H., Mayer, K. U., Parker, B. L., & Al, T. A. (2009). Three-dimensional density-dependent flow and multicomponent reactive transport modeling of chlorinated solvent oxidation by potassium permanganate. *Journal of contaminant hydrology*, *106*(3-4), 195-211.

Hornberger, R. J., & Brady, K. B. C. (1998). Kinetic (leaching) tests for the prediction of mine drainage quality. RIDGE, T. SEIF, JM Coal Mine Drainage Prediction and Pollution

Prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Department of Environmental Protection. Cap, 7, 7-29.

Humber, A. J. (1997). Separation of sulphide minerals from mill tailings. *Land Contamination & Reclamation*, *5*(2), 109-116.

Hutchison, I. P., & Ellison, R. D. (1992). Mine waste management: a resource for mining industry professionals, regulators and consulting engineers.

ICOLD (1996). A Guide to Tailings Dams and Impoundments – Design, construction, use and rehabilitation. Bulletin 106. *Joint publication by International Commission on Large Dams and the United Nations Environmental Programme*, Paris. 239 p.

Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., & Raudsepp, M. (2007). Measured and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types. *Environmental geology*, *52*(6), 1173-1185.

Jambor, J., Dutrizac, J., Groat, L., & Raudsepp, M. (2002). Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology*, *43*(1), 1-17.

James, M., & Aubertin, M. (2009). The use of waste rock inclusions in tailings impoundments to improve geotechnical and environmental performance. In *Proceedings of the Tailings and Mine Waste* (p. 233-245).

James, M., & Aubertin, M. (2010). Waste Geotechnics on the Dynamic Response of Tailings and the Stability of Tailings Impoundments for Hard Rock Mines. *Geotechnical News*, *28*(3), 39.

James, M., Aubertin, M., & Bussière, B. (2013). On the use of waste rock inclusions to improve the performance of tailings impoundments. *Proc. 18th Int. Conf. on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, Paris, France, 735-738.

James, M., Aubertin, M., & Bussière, B. (2013). On the use of waste rock inclusions to improve the performance of tailings impoundments. In *Proceedings of the 18th International Conference Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Paris, France* (p. 2-6).

Jauregui, R., & Silva, F. (2011). Numerical validation methods. *Numerical analysis—theory and application*, 155-174.

Jewel, R.J., Fourier, A.B. & Lord, E.R., (2002). *Paste and Thickened Tailings—A Guide*. University of Western Australia, Australia p 173

Jewell, R. J., & Fourie, A. B. (Eds.). (2006). *Paste and thickened tailings: a guide*. Australian Centre for Geomechanics, The University of Western Australia.

Jurjovec, J., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2002). Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*(9), 1511-1523.

Kalonji, A. K. (2014). *Étude du comportement hydrogéologique de couvertures avec effet de barrière capillaire faites entièrement de matériaux miniers* (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/1597/

Kalonji, A. K. (2020). Évaluation du comportement hydrogéologique et géochimique de recouvrements faits de matériaux miniers pour contrôler la contamination provenant de résidus miniers fortement réactifs. (Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal).

Kalonji-Kabambi, A., Demers, I., & Bussière, B. (2020). Reactive transport modeling of the geochemical behavior of highly reactive tailings in different environmental conditions. *Applied Geochemistry*, *122*, 104761.

Kam, S., Girard, J., Hmidi, N., Mao, Y., & Longo, S. (2011, April). Thickened tailings disposal at Musselwhite Mine. In *Paste 2011: Proceedings of the 14th International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (p. 225-236). Australian Centre for Geomechanics.

Kavetski, D., Kuczera, G., & Franks, S. W. (2006). Bayesian analysis of input uncertainty in hydrological modeling: 2. Application. *Water resources research*, *42*(3).

Kirk Nordstrom, D. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid sulfate weathering*, *10*, 37-56.

Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1999). Mineral assemblages: Introduction to rock types and vein mineralization. *Manual of mineralogy, John Wiley & Sons. Inc*.

Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A., & Pacelli, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, *81*, 300-304.

Kohfahl, C., Graupner, T., Fetzer, C., & Pekdeger, A. (2010). The impact of cemented layers and hardpans on oxygen diffusivity in mining waste heaps A field study of the Halsbrücke lead–zinc mine tailings (Germany). *Science of the total environment*, *408*(23), 5932-5939.

Kuyucak, N. (2002). Acid mine drainage prevention and control options. *CIM bulletin*, 96-102.

Kwong, Y. T. J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective (p. 47). MEND.

Lapakko, K.A., 2003. Developments in humiditycell tests and their application. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes: Mineralogical Association of Canada Short Course Series* (p. 147-164). Economic Geology Publishing Company.

Lara, J. L., Pornillos, E. U., & Muñoz, H. E. (2013, June). Geotechnical-geochemical and operational considerations for the application of dry stacking tailings deposits–state-of-the-art. In *Paste 2013: Proceedings of the 16th International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (pp. 249-260). Australian Centre for Geomechanics.

Lawrence, R.W. and Day, S. (1997). Short course: chemical prediction techniques for ARD. In: *Proceedings from the 4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, British Columbia.

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 for Acid Rock Drainage Prediction* [Communication de conférence]. Internationnal Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, B.C.

Lefebvre, R., Hockley, D., Smolensky, J., & Gélinas, P. (2001). Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 1: Conceptual model and system characterization. *Journal of contaminant hydrology*, *52*(1-4), 137-164.

Lévesque, R. T. (2019). *Consolidation des résidus miniers dans les fosses en présence d'inclusions de roches stériles* (Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/3943/

Li, M., Bernier, L. & Boucher, J-F. (2002). *Rheology of Mineral Pastes and its Implications on Underground Pipeline Delivery*. In Symposium 2002 on Environment and Mines, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.

Li, X. H., Zhang, Q., Shao, M., & Li, Y. L. (2012). A comparison of parameter estimation for distributed hydrological modelling using automatic and manual methods. In *Advanced Materials Research* (Vol. 356, pp. 2372-2375). Trans Tech Publications Ltd.

Lichtner, P.C., Hammond, G.E., Lu, C., Karra, S., Bisht G., Andre, B., Mills, R.T., Kumar, J. & Frederick, J.M. (2018a). *PFLOTRAN User Manual*. http://www.documentation.pflotran.org

Lichtner, P.C., Hammond, G.E., Lu, C., Karra, S., Bisht G., Andre, B., Mills, R.T., Kumar, J. & Frederick, J.M. (2018b). *PFLOTRAN Web page*. http://www.pflotran.org

Lieber, E., Demers, I., Pabst, T., & Bresson, É. (2022). Simulating the effect of climate change on performance of a monolayer cover combined with an elevated water table placed on acid-generating mine tailings. *Canadian Geotechnical Journal*, *59*(4), 558-568.

Lindsay, M. B., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied geochemistry*, *57*, 157-177.

Lindsay, M. B., Wakeman, K. D., Rowe, O. F., Grail, B. M., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Johnson, D. B. (2011). Microbiology and geochemistry of mine tailings amended with organic carbon for passive treatment of pore water. *Geomicrobiology Journal*, *28*(3), 229-241.

Lizama, H. M., & Suzuki, I. (1988). Bacterial leaching of a sulfide ore by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans: I. Shake flask studies. *Biotechnology and Bioengineering*, *32*(1), 110-116.

Lottermoser, B. (2015). Predicting acid mine drainage: past, present, future. *Mining Report*, *151*(6).

Lupo, J., and J. Hall. "Dry stack tailings–design considerations." Proceedings Fourteenth International Conference on Tailings and Mine Waste, Vail, Colorado, USA, AA Balkema, The Netherlands. 2010.

MacKay, P.L., Ynful, E.K., Rowe, R.K., & Badv, K. (1998). A new apparatus for measuring oxygen diffusion and water retention in soils. *Geotechnical Testing Journal*, *21*(4), 289-296.

Maknoon, M. (2016). *Slope Stability Analyses of Waste Rock Piles Under Unsaturated Conditions Following Large Precipitations* (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/2345/

Manjón, G., Mantero, J., Vioque, I., Galván, J., Díaz-Francés, I., & García-Tenorio, R. (2019). Some naturally occurring radionuclides (NORM) in a river affected by acid mining drainages. *Chemosphere*, *223*, 536-543.

Martin V. & Aubertin M. (2019). *An assessment of hydrogeological properties of waste rock using infiltration tests and numerical simulations*. In: GeoStJohn's 2019: 72nd Canadian Geotechnical Conference, St John's, NF, October 2019.

Martin, A.J.M. (1999). *Quantitative data validation (automated visual evaluations)* (PhD Thesis, De Montfort. University, UK).

Martin, V. (2018). *Evolution of the hydrogeotechnical properties of paste tailings deposited on the surface*. [Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique de Montréal]. Polypublie https://publications.polymtl.ca/3097/

Martin, V., Aubertin, M., & McMullen, J. (2006). Surface disposal of paste tailings. In 5th ICEG Environmental Geotechnics: Opportunities, Challenges and Responsibilities for Environmental Geotechnics: Proceedings of the ISSMGE's fifth international congress organized by the Geoenvironmental Research Centre, Cardiff University and held at Cardiff City Hall on 26–30th June 2006 (pp. 1471-1478). Thomas Telford Publishing.

Martin, V., McMullen, J., & Aubertin, M. (2005). Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. In *Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada* (pp. 56-71).

Mayer K.U. (1999). A numerical model for multicomponent reactive transport in variably saturated porous media (Ph.D. thesis, University of Waterloo).

Mayer K.U., Frind E.O. & Blowes D.W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour Res 38*(9):1174

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., & Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian Geotechnical Journal*, *40*(5), 916-932.

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Chapuis, R. P., & Bussière, B. (2002). Practical pedotransfer functions for estimating the saturated hydraulic conductivity. *Geotechnical & Geological Engineering*, *20*(3), 235-259.

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Dagenais, A. M., Bussière, B., Julien, M., & Kissiova, M. (2002, October). Interpretation of field tests to determine the oxygen diffusion and reaction rate coefficients of tailings and soil covers. In *Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical and Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Speciality Conferences* (p. 147-154).

Mbonimpa, M., Awoh, A. S., Beaud, V., Bussière, B., & Leclerc, J. (2008, September). Spatial water quality distribution in the water cover used to limit acid mine drainage generation at the Don Rouyn site (QC, Canada). In *Proceedings of the 61th Canadian Geotechnical Conference and the 9th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference* (pp. 21-24).

Mbonimpa, M., Boulanger-Martel, V., Bussière, B., & Maqsoud, A. (2021). Water, gas, and heat movement in cover materials. Dans B. Bussière et M. Guittonny (édit.), *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (p. 47-85). CRC Press.

McCarthy, D.F. 1977. *Essentials of Soil Mechanics and Foundations*. Reston Publishing Company, Inc., Reston, Virginia.

MDDEP. (2012). Directive 019 sur l'industrie minière.

MEND). (2000). *MEND Manual, Volume 3 - Prediction (MEND 5.4.2c)*. Available at http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/5.4.2c.pdf [Accessed: 3 July 2022].

MEND. (2009). Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulfidic Geology (Rapport n°1.20.1).

MEND. (2017). Study of Tailings Management Technologies (Rapport n° 2.50.1).

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 (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/7761/

MERN & MDDELCC. (2017). *Guidelines for preparing mine closure plans in Québec*. Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, Publication No 08-03a-1711.

MERN. (2022). *Guide de préparation du plan de réaménagement et de restauration des sites miniers au Québec*. https://mern.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/GM_restauration_sites_miniers_MERN.pdf

Meselhe, E. A., Georgiou, I., Allison, M. A., & McCorquodale, J. A. (2012). Numerical modeling of hydrodynamics and sediment transport in lower Mississippi at a proposed delta building diversion. *Journal of Hydrology*, *472*, 340-354.

Meslin, P. Y., Adler, P. M., & Sabroux, J. C. (2010). Diffusive transport of gases in wet porous media. Application to radon. *Soil Science Society of America Journal*, *74*(6), 1871-1885.

Migaszewski, Z. M., Gałuszka, A., & Dołęgowska, S. (2019). Extreme enrichment of arsenic and rare earth elements in acid mine drainage: case study of Wiśniówka mining area (south-central Poland). *Environmental pollution*, *244*, 898-906.

Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2008). Geochemical transport modelling of drainage from experimental mine tailings cells covered by capillary barriers. *Applied Geochemistry*, *23*(1), 1-24.

Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied geochemistry*, *20*(3), 639-659.

Morgenstern, N. 1985. Geotechnical Aspects of Environmental Control. In *Proc., 11th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, San Francisco, A.A. Balkema, Rotterdam, Netherlands, p. 155-185.

Morin, K. A., & Hutt, N. M. (1994, April). Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. In *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburg, USA* (pp. 148-156).

Morin, K. A., & Hutt, N. M. (1997, July). Comparisons of AMD predictions with historical records. In *Proceedings of the workshop on acid mine drainage* (pp. 15-18).

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.

Neuman, S. P. (1973). Calibration of distributed parameter groundwater flow models viewed as a multiple-objective decision process under uncertainty. Water Resources Research, 9(4), 1006-1021.

Nicholson, R. V., & Scharer, J. (1994). Pyrrhotite oxidation kinetics. Dans C.N. Alpers & D.W. Blowes (édit.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation.* (p. 14-30).

Nicholson, R. V., Gillham, R. W., Cherry, J. A., & Reardon, E. J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian geotechnical journal*, *26*(1), 1-8.

Nordstrom, D. K. (2009). Acid rock drainage and climate change. *Journal of Geochemical Exploration*, *100*(2-3), 97-104.

Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied geochemistry*, *26*(11), 1777-1791.

Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *96*(7), 3455-3462.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, *57*, 3-16.

Orava, D. A., Tremblay, G. A., Tibble, A., & Nicholson, R. (1997). Prevention of acid rock drainage through the application of in-pit disposal and elevated water table concepts. *Proc. of the 4th ICARD, Vancouver, Canada*, *3*, 973-983.

Ouangrawa, M. (2007). Étude expérimentale et analyse numérique des facteurs qui influencent le comportement hydro-géochimique de résidus miniers sulfureux partiellement saturés (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/8067/

Ouangrawa, M., Aubertin, M., Molson, J. W., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2010). Preventing acid mine drainage with an elevated water table: Long-term column experiments and parameter analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, *213*(1), 437-458.

Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2009). Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Applied Geochemistry*, *24*(7), 1312-1323.

Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Zagury, G., & Bussière, B. (2006, March). The effect of water table elevation on acid mine drainage from reactive tailings: a laboratory and

numerical modeling study. In *Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St. Louis, Mo* (Vol. 26, p. 30).

Oxenford, J., & Lord, E. R. (2006, April). Canadian experience in the application of paste and thickened tailings for surface disposal. In *Paste 2006: Proceedings of the Ninth International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (p. 93-105). Australian Centre for Geomechanics.

Pabst, T. (2011). Étude expérimentale et numérique du comportement hydro-géochimique de recouvrements placés sur des résidus sulfureux partiellement oxydés (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/673/

Pabst, T. (2021). Elevated water table with monolayer covers. In B. Bussière & M. Guittonny (Eds.), *Hard rock mine reclamation: From prediction to management of acid mine drainage* (Chapter 8, pp. 187– 202). CRC Press.

Pabst, T., Aubertin, M., Bussière, B., & Molson, J. (2014). Column tests to characterise the hydrogeochemical response of pre-oxidised acid-generating tailings with a monolayer cover. *Water, Air, & Soil Pollution*, *225*(2), 1-21.

Pabst, T., Aubertin, M., Bussière, B., & Molson, J. (2017). Experimental and numerical evaluation of single-layer covers placed on acid-generating tailings. *Geotechnical and Geological Engineering*, *35*(4), 1421-1438.

Pabst, T., Bussière, B., Aubertin, M., & Molson, J. (2018). Comparative performance of cover systems to prevent acid mine drainage from pre-oxidized tailings: A numerical hydrogeochemical assessment. *Journal of Contaminant Hydrology*, *214*, 39-53. doi:https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.05.006

Pabst, T., Molson, J., Aubertin, M., & Bussière, B. (2017). Reactive transport modelling of the hydro-geochemical behaviour of partially oxidized acid-generating mine tailings with a monolayer cover. *Applied Geochemistry*, *78*, 219-233.

Paktunc, A. D. (1999). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, *39*(2), 103-112.

Parbhakar-Fox, A., & Lottermoser, B. G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, *82*, 107-124.

Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, *219*, 588-606.

Parkhurst, D.L. & Appelo, C. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3–a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Technical report, U.S. Geological Survey*. https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/

Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*. Geological Survey Menlo Park CA.

Pepin, G., Bussière, B., Aubertin, M., Benzaazoua, M., Plante, B., Laflamme, D., & Zagury, G. J. (2008, June). Field experimental cells to evaluate the generation of contaminated neutral drainage by waste rocks at the Tio mine, Quebec, Canada. In *Proceedings of 10th IMWA Congress on Mine Water and the Environment, Karlovy Vary, Czech Republic* (p. 309-312).

Peregoedova, A. (2012). *Étude expérimentale des propriétés hydrogéologiques des roches stériles à une échelle intermédiaire de laboratoire* (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/983/

Perry, E. (1998). Interpretation of acid-base accounting. Chapter 11. Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania, PA Department of Environmental Protection. Harrisburg, PA.

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

Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011). Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests. *Mine Water and the Environment*, *30*(1), 2-21.

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.

Plante, B., Bussière, B., Bouzahzah, H., Demers, I., & El-Hadji, B. K. (2015). *Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai* (Rapport n° PU-2013-05-806). URSTM.

Plante, B., Schudel, G., & Benzaazoua, M. (2021). Generation of acid mine drainage. Dans B. Bussière et M. Guittonny (édit.), *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (p. 1-15). CRC Press.

Plante, Benoit (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. (Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue). Repéré dans Depositum à https://depositum.uqat.ca/id/eprint/31

Price, W. A. (2009). Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials. Canadian MEND Report 1.20. 1, dated December 2009. *Natural Resources Canada*.

Quispe, D., Pérez-López, R., Acero, P., Ayora, C., Nieto, J. M., & Tucoulou, R. (2013). Formation of a hardpan in the co-disposal of fly ash and sulfide mine tailings and its influence on the generation of acid mine drainage. *Chemical Geology*, *355*, 45-55.

Rakotonimaro, T. V., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2018). Stabilization of hard rock mines tailings with organic amendments: pore water quality control and revegetation-a review. *Desalination and water treatment*, *112*, 53-71.

Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Gagnon, M. (2020). A geochemical evaluation of a monolayer cover with an elevated water table for the reclamation of the Doyon-Westwood tailings ponds, Canada. *Environmental Earth Sciences*, *79*(2), 1-14.

Ricard, J. F. (1994). Etude en laboratoire de la relation capillaire et de la conductivité hydraulique de résidus miniers ( Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal).

Richards, LA (1931). Conduction capillaire de liquides à travers des milieux poreux. *Physique*, *1* (5), 318-333.

Rico, M., Benito, G., & Diez-Herrero, A. (2008). Floods from tailings dam failures. *Journal of hazardous materials*, *154*(1-3), 79-87.

Rimstidt, J. D., & Vaughan, D. J. (2003). Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica acta*, *67*(5), 873-880.

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: Alpers, C.N. and Blowes, D. W. (Editors), *Environnemental Geochemistry of Sulfide Oxidation* (p. 2-13). American Chemical Society, Washington.

Ritcey, G.M. (1989). Tailings management: problems and solutions in the mining industry.

Robinsky, E. I. (1975). Thickened discharge. A new approach to tailings disposal. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, **68**: 47–53.

Robinsky, E. I. (1999). Tailings dam failures need not be disasters: the thickened tailings disposal (TTD) system. *CIM bulletin*, *92*(1028), 140-142.

Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M. L., González, F., & Muñoz, J. A. (2003). Study of bacterial attachment during the bioleaching of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite. *Geomicrobiology Journal*, *20*(2), 131-141.

Rousseau, M. (2021). Étude numérique de la réduction du transport advectif de contaminants entre les fosses remblayées et l'environnement par l'utilisation de chemins d'écoulements préférentiels (Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/9730/

RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of acid mine drainage-impacted water. *Current Pollution Reports*, *1*(3), 131-141.

Saleh Mbemba, F. (2010). *Évaluation de la dessiccation, du retrait et de la fissuration de matériaux silteux peu plastiques* (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/480/

Saleh Mbemba, F. (2010). *Évaluation de la dessiccation, du retrait et de la fissuration de matériaux silteux peu plastiques* (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/480/

Saleh Mbemba, F. (2016). *Évaluation du drainage, de la consolidation et de la dessiccation des résidus miniers fins en présence d'inclusions drainantes* (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/2424/

Salmon, S. U., & Malmström, M. E. (2006). Quantification of mineral dissolution rates and applicability of rate laws: Laboratory studies of mill tailings. *Applied Geochemistry*, *21*(2), 269-288.

Samper, J., Yang, C., Zheng, L., Montenegro, L., Xu, T., Dai, Z., ... & Parker, C. (2012). CORE2D V4: a code for water flow, heat and solute transport, geochemical reactions, and microbial processes. *Chapter groundwater reactive transport models*, 160-185.

Scharer, J.M., Annable, W.K., & Nicholson, R.V. (1993). WATAIL 1.0 User's manual. Institute fir Groundwater Research, University of Waterloo, ON.

Schippers, A., Breuker, A., Blazejak, A., Bosecker, K., Kock, D., & Wright, T. L. (2010). The biogeochemistry and microbiology of sulfidic mine waste and bioleaching dumps and heaps, and novel Fe (II)-oxidizing bacteria. *Hydrometallurgy*, *104*(3-4), 342-350.

Seddon, K. D., & Williams, M. P. A. (2010, September). The development and design of thickened tailings discharge methods–a review. In *Mine Waste 2010: Proceedings of the First International Seminar on the Reduction of Risk in the Management of Tailings and Mine Waste* (p. 487-498). Australian Centre for Geomechanics.

Seigneur, N., Vriens, B., Beckie, R. D., & Mayer, K. U. (2021). Reactive transport modelling to investigate multi-scale waste rock weathering processes. *Journal of Contaminant Hydrology*, *236*, 103752.

Shelp, M.L. & Yanful, E.K. (2000). Oxygen diffusion coefficient of soils at high degrees of saturation. *Geotechnical Testing Journal*, *23*(1), 36-44.

Simms, P. (2017). 2013 Colloquium of the Canadian Geotechnical Society: Geotechnical and geoenvironmental behaviour of high-density tailings. *Canadian Geotechnical Journal*, *54*(4), 455-468.

Simms, P. (2021). The role of unsaturated soil mechanics in unconventional tailings deposition. *Soils and Rocks*, *44*.

Simms, P. H., Grabinsky, M. W., & Zhan, G. (2005,). Laboratory evaluation of evaporative drying from surface deposited thickened tailings at the Bulyanhulu gold mine. In *Proceedings of the 58th Canadian Geotechnical Conference, Saskatoon, Sask* (p. 19-21).

Simms, P., Grabinsky, M., & Zhan, G. (2007). Modelling evaporation of paste tailings from the Bulyanhulu mine. *Canadian Geotechnical Journal*, *44*(12), 1417-1432.

Simpson, R. J., Jones, C. R., MacDiarmid, I., Duffy, A., & Coleby, D. (2005, August). The integrated error against log frequency (IELF) method for CEM validation. In *2005*

*International Symposium on Electromagnetic Compatibility, 2005. EMC 2005.* (Vol. 1, pp. 296-300). IEEE.

Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F., & McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *The Extractive Industries and Society*, *6*(1), 241-249.

Smith, J., Sheridan, C., van Dyk, L., & Harding, K. G. (2022). Critical evaluation of the chemical composition of acid mine drainage for the development of statistical correlations linking electrical conductivity with acid mine drainage concentrations. *Environmental Advances*, *8*, 100241.

Sobek, A. A. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

Sofra, F., & Boger, D. V. (2002). Planning, design and implementation strategy for thickened tailings and pastes. In *Tailings and Mine Waste'02* (p. 129-138). CRC Press.

Song, Qing, and Ernest K. Yanful. "Effect of water addition frequency on oxygen consumption in acid generating waste rock." *Journal of Environmental Engineering* 136.7 (2010): 691-700.

Soyol-Erdene, T. O., Valente, T., Grande, J. A., & de la Torre, M. L. (2018). Mineralogical controls on mobility of rare earth elements in acid mine drainage environments. *Chemosphere*, *205*, 317-327.

Spitz, K., & Trudinger, J. (2009). *Mining and the environment: from ore to metal* (p. 891). London: Taylor & Francis.

SRK (SRK Consulting) (1991). Evaluation of ARD from Britannia Mine and the Options for Long Term Remediation of the Impact on Howe Sound. *Prepared for Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources B.C. Acid Mine Drainage Task Force (BCAMD) 3.31*.

SRK. (1989). *Draft acid rock drainage technical guide*. (BCMD Task Force, 1) [Rapport technique].

Steefel, C. I., & Lichtner, P. C. (1994). Diffusion and reaction in rock matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(17), 3595-3612.

Steefel, C.I. & Molins, S. (2016). Crunchflow: Software for modeling multicomponent reactive flow and transport user's manual. *Technical report, Lawrence Berkeley National Laboratory*. http://www.csteefel.com/ CrunchFlowManual.pdf

Stumm, W. (1981). Aquatic chemistry. Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.

Sverdrup, H. U. (1990). The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Krieger Publishing Company.

Tabelin, C. B., Sasaki, R., Igarashi, T., Park, I., Tamoto, S., Arima, T., ... & Hiroyoshi, N. (2017). Simultaneous leaching of arsenite, arsenate, selenite and selenate, and their migration in tunnel-excavated sedimentary rocks: I. Column experiments under intermittent and unsaturated flow. *Chemosphere*, *186*, 558-569.

Tatiya, R. R. (2005). *Surface and underground excavations: methods, techniques and equipment*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781439834220

Thornber, M.R. (1983). Weathering of sulfides bodies. In: Smith RS (Ed), *Geochemical exploration in deeply weathered terrain Wembley* (p. 67–72). CSIRO Division of Mineralogy.

Todd, A. S., Manning, A. H., Verplanck, P. L., Crouch, C., McKnight, D. M., & Dunham, R. (2012). Climate-change-driven deterioration of water quality in a mineralized watershed. *Environmental science & technology*, *46*(17), 9324-9332.

Trinchero, P., Molinero, J., Ebrahimi, H., Puigdomenech, I., Gylling, B., Svensson, U., Bosbach, D. & Deissmann, G. (2018). Simulating oxygen intrusion into highly heterogeneous fractured media using high performance computing. *Math Geosci 50*(5):549–567

Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, *44*(5), 892-898.

Van Genuchten, M. T., & Nielsen, D. R. (1985). On describing and predicting the hydraulic properties. In *Annales Geophysicae* (Vol. 3, No. 5, pp. 615-628).

Van Hove, M. A., Tong, S. Y., & Elconin, M. H. (1977). Surface structure refinements of 2H-$MoS_2$, 2H-$NbSe_2$ and W(100)p (2× 1)-O via new reliability factors for surface crystallography. *Surface Science*, *64*(1), 85-95.

Vick, S. G. (2001, September). Stability aspects of long-term closure for sulphide tailings. In *Seminar on Safe Tailings Dam Constructions, Gallivare* (p. 20-21).

Vick, S.G. (1990). *Planning, Design and Analysis of Tailings Dams* (2e ed.). BiTech, Vancouver. ISBN: 0921095120

Vieira, C. S., & Pereira, P. M. (2015). Use of recycled construction and demolition materials in geotechnical applications: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, *103*, 192-204. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.023

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 cinétique (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de https://publications.polymtl.ca/9481/

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*.

Wesseling, J. (1962). Some solutions of the steady state diffusion of carbon dioxide through soils. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, *10*(2), 109-117.

White III, W. W., & Jeffers, T. H. (1994). Chemical predictive modeling of acid mine drainage from metallic sulfide-bearing waste rock.

Wickland, B. E., Wilson, G. W., & Wijewickreme, D. (2010). Hydraulic conductivity and consolidation response of mixtures of mine waste rock and tailings. *Canadian Geotechnical Journal*, *47*(4), 472-485.

Wickland, B. E., Wilson, G. W., Wijewickreme, D., & Klein, B. (2006). Design and evaluation of mixtures of mine waste rock and tailings. *Canadian Geotechnical Journal*, *43*(9), 928-945.

Williams, D. J. (2021). Lessons from tailings dam failures—where to go from here?. *Minerals*, *11*(8), 853.

Williams, M. P. A., & Seddon, K. D. (1999, January). Thickened tailings discharge: a review of Australian experience. In *Tailings and mine waste* (Vol. 99, p. 125-135).

Williams, M. P. A., Murphy, S. D., MacNamara, L., & Khoshniaz, N. (2006, April). The Miduk copper project: down-valley discharge of paste thickened tailings, design and early

operating experience. In *Paste 2006: Proceedings of the Ninth International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (p. 117-130). Australian Centre for Geomechanics.

Williams, M. P. A., Seddon, K. D., & Fitton, T. G. (2008). Surface disposal of paste and thickened tailings–a brief history and current confronting issues. In *Proceedings 11th International Seminar on Paste and Thickened Tailings (Paste08), AB Fourie, RJ Jewell, P. Slatter and A. Paterson (eds)* (p. 5-9).

Wills, B.A. (1997). *Mineral Processing Technology* (6d ed.). Butterworth-Heinemann.

Wilson, D., Amos, R. T., Blowes, D. W., Langman, J. B., Ptacek, C. J., Smith, L., & Sego, D. C. (2018). Diavik waste rock project: A conceptual model for temperature and sulfide-content dependent geochemical evolution of waste rock–Laboratory scale. *Applied geochemistry*, *89*, 160-172.

Wösten, J. H. M., & Van Genuchten, M. T. (1988). Using texture and other soil properties to predict the unsaturated soil hydraulic functions. *Soil Science Society of America Journal*, *52*(6), 1762-1770.

Xu, T, Spycher, N., Sonnenthal, E., Zheng, L. & Pruess, K. (2012). Toughreact user's guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive transport in variably saturated geologic media,version 2.0. *Technical report, Lawrence Berkeley National Laboratory*

Yeh, G.T.G., Sun, J., Jardine, P.M., Burgos, W.D., Fang, Y., Li, M.H. & Siegel, M.D. (2004). Hydrogeochem 5.0: A threedimensional model of coupled fluid flow, thermal transport, and hydrogeochemical transport through variably saturated conditions—version 5.0. *Technical report, Oak Ridge national Laboratory.*

Zagury, G. J., Colombano, S. M., Narasiah, K. S., & Ballivy, G. (1997). Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. *Environmental technology*, *18*(10), 959-973.

# ANNEXES

ANNEXE A Certificat d'analyses ICP-AES solide sur les résidus Laronde et LZ5 obtenu de l'UQAT-URSTM.

URSTM
Unité de recherche et de service en technologie minérale
de l'Abitibi-Témiscamingue
445, boul. de l'Université
Rouyn-Noranda (Québec) J9X 5E4
Tél.: (819) 762-0971 | poste 2558 • Fax: (819) 797-6672

**Préparation:** Isabelle Rheault
**Analyse:** Madeleine Mayrand
**Date d'analyse:** 20 avril 2021
**Vérification:** Isabelle Rheault
**Projet:** FRQNT-Pabst

| Éléments | Al | As | Ba | Be | Bi | Ca | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | K | Li | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | Pb | S | Se | Si | Sr | Te | Ti | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LDM | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d |
| SCH0001 (U95438) | 37900 | 106 | 276 | 0,000 | 0,000 | 8893 | 0,000 | 0,861 | 147 | 254 | 110300 | 10290 | 11,3 | 4074 | 788 | 5,35 | 4243 | 7,31 | 135 | 120900 | 0,000 | 221700 | 72,7 | 0,000 | 1666 | 998 |
| SCH0001-DUP (U95438) | 41700 | 109 | 327 | 0,000 | 0,000 | 9472 | 0,000 | 2,07 | 159 | 266 | 117700 | 10830 | 12,6 | 4383 | 837 | 4,07 | 4493 | 8,19 | 146 | 124200 | 0,000 | 220500 | 77,5 | 0,000 | 2046 | 1038 |
| SCH0002 (U95439) | 64000 | 59,1 | 441 | 0,000 | 0,000 | 23460 | 0,000 | 9,34 | 248 | 346 | 79860 | 21910 | 13,8 | 15330 | 991 | 4,66 | 3530 | 6,56 | 27,0 | 40470 | 0,000 | 221000 | 42,3 | 0,000 | 5674 | 149 |
| SCH0002-DUP (U95439) | 67000 | 41,2 | 447 | 0,000 | 0,000 | 23540 | 0,000 | 9,51 | 250 | 347 | 80660 | 22310 | 14,0 | 15540 | 1012 | 4,48 | 3549 | 6,87 | 28,0 | 40840 | 0,000 | 236500 | 42,0 | 0,000 | 5788 | 154 |
| CEAEQ DMR-0631-2021 valeurs attendues | 7,01 | 0,335 | 1,50 | 1,25 | | 10,9 | 1,01 | 1,38 | 4,55 | 1,42 | 18,1 | 20,0 | | 7,74 | 2,28 | | 7,64 | 1,27 | 1,01 | | 1,52 | | 1,42 | | | 5,08 |
| CEAEQ DMR-0631-2021 valeurs obtenues | 7,02 | 0,257 | 1,53 | 1,25 | | 10,3 | 1,03 | 1,37 | 4,46 | 1,49 | 17,5 | 19,3 | | 7,76 | 2,19 | | 7,03 | 1,28 | 0,97 | | 1,59 | | 1,42 | | | 5,17 |
| CCRMP MP-1b valeurs attendues | | 23000 | | | 954 | 24700 | 527 | | | 30690 | 81900 | | | 240 | | 285 | | | 20910 | 137900 | | 167900 | | | | 166700 |
| CCRMP MP-1b valeurs obtenues | | 21480 | | | 545 | 22760 | 376 | | | 30310 | 75350 | | | 153 | | 279 | | | 20000 | 134700 | | 161600 | | | | 156800 |
| NBM1 valeurs attendues | 78600 | | 1170 | | | 23000 | | | | | 40900 | 23600 | | 13900 | 460 | | 27000 | | | | | 284700 | | | 3350 | |
| NBM1 valeurs obtenues | 74600 | | 1010 | | | 20620 | | | | | 36320 | 21190 | | 12480 | 416 | | 25610 | | | | | 296500 | | | 3002 | |

**Notes:** Tous les résultats sont exprimés en mg/kg
À moins d'avis contraire, la digestion est totale par $HNO_3$/HF/HCL.

**Approuvé par:** Isabelle Rheault, Chimiste

ANNEXE B Certificat d'analyses de carbone et soufre totaux sur les résidus Laronde et LZ5 obtenu de l'UQAT-URSTM.

**Préparation:**
**Analyse:** Madeleine Mayrand
**Date d'analyse:** mercredi 17 mars 2021
**Méthode:** PE3-AC-26
**Vérification:**
**Projet:** FRQNT-Pabst

| Élément | $C_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|
| Unités | % p/p | % p/p |
| LDM | 0.05 | 0.009 |
| SCH0001 (U95438) | 0.178 | 12.451 |
| SCH0002 (U95439) | 0.956 | 4.221 |

**Notes:** LDM : Limite de détection de la méthode

**Approuvé par:** , Chimiste

**AVIS DE CONFIDENTIALITÉ**
**Ces résultats ne se rapportent qu'aux échantillons soumis pour analyse**
**Ce document est pour l'usage exclusif du client et ne peut être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite de l'URSTM.**
**Si ce certificat vous est parvenu par mégarde, soyez avisé que tout usage, reproduction ou distribution est strictement interdit.**

ANNEXE C Certificat d'analyses DRX sur résidus Laronde et LZ5 obtenu de l'UQAT-URSTM.

## Quantitative X-Ray Diffraction by Rietveld Refinement

| | |
|---|---|
| ***Report Prepared for:*** | *Analytical Services* |
| ***Project Number/ LIMS N*** | *Custom XRD/MI4508-MAY21* |
| ***Sample Receipt:*** | *May 11, 2021* |
| ***Sample Analysis:*** | *May 13, 2021* |
| ***Reporting Date:*** | *May 18, 2021* |

| | |
|---|---|
| ***Instrument:*** | BRUKER AXS D8 Advance Diffractometer |
| ***Test Conditions:*** | Co radiation, 35 kV, 40 mA<br>Regular Scanning: Step: 0.02°, Step time: 1s, 2θ range: 3-80° |
| ***Interpretations*:** | PDF2/PDF4 powder diffraction databases issued by the International Center for Diffraction Data (ICDD). DiffracPlus Eva and Topas |
| ***Detection Limit*:** | 0.5-2%. Strongly dependent on crystallinity. |

| | |
|---|---|
| ***Contents:*** | 1) Method Summary<br>2) Quantitative XRD Results<br>3) XRD Pattern(s) |

| | |
|---|---|
| Kim Gibbs, H.B.Sc., P.Geo.<br>Senior Mineralogist | Huyun Zhou, Ph.D., P.Geo.<br>Senior Mineralogist |

**ACCREDITATION:** SGS Minerals Services Lakefield is accredited to the requirements of ISO/IEC 17025 for specific tests as listed on our scope of accreditation, including geochemical, mineralogical and trade mineral tests. To view a list of the accredited methods, please visit the following website and search SGS Canada - Minerals Services - Lakefield: http://palcan.scc.ca/SpecsSearch/GLSearchForm.do.

## Summary of Rietveld Quantitative Analysis X-Ray Diffraction Results

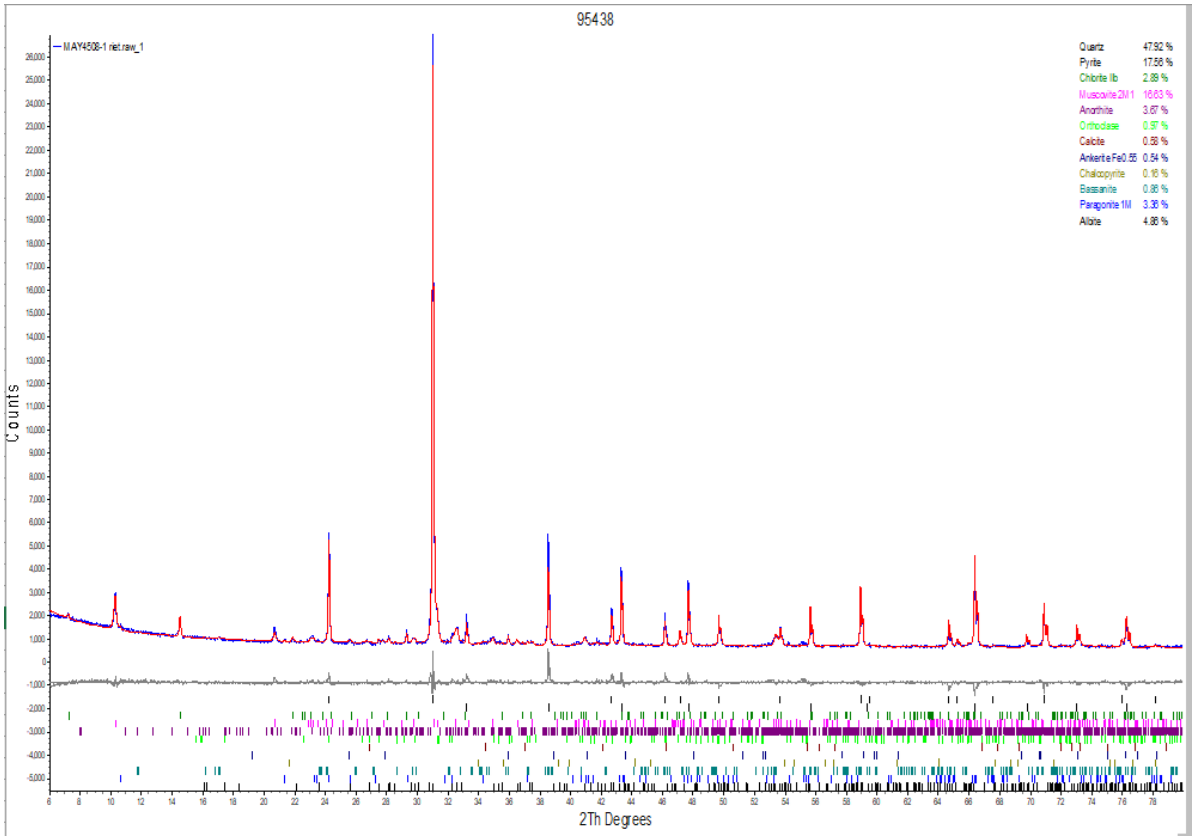
| Mineral/Compound | 95438 MAY4508-1 (wt %) | 95439 MAY4508-2 (wt %) |
|---|---|---|
| Quartz | 47.9 | 38.5 |
| Pyrite | 17.6 | 5.3 |
| Chlorite | 2.9 | 6.8 |
| Muscovite | 16.6 | 32.9 |
| Anorthite | 3.7 | 2.3 |
| Orthoclase | 1.0 | 0.0 |
| Calcite | 0.6 | 1.7 |
| Ankerite | 0.5 | 6.7 |
| Chalcopyrite | 0.2 | 0.2 |
| Bassanite | 0.9 | - |
| Paragonite | 3.4 | - |
| Albite | 4.9 | 3.2 |
| Gypsum | - | 1.1 |
| Ilmenite | - | 1.3 |
| TOTAL | 100 | 100 |

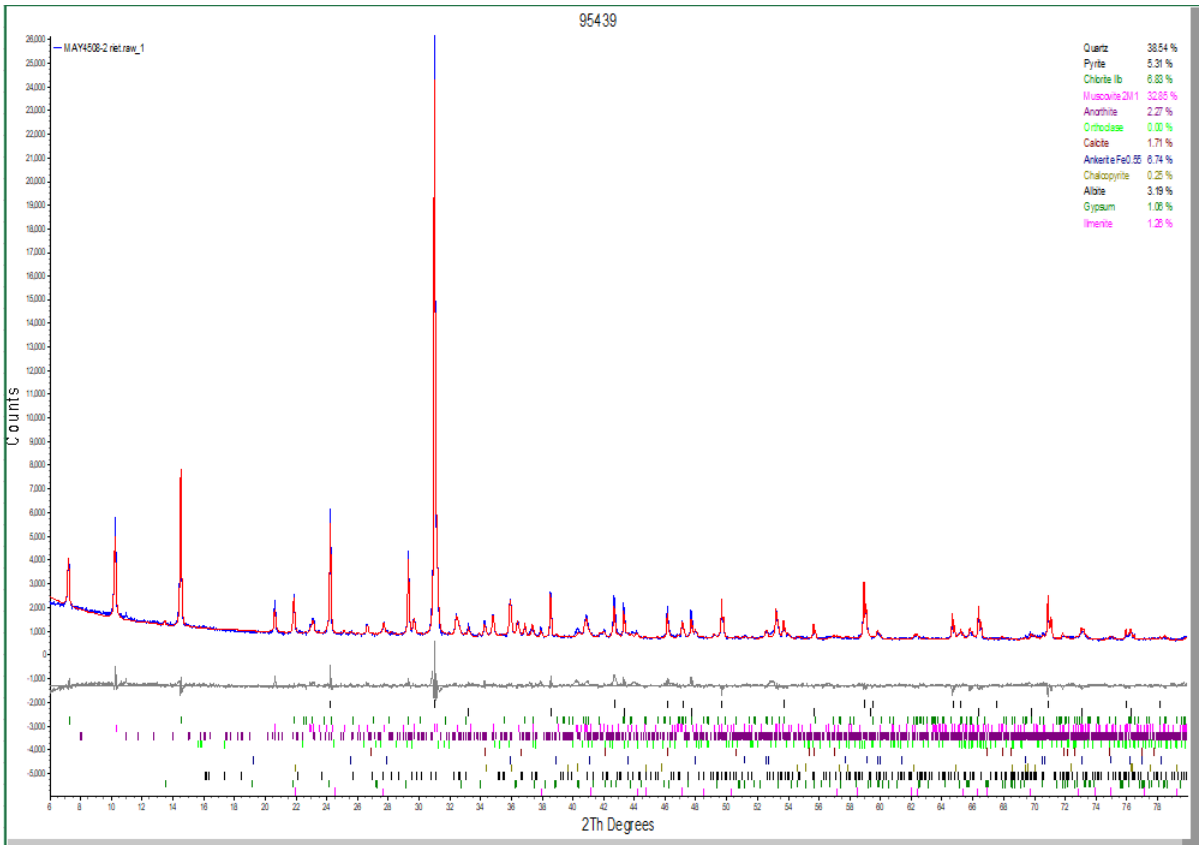
*Dashes indicate that the mineral was not identified by the analyst and not included in the refinement calculation for the sample.*

*The weight percent quantities indicated have been normalized to a sum of 100%.*

*The quantity of amorphous material has not been determined.*

| Mineral/Compound | Formula |
|---|---|
| Quartz | $SiO_2$ |
| Pyrite | $FeS_2$ |
| Chlorite | $(Fe,(Mg,Mn)_5,Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ |
| Muscovite | $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| Anorthite | $CaAl_2Si_2O_8$ |
| Orthoclase | $KAlSi_3O_8$ |
| Calcite | $CaCO_3$ |
| Ankerite | $CaFe(CO_3)_2$ |
| Chalcopyrite | $CuFeS_2$ |
| Bassanite | $2CaSO_4 \cdot H_2O$ |
| Paragonite | $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| Albite | $NaAlSi_3O_8$ |
| Gypsum | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| Ilmenite | $FeTiO_3$ |


95438
MAY4508-1 net.raw_1
Quartz 47.92 %
Pyrite 17.56 %
Chlorite IIb 2.89 %
Muscovite 2M1 16.63 %
Anorthite 3.67 %
Orthoclase 0.97 %
Calcite 0.58 %
Ankerite Fe0.55 0.54 %
Chalcopyrite 0.16 %
Bassanite 0.86 %
Paragonite 1M 3.38 %
Albite 4.86 %
Counts
2Th Degrees


95439
MAY4508-2 net.raw_1
Quartz 38.54 %
Pyrite 5.31 %
Chlorite IIb 6.63 %
Muscovite 2M1 32.85 %
Anorthite 2.27 %
Orthoclase 0.00 %
Calcite 1.71 %
Ankerite Fe0.55 6.74 %
Chalcopyrite 0.25 %
Albite 3.19 %
Gypsum 1.06 %
Ilmenite 1.26 %
Counts
2Th Degrees

ANNEXE D Certificats d'analyses ICP-AES sur les lixiviats des essais de laboratoire obtenus de l'UQAT-URSTM et NanoBrand.

URSTM
Unité de recherche et de service en technologie minérale de l'Abitibi-Témiscamingue
445, boul. de l'Université
Rouyn-Noranda (Québec) J9X 5E4
Tél.: (819) 762-0971 poste 2558 • Fax: (819) 797-6672

Analyses chimiques ICP-AES de Lixiviats

**Préparation:**
**Analyse:** Madeleine Mayrand
**Date d'analyse:** 2 mars 2021
**Vérification:**
**Projet:** FRQNT-Pabst
**Méthode:** ACE-04-PE-001

| Éléments | Al | As | Ba | Be | Bi | Ca | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | K | Li | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | Pb | S | Se | Si | Sr | Te | Ti | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LDM | 0.010 | 0.060 | 0.001 | 0.001 | 0.020 | 0.030 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | n/d | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.009 | n/d | 0.004 | 0.020 | 0.090 | 0.100 | 0.040 | n/d | n/d | 0.002 | 0.005 |
| SCH00003 (U95420) | 0.015 | <0,06 | 0.023 | <0,001 | <0,02 | 597 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.004 | 0.009 | 11.4 | 0.016 | 4.33 | 7.06 | <0,009 | 2.74 | 0.013 | <0,02 | 514 | <0,1 | 3.60 | 0.822 | 0.005 | <0,002 | 0.273 |
| SCH00004 (U95421) | 0.017 | <0,06 | 0.013 | <0,001 | <0,02 | 580 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.009 | 0.011 | 28.3 | 0.003 | 22.7 | 0.452 | <0,009 | 1.56 | 0.005 | <0,02 | 547 | <0,1 | 1.23 | 0.410 | 0.007 | <0,002 | 0.024 |
| SCH00005 (U95422) | <0,01 | <0,06 | 0.022 | <0,001 | <0,02 | 610 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.012 | 0.009 | 10.4 | 0.013 | 4.84 | 5.53 | <0,009 | 2.07 | 0.011 | <0,02 | 523 | <0,1 | 2.88 | 0.754 | 0.003 | <0,002 | 0.199 |
| SCH00006 (U95423) | 0.016 | <0,06 | 0.022 | <0,001 | <0,02 | 601 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.005 | 0.010 | 11.6 | 0.012 | 5.34 | 4.66 | <0,009 | 1.35 | 0.010 | <0,02 | 523 | <0,1 | 2.88 | 0.717 | 0.004 | <0,002 | 0.126 |
| SCH00007 (U95424) | <0,01 | <0,06 | 0.020 | <0,001 | <0,02 | 594 | 0.003 | <0,004 | <0,003 | 0.005 | 0.012 | 14.7 | 0.007 | 9.64 | 2.63 | <0,009 | 1.61 | 0.007 | <0,02 | 523 | <0,1 | 2.29 | 0.650 | 0.005 | <0,002 | 0.061 |
| SCH00008 (U95425) | <0,01 | <0,06 | 0.024 | <0,001 | <0,02 | 595 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0.011 | 13.5 | 0.004 | 5.55 | 4.07 | <0,009 | 1.46 | 0.007 | <0,02 | 498 | <0,1 | 4.23 | 0.774 | 0.008 | <0,002 | 0.045 |
| SCH00009 (U95426) | 0.017 | <0,06 | 0.020 | <0,001 | <0,02 | 595 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0.012 | 14.1 | <0,003 | 12.6 | 3.28 | <0,009 | 2.79 | 0.006 | <0,02 | 518 | <0,1 | 3.47 | 0.948 | 0.000 | <0,002 | 0.541 |
| SCH000010 (U95427) | <0,01 | <0,06 | 0.025 | <0,001 | <0,02 | 605 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.024 | 0.012 | 21.3 | 0.008 | 5.65 | 2.87 | 0.009 | 4.24 | 0.005 | <0,02 | 532 | <0,1 | 3.29 | 0.962 | 0.001 | <0,002 | 0.631 |
| SCH000011 (U95428) | <0,01 | <0,06 | <0,001 | <0,001 | <0,02 | 0 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | <0,006 | 0.00 | <0,003 | 0.01 | <0,002 | <0,009 | 0.02 | <0,004 | <0,02 | <0,09 | <0,1 | 0.252 | 0.000 | 0.003 | <0,002 | <0,005 |

**Notes:** Tous les résultats sont exprimés en mg/L.

**Approuvé par:**
, Chimiste

URSTM Unité de recherche et de service en technologie minérale de l'Abitibi-Témiscamingue
445, boul. de l'Université
Rouyn-Noranda (Québec) J9X 5E4
Tél.: (819) 762-0971 poste 2558 • Fax: (819) 797-6672

## Analyse des anions par chromatographie ionique

**Préparation:** Alain Perreault
**Analyse:** Mélinda Gervais
**Date d'analyse:** mercredi 3 mars 2021
**Vérification:** Marc Paquin
**Projet:**

| Ion | Fluorure | Chlorure | Nitrite | Bromure | Nitrate | Phosphate | Sulfite | Sulfate | Cyanate | Thiosulfate | Thiocyanate | tetrathionate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $F^-$ | $Cl^-$ | $NO_2^-$ | $Br^-$ | $NO_3^-$ | $PO_4^{3-}$ | $SO_3^{2-}$ | $SO_4^{2-}$ | $CNO^-$ | $S_2O_3^{2-}$ | $SCN^-$ | $S_4O_6^{-2}$ |
| LDM | 0.2 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| SCH00020 (U95437) | | | | | | | | <1 | | | | |
| SCH00019 (U95436) | | | | | | | | 1625 | | | | |
| SCH00018 (U95435) | | | | | | | | 1572 | | | | |
| SCH00017 (U95434) | | | | | | | | 1542 | | | | |
| SCH00016 (U95433) | | | | | | | | 1547 | | | | |
| SCH00015 (U95432) | | | | | | | | 1554 | | | | |
| SCH00014 (U95431) | | | | | | | | 1549 | | | | |
| SCH00013 (U95430) | | | | | | | | 1599 | | | | |
| SCH00012 (U95429) | | | | | | | | 1547 | | | | |
| CL4-7C (U94870) | | | | | | | | 1769 | | | | |
| CL4-6C (U94869) | | | | | | | | 1751 | | | | |
| CL4-5C (U94868) | | | | | | | | 1800 | | | | |
| CL4-4C (U94867) | | | | | | | | 2085 | | | | |
| CL3-7C (U94866) | | | | | | | | 2073 | | | | |
| CL3-6C (U94865) | | | | | | | | 1837 | | | | |
| CL3-5C (U94864) | | | | | | | | 1971 | | | | |
| CL3-4C (U94863) | | | | | | | | 2088 | | | | |
| CL2-7C (U94862) | | | | | | | | 11197 | | | | |
| CL2-6C (U94861) | | | | | | | | 7889 | | | | |
| CL2-5C (U94860) | | | | | | | | 6633 | | | | |
| CL2-4C (U94859) | | | | | | | | 4548 | | | | |
| CL1-7C (U94858) | | | | | | | | 13110 | | | | |
| CL1-6C (U94857) | | | | | | | | 8573 | | | | |
| CL1-5C (U94856) | | | | | | | | 7643 | | | | |
| CL1-4C (U94855) | | | | | | | | 4553 | | | | |

Les résultats sont exprimés en mg/l
LDM : Limite de détection de la méthode.

Marc Paquin, Chimiste

URSTM
Unité de recherche et de service en technologie minérale
de l'Abitibi-Témiscamingue
445, boul. de l'Université
Rouyn-Noranda (Québec) J9X 5E4
Tél.: (819) 762-0971 poste 2558 • Fax: (819) 797-6672

## Analyse des anions par chromatographie ionique

**Préparation:** Alain Perreault
**Analyse:** Mélinda Gervais
**Date d'analyse:** mercredi 3 mars 2021
**Vérification:** Marc Paquin
**Projet:**

| Ion | Fluorure $F^-$ | Chlorure $Cl^-$ | Nitrite $NO_2^-$ | Bromure $Br^-$ | Nitrate $NO_3^-$ | Phosphate $PO_4^{3-}$ | Sulfite $SO_3^{2-}$ | Sulfate $SO_4^{2-}$ | Cyanate $CNO^-$ | Thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ | Thiocyanate $SCN^-$ | Tetrathionate $S_4O_6^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LDM | 0.2 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| SCH00020 (U95437) | | | | | | | | <1 | | | | |
| SCH00019 (U95436) | | | | | | | | 1625 | | | | |
| SCH00018 (U95435) | | | | | | | | 1572 | | | | |
| SCH00017 (U95434) | | | | | | | | 1542 | | | | |
| SCH00016 (U95433) | | | | | | | | 1547 | | | | |
| SCH00015 (U95432) | | | | | | | | 1554 | | | | |
| SCH00014 (U95431) | | | | | | | | 1549 | | | | |
| SCH00013 (U95430) | | | | | | | | 1599 | | | | |
| SCH00012 (U95429) | | | | | | | | 1547 | | | | |

URSTM Unité de recherche et de service en technologie minérale de l'UQAT-Témiscamingue
445, boul. de l'Université
Rouyn-Noranda (Québec) J9X 5E4
Tél.: (819)762-0971 poste 2556 • Fac (819)797-4672

Analyses chimiques ICP-AES de Lixiviats

**Préparation:** Alain Perreault
**Analyse:** Isabelle Riheault
**Date d'analyse:** mercredi 5 mai 2021
**Vérification:** Isabelle Riheault
**Projet:**
**Méthode:** ACE-04-PE-001

| Éléments | Al | As | Ba | Be | Bi | Ca | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | K | Li | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | Pb | S | Se | Si | Sr | Te | Ti | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LDM | 0.01 | 0.06 | 0.001 | 0.001 | 0.02 | 0.03 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | n/d | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.009 | n/d | 0.004 | 0.02 | 0.09 | 0.1 | 0.04 | n/d | n/d | 0.002 | 0.005 |
| SCH00041 (U36470) | <0,01 | <0,06 | 0.024 | <0,001 | <0,02 | 591 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.003 | 0.014 | 9.47 | 0.009 | 28.5 | 3.65 | <0,009 | 3.30 | 0.035 | <0,02 | 554 | <0,1 | 3.64 | 0.866 | 0.008 | <0,002 | 0.403 |
| SCH00042 (U36471) | <0,01 | <0,06 | 0.011 | <0,001 | <0,02 | 584 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | 0.005 | 0.014 | 12.0 | <0,003 | 50.0 | 1.80 | <0,009 | 1.81 | 0.007 | <0,02 | 560 | <0,1 | 2.02 | 0.417 | 0.006 | <0,002 | 0.030 |
| SCH00043 (U36472) | <0,01 | <0,06 | 0.020 | <0,001 | <0,02 | 599 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0.013 | 8.18 | 0.006 | 23.0 | 2.85 | <0,009 | 2.97 | 0.006 | <0,02 | 553 | <0,1 | 3.55 | 0.809 | 0.003 | <0,002 | 0.052 |
| SCH00044 (U36473) | <0,01 | <0,06 | 0.019 | <0,001 | <0,02 | 605 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0.013 | 8.71 | 0.006 | 22.0 | 4.15 | <0,009 | 2.96 | 0.008 | <0,02 | 566 | <0,1 | 3.55 | 0.773 | 0.005 | <0,002 | 0.123 |
| SCH00045 (U36474) | <0,01 | <0,06 | 0.017 | <0,001 | <0,02 | 597 | 0.012 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0.022 | 8.39 | 0.004 | 23.1 | 2.04 | 0.012 | 2.61 | 0.004 | <0,02 | 557 | <0,1 | 2.78 | 0.673 | 0.003 | <0,002 | 0.032 |
| SCH00046 (U36475) | <0,01 | <0,06 | 0.019 | <0,001 | <0,02 | 580 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0.020 | 7.56 | <0,003 | 20.9 | 1.10 | <0,009 | 2.17 | 0.009 | <0,02 | 515 | <0,1 | 3.73 | 0.592 | 0.009 | <0,002 | 0.035 |
| SCH00053 (U36482) | 0.30 | <0,06 | 0.016 | <0,001 | <0,02 | 440 | 0.623 | 0.608 | 0.059 | 0.646 | 0.054 | reprise | 0.192 | reprise | reprise | <0,009 | reprise | 1.29 | 0.117 | 2493 | 0.4 | 10.2 | 0.916 | n/d | <0,002 | 83.3 |
| SCH00055 (U36484) | 0.07 | <0,06 | 0.017 | <0,001 | <0,02 | 441 | 0.008 | 0.029 | 0.017 | 0.048 | 0.010 | reprise | 0.015 | reprise | 54.7 | <0,009 | reprise | 0.034 | <0,02 | 1732 | 0.5 | 4.32 | 1.14 | 0.015 | <0,002 | 0.937 |
| SCH00057 (U36486) | 0.39 | <0,06 | 0.026 | <0,001 | <0,02 | 406 | 0.342 | 0.380 | 0.102 | 0.185 | <0,006 | reprise | 0.171 | reprise | reprise | <0,009 | reprise | 0.583 | 0.067 | 5193 | 0.7 | 11.0 | 1.72 | n/d | <0,002 | 39.1 |
| SCH00059 (U36488) | 0.03 | <0,06 | 0.020 | <0,001 | <0,02 | 575 | 0.020 | 0.014 | 0.005 | 4.29 | 0.012 | 16.7 | 0.011 | 163 | 19.1 | <0,009 | 5.79 | 0.073 | <0,02 | 727 | <0,1 | 6.38 | 1.08 | n/d | <0,002 | 8.70 |
| SCH00061 (U36490) | 0.02 | <0,06 | 0.044 | <0,001 | <0,02 | 527 | <0,003 | 0.007 | 0.003 | 0.774 | 0.015 | 30.7 | 0.004 | 458 | 15.7 | <0,009 | 6.55 | 0.034 | <0,02 | 1051 | <0,1 | 5.34 | 1.45 | 0.011 | <0,002 | 1.77 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 7.01 | 0.34 | 1.50 | 1.25 | n/d | 10.9 | 1.01 | 1.38 | 4.55 | 1.42 | 18.1 | 20.0 | n/d | 7.74 | 2.28 | n/d | 7.64 | 1.27 | 1.01 | n/d | 1.5 | n/d | 1.42 | n/d | n/d | 5.08 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 7.00 | 0.28 | 1.51 | 1.06 | 0.03 | 10.2 | 1.00 | 1.33 | 4.35 | 1.53 | 17.6 | 19.9 | 0.046 | 7.30 | 2.22 | <0,009 | 6.48 | 1.26 | 0.975 | 1.24 | 1.6 | 4.25 | 1.35 | 1.63 | 0.003 | 5.10 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 7.03 | 0.28 | 1.53 | 1.10 | 0.03 | 10.7 | 1.04 | 1.38 | 4.47 | 1.52 | 18.2 | 20.1 | 0.042 | 8.11 | 2.32 | <0,009 | 7.25 | 1.31 | 1.02 | 1.28 | 1.7 | 4.30 | 1.42 | 1.67 | 0.003 | 5.21 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 6.87 | 0.29 | 1.51 | 1.08 | 0.03 | 10.6 | 1.00 | 1.36 | 4.41 | 1.47 | 18.1 | 20.2 | 0.042 | 7.36 | 2.28 | <0,009 | 7.18 | 1.29 | 1.04 | 1.34 | 1.7 | 4.23 | 1.39 | 1.63 | 0.003 | 5.07 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 6.98 | 0.29 | 1.51 | 1.10 | 0.03 | 10.3 | 1.02 | 1.36 | 4.43 | 1.52 | 17.5 | 19.8 | 0.041 | 7.80 | 2.29 | <0,009 | 7.00 | 1.30 | 1.00 | 1.22 | 1.7 | 4.30 | 1.38 | 1.66 | 0.003 | 5.16 |

**Notes:** Tous les résultats sont exprimés en mg/L.
[1] Valeurs attendues
[2] Valeurs obtenues

**Approuvé par:**
Isabelle Riheault, Chimiste

URSTM
Unité de recherche et de service
en technologie minérale
de l'Abitibi-Témiscamingue

445, boul. de l'Université, Rouyn-Noranda (Québec) J9X 5E4
Téléphone : 819.762.0971, poste 2558
Télécopieur : 819.797.4727 | urstm@uqat.ca

## Analyses chimiques ICP-AES de lixiviats

**Préparation:**
**Analyse:** Rock Germain
**Date d'analyse:** 26 juillet 2021
**Vérification:** Isabelle Rheault
**Projet:** FRQNT- fosse-Pabst
**Méthode:** ACE-04-PE-001

| Éléments | Al | As | Ba | Be | Bi | Ca | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | K | Li | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | Pb | S | Se | Si | Sr | Te | Ti | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LDM | 0.01 | 0.06 | 0.001 | 0.001 | 0.02 | 0.03 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | n/d | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.009 | n/d | 0.004 | 0.02 | 0.09 | 0.1 | 0.04 | n/d | n/d | 0.002 | 0.005 |
| SCH00063 (U97810) | 1 | <0,06 | 0.023 | <0,001 | <0,02 | 235 | 0.02 | 0.032 | 0.01 | 0.3 | 0 | 0.0 | 0.01 | 76 | 14.4 | <0,009 | 1.9 | 0.07 | 0.02 | 333 | <0,1 | 3 | 0.32 | 0.000 | <0,002 | 4 |
| SCH00064 (U97811) | <0,01 | <0,06 | 0.013 | <0,001 | <0,02 | 454 | <0,003 | <0,004 | <0,003 | <0,003 | 0 | 0.0 | 0.01 | 137 | 3.8 | <0,009 | 2.4 | 0.01 | <0,02 | 593 | <0,1 | 1 | 0.41 | 0.004 | <0,002 | 0 |
| SCH00065 (U97812) | 0.79 | <0,06 | 0.028 | <0,001 | <0,02 | 534.0 | 0.041 | 0.061 | <0,003 | 0.591 | 0.490 | 0.00 | 0.018 | 168.00 | 24.600 | <0,009 | 2.710 | 0.128 | <0,02 | 767.0 | <0,1 | 4.75 | 0.55 | 0.000 | <0,002 | 5.520 |
| SCH00066 (U97813) | 0.08 | <0,06 | 0.021 | <0,001 | <0,02 | 248.0 | 0.009 | 0.026 | <0,003 | 0.066 | 0.007 | 0.00 | 0.008 | 155.00 | 20.900 | <0,009 | 2.100 | 0.048 | <0,02 | 461.0 | <0,1 | 1.38 | 0.30 | 0.000 | <0,002 | 1.160 |
| SCH00067 (U97814) | 0.05 | <0,06 | 0.028 | <0,001 | <0,02 | 562 | 0.014 | 0.021 | <0,003 | 0.014 | 0.007 | 0.0 | 0.019 | 168.0 | 29.100 | <0,009 | 2.82 | 0.049 | <0,02 | 782 | <0,1 | 2.62 | 0.69 | 0.001 | <0,002 | 0.370 |
| SCH00068 (U97815) | 0.04 | <0,06 | 0.030 | <0,001 | <0,02 | 569 | <0,003 | 0.011 | <0,003 | 0.005 | 0.009 | 0.0 | 0.012 | 228.0 | 29.000 | <0,009 | 2.62 | 0.028 | <0,02 | 827 | <0,1 | 3.98 | 0.63 | 0.007 | <0,002 | 0.149 |
| SCH00069 (U97816) | 0.24 | <0,06 | 0.017 | <0,001 | <0,02 | 432 | 0.206 | 0.366 | 0.023 | 0.759 | <0,006 | 0.0 | 0.058 | 1521.0 | 203 | <0,009 | 11.6 | 0.748 | 0.023 | 2780 | 0.577 | 11.5 | 1.02 | 0.000 | <0,002 | 41.10 |
| SCH00070 (U97817) | 0.13 | <0,06 | 0.062 | <0,001 | <0,02 | 496 | <0,003 | 0.410 | 0.011 | 0.89 | 0.01 | 0.0 | 0.058 | 973 | 108 | <0,009 | 15.10 | 0.736 | <0,02 | 1775 | 0.424 | 4.8 | 1.43 | 0.000 | <0,002 | 34.90 |
| SCH00071 (U97818) | 2000 | 1.53 | 0.048 | <0,001 | <0,02 | 391 | 9.100 | 2.060 | 62.5 | 310 | 4608 | 0.0 | 1.170 | 1778 | 245 | <0,009 | 38.30 | 4.060 | 1.72 | 12660 | <0,1 | 219.00 | 0.75 | 0.617 | 0.299 | 1337.00 |
| SCH00072 (U97819) | 0.53 | 0.064 | 0.040 | <0,001 | <0,02 | 378 | 0.053 | 0.189 | 0.051 | 0.182 | 0.06 | 0.0 | 0.041 | 5737 | 425 | <0,009 | 141 | 0.129 | 0.042 | 9816 | 1.3 | 3.7 | 1.26 | 0.041 | <0,002 | 4.70 |
| SCH00073 (U97820) | 188 | 0.227 | 0.027 | <0,001 | <0,02 | 441 | 3.630 | 1.590 | 0.286 | 128 | 74.8 | 0 | 0.279 | 1134 | 235 | <0,009 | 77.1 | 3.800 | 0.474 | 3188 | 0.822 | 55.40 | 1.51 | 0.000 | 0.003 | 775.00 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 7.01 | 0.34 | 1.50 | 1.25 | n/d | 10.9 | 1.01 | 1.38 | 4.55 | 1.42 | 18.1 | 20.0 | n/d | 7.74 | 2.28 | n/d | 7.64 | 1.27 | 1.01 | n/d | 1.5 | n/d | 1.42 | n/d | n/d | 5.08 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 6.73 | 0.29 | 1.42 | 0.826 | | 10.7 | 0.99 | 1.29 | 4.22 | 1.52 | 17.6 | n/d | | 7.28 | 2.20 | | 6.37 | 1.20 | 0.94 | | 1.7 | | 1.28 | | | 5.16 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 6.80 | 0.28 | 1.43 | 0.832 | | 10.9 | 1.00 | 1.30 | 4.25 | 1.53 | 17.9 | n/d | | 7.37 | 2.22 | | 6.35 | 1.20 | 0.96 | | 1.8 | | 1.28 | | | 5.26 |
| CEAEQ DMR-0631-2020 | 6.62 | 0.25 | 1.39 | 0.814 | | 10.6 | 1.00 | 1.28 | 4.20 | 1.49 | 17.6 | n/d | | 7.29 | 2.20 | | 6.34 | 1.19 | 0.95 | | 1.7 | | 1.26 | | | 5.23 |
| QC-9 [1] | | | | | | | | | | | | | | | | 50.0 | | | | 50.0 | | 250 | | | 50.0 | |
| QC-9 [2] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| QC-9 [3] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ESH [1] | 0.23 | 0.44 | 3.35 | 0.213 | | 7.69 | 0.224 | 0.128 | 0.437 | 0.844 | 1.29 | 3.19 | 0.104 | 6.92 | 0.345 | 0.426 | 19.1 | 0.840 | 0.112 | | <0,1 | | 0.916 | | | 0.881 |
| ESH [2] | 0.25 | 0.47 | 3.16 | 0.176 | | 7.46 | 0.223 | 0.122 | 0.428 | 0.835 | 1.46 | n/d | 0.101 | 6.50 | 0.340 | 0.445 | 20.0 | 0.834 | 0.107 | | <0,1 | | 0.849 | | | 0.863 |
| ESH [3] | 0.24 | 0.48 | 3.15 | 0.176 | | 7.28 | 0.222 | 0.122 | 0.427 | 0.827 | 1.37 | n/d | 0.099 | 6.28 | 0.341 | 0.443 | 20.3 | 0.829 | 0.104 | | <0,1 | | 0.862 | | | 0.861 |

**Notes:** Tous les résultats sont exprimés en mg/L.
[1] Valeurs attendues
[2] Valeurs obtenues

**Approuvé par:**
Isabelle Rheault, chimiste

| A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bon de commande | Numéro de certificat | Numéro d'échantillon | Nom de l'échantillon | Lieu de prélèvement | Type d'échantillon | Type de prélèvement | Nom du réseau | Date de début de prél | Nom du préleveur |
| | RNC28362 | 320268 | FRQNT-fosse-Pabst 99948 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320269 | 99949 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320270 | 99950 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320271 | 99951 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320272 | 99952 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320273 | 99953 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320274 | 99954 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320275 | 99955 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320276 | 99956 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320277 | 99957 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |
| | RNC28362 | 320278 | 99990 | URSTM | Eaux Usées | Instantané | N/A | 2021/09/01 | URSTM |

| Statut | Aluminium (Al) (mg/L) | Arsenic (As) (mg/L) | Baryum (Ba) (mg/L) | Béryllium (Be) (mg/L) | Bismuth (Bi) (mg/L) | Cadmium (Cd) (mg/L) | Calcium (Ca) (mg/L) | Chrome (Cr) (mg/L) | Cobalt (Co) (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Résultats complétés | 355,590 | 0,1975 | <0,0005 | <0,0005 | <0,0005 | 1,70 | 251 | 6,6980 | 0,9473 |
| Résultats complétés | 0,091 | <0,0005 | 0,0253 | <0,0005 | <0,0005 | 0,00132 | 683 | 0,0014 | 0,0088 |
| Résultats complétés | 234,498 | 0,1176 | <0,0005 | 0,0046 | 0,0192 | 0,858 | 778 | 5,0593 | 0,5004 |
| Résultats complétés | 192,364 | 0,1235 | 0,0136 | 0,0062 | <0,0005 | 0,879 | 572 | 4,3264 | 0,5249 |
| Résultats complétés | 0,133 | 0,0014 | 0,0390 | <0,0005 | <0,0005 | 0,109 | 619 | 0,0038 | 0,1324 |
| Résultats complétés | 0,018 | <0,0005 | 0,0321 | <0,0005 | <0,0005 | 0,0316 | 630 | <0,0006 | 0,0763 |
| Résultats complétés | 2654,231 | 1,3858 | <0,0005 | 0,1104 | <0,0005 | 26,6 | 4790 | 15,0904 | 13,8236 |
| Résultats complétés | 1,266 | 0,0020 | 0,0629 | <0,0005 | <0,0005 | 0,00836 | 451 | 0,0189 | 0,3791 |
| Résultats complétés | 0,074 | 0,0020 | 0,0424 | <0,0005 | <0,0005 | 0,255 | 448 | <0,0006 | 1,2138 |
| Résultats complétés | 4818,212 | 10,4606 | <0,0005 | 0,1360 | 2,8733 | 11,6 | 870 | 90,4876 | 7,2043 |
| Résultats complétés | 2401,394 | 0,9719 | <0,0005 | 0,0659 | <0,0005 | 13,3 | 706 | 38,4674 | 5,4819 |

| Cobalt (Co) (mg/L) | Cuivre (Cu) (mg/L) | Fer (Fe) (mg/L) | Lithium (Li) (mg/L) | Magnésium (Mg) (mg/l | Manganèse (Mn) (mg/ | Molybdène (Mo) (mg/L | Nickel (Ni) (mg/L) | Plomb (Pb) (mg/L) | Potassium (K) (mg/L) | Sélénium (Se) (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,9473 | 79,0 | 1157,95 | 0,149 | 410,25 | 68,7935 | <0,0005 | 2,3285 | <0,00017 | <0,05 | 0,4760 |
| 0,0088 | 0,0299 | 0,31 | 0,020 | 603,57 | 6,4468 | <0,0005 | 0,0126 | <0,00017 | 27,61 | 0,0083 |
| 0,5004 | 27,9 | 943,47 | 0,143 | 408,06 | 67,2501 | <0,0005 | 0,9685 | 0,02716 | 9,13 | 0,3453 |
| 0,5249 | 32,3 | 469,53 | 0,098 | 428,84 | 58,0757 | <0,0005 | 1,0055 | 0,17147 | 15,91 | 0,3794 |
| 0,1324 | 0,0600 | 0,19 | 0,052 | 1133,40 | 92,6261 | <0,0005 | 0,1824 | 0,00295 | 30,13 | 0,1860 |
| 0,0763 | 0,0110 | 0,04 | 0,038 | 1192,90 | 109,6048 | <0,0005 | 0,0738 | <0,00017 | 28,26 | 0,2594 |
| 13,8236 | 1550 | 4240,69 | 1,969 | 12303,18 | 1299,1170 | <0,0005 | 36,3353 | 24,70661 | 363,76 | 13,0676 |
| 0,3791 | 0,703 | 3,47 | 0,072 | 1104,61 | 109,1700 | 0,0063 | 0,3285 | 0,00447 | 37,58 | 0,0437 |
| 1,2138 | 0,364 | 0,11 | 0,102 | 9155,27 | 934,2276 | <0,0005 | 0,9392 | 0,10425 | 166,43 | 1,8102 |
| 7,2043 | 480 | 25165,37 | 1,974 | 3659,00 | 411,3588 | <0,0005 | 12,7358 | 2,99602 | <0,05 | 6,5792 |
| 5,4819 | 403 | 4517,35 | 0,670 | 2332,33 | 435,0434 | <0,0005 | 17,6536 | 0,27602 | <0,05 | 4,8482 |

| Sélénium (Se) (mg/L) | Silicium (Si) (mg/L) | Sodium (Na) (mg/L) | Soufre (S) (mg/L S) | Strontium (Sr) (mg/L) | Tellure (Te) (mg/L) | Titane (Ti) (mg/L) | Zinc (Zn) (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,4760 | 413,73 | 7,61 | 1732,86 | 0,683 | <0,0005 | 0,12 | 540,195 |
| 0,0083 | 9,65 | 2,84 | 994,38 | 0,664 | <0,0005 | <0,01 | 0,160 |
| 0,3453 | 438,17 | 11,1 | 1122,91 | 1,141 | <0,0005 | 0,05 | 246,779 |
| 0,3794 | 315,55 | 7,42 | 1296,40 | 0,920 | <0,0005 | 0,01 | 216,597 |
| 0,1860 | 15,01 | 3,90 | 1500,01 | 0,865 | <0,0005 | <0,01 | 4,331 |
| 0,2594 | 12,43 | 3,51 | 1401,07 | 0,680 | <0,0005 | <0,01 | 0,820 |
| 13,0676 | 3415,81 | 220 | 2126,80 | 15,106 | <0,0005 | <0,01 | 7682,760 |
| 0,0437 | 24,64 | 59,2 | 1347,58 | 1,465 | <0,0005 | <0,01 | 17,448 |
| 1,8102 | 24,84 | 215 | 9051,15 | 1,154 | <0,0005 | <0,01 | 16,798 |
| 6,5792 | 1265,33 | 9,30 | 10388,27 | 0,386 | 3,9617 | 0,60 | 4326,860 |
| 4,8482 | 991,28 | 95,5 | 4679,91 | 3,324 | 0,0388 | <0,01 | 4864,358 |

NANOBRAND

30 novembre 2021

IRME-RIME
UQAT-Polytechnique
Montréal, Qc

Tél. : (514) 340-4711 poste 4938

A/S: Chafana Hamed Sako
hafana-hamed.sako@polymtl.ca

| | | | |
|---|---|---|---|
| No de Dossier : | A-9134 | Votre No de Commande : | **NA** |
| Date reçue : | 17 novembre 2021 | Nature des échantillons: | Liquide |
| Version : | 1 | Nom du projet : | FQRNT_PABST |

Méthodes :

**Métaux : ICP-MS**

NANOBRAND

| No. Lab. | | 10374 | 10375 | 10376 | 10377 | 10378 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ID Client | | SCH00086 | SCH00087 | SCH00088 | SCH00089 | SCH00090 |
| Paramètres | Unité | Résultats | Résultats | Résultats | Résultats | Résultats |
| Sodium | mg/L | 13.1 | 10.9 | 26.9 | 33.6 | 99.2 |
| Lithium | mg/L | 0.19 | 0.24 | 0.23 | 0.75 | 0.93 |
| Béryllium | mg/L | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| Magnésium | mg/L | 625 | 411 | 2920 | 1570 | 5380 |
| Aluminium | mg/L | 321 | 327 | 2.0 | 1140 | 300 |
| Cobalt | mg/L | 0.69 | 0.98 | 3.27 | 1.30 | 6.71 |
| Potassium | mg/L | 9.68 | 7.1 | 51.2 | 1.2 | 167 |
| Calcium | mg/L | 482 | 453 | 432 | 458 | 508 |
| Chrome | mg/l | 6.5 | 8.9 | <0.05 | 18.8 | 0.89 |
| Titane | mg/L | 0.30 | 0.32 | 0.27 | 0.34 | 0.29 |
| Manganèse | mg/L | 84.9 | 81.2 | 726 | 91 | 932 |
| Fer | mg/L | 842 | 935 | 221 | 3470 | 102 |
| Zinc | mg/L | 144 | 98.6 | 278 | 899 | 381 |
| Nickel | mg/L | 0.82 | 0.86 | 2.82 | 2.08 | 6.68 |
| Cuivre | mg/L | 16.5 | 10.3 | 5.20 | 323 | 52.8 |
| Strontium | mg/L | 0.97 | 0.66 | 1.82 | 0.82 | 2.53 |
| Molybdène | mg/L | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| Cadmium | mg/L | 0.64 | 0.38 | 0.13 | 1.81 | 2.36 |
| Bismuth | mg/L | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| Baryum | mg/L | 0.06 | 0.78 | 0.12 | <0.05 | 1.73 |
| Plomb | mg/L | <0.05 | 0.05 | <0.05 | 1.88 | 0.32 |
| Arsenic | mg/L | 0.07 | 0.09 | <0.05 | 0.28 | 0.15 |
| Tellure | mg/L | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| Sélénium | mg/L | 0.13 | 0.1 | 0.26 | 0.17 | 1.34 |
| Souffre | mg/L | 2320 | 2300 | 6290 | 7810 | 10800 |
| Silicium | mg/L | 257 | 306 | 164 | 260 | 291 |

Les échantillons ont été analysés tel que reçue.

NanoBrand – 230 rue Bernard-Belleau suite 123 – Laval – Québec – H7V 4A9
Tél. : 450-686-0111 - email : customer@nanobrand.com

NANOBRAND

| No. Lab. | | 10379 | 10380 |
|---|---|---|---|
| ID Client | | SCH00091 | SCH00092 |
| Paramètres | Unité | Résultats | Résultats |
| Sodium | mg/L | 3.56 | 9.32 |
| Lithium | mg/L | 1.1 | 1.13 |
| Béryllium | mg/L | 0.07 | 0.07 |
| Magnésium | mg/L | 974 | 1050 |
| Aluminium | mg/L | 2230 | 2340 |
| Cobalt | mg/L | 2.92 | 3.05 |
| Potassium | mg/L | 0.86 | 0.90 |
| Calcium | mg/L | 506 | 501 |
| Chrome | mg/l | 26.1 | 43.1 |
| Titane | mg/L | 0.68 | 0.69 |
| Manganèse | mg/L | 72.1 | 150 |
| Fer | mg/L | 1530 | 9030 |
| Zinc | mg/L | 1020 | 2060 |
| Nickel | mg/L | 3.15 | 10.1 |
| Cuivre | mg/L | 99.8 | 183 |
| Strontium | mg/L | 0.11 | 0.31 |
| Molybdène | mg/L | <0.05 | <0.05 |
| Cadmium | mg/L | 1.39 | 2.69 |
| Bismuth | mg/L | 0.50 | 0.51 |
| Baryum | mg/L | <0.05 | <0.05 |
| Plomb | mg/L | 0.65 | 0.55 |
| Arsenic | mg/L | 7.60 | 2.66 |
| Tellure | mg/L | 1.10 | 0.47 |
| Sélénium | mg/L | 0.52 | 0.34 |
| Souffre | mg/L | 19400 | 14100 |
| Silicium | mg/L | 179 | 269 |

CHIMISTE
Alain Fauteux
2009-004
QUÉBEC

NanoBrand

Alain Fauteux

Chimiste

NanoBrand – 230 rue Bernard-Belleau suite 123 – Laval – Québec – H7V 4A9
Tél. : 450-686-0111 - email : customer@nanobrand.com

NANOBRAND

11 janvier 2022

IRME-RIME
UQAT-Polytechnique
Montréal, Qc

Tél. : (514) 340-4711 poste 4938

A/S: Chafana Hamed Sako
hafana-hamed.sako@polymtl.ca

| | | | |
|---|---|---|---|
| No de Dossier : | A-9199 | Votre No de Commande : | **NA** |
| Date reçue : | Décembre 2021 | Nature des échantillons: | Liquide |
| Version : | 1 | Nom du projet : | Éléonore |

Méthodes :

**Métaux : ICP-MS**

| **No. Lab.** | | **10853** | **10854** | **10855** | **10856** | **10857** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ID Client** | | **SCH00093** | **SCH00094** | **SCH00095** | **SCH00096** | **SCH00097** |
| **Paramètres** | **Unité** | **Résultats** | **Résultats** | **Résultats** | **Résultats** | **Résultats** |
| Sodium | mg/L | 12.2 | 2.38 | 11.3 | 13.8 | 13.9 |
| Magnésium | mg/L | 110 | 260 | 120 | 196 | 430 |
| Aluminium | mg/L | 273 | 7.2 | 387 | 531 | 215 |
| Potassium | mg/L | 1.37 | 15.4 | 0.8 | 0.6 | 1.6 |
| Calcium | mg/L | 663 | 691 | 649 | 654 | 635 |
| Manganèse | mg/L | 5.83 | 0.76 | 11.3 | 22.9 | 29.5 |
| Fer | mg/L | 4540 | 1.09 | 2640 | 2560 | 1480 |
| Zinc | mg/L | 92.7 | <0.05 | 265 | 326 | 213 |
| Nickel | mg/L | 0.47 | <0.05 | 0.69 | 1.19 | 525 |
| Cuivre | mg/L | 10.4 | <0.05 | 26.7 | 44.1 | 118 |
| Plomb | mg/L | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 1.69 |
| Arsenic | mg/L | 0.41 | <0.05 | 0.1 | 0.09 | <0.05 |
| Souffre | mg/L | 4060 | 851 | 3180 | 3250 | 2340 |
| Silicium | mg/L | 325 | 235 | 298 | 313 | 288 |

NANOBRAND

| No. Lab. | | 10858 | 10859 | 10860 | 10861 | 10862 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ID Client | | SCH00098 | SCH00099 | SCH00100 | SCH00101 | SCHR0001 |
| Paramètres | Unité | Résultats | Résultats | Résultats | Résultats | Résultats |
| Sodium | mg/L | 13.2 | 92 | 8.39 | 11.8 | 26.4 |
| Magnésium | mg/L | 2410 | 2840 | 869 | 471 | 1150 |
| Aluminium | mg/L | 0.565 | 1340 | 1890 | 1310 | 572 |
| Potassium | mg/L | 68.4 | 86.7 | 3.6 | 2.6 | 9 |
| Calcium | mg/L | 61.9 | 658 | 728 | 662 | 667 |
| Manganèse | mg/L | 416 | 427 | 50.5 | 56.7 | 200 |
| Fer | mg/L | 6.47 | 1640 | 13200 | 5680 | 1760 |
| Zinc | mg/L | 140 | 517 | 777 | 885 | 918 |
| Nickel | mg/L | 1.74 | 3.36 | 2.09 | 3.78 | 4.6 |
| Cuivre | mg/L | 0.73 | 79.6 | 100 | 96.8 | 113 |
| Plomb | mg/L | <0.05 | 0.09 | 0.28 | 0.18 | 0.62 |
| Arsenic | mg/L | <0.05 | 0.31 | 4.40 | 0.99 | 0.21 |
| Souffre | mg/L | 4080 | 6540 | 17100 | 6890 | 4720 |
| Silicium | mg/L | 175 | 304 | 192 | 233 | 377 |

NanoBrand – 230 rue Bernard-Belleau suite 123 – Laval – Québec – H7V 4A9
Tél. : 450-686-0111 - email : customer@nanobrand.com

NANOBRAND

| No. Lab. | | 10863 | 10864 | 10865 | 10866 | 10867 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ID Client | | SCHR0002 | SCHR0003 | SCHR0004 | SCHR0005 | SCHR006 |
| Paramètres | Unité | Résultats | Résultats | Résultats | Résultats | Résultats |
| Sodium | mg/L | 4.49 | 15.2 | 13.8 | 6.9 | 6.6 |
| Magnésium | mg/L | 494 | 465 | 757 | 1200 | 1200 |
| Aluminium | mg/L | 0.33 | 334 | 234 | 4.9 | 2.7 |
| Potassium | mg/L | 29.2 | 12.5 | 49.7 | 52.4 | 40.6 |
| Calcium | mg/L | 736 | 531 | 539 | 536 | 443 |
| Manganèse | mg/L | 6.4 | 71.9 | 108 | 95.8 | 110 |
| Fer | mg/L | 0.45 | 1040 | 350 | 7.69 | 5.5 |
| Zinc | mg/L | 0.36 | 336 | 293 | 4.08 | 2.22 |
| Nickel | mg/L | <0.05 | 1.34 | 1.7 | 0.13 | 0.09 |
| Cuivre | mg/L | <0.05 | 42.6 | 43.9 | 0.29 | 0.13 |
| Plomb | mg/L | <0.05 | 0.07 | 0.4 | <0.05 | <0.05 |
| Arsenic | mg/L | <0.05 | 0.06 | 0.05 | <0.05 | <0.05 |
| Souffre | mg/L | 1330 | 2620 | 2360 | 2270 | 2010 |
| Silicium | mg/L | 198 | 320 | 265 | 184 | 136 |

Les échantillons ont été analysés tel que reçue.

NanoBrand

Alain Fauteux

Chimiste

CHIMISTE
Alain Fauteux
2009-0104
QUÉBEC

NanoBrand – 230 rue Bernard-Belleau suite 123 – Laval – Québec – H7V 4A9
Tél. : 450-686-0111 - email : customer@nanobrand.com

NANOBRAND

11 janvier 2022

IRME-RIME
UQAT-Polytechnique
Montréal, Qc

Tél. : (514) 340-4711 poste 4938
A/S: Chafana Hamed Sako
hafana-hamed.sako@polymtl.ca

| | | | |
|---|---|---|---|
| No de Dossier : | A-9200 | Votre No de Commande : | **NA** |
| Date reçue : | Décembre 2021 | Nature des échantillons: | Liquide |
| Version : | 1 | Nom du projet : | FRQNT_PABST |

Méthodes :

**Métaux : ICP-MS**

| **No. Lab.** | | **10868** | **10869** | **10870** | **10871** | **10872** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ID Client** | | **SCH000102** | **SCH00103** | **SCH00104** | **SCH00105** | **SCH00106** |
| **Paramètres** | **Unité** | **Résultats** | **Résultats** | **Résultats** | **Résultats** | **Résultats** |
| Sodium | mg/L | 13.4 | 10.6 | 24.4 | 9.6 | 11.8 |
| Magnésium | mg/L | 209 | 1150 | 767 | 354 | 218 |
| Aluminium | mg/L | 208 | 1.18 | 1230 | 1120 | 552 |
| Potassium | mg/L | 2.9 | 21.8 | 7.05 | 2.02 | 2.12 |
| Calcium | mg/L | 555 | 525 | 600 | 625 | 553 |
| Manganèse | mg/L | 20.9 | 107 | 97.2 | 17.8 | 20.6 |
| Fer | mg/L | 1640 | 1.9 | 2880 | 12400 | 4570 |
| Zinc | mg/L | 210 | 30.5 | 399 | 368 | 342 |
| Nickel | mg/L | 0.42 | 0.36 | 2.2 | 0.89 | 1.57 |
| Cuivre | mg/L | 155 | 0.23 | 85.5 | 63.9 | 51 |
| Plomb | mg/L | 1.68 | <0.05 | 0.06 | 0.13 | 0.08 |
| Arsenic | mg/L | <0.05 | <0.05 | 0.34 | 3.30 | 0.48 |
| Souffre | mg/L | 2320 | 1980 | 6100 | 12000 | 5120 |
| Silicium | mg/L | 249 | 154 | 297 | 137 | 196 |

Les échantillons ont été analysés tel que reçue.

NanoBrand

Alain Fauteux

CHIMISTE
Alain Fauteux
2009-004
QUÉBEC

Chimiste

ANNEXE E Certificats d'analyses de soufre et carbone totaux et ICP-AES sur solide sur les résidus Laronde et LZ5 obtenus du laboratoire de Polytechnique de Montréal.

Thomas Pabst (Sako) - 20220221

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

| | |
|---|---|
| Destinataire (s) | Thomas Pabst<br>Sako |
| Date d'analyse | 21-févr-22 |
| Analyste | Jérôme |
| Méthodes | LECO CS 744 |

| | Paramètre (s) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | S | | | |
| Résultat (s) QC | 1,810 | 1,280 | | | |
| Cible (s) QC | 1,800 | 1,260 | | | |
| % Rec | 100,6 | 101,6 | #DIV/0! | #DIV/0! | #DIV/0! |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % | % | | | |
| Identification client | Identification labo | # | C | S | | | |
| PE01 | LGC220360 | 1 | 0,01 | 11,50 | | | |
| PE02 | LGC220361 | 2 | 0,72 | 4,02 | | | |
| PE03 | LGC220362 | 3 | 0,02 | 11,30 | | | |
| PE04 | LGC220363 | 4 | < 0,01 | 10,40 | | | |
| PE05 | LGC220364 | 5 | < 0,01 | 8,78 | | | |
| PE06 | LGC220365 | 6 | 0,01 | 7,01 | | | |
| PE07 | LGC220366 | 7 | < 0,01 | 11,60 | | | |
| PE08 | LGC220367 | 8 | 0,81 | 4,15 | | | |
| PE09 | LGC220368 | 9 | 0,32 | 5,07 | | | |
| PE10 | LGC220369 | 10 | < 0,01 | 11,30 | | | |
| PE11 | LGC220370 | 11 | < 0,01 | 7,56 | | | |
| PE12 | LGC220371 | 12 | < 0,01 | 8,18 | | | |
| PE13 | LGC220372 | 13 | 0,03 | 10,90 | | | |

mg/L : ppm
%m = 1g/100g

**Laboratoire de Géochimie Analytique - Polytechnique de Montréal**
Tél.: (514) 340-4711 poste 4789 ou poste 2199 - Local B 643

| | |
|---|---|
| **Destinataire (s)** | Thomas Pabst<br>Sako |
| **Date d'analyse** | 05-nov-22 |
| **Analyste** | Jérôme |
| **Méthodes** | LECO + AA |

| | Paramètre (s) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | S | SiO2 | Al2O3 | CaO | MgO | Fe | équivalent FeO | Na2O | K2O | MnO | Cu | Pb | Ni |
| **Résultat (s) QC** | 1.810 | 1.280 | 20.950 | 4.28 | 7.85 | 1.722 | N/A | 5.420 | 0.202 | 0.105 | 0.103 | 0.249 | 0.252 | 0.255 |
| **Cible (s) QC** | 1.800 | 1.260 | 21.220 | 4.26 | 8.05 | 1.730 | N/A | 5.580 | 0.190 | 0.107 | 0.108 | 0.250 | 0.250 | 0.250 |
| **% Rec** | **100.6** | **101.6** | **98.7** | **100.5** | **97.5** | **99.5** | **N/A** | **97.1** | **106.3** | **98.1** | **95.4** | **99.6** | **100.8** | **102.0** |

| | | | LECO CS 744 | | Fusion Meta Tetra borate de Lithium puis analyses par absorption atomique | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | mg/Kg | mg/Kg | mg/Kg |
| **Identification client** | **Identification labo** | **#** | **C** | **S** | **SiO2** | **Al2O3** | **CaO** | **MgO** | **Fe** | **équivalent FeO** | **Na2O** | **K2O** | **MnO** | **Cu** | **Pb** | **Ni** |
| PE01 | LGC220360 | 1 | 0.01 | 11.50 | 58.1 | 10.9 | 1.21 | 0.63 | 11.58 | 14.90 | 0.57 | 1.25 | 0.09 | 156 | 173 | 144 |
| PE02 | LGC220361 | 2 | 0.72 | 4.02 | 55.6 | 13.3 | 3.38 | 2.44 | 10.11 | 13.00 | 0.46 | 2.73 | 0.13 | 321 | < 100 | 135 |
| PE03 | LGC220362 | 3 | 0.02 | 11.30 | 62.2 | 12.2 | 1.51 | 0.82 | 12.12 | 15.59 | 0.58 | 1.48 | 0.10 | 189 | 147 | 142 |
| PE04 | LGC220363 | 4 | < 0,01 | 10.40 | 58.4 | 11.8 | 1.73 | 0.93 | 11.11 | 14.29 | 0.56 | 1.61 | 0.08 | 216 | 130 | 140 |
| PE05 | LGC220364 | 5 | < 0,01 | 8.78 | 58.2 | 12.9 | 2.15 | 1.20 | 11.02 | 14.18 | 0.54 | 1.90 | 0.09 | 294 | 111 | 138 |
| PE06 | LGC220365 | 6 | 0.01 | 7.01 | 59.2 | 13.3 | 2.10 | 1.33 | 9.47 | 12.18 | 0.53 | 2.26 | 0.07 | 223 | < 100 | 139 |
| PE07 | LGC220366 | 7 | < 0,01 | 11.60 | 59.6 | 12.1 | 1.90 | 0.84 | 12.19 | 15.68 | 0.56 | 1.45 | 0.09 | 226 | 148 | 136 |
| PE08 | LGC220367 | 8 | 0.81 | 4.15 | 57.0 | 14.3 | 3.35 | 2.79 | 9.21 | 11.84 | 0.46 | 2.97 | 0.14 | 397 | < 100 | 135 |
| PE09 | LGC220368 | 9 | 0.32 | 5.07 | 55.4 | 14.1 | 3.77 | 2.29 | 9.60 | 12.34 | 0.44 | 2.78 | 0.09 | 495 | < 100 | 142 |
| PE10 | LGC220369 | 10 | < 0,01 | 11.30 | 58.7 | 12.0 | 1.31 | 0.73 | 11.91 | 15.32 | 0.59 | 1.41 | 0.09 | 189 | 193 | 136 |
| PE11 | LGC220370 | 11 | < 0,01 | 7.56 | 58.1 | 13.4 | 2.64 | 1.38 | 9.55 | 12.28 | 0.49 | 2.32 | 0.07 | 240 | < 100 | 146 |
| PE12 | LGC220371 | 12 | < 0,01 | 8.18 | 61.6 | 12.2 | 1.71 | 0.82 | 8.76 | 11.27 | 0.34 | 1.69 | 0.04 | 221 | 157 | 139 |
| PE13 | LGC220372 | 13 | 0.03 | 10.90 | 60.3 | 12.0 | 1.56 | 0.73 | 11.10 | 14.28 | 0.50 | 1.49 | 0.08 | 212 | 278 | 153 |

mg/L : ppm
%m = 1g/100g

**Laboratoire de Géochimie Analytique – Polytechnique de Montréal**
Tél.: (514) 340-4711 poste 4789 ou poste 2199 - Local B 643

ANNEXE F Teneur en eau massique des résidus dans les minicellules au démontage comparé à la teneur mesurée par séchage au four.

| Cellules | Teneur en eau massique cellule | Teneur en eau massique mesurée |
|---|---|---|
| 100LAR | 23,8 % | 24,2 % |
| 100LZ5 | 26,7 % | 28,0 % |
| 90LAR-10LZ5 | 23,8 % | 24,2 % |
| 80LAR-20LZ5 | 25,5 % | 26,0 % |
| 60LAR-40LZ5 | 27,9 % | 28,4 % |
| 45LAR-55LZ5 | 29,5 % | 30,1 % |

ANNEXE G Caractéristiques des courbes granulométriques moyennes des résidus avant le montage et au démontage des minicellules. Les caractéristiques initiales des mélanges ont été calculées à partir des caractéristiques des résidus Laronde et LZ5.

| Paramètres | | 100LAR | 100LZ5 | 90LAR-10LZ5 | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $D_{10}$(mm) | Initial | 0,0040 | 0,0032 | 0,0039 | 0,0038 | 0,0037 | 0,0034 |
| | Final | 0,0035 | 0,0021 | 0,0032 | 0,0030 | 0,0021 | 0,0026 |
| $D_{30}$(mm) | Initial | 0,0140 | 0,0076 | 0,0134 | 0,0128 | 0,0115 | 0,0095 |
| | Finale | 0,0128 | 0,0070 | 0,0116 | 0,0103 | 0,0089 | 0,010 |
| $D_{50}$(mm) | Initial | 0,0277 | 0,0124 | 0,0262 | 0,0247 | 0,0216 | 0,0184 |
| | Final | 0,0253 | 0,0123 | 0,0234 | 0,0212 | 0,0186 | 0,0209 |
| $D_{60}$(mm) | Initial | 0,0358 | 0,0162 | 0,0339 | 0,0319 | 0,0280 | 0,0246 |
| | Final | 0,0335 | 0,0163 | 0,0308 | 0,0287 | 0,0244 | 0,0277 |
| $C_u$(-) | Initial | 9,03 | 5,01 | 8,70 | 8,35 | 7,61 | 7,23 |
| | Final | 9,69 | 7,66 | 9,80 | 9,54 | 11,82 | 10,77 |
| $C_c$(-) | Initial | 1,39 | 1,10 | 1,36 | 1,33 | 1,28 | 1,07 |
| | Final | 1,40 | 1,34 | 1,39 | 1,23 | 1,57 | 1,43 |
| <80 µm (%) | Initial | 85,66 | 98,74 | 86,97 | 88,28 | 90,89 | 92,33 |
| | Final | 83,23 | 97,92 | 88,40 | 90,18 | 91,66 | 90,65 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <2 µm (%) | Initial | 5,33 | 5,69 | 5,36 | 5,40 | 5,40 | 5,43 |
| | Final | 6,91 | 9,57 | 6,98 | 8,45 | 9,82 | 7,55 |

ANNEXE H Densités relatives mesurées au montage et au démontage des minicellules et plages de mesures avant montage. Les Dr des mélanges 90LAR-10LZ5, 80LAR-40LZ5 et 60LAR-40LZ5 ont été calculés à partir des Dr des résidus Laronde et LZ5.

| Cellule | Densité relative | | |
|---|---|---|---|
| | Initiale | | Finale |
| 100LAR | 3,160 | [3,140 ; 3,176] | 3,173 |
| 100LZ5 | 2,948 | [2,939 ; 2,956] | 2,951 |
| 90LAR-10LZ5 | 3,140 | [3,120 ; 3,154] | 3,150 |
| 80LAR-20LZ5 | 3,118 | [3,100 ; 3,132] | 3,125 |
| 60LAR-40LZ5 | 3,075 | [3,060 ; 3,088] | 3,078 |
| 45LAR-55LZ5 | 3,017 | [3,001 ; 3,023] | 3,020 |

ANNEXE I Teneur en eau massique des résidus des cellules témoins au démontage comparée à la teneur mesurée par séchage au four.

| Cellules | Teneur en eau massique cellule | Teneur en eau massique mesurée |
|---|---|---|
| BIC-LZ5top | 24,02 % | 24,2 % |
| BIC-LARtop | 26,06 % | 27,5 % |

ANNEXE J Caractéristiques des courbes granulométriques moyennes des résidus avant le montage et au démontage des cellules bicouches.

| Paramètres | | BIC-LZ5top | | BIC-LARtop | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Laronde | LZ5 | LZ5 | Laronde |
| $D_{10}$(mm) | Initial | 0,0040 | 0,0032 | 0,0032 | 0,0040 |
| | Final | 0,0026 | 0,0022 | 0,0014 | 0,0034 |
| $D_{30}$(mm) | Initial | 0,0140 | 0,0076 | 0,0076 | 0,0140 |
| | Finale | 0,0118 | 0,0068 | 0,0059 | 0,0137 |
| $D_{50}$(mm) | Initial | 0,0277 | 0,0124 | 0,0124 | 0,0277 |
| | Final | 0,0266 | 0,0132 | 0,0126 | 0,0260 |
| $D_{60}$(mm) | Initial | 0,0358 | 0,0162 | 0,0162 | 0,0358 |
| | Final | 0,0347 | 0,0167 | 0,0168 | 0,0364 |
| $C_u$(-) | Initial | 9,03 | 5,01 | 5,01 | 9,03 |
| | Final | 13,13 | 7,48 | 12,46 | 10,81 |
| $C_c$(-) | Initial | 1,39 | 1,10 | 1,10 | 1,39 |
| | Final | 1,53 | 1,12 | 1,55 | 1,52 |
| <80 µm (%) | Initial | 85,66 | 98,74 | 98,74 | 85,66 |
| | Final | 87,28 | 98,81 | 98,94 | 87,21 |
| <2 µm (%) | Initial | 5,33 | 5,69 | 5,69 | 5,33 |
| | Final | 7,74 | 8,72 | 13,63 | 5,73 |

ANNEXE K Densités relatives mesurées au montage et au démontage des cellules bicouches et plages de mesures avant montage.

| | | BIC-LZ5top | | BIC-LARtop | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Laronde | LZ5 | LZ5 | Laronde |
| Dr (-) | Initiale | 3,160 | 2,948 | 2,948 | 3,160 |
| | Finale | 3,167 | 2,954 | 2,949 | 3,155 |

ANNEXE L Teneur en eau massique des résidus dans les cellules témoins au démontage comparée à la teneur mesurée par séchage au four.

| Cellules | Teneur en eau massique cellule | Teneur en eau massique mesurée |
|---|---|---|
| T45LAR-55LZ5 | 29,5 % | 28,9 % |
| T70LAR-30LZ5 | 26,7 % | 26,7 % |
| T90LAR-10LZ5 | 24,2 % | 24,5 % |

ANNEXE M Caractéristiques des courbes granulométriques moyennes des résidus avant le montage et au démontage des cellules témoins. Les caractéristiques initiales du mélange 90LAR-10LZ5 ont été calculées à partir des caractéristiques des résidus Laronde et LZ5

| Paramètres | | T45LAR-55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | T90LAR-10LZ5 |
|---|---|---|---|---|
| $D_{10}$(mm) | Initial | 0,0034 | 0,0027 | 0,0039 |
| | Final | 0,0030 | 0,0038 | 0,0035 |
| $D_{30}$(mm) | Initial | 0,0095 | 0,0114 | 0,0134 |
| | Finale | 0,0095 | 0,0116 | 0,0125 |
| $D_{50}$(mm) | Initial | 0,0184 | 0,0253 | 0,0262 |
| | Final | 0,0203 | 0,0248 | 0,0284 |
| $D_{60}$(mm) | Initial | 0,0246 | 0,0338 | 0,0339 |
| | Final | 0,0279 | 0,0331 | 0,0354 |
| $C_u$(-) | Initial | 9,29 | 12,54 | 8,70 |
| | Final | 10,77 | 8,75 | 10,23 |
| $C_c$(-) | Initial | 1,07 | 1,43 | 1,36 |
| | Final | 1,08 | 1,08 | 1,27 |
| <80 µm (%) | Initial | 92,33 | 85,21 | 86,97 |
| | Final | 87,96 | 85,18 | 91,81 |
| <2 µm (%) | Initial | 5,43 | 7,83 | 5,36 |
| | Final | 6,44 | 6,44 | 6,49 |

ANNEXE N Densités relatives mesurées au montage et au démontage des cellules témoins et plages de mesures avant montage. La densité relative initiale du mélange T90LAR-10LZ5 a été obtenue par calcul à partir des résidus Laronde et LZ5.

| Propriété | | T45LAR-55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | T90LAR-10LZ5 |
|---|---|---|---|---|
| Dr (-) | Initiale | 3,017 | 3,013 | 3,140 |
| | Finale | 3,021 | 3,039 | 3,145 |
| Plages Dr mesurées | Initiale | [3,001 ; 3,023] | [2,976 ; 3,053] | [3,120 ; 3,154] |

ANNEXE O Composition chimique de l'eau interstitielle des minicellules employée dans les modèles numériques. Les concentrations sont données en mol,$L^{-1}$ .

| Espèces | 100LAR | 100LZ5 | 90LAR-10LZ5 | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | 1,49 x $10^{-02}$ | 1,45 x $10^{-02}$ | 1,52 x $10^{-02}$ | 1,50 x $10^{-02}$ | 1,48 x $10^{-02}$ | 1,48 x $10^{-02}$ |
| $K^{+}$ | 2,92 x 10-04 | 7,24 x 10-04 | 2,66 x 10-04 | 2,97 x 10-04 | 3,76 x 10-04 | 3,45 x 10-04 |
| $Cl^{-a}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ |
| $H_4SiO_4^{a}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ |
| $Al^{3+}$ | 5,56 x $10^{-07}$ | 6,30 x $10^{-07}$ | 1,85 x $10^{-077}$ | 5,93 x $10^{-07}$ | 1,85 x $10^{-07}$ | 1,85 x $10^{-08}$ |
| $CO_3^{2-a,b}$ | 1,00 x $10^{-04}$ | 2,50 x $10^{-03}$ | 1,00 x $10^{-04}$ | 1,5 x $10^{-04}$ | 2,50 x $10^{-3}$ | 2,5 x $10^{-03}$ |
| $H^{+c}$ | 7,87 | 7,87 | 8,04 | 8,00 | 7,92 | 8,18 |
| $O_{2\ (aq)}^{d}$ | -2,5 | -2,5 | -2,5 | -2,5 | -2,5 | -2,5 |
| $Fe^{2+}$ | 1,61 x $10^{-07}$ | 1,97 x $10^{-07}$ | 1,61 x $10^{-07}$ | 1,79 x $10^{-07}$ | 2,15 x $10^{-07}$ | 1,97 x $10^{-07}$ |
| $Fe^{3+}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $SO_4^{2-}$ | 1,60 x $10^{-02}$ | 1,71x $10^{-02}$ | 1,63 x $10^{-02}$ | 1,63 x $10^{-02}$ | 1,63 x $10^{-02}$ | 1,55 x $10^{-02}$ |
| $Mg^{2+}$ | 1,78 x $10^{-04}$ | 9,34 x $10^{-04}$ | 1,99 x $10^{-04}$ | 2,20 $10^{-04}$ | 3,97 x $10^{-04}$ | 2,28 x $10^{-04}$ |
| $Na^{+}$ | 1,19 x $10^{-04}$ | 6,79 x $10^{-05}$ | 9,00 x $10^{-05}$ | 5,87 x $10^{-05}$ | 7,00 x $10^{-05}$ | 6,35 x $10^{-05}$ |
| $Mn^{2+}$ | 1,29 x $10^{-04}$ | 8,23 x $10^{-06}$ | 1,01 x $10^{-04}$ | 8,48 x $10^{-05}$ | 4,79 x $10^{-05}$ | 7,41 x $10^{-05}$ |
| $Zn^{2+}$ | 4,17 x $10^{-06}$ | 3,67 x $10^{-07}$ | 3,04 x $10^{-06}$ | 1,93 x $10^{-06}$ | 9,33 x $10^{-07}$ | 6,88 x $10^{-07}$ |
| $Ni^{2+}$ | 2,22 x $10^{-07}$ | 8,52 x $10^{-08}$ | 1,87 x $10^{-07}$ | 1,70 X $10^{-07}$ | 1,19 x $10^{-07}$ | 1,19 x $10^{-07}$ |
| $Pb^{2+}$ | 4,83 x $10^{-08}$ | 4,83 x $10^{-08}$ | 4,83 X $10^{-08}$ | 4,83 X $10^{-08}$ | 4,83 x $10^{-08}$ | 4,83 x $10^{-08}$ |
| $Cu^{2+}$ | 6,29 x $10^{-08}$ | 1,42 x $10^{-07}$ | 1,89 x $10^{-07}$ | 7,87 x $10^{-08}$ | 7,87 x $10^{-08}$ | 2,36 x $10^{-08}$ |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO^{2+}$ | 3,39 x $10^{-08}$ | 3,39 x $10^{-08}$ | 3,39 x $10^{-08}$ | 3,39 x $10^{-08}$ | 3,39 x $10^{-08}$ | 3,39 x $10^{-08}$ |
| $Cd^{2+}$ | 1,33 x $10^{-08}$ | 1,33 x $10^{-08}$ | 1,33 x $10^{-08}$ | 1,33 x $10^{-08}$ | 2,67 x $10^{-08}$ | 1,33 x $10^{-08}$ |
| $HS^{-}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ |
| $Mn^{3+}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $Ti^{2+}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ |
| $H_3AsO_3$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ |
| $SiO_2$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $AsH_3$ | 1,00 x $10^{-20}$ | | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |

[a] tiré de Mayer et al, (2012) et réajusté au besoin pour l'équilibre ionique [b] unité en $PCo_2$ [atm] [c] unité en pH [d] unité en pe (Mayer et al,, 2012)

ANNEXE P Composition chimique de l'eau interstitielle des cellules bicouches employée dans les modèles numériques. Les concentrations sont données en mol.$L^{-1}$.

| Espèces | BIC-LZ5TOP | BIC-LARTOP |
|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | 1,48 x $10^{-2}$ | 1,51 x $10^{-2}$ |
| $K^{+}$ | 3,61 x $10^{-4}$ | 5,45 x $10^{-4}$ |
| $Cl^{-a}$ | 1,10 x $10^{-3}$ | 1,10 x $10^{-3}$ |
| $H_4SiO_4^{a}$ | 1,90 x $10^{-3}$ | 1,90 x $10^{-3}$ |
| $Al^{3+}$ | 6,30 x $10^{-7}$ | 1,00 x $10^{-8}$ |
| $CO_3^{2-a,b}$ | 2,5 x $10^{-3}$ | 2,5 x $10^{-3}$ |
| $H^{+c}$ | 7,37 | 7,55 |
| $O_{2\ (aq)}^{d}$ | -2,5 | -2,5 |
| $Fe^{2+}$ | 2,51 x $10^{-7}$ | 2,15 x $10^{-7}$ |
| $Fe^{3+}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $SO_4^{2-}$ | 4,85 x $10^{-2}$ | 4,98 x $10^{-2}$ |
| $Mg^{2+}$ | 5,18 x $10^{-4}$ | 2,32 x $10^{-4}$ |
| $Na^{+}$ | 1,21 x $10^{-4}$ | 1,84 x $10^{-4}$ |
| $Mn^{2+}$ | 5,97 x $10^{-5}$ | 5,22 x $10^{-5}$ |

| | | |
|---|---|---|
| $Zn^{2+}$, | 8,27 x $10^{-6}$ | 9,65 x $10^{-6}$ |
| $Ni^{2+}$, | 1,02 x $10^{-7}$ | 8,52 x $10^{-8}$ |
| $Pb^{2+}$ | 1,00 x $10^{-8}$ | 1,00 x $10^{-8}$ |
| $Cu^{2+}$ | 1,00 x $10^{-8}$ | 3,78 x $10^{-7}$ |
| $Co^{2+}$ | 1,00 x $10^{-8}$ | 1,00 x $10^{-8}$ |
| $Cd^{2+}$ | 1,00 x $10^{-8}$ | 1,00 x $10^{-8}$ |
| $HS^{-}$ | 1,00 x $10^{-8}$ | 1,00 x $10^{-8}$ |
| $Mn^{3+}$ | 5,97 x $10^{-5}$ | 5,22 x $10^{-5}$ |
| $Ti^{2+}$ | 1,00 x $10^{-8}$ | 1,00 x $10^{-8}$ |
| $H_3AsO_3$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ |
| $SiO_2$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $AsH_3$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |

[a] tiré de Mayer et al, (2012) [b] unité en $pCO_2$ [atm] [c] unité en pH [d] unité en pe (Mayer et al,, 2012)

ANNEXE Q Composition chimique de l'eau interstitielle des cellules témoins employée dans les modèles numériques. Les concentrations sont données en mol,$L^{-1}$.

| Espèces | T45LAR-55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | 90LAR-10LZ5 |
|---|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | 1,10 x $10^{-02}$ | 1,10 x $10^{-02}$ | 1,01 x $10^{-02}$ |
| $K^{+}$ | 3,45 x $10^{-04}$ | 3,45 x $10^{-04}$ | 3,45 x $10^{-04}$ |
| $Cl^{-a}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ | 1,10 x $10^{-05}$ |
| $H_4SiO_4^{a}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ | 1,90 x $10^{-03}$ |
| $Al^{3+}$ | 2,56 x $10^{-06}$ | 1,11 x $10^{-05}$ | 1,45 x $10^{-05}$ |
| $CO_3^{2-a,b}$ | 2,50 x $10^{-03}$ | 2,50 x $10^{-03}$ | 2,50 x $10^{-03}$ |
| $H^{+c}$ | 6,96 | 5,67 | 6,10 |
| $O_{2\,(aq)}^{d}$ | -2,5 | -2,5 | -2,5 |
| $Fe^{2+}$ | 1,79 x $10^{-07}$ | 9,67 x $10^{-07}$ | 5,37 x $10^{-08}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^{3+}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $SO_4^{2-}$ | 5,40 x $10^{-02}$ | 7,77 x $10^{-02}$ | 1,62 x $10^{-01}$ |
| $Mg^{2+}$ | 2,28 x $10^{-04}$ | 2,28 x $10^{-04}$ | 2,28 x $10^{-04}$ |
| $Na^{+}$ | 6,35 x $10^{-05}$ | 6,35 x $10^{-05}$ | 6,35 x $10^{-08}$ |
| $Mn^{2+}$ | 9,96 x $10^{-04}$ | 9,96 x $10^{-04}$ | 9,96 x $10^{-04}$ |
| $Zn^{2+}$, | 1,43 x $10^{-05}$ | 1,27 x $10^{-03}$ | 5,98 x $10^{-04}$ |
| $Ni^{2+}$, | 5,79 x $10^{-07}$ | 2,20 x $10^{-05}$ | 9,93 x $10^{-06}$ |
| $Pb^{2+}$ | 4,83 x $10^{-08}$ | 5,65 x $10^{-07}$ | 3,23 X $10^{-07}$ |
| $Cu^{2+}$ | 7,55 x $10^{-07}$ | 1,02 x $10^{-05}$ | 2,91 x $10^{-06}$ |
| $Co^{2+}$ | 4,92 x $10^{-07}$ | 1,03 x $10^{-05}$ | 6,45 x $10^{-06}$ |
| $Cd^{2+}$ | 7,12 x $10^{-08}$ | 5,54 x $10^{-06}$ | 3,04 x $10^{-06}$ |
| $HS^{-}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ | 1,00 x $10^{-08}$ |
| $Mn^{3+}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $Ti^{2+}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ | 2,09 x $10^{-08}$ |
| $H_3AsO_3$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ | 4,00 x $10^{-07}$ |
| $SiO_2$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |
| $AsH_3$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ | 1,00 x $10^{-20}$ |

[a] tiré de Mayer et al, (2012) [b] unité en $pCO_2$ [atm] [c] unité en pH [d] unité en pe (Mayer et al,, 2012)

ANNEXE R Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des minicellules 100LAR, 100LZ5, 90LAR-10LZ5. Les pourcentages massiques sont aussi donnés.

| Minéraux | Pourcentage massique (%) | | | Densité ($g,cm^{-3}$) | Fraction volumique ($m^3m^{-3}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100LAR | 100LZ5 | 90LAR-10LZ5 | | 100LAR | 100LZ5 | 90LAR-10LZ5 |
| Quartz | 47,9 | 38,5 | 47,0 | 2,65 | 0,307 | 0,225 | 0,293 |
| Pyrite | 17,6 | 5,3 | 16,3 | 5,02 | 0,060 | 0,017 | 0,054 |
| Chlorite | 2,9 | 6,8 | 3,3 | 3 | 0,017 | 0,036 | 0,018 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Muscovite | 16,6 | 32,9 | 18,3 | 2,82 | 0,101 | 0,184 | 0,108 |
| Anorthite | 3,7 | 2,3 | 3,5 | 2,76 | 0,023 | 0,013 | 0,021 |
| Orthoclase | 1,0 | 0,0 | 0,9 | 2,57 | 0,006 | 0,000 | 0,006 |
| Calcite | 0,6 | 1,7 | 0,7 | 2,71 | 0,004 | 0,010 | 0,004 |
| Ankérite | 0,5 | 6,7 | 1,2 | 3,05 | 0,003 | 0,035 | 0,006 |
| Chalcopyrite | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 4,2 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Paragonite | 3,4 | - | 3,0 | 2,78 | 0,021 | - | 0,018 |
| Albite | 4,9 | 3,2 | 4,7 | 2,62 | 0,032 | 0,019 | 0,030 |
| Gypse | 0,9 | 1,1 | 0,9 | 2,32 | 0,007 | 0,007 | 0,007 |
| Ilménite | - | 1,3 | 0,1 | 4,72 | - | 0,004 | 0,000 |

ANNEXE S Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des minicellules 80LAR-20LZ5, 60LAR-40LZ5, 45LAR-55LZ5. Les pourcentages massiques sont aussi donnés.

| Minéraux | Pourcentage massique (%) | | | Densité ($g,cm^{-3}$) | Fraction volumique ($m^3m^{-3}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 | | 80LAR-20LZ5 | 60LAR-40LZ5 | 45LAR-55LZ5 |
| Quartz | 46,0 | 44,2 | 42,8 | 2,65 | 0,283 | 0,270 | 0,250 |
| Pyrite | 15,1 | 12,7 | 10,8 | 5,02 | 0,050 | 0,042 | 0,034 |
| Chlorite | 3,7 | 4,5 | 5,1 | 3 | 0,020 | 0,025 | 0,027 |
| Muscovite | 19,9 | 23,1 | 25,6 | 2,82 | 0,116 | 0,135 | 0,143 |
| Anorthite | 3,4 | 3,1 | 2,9 | 2,76 | 0,020 | 0,019 | 0,017 |
| Orthoclase | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 2,57 | 0,005 | 0,004 | 0,003 |
| Calcite | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 2,71 | 0,005 | 0,006 | 0,007 |
| Ankérite | 1,8 | 3,0 | 3,9 | 3,05 | 0,010 | 0,016 | 0,020 |
| Chalcopyrite | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 4,2 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Paragonite | 2,7 | 2,0 | 1,5 | 2,78 | 0,016 | 0,012 | 0,009 |
| Albite | 4,5 | 4,2 | 3,9 | 2,62 | 0,029 | 0,026 | 0,024 |
| Gypse | 0,9 | 1,0 | 1,0 | 2,32 | 0,007 | 0,007 | 0,007 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ilménite | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 4,72 | 0,001 | 0,002 | 0,002 |

ANNEXE T Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des cellules bicouches. Les pourcentages massiques des minéraux sont aussi donnés.

| Minéraux | Pourcentage massique (%) | | Densité ($g,cm^{-3}$) | Fraction volumique ($m^3m^{-3}$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Cellule BIC-LZ5top | | Cellule BIC-LARtop | |
| | Laronde | LZ5 | | Couche Laronde | Couche LZ5 | Couche LZ5 | Couche Laronde |
| Quartz | 47,9 | 38,5 | 2,65 | 0,281 | 0,235 | 0,233 | 0,281 |
| Pyrite | 17,6 | 5,3 | 5,02 | 0,054 | 0,017 | 0,017 | 0,054 |
| Chlorite | 2,9 | 6,8 | 3 | 0,015 | 0,037 | 0,037 | 0,015 |
| Muscovite | 16,6 | 32,9 | 2,82 | 0,092 | 0,192 | 0,191 | 0,092 |
| Anorthite | 3,7 | 2,3 | 2,76 | 0,021 | 0,014 | 0,013 | 0,021 |
| Orthoclase | 1,0 | 0,0 | 2,57 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,006 |
| Calcite | 0,6 | 1,7 | 2,71 | 0,003 | 0,010 | 0,010 | 0,003 |
| Ankérite | 0,5 | 6,7 | 3,05 | 0,003 | 0,036 | 0,036 | 0,003 |
| Chalcopyrite | 0,2 | 0,2 | 4,2 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Paragonite | 3,4 | - | 2,78 | 0,019 | - | - | 0,019 |
| Albite | 4,9 | 3,2 | 2,62 | 0,029 | 0,020 | 0,020 | 0,029 |
| Gypse | 0,9 | 1,1 | 2,32 | 0,006 | 0,008 | 0,007 | 0,006 |
| Ilménite | - | 1,3 | 4,72 | - | 0,004 | 0,004 | - |

ANNEXE U Fractions volumiques des minéraux employées dans les modèles numériques des essais réalisés dans les cellules témoins. Les pourcentages massiques sont aussi donnés

| | Pourcentage massique (%) | | | Densité ($g,cm^{-3}$) | Fraction volumique ($m^3m^{-3}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T45LAR--55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | T90LAR-10LZ5 | | T45LAR-55LZ5 | T70LAR-30LZ5 | T90LAR-10LZ5 |
| Quartz | 42,8 | 45,1 | 47,0 | 2,65 | 0,260 | 0,268 | 0,277 |
| Pyrite | 10,8 | 13,9 | 16,3 | 5,02 | 0,035 | 0,044 | 0,051 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorite | 5,1 | 4,1 | 3,3 | 3 | 0,028 | 0,022 | 0,017 |
| Muscovite | 25,6 | 21,5 | 18,3 | 2,82 | 0,148 | 0,122 | 0,102 |
| Anorthite | 2,9 | 3,2 | 3,5 | 2,76 | 0,017 | 0,019 | 0,020 |
| Orthoclase | 0,4 | 0,7 | 0,9 | 2,57 | 0,003 | 0,004 | 0,005 |
| Calcite | 1,2 | 0,9 | 0,7 | 2,71 | 0,007 | 0,005 | 0,004 |
| Ankérite | 3,9 | 2,4 | 1,2 | 3,05 | 0,021 | 0,013 | 0,006 |
| Chalcopyr, | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 4,2 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Paragonite | 1,5 | 2,4 | 3,0 | 2,78 | 0,009 | 0,014 | 0,017 |
| Albite | 3,9 | 4,4 | 4,7 | 2,62 | 0,025 | 0,027 | 0,028 |
| Gypse | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 2,32 | 0,007 | 0,007 | 0,006 |
| Ilménite | 0,7 | 0,4 | 0,1 | 4,72 | 0,002 | 0,001 | 0,000 |

ANNEXE V Modèle sous Min3P pour la minicellule 100LAR

**Fichier .dat**

```
! 100LAR.dat
! Projet de Laronde, minicellule
! Recherche d'un taux de mélange optimal
!
! Data Block 1: global control parameters
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'global control parameters'
'Transient water table mounding - Vauclin et al., 1979'
.true.                  ;varsat_flow
.false.                 ;steady_flow
.false.                 ;fully_saturated
.true.                  ;reactive_transport

'done'

! Data Block 2: geochemical system
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'geochemical system'

'use new database format'

'database directory'
'..\..\database\default'
```

```
'compute alkalinity'

‘define temperature’
22.0                    ;Peut etre revu et ameliore avec un fichier externe

'components'
26                      ;number of components (nc-1)
'ca+2'                  ;component names
'k+1'
'cl-1'
'h4sio4'
'al+3'
'co3-2'
'h+1'
'o2(aq)'
'fe+2'
'fe+3'
'so4-2'
'mg+2'
'na+1'
'mn+2'
'zn+2'
'ni+2'
'pb+2'
'cu+2'
'co+2'
'cd+2'
'hs-1'
'mn+3'
'ti+2'
'h3aso3'
'sio2'
'ash3'

'redox couples'
2                       ;number of redox couples (nr)
'fe+2'  'fe+3'          ;names of redox couples
'so4-2' 'hs-1'

'secondary aqueous species'
103                     ;number of secondary aqueous species
'h2so4(aq)'             ;names of secondary aqueous species
'khso4(aq)'
'h2(aq)'
'cuo2-2'
'feco3+'
'oh-'
'h3sio4-'
'h2sio4-2'
'mgoh+'
'mgco3aq'
```

'mghco3+'
'mgso4aq'
'caoh+'
'cahco3+'
'caco3aq'
'caso4aq'
'cahso4+'
'naco3-'
'nahco3aq'
'naso4-'
'kso4-'
'aloh+2'
'al(oh)2+'
'al(oh)4-'
'also4+'
'alhso42+'
'al(so4)2-'
'al(oh)3aq'
'feoh+'
'feoh3-1'
'feso4aq'
'fehso4+'
'fehco3+'
'feco3aq'
'feoh2aq'
'fe(hs)2aq'
'fe(hs)3-'
'feoh+2'
'feso4+'
'fehso42+'
'fecl+2'
'fecl+'
'fecl2+'
'fecl3aq'
'feoh2+'
'feoh3aq'
'feoh4-'
'fe(so4)2-'
'fe2(oh)2+4'
'fe3(oh)4+5'
'mncl+'
'mncl2aq'
'mncl3-'
'mnoh+'
'mn(oh)3-1'
'mno4-'
'mno4-2'
'mnco3aq'
'mnso4aq'
'mnhco3+'
'cu(co3)2-2'

```
'cucl+'
'cucl2aq'
'cucl3-'
'cucl4-21'
'cuoh+'
'cu(oh)2aq'
'cu(oh)3-'
'cu(oh)4-2'
'cu2(oh)2+2'
'cuso4aq'
'cu(hs)3-'
'cuhco3+'
'zncl+'
'zncl2aq'
'zncl3-'
'zncl4-2'
'znoh+'
'zn(oh)2aq'
'zn(oh)3-'
'zn(oh)4-2'
'znohclaq'
'zn(hs)2aq'
'zn(hs)3-'
'znso4aq'
'zn(so4)2-2'
'znhco3+'
'znco3aq'
'zn(co3)2-2'
'nicl+'
'nioh+'
'ni(oh)2aq'
'ni(oh)3-'
'niso4aq'
'nicl2aq'
'nihco3+'
'nico3aq'
'ni(co3)2-2'
'ni(so4)2-2'
'hco3-'
'h2co3aq'
'hso4-'
's-2'

'gases'
2                       ;number of gases
'o2(g)'                 ;names of gases
'co2(g)'

'minerals'
18                      ;number of minerals
'quartz'
```

```
'pyrite-so4'
'chlorite'
'muscovite'
'anorthite'
'k-feldspar-d'
'calcite'
'ankerite'                ;mineral names
'chalcopyrite'
'gypsum'
'paragonite'
'albite'
'ilmenite'
'sphalerite'
'galena'
'arsenopyrite'
'millerite'
'goethite'

'done'

! Data Block 3: spatial discretization
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'spatial discretization'
1                        ;number of discretization intervals in x
1                         ;number of control volumes in interval
0.00 1.00                ;xmin,xmax
1                        ;number of discretization intervals in y
1                        ;number of control volumes in interval
0.00 1.00                ;ymin,ymax
1                        ;number of discretization intervals in z
5                        ;number of control volumes in interval
0.00 0.05                ;zmin,zmax

'done'

! Data Block 4: time step control - global system
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'time step control - global system'
'days'                   ;time unit
0.0                      ;time at start of solution
355.0d0                  ;final solution time
01.0d0                   ;maximum time step
1.d-20                   ;minimum time step

'done'

!
! Data Block 5: control parameters - local geochemistry
! ---------------------------------------------------------------------------
```

```
!
'control parameters - local geochemistry'

'newton iteration settings'
1.d-4                    ;factor for numerical differentiation
1.d-6                    ;convergence tolerance

'maximum ionic strength'
1.0d0                    ;max. ionic strength

'minimum activity for h2o'
0.5d0                    ;min. activity for h2o

'output time unit'
'days'                   ;time unit (local chemistry)

'done'

!
! Data Block 6: control parameters - variably saturated flow
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'control parameters - variably saturated flow'
'mass balance'

'input units for boundary and initial conditions'
'hydraulic head'         ;input unit

'newton iteration settings'
1.0d-6                   ;increment for numerical differentiation
10                       ;maxit_vs, max. number of newton iterations
1.0d-4                   ;tol_vs, convergence tolerance
0.1                      ;sw_star

'solver settings'
0                        ;level_vs, incomplete factorization level
100                      ;msolvit_vs, max. number of solver iterations
1                        ;idetail_vs, solver information level
1.0d-7                   ;restol_vs, solver residual tolerance
1.0d-7                   ;deltol_vs, solver update tolerance

'done'

!
! Data Block 7: control parameters - reactive transport
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'control parameters - reactive transport'
'mass balance'
'spatial weighting'
'upstream'
```

```
'activity update settings'
'time_lagged'
'tortuosity correction'
'millington'

'newton iteration settings'
1.d-4                    ;increment h for numerical differentiation
12                       ;anticipated number of Newton iterations
15                       ;max. number of Newton iterations
0.5                      ;anticipated update in log cycles
1.0                      ;maximum update in log cycles
1.d-4                    ;convergence tolerance (global system)

'solver settings'
0                        ;incomplete factorization level
100                      ;max. number of solver iterations
1                        ;information level
1.d-7                    ;solver residual tolerance
1.d-7                    ;solver update tolerance

'done'

! Data Block 8: output control
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'output control'

'output of spatial data'
5                                        ;number of output times (spatial data)
51.0d00 85.0d0  100.0d0  200.0d0   ;specified output times (spatial data)
355.0d0


'output of transient data'
05                          ;number of output locations (transient data)
1                           ;timesteps between output (transient data)
1 2 3 4                     ;control volume numbers for transient data
5

'done'
!
! Data Block 9: physical parameters - porous medium
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'physical parameters - porous medium'
1                           ;number of property zones

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
1
```

```
'zone 1'
0.45                    ;porosity

'extent of zone'
0.0 1.0  0.0 0.0  0.0 0.05

'end of zone'

'done'

! Data Block 10: physical parameters - variably saturated flow
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'physical parameters - variably saturated flow'

! ---------------------------------------------------------------------------
'zone 1'

'hydraulic conductivity in z-direction'
1.293d-7                ;K_zz

'specific storage coefficient'
0.0d0                   ;Ss

'soil hydraulic function parameters'
0.00d0                  ;residual saturation
0.89d0                  ;van genuchten - alpha
1.196d0                 ;van genuchten - n
0.5d0                   ;expn
0.0d0                   ;air entry pressure

'end of zone'

'done'

! Data Block 11: physical parameters - reactive transport
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'physical parameters - reactive transport'

'diffusion coefficients'
2.39d-9                 ;free diffusion coefficient in water
2.07d-5                 ;free diffusion coefficient in air
! ---------------------------------------------------------------------------
'zone 1'

'longitudinal dispersivity'
2.21E-4                 ;longitudinal dispersivity (Neuman (1990) Dispersivity=0.0175*L^1.46

'end of zone'
```

```
'done'

!
! Data Block 12: initial condition - variably saturated flow
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'initial condition - variably saturated flow'
1                          ;number of zones

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
1
'zone 1'

'initial condition'
5.00E-02                       ;hydraulic head

'extent of zone'
0.0 1.0  0.0 0.0  0.0 0.05

'end of zone'

'done'

! Data Block 13: boundary conditions - variably saturated flow
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'boundary conditions - variably saturated flow'
2                          ;number of zones

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
1
'inflow boundary'

'boundary type'
'second' 0.00            ;flux [m/s]

'extent of zone'
0.0 1.0  0.0 1.0  0.05 0.05

'end of zone'

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
2
'outflow boundary'

'boundary type'
'first'   0.05             ;hydraulic head
```

```
'extent of zone'
0.0 1.0  0.0 1.0  0.0 0.00

'end of zone'

'transient boundary conditions'

'done'

! Section 15: initial condition - reactive transport
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'initial condition - reactive transport'
1                          ;number of zones

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
1
'background chemistry'
'concentration input'
1.49E-02        'free'    ;ca+2
2.92E-04        'free'    ;k+1
1.10E-05        'free'    ;cl-1
1.90E-03        'free'    ;h4sio4
5.56E-07        'free'    ;al+3
1.00E-04        'pco2'    ;co3-2
7.87E+00        'ph'      ;h+1
-2.50E+00       'pe'      ;o2(aq)
1.61E-07        'free'    ;fe+2
1.00E-20        'free'    ;fe+3
1.60E-02        'free'    ;so4-2
1.78E-04        'free'    ;mg+2
1.19E-04        'free'    ;na+1
1.29E-04        'free'    ;mn+2
4.17E-06        'free'    ;zn+2
2.22E-07        'free'    ;ni+2
4.83E-08        'free'    ;pb+2
6.29E-08        'free'    ;cu+2
3.39E-08        'free'    ;co+2
1.33E-08        'free'    ;cd+2
1.00E-08        'free'    ;hs-1
1.00E-20        'free'    ;mn+3
2.09E-08        'free'    ;ti+2
4.00E-07        'free'    ;h3aso3
1.00E-20        'free'    'sio2'
1.00E-20        'free'    'ash3'

'guess for ph'
7.87

'mineral input'
```

```
2.92E-01    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    quartz
1.0d-12 1.00E-12     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

5.47E-02    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    pyrite-so4
1.00d-12    2.60E-08     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

1.56E-02    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    chlorite
1.0d-12     1.00E-09     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

9.53E-02    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    muscovite
1.0d-10     1.00E-10     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

2.15E-02    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    anorthite
1.0d-12     1.00E-12     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

6.11E-03    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    k-feldspar-d
1.0d-12     1.09E-12     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

3.47E-03    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    calcite
1.0d-12     2.00E-08     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

2.85E-03    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    ankerite
1.0d-12     1.00E-14     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

6.00E-04    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    chalcopyrite
1.00d-12    4.50E-10     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

6.27E-03    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    gypsum
1.0d-12     5.00E-10     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

1.95E-02    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    paragonite
1.0d-12     1.08E-10     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

3.00E-02    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    albite
1.0d-12     2.03E+01     0.00d0  ;phimin,     area,   supsatm

0.00E+00    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    ilmenite
1.0d-12     0.00E+00     0.00d0  ;phimin,     k_eff,  supsatm

8.08E-04    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    sphalerite
1.0d-12     5.50E-09     0.00d0  ;phimin,     K_eff,  supsatm

4.31E-04    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    galena
1.0d-12     5.50E-13     0.00d0  ;phimin,     K_eff,  supsatm

2.61E-04    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    arsenopyrite
1.0d-12     2.00E-12     0.00d0  ;phimin,     K_eff,  supsatm

2.94E-04    .false.  'constant'    ;phim,  minequil,    update_type   -    millerite
1.0d-12     2.00E-11     0.00d0  ;phimin,     K_eff,  supsatm
```

```
0.00E+00        .false.   'constant'        ;phim,  minequil,       update_type     -       'goethite'
1.0d-12         1.00E-14        0.00d0  ;phimin,        K_eff,  supsatm

'extent of zone'
0.0 1  0.0 1.0  0.0 0.05

'end of zone'

'done'

! Data Block 16: boundary conditions - reactive transport
! ---------------------------------------------------------------------------
!
'boundary conditions - reactive transport'
2                       ;number of zones

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
1
'inflow boundary'

'boundary type'
'mixed'

'concentration input'
3.22E-06        'free'    ;ca+2
5.12E-08        'free'    ;k+1
8.00E-07        'free'    ;cl-1
1.90E-03        'free'    ;h4sio4
1.85E-07        'free'    ;al+3
5.00E-04        'pco2'    ;co3-2
6.000E+00       'ph'      ;h+1
0.21            'po2'     ;o2(aq)
5.37E-20        'free'    ;fe+2
1.00E-08        'free'    ;fe+3
4.68E-07        'free'    ;so4-2
2.88E-07        'free'    ;mg+2
8.70E-07        'free'    ;na+1
1.82E-08        'free'    ;mn+2
3.82E-08        'free'    ;zn+2
3.41E-08        'free'    ;ni+2
4.83E-08        'free'    ;pb+2
2.36E-08        'free'    ;cu+2
3.39E-08        'free'    ;co+2
1.33E-08        'free'    ;cd+2
1.00E-08        'free'    ;hs-1
1.82E-08        'free'    ;mn+3
2.09E-08        'free'    ;ti+2
4.00E-07        'free'    ;h3aso4
1.00E-20        'free'    'sio2'
```

```
1.00E-20          'free'     'ash3'

'guess for ph'
6.0

'extent of zone'
0.0 1.0  0.0 1.0  0.05 0.05

'end of zone'

! ---------------------------------------------------------------------------
'number and name of zone'
2
'outflow boundary'

'boundary type'
'second'

'extent of zone'
0.0 1.0  0.0 1.0  0.0 0.0

'end of zone'

'done'
```

## Fichier .bcvs

```
0.00      0.00E+00          5.00E-02
1.00      0.00E+00          5.00E-02
2.00      0.00E+00          5.00E-02
3.00      0.00E+00          5.00E-02
4.00      0.00E+00          5.00E-02
5.00      0.00E+00          5.00E-02
6.00      0.00E+00          5.00E-02
7.00      0.00E+00          5.00E-02
8.00      0.00E+00          5.00E-02
9.00      0.00E+00          5.00E-02
10.00     0.00E+00          5.00E-02
11.00     0.00E+00          5.00E-02
12.00     0.00E+00          5.00E-02
13.00     0.00E+00          5.00E-02
14.00     0.00E+00          5.00E-02
15.00     0.00E+00          5.00E-02
16.00     0.00E+00          5.00E-02
17.00     0.00E+00          5.00E-02
18.00     0.00E+00          -2.37E-03
19.00     0.00E+00          -1.31E-01
20.00     0.00E+00          -2.52E-01
21.00     1.51E-07          0.00E+00
22.00     0.00E+00          -1.33E-01
23.00     0.00E+00          -1.33E-01
```

| | | |
|---|---|---|
| 24.00 | 0.00E+00 | 5.00E-02 |
| 25.00 | 0.00E+00 | 5.00E-02 |
| 26.00 | 0.00E+00 | 5.00E-02 |
| 27.00 | 0.00E+00 | -8.09E-02 |
| 28.00 | 0.00E+00 | 5.00E-02 |
| 29.00 | 1.43E-07 | 0.00E+00 |
| 30.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 31.00 | 0.00E+00 | -6.31E-02 |
| 32.00 | 0.00E+00 | -6.31E-02 |
| 33.00 | 0.00E+00 | -1.39E-01 |
| 34.00 | 0.00E+00 | -2.13E-01 |
| 35.00 | 0.00E+00 | -2.87E-01 |
| 36.00 | 1.55E-07 | 0.00E+00 |
| 37.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 38.00 | 0.00E+00 | -1.33E-01 |
| 39.00 | 0.00E+00 | -2.35E-01 |
| 40.00 | 0.00E+00 | -3.39E-01 |
| 41.00 | 0.00E+00 | -4.45E-01 |
| 42.00 | 0.00E+00 | 5.00E-02 |
| 43.00 | 3.71E-07 | 0.00E+00 |
| 44.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 45.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 46.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 47.00 | 0.00E+00 | -1.97E-01 |
| 48.00 | 0.00E+00 | -1.97E-01 |
| 49.00 | 0.00E+00 | -7.42E-01 |
| 50.00 | 0.00E+00 | -8.91E-01 |
| 51.00 | 0.00E+00 | -8.58E-01 |
| 52.00 | 0.00E+00 | -9.80E-01 |
| 53.00 | 0.00E+00 | -8.58E-01 |
| 54.00 | 0.00E+00 | -1.00E+00 |
| 55.00 | 0.00E+00 | -1.16E+00 |
| 56.00 | 1.74E-07 | 0.00E+00 |
| 57.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 58.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 59.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 60.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 61.00 | 0.00E+00 | -2.37E-01 |
| 62.00 | 0.00E+00 | -5.32E-01 |
| 63.00 | 0.00E+00 | -8.66E-01 |
| 64.00 | 0.00E+00 | -8.36E-01 |
| 65.00 | 0.00E+00 | -8.58E-01 |
| 66.00 | 0.00E+00 | -9.35E-01 |
| 67.00 | 0.00E+00 | -7.22E-01 |
| 68.00 | 0.00E+00 | -7.78E-01 |
| 69.00 | 0.00E+00 | -8.36E-01 |
| 70.00 | 1.72E-07 | 0.00E+00 |
| 71.00 | 0.00E+00 | -1.59E-01 |
| 72.00 | 0.00E+00 | -1.59E-01 |
| 73.00 | 0.00E+00 | -1.32E+00 |
| 74.00 | 0.00E+00 | -5.65E-01 |
| 75.00 | 0.00E+00 | -6.57E-01 |
| 76.00 | 0.00E+00 | -7.53E-01 |
| 77.00 | 0.00E+00 | -7.53E-01 |
| 78.00 | 0.00E+00 | -8.08E-01 |
| 79.00 | 0.00E+00 | -8.65E-01 |

| | | |
|---|---|---|
| 80.00 | 0.00E+00 | -8.36E-01 |
| 81.00 | 0.00E+00 | -7.22E-01 |
| 82.00 | 0.00E+00 | -8.10E-01 |
| 83.00 | 0.00E+00 | -9.01E-01 |
| 84.00 | 1.77E-07 | 0.00E+00 |
| 85.00 | 0.00E+00 | -2.35E-01 |
| 86.00 | 0.00E+00 | -7.94E-01 |
| 87.00 | 0.00E+00 | -8.58E-01 |
| 88.00 | 0.00E+00 | -7.42E-01 |
| 89.00 | 0.00E+00 | -8.40E-01 |
| 90.00 | 0.00E+00 | -9.42E-01 |
| 91.00 | 0.00E+00 | -1.05E+00 |
| 92.00 | 1.75E-07 | 0.00E+00 |
| 93.00 | 0.00E+00 | -3.56E-01 |
| 94.00 | 0.00E+00 | -2.01E+00 |
| 95.00 | 0.00E+00 | -7.84E-01 |
| 96.00 | 0.00E+00 | -8.74E-01 |
| 97.00 | 0.00E+00 | -9.69E-01 |
| 98.00 | 0.00E+00 | -8.47E-01 |
| 99.00 | 3.95E-07 | 0.00E+00 |
| 100.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 101.00 | 0.00E+00 | -2.22E+00 |
| 102.00 | 0.00E+00 | -1.94E+00 |
| 103.00 | 0.00E+00 | -2.08E+00 |
| 104.00 | 0.00E+00 | -2.24E+00 |
| 105.00 | 0.00E+00 | -2.40E+00 |
| 106.00 | 0.00E+00 | -2.24E+00 |
| 107.00 | 0.00E+00 | -2.46E+00 |
| 108.00 | 0.00E+00 | -2.11E+00 |
| 109.00 | 0.00E+00 | -2.22E+00 |
| 110.00 | 0.00E+00 | -2.06E+00 |
| 111.00 | 0.00E+00 | -2.26E+00 |
| 112.00 | 0.00E+00 | -2.24E+00 |
| 113.00 | 1.97E-07 | 0.00E+00 |
| 114.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 115.00 | 0.00E+00 | -8.05E-01 |
| 116.00 | 0.00E+00 | -1.36E+00 |
| 117.00 | 0.00E+00 | -1.42E+00 |
| 118.00 | 0.00E+00 | -1.48E+00 |
| 119.00 | 0.00E+00 | -1.55E+00 |
| 120.00 | 0.00E+00 | -1.90E+00 |
| 121.00 | 0.00E+00 | -2.08E+00 |
| 122.00 | 0.00E+00 | -2.38E+00 |
| 123.00 | 0.00E+00 | -2.04E+00 |
| 124.00 | 0.00E+00 | -2.16E+00 |
| 125.00 | 0.00E+00 | -2.28E+00 |
| 126.00 | 0.00E+00 | -2.06E+00 |
| 127.00 | 0.00E+00 | -2.26E+00 |
| 128.00 | 1.96E-07 | 0.00E+00 |
| 129.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 130.00 | 0.00E+00 | -1.59E-01 |
| 131.00 | 0.00E+00 | -5.65E-01 |
| 132.00 | 0.00E+00 | -1.05E+00 |
| 133.00 | 0.00E+00 | -1.67E+00 |
| 134.00 | 0.00E+00 | -1.92E+00 |
| 135.00 | 0.00E+00 | -2.20E+00 |

| | | |
|---|---|---|
| 136.00 | 0.00E+00 | -2.29E+00 |
| 137.00 | 0.00E+00 | -1.89E+00 |
| 138.00 | 0.00E+00 | -1.93E+00 |
| 139.00 | 0.00E+00 | -1.97E+00 |
| 140.00 | 0.00E+00 | -2.01E+00 |
| 141.00 | 1.91E-07 | 0.00E+00 |
| 142.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 143.00 | 0.00E+00 | -8.63E-01 |
| 144.00 | 0.00E+00 | -2.02E+00 |
| 145.00 | 0.00E+00 | -2.19E+00 |
| 146.00 | 0.00E+00 | -2.36E+00 |
| 147.00 | 0.00E+00 | -2.06E+00 |
| 148.00 | 0.00E+00 | -2.17E+00 |
| 149.00 | 0.00E+00 | -2.17E+00 |
| 150.00 | 0.00E+00 | -2.27E+00 |
| 151.00 | 0.00E+00 | -1.89E+00 |
| 152.00 | 0.00E+00 | -1.97E+00 |
| 153.00 | 0.00E+00 | -2.06E+00 |
| 154.00 | 0.00E+00 | -2.15E+00 |
| 155.00 | 1.93E-07 | 0.00E+00 |
| 156.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 157.00 | 0.00E+00 | -6.03E-01 |
| 158.00 | 0.00E+00 | -1.49E+00 |
| 159.00 | 0.00E+00 | -1.58E+00 |
| 160.00 | 0.00E+00 | -1.68E+00 |
| 161.00 | 0.00E+00 | -1.77E+00 |
| 162.00 | 0.00E+00 | -1.95E+00 |
| 163.00 | 0.00E+00 | -2.13E+00 |
| 164.00 | 0.00E+00 | -2.21E+00 |
| 165.00 | 0.00E+00 | -1.97E+00 |
| 166.00 | 0.00E+00 | -2.04E+00 |
| 167.00 | 0.00E+00 | -2.10E+00 |
| 168.00 | 0.00E+00 | -2.17E+00 |
| 169.00 | 4.12E-07 | 0.00E+00 |
| 170.00 | 0.00E+00 | -6.31E-02 |
| 171.00 | 0.00E+00 | -1.55E+00 |
| 172.00 | 0.00E+00 | -2.04E+00 |
| 173.00 | 0.00E+00 | -2.15E+00 |
| 174.00 | 0.00E+00 | -2.26E+00 |
| 175.00 | 0.00E+00 | -2.08E+00 |
| 176.00 | 0.00E+00 | -2.26E+00 |
| 177.00 | 0.00E+00 | -2.08E+00 |
| 178.00 | 0.00E+00 | -2.17E+00 |
| 179.00 | 0.00E+00 | -1.96E+00 |
| 180.00 | 0.00E+00 | -2.02E+00 |
| 181.00 | 0.00E+00 | -2.08E+00 |
| 182.00 | 0.00E+00 | -2.15E+00 |
| 183.00 | 1.94E-07 | 0.00E+00 |
| 184.00 | 0.00E+00 | -3.58E-02 |
| 185.00 | 0.00E+00 | -7.63E-01 |
| 186.00 | 0.00E+00 | -1.74E+00 |
| 187.00 | 0.00E+00 | -1.80E+00 |
| 188.00 | 0.00E+00 | -1.86E+00 |
| 189.00 | 0.00E+00 | -1.93E+00 |
| 190.00 | 0.00E+00 | -1.99E+00 |
| 191.00 | 0.00E+00 | -2.04E+00 |

| | | |
|---|---|---|
| 192.00 | 0.00E+00 | -1.99E+00 |
| 193.00 | 0.00E+00 | -2.17E+00 |
| 194.00 | 0.00E+00 | -1.99E+00 |
| 195.00 | 0.00E+00 | -2.28E+00 |
| 196.00 | 0.00E+00 | -2.08E+00 |
| 197.00 | 0.00E+00 | -2.19E+00 |
| 198.00 | 0.00E+00 | -2.01E+00 |
| 199.00 | 0.00E+00 | -2.13E+00 |
| 200.00 | 0.00E+00 | -2.02E+00 |
| 201.00 | 0.00E+00 | -2.09E+00 |
| 202.00 | 0.00E+00 | -2.17E+00 |
| 203.00 | 0.00E+00 | -2.24E+00 |
| 204.00 | 1.98E-07 | 0.00E+00 |
| 205.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 206.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 207.00 | 0.00E+00 | -1.52E+00 |
| 208.00 | 0.00E+00 | -1.88E+00 |
| 209.00 | 0.00E+00 | -2.29E+00 |
| 210.00 | 0.00E+00 | -2.78E+00 |
| 211.00 | 0.00E+00 | -3.35E+00 |
| 212.00 | 0.00E+00 | -4.01E+00 |
| 213.00 | 0.00E+00 | -4.07E+00 |
| 214.00 | 0.00E+00 | -4.14E+00 |
| 215.00 | 0.00E+00 | -4.27E+00 |
| 216.00 | 0.00E+00 | -4.40E+00 |
| 217.00 | 0.00E+00 | -4.54E+00 |
| 218.00 | 0.00E+00 | -4.68E+00 |
| 219.00 | 0.00E+00 | -4.80E+00 |
| 220.00 | 0.00E+00 | -4.92E+00 |
| 221.00 | 0.00E+00 | -3.66E+00 |
| 222.00 | 0.00E+00 | -3.83E+00 |
| 223.00 | 0.00E+00 | -4.01E+00 |
| 224.00 | 2.22E-07 | 0.00E+00 |
| 225.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 226.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 227.00 | 0.00E+00 | -3.00E-01 |
| 228.00 | 0.00E+00 | -1.13E+00 |
| 229.00 | 0.00E+00 | -2.45E+00 |
| 230.00 | 0.00E+00 | -4.74E+00 |
| 231.00 | 0.00E+00 | -5.26E+00 |
| 232.00 | 0.00E+00 | -5.46E+00 |
| 233.00 | 0.00E+00 | -5.66E+00 |
| 234.00 | 0.00E+00 | -5.88E+00 |
| 235.00 | 0.00E+00 | -5.26E+00 |
| 236.00 | 0.00E+00 | -5.42E+00 |
| 237.00 | 0.00E+00 | -5.58E+00 |
| 238.00 | 0.00E+00 | -5.04E+00 |
| 239.00 | 0.00E+00 | -5.28E+00 |
| 240.00 | 0.00E+00 | -5.54E+00 |
| 241.00 | 0.00E+00 | -5.54E+00 |
| 242.00 | 0.00E+00 | -5.57E+00 |
| 243.00 | 0.00E+00 | -5.59E+00 |
| 244.00 | 0.00E+00 | -5.62E+00 |
| 245.00 | 0.00E+00 | -5.65E+00 |
| 246.00 | 0.00E+00 | -5.68E+00 |
| 247.00 | 0.00E+00 | -5.83E+00 |

| | | |
|---|---|---|
| 248.00 | 0.00E+00 | -5.08E+00 |
| 249.00 | 0.00E+00 | -5.25E+00 |
| 250.00 | 0.00E+00 | -5.42E+00 |
| 251.00 | 0.00E+00 | -5.60E+00 |
| 252.00 | 0.00E+00 | -5.78E+00 |
| 253.00 | 2.22E-07 | 0.00E+00 |
| 254.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 255.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 256.00 | 0.00E+00 | -1.85E-01 |
| 257.00 | 0.00E+00 | -9.11E-01 |
| 258.00 | 0.00E+00 | -1.97E+00 |
| 259.00 | 0.00E+00 | -3.67E+00 |
| 260.00 | 0.00E+00 | -6.62E+00 |
| 261.00 | 0.00E+00 | -4.36E+00 |
| 262.00 | 0.00E+00 | -4.62E+00 |
| 263.00 | 0.00E+00 | -4.90E+00 |
| 264.00 | 0.00E+00 | -5.19E+00 |
| 265.00 | 0.00E+00 | -5.50E+00 |
| 266.00 | 0.00E+00 | -5.83E+00 |
| 267.00 | 0.00E+00 | -5.17E+00 |
| 268.00 | 0.00E+00 | -5.54E+00 |
| 269.00 | 0.00E+00 | -5.93E+00 |
| 270.00 | 0.00E+00 | -5.26E+00 |
| 271.00 | 0.00E+00 | -5.63E+00 |
| 272.00 | 0.00E+00 | -6.03E+00 |
| 273.00 | 2.24E-07 | 0.00E+00 |
| 274.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 275.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 276.00 | 0.00E+00 | -1.34E+00 |
| 277.00 | 0.00E+00 | -5.93E+00 |
| 278.00 | 0.00E+00 | -6.12E+00 |
| 279.00 | 0.00E+00 | -6.32E+00 |
| 280.00 | 0.00E+00 | -6.53E+00 |
| 281.00 | 0.00E+00 | -5.44E+00 |
| 282.00 | 0.00E+00 | -5.93E+00 |
| 283.00 | 0.00E+00 | -5.40E+00 |
| 284.00 | 0.00E+00 | -5.61E+00 |
| 285.00 | 0.00E+00 | -5.83E+00 |
| 286.00 | 0.00E+00 | -6.06E+00 |
| 287.00 | 0.00E+00 | -6.29E+00 |
| 288.00 | 2.18E-07 | 0.00E+00 |
| 289.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 290.00 | 0.00E+00 | -8.27E-01 |
| 291.00 | 0.00E+00 | -3.07E+00 |
| 292.00 | 0.00E+00 | -5.44E+00 |
| 293.00 | 0.00E+00 | -5.80E+00 |
| 294.00 | 0.00E+00 | -6.19E+00 |
| 295.00 | 0.00E+00 | -5.49E+00 |
| 296.00 | 0.00E+00 | -5.88E+00 |
| 297.00 | 0.00E+00 | -5.08E+00 |
| 298.00 | 0.00E+00 | -5.42E+00 |
| 299.00 | 0.00E+00 | -5.78E+00 |
| 300.00 | 4.23E-07 | 0.00E+00 |
| 301.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 302.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 303.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

| | | |
|---|---|---|
| 304.00 | 0.00E+00 | 4.30E-02 |
| 305.00 | 0.00E+00 | -1.80E-02 |
| 306.00 | 0.00E+00 | -6.91E-02 |
| 307.00 | 0.00E+00 | -1.18E-01 |
| 308.00 | 2.42E-07 | 0.00E+00 |
| 309.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 310.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 311.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 312.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 313.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 314.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 315.00 | 0.00E+00 | -1.56E-01 |
| 316.00 | 0.00E+00 | -1.56E-01 |
| 317.00 | 0.00E+00 | -2.22E-01 |
| 318.00 | 0.00E+00 | -2.44E-01 |
| 319.00 | 0.00E+00 | -2.67E-01 |
| 320.00 | 0.00E+00 | -2.89E-01 |
| 321.00 | 0.00E+00 | -3.11E-01 |
| 322.00 | 0.00E+00 | -3.33E-01 |
| 323.00 | 0.00E+00 | -3.56E-01 |
| 324.00 | 0.00E+00 | -3.78E-01 |
| 325.00 | 0.00E+00 | -4.01E-01 |
| 326.00 | 0.00E+00 | -4.24E-01 |
| 327.00 | 0.00E+00 | -4.48E-01 |
| 328.00 | 0.00E+00 | -4.71E-01 |
| 329.00 | 0.00E+00 | -4.95E-01 |
| 330.00 | 0.00E+00 | -5.18E-01 |
| 331.00 | 0.00E+00 | -5.42E-01 |
| 332.00 | 0.00E+00 | -5.67E-01 |
| 333.00 | 0.00E+00 | -5.91E-01 |
| 334.00 | 0.00E+00 | -6.16E-01 |
| 335.00 | 0.00E+00 | -6.41E-01 |
| 336.00 | 2.55E-07 | 0.00E+00 |
| 337.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 338.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 339.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 340.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 341.00 | 0.00E+00 | -7.22E-03 |
| 342.00 | 0.00E+00 | -6.91E-02 |
| 343.00 | 0.00E+00 | -1.27E-01 |
| 344.00 | 0.00E+00 | -1.85E-01 |
| 345.00 | 0.00E+00 | -2.41E-01 |
| 346.00 | 0.00E+00 | -2.89E-01 |
| 347.00 | 0.00E+00 | -3.37E-01 |
| 348.00 | 0.00E+00 | -3.86E-01 |
| 349.00 | 0.00E+00 | -4.36E-01 |
| 350.00 | 0.00E+00 | -4.86E-01 |
| 351.00 | 0.00E+00 | -5.38E-01 |
| 352.00 | 2.51E-07 | 0.00E+00 |
| 353.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 354.00 | 0.00E+00 | -2.03E-01 |
| 355.00 | 0.00E+00 | -2.03E-01 |
| 356.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 357.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 358.00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |