



Titre: Contrôle du DMA des stériles du projet Lac Guéret de Mason
Title: Graphite à l'aide d'amendements alcalins

Auteur: Victor Tsafack Mouafo
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Tsafack Mouafo, V. (2023). Contrôle du DMA des stériles du projet Lac Guéret de Mason Graphite à l'aide d'amendements alcalins [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/10847/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/10847/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Benoît Plante
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Contrôle du DMA des stériles du projet Lac Guéret de Mason Graphite à l'aide
d'amendements alcalins**

VICTOR TSAFACK MOUAFO

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Mars 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire est intitulé:

Contrôle du DMA des stériles du projet Lac Guéret de Mason Graphite à l'aide d'amendements alcalins

présenté par **Victor TSAFACK MOUAFO**

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

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

Vincent BOULANGER-MARTEL, président

Benoît PLANTE, membre et directeur de recherche

Isabelle DEMERS, membre codirectrice de recherche

Richard GOULET, membre externe

DÉDICACE

À Claudine Sigam; feu Michel Tankam; feu Geneviève Mabopda

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu pour la vie qu'il m'a offerte et pour l'amour et la protection constante.

Je remercie mon directeur de recherche Benoît Plante, qui m'a donné la chance d'approfondir mes connaissances à ses côtés au sein de la prestigieuse université qu'est l'UQAT. Il n'a cessé de m'encourager à chaque fois dès mon arrivée à Rouyn-Noranda pendant la période de pandémie. Il a été patient durant mon apprentissage. C'était toujours passionnant de l'écouter parler des sujets géochimiques sans voir le temps passer. Je remercie aussi ma codirectrice Isabelle Demers pour les enseignements et pour ses conseils dans la réalisation de certains de mes essais.

Je remercie l'entreprise Mason-Graphite, particulièrement Julie Gravelle, l'entreprise Lamont Inc. à savoir Ann Lamontagne, Maude Levesque Michaud pour leur patience, leurs différentes explications et attentes du projet.

Je aussi à remercier profondément le personnel de l'IRME particulièrement les enseignants. De chaleureux remerciements vont à l'endroit du personnel de l'URSTM, particulièrement Alain Perrault pour ses conseils et sa disponibilité sans faille (Monsieur exceptionnel), Sylvette Awoh pour ses explications et conseils incessants (n'a ménagé aucun effort), Pierre-Alain Jacques pour notre séance de musculation (essais Proctor), Roch Germain pour la transmission des résultats et l'assistance technique en laboratoire de chimie, Lilas Côté pour son aide et ses formations sur les méthodes d'analyse, Mathieu Villeneuve. Un merci à l'endroit du MERN pour les encouragements manifestés durant mes travaux de recherche.

Merci particulier à Adrien Guy Atonfack qui m'a soutenu dans ce voyage de 2 ans avec sa femme Christelle Donfack. Un merci à ma chère mère et à toute ma famille.

Merci à tous mes camarades, amies/amis de l'IRME-UQAT avec qui j'ai partagé des moments et des échanges de temps à autre en dehors des classes.

RÉSUMÉ

L'exploitation minière engendre des rejets qui peuvent être riches en minéraux sulfureux qui peuvent produire le drainage minier acide (DMA), lorsque ceux-ci sont exposés à l'eau et à l'oxygène de l'air et qu'ils ne contiennent pas suffisamment de minéraux neutralisants.

Durant les opérations d'exploitation, une préoccupation est portée sur la qualité des lixiviats qui sont produits (doivent respecter la réglementation en vigueur). Des actions qui visent à atténuer l'impact de l'oxydation des rejets miniers peuvent être envisagées dès le début d'exploitation. Certains gisements de graphite du Canada sont particulièrement riches en pyrrhotite, un des principaux minéraux qui engendrent la formation du DMA. La pyrrhotite est connue pour avoir une vitesse d'oxydation assez rapide d'environ 20 à 100 fois plus rapide que la pyrite. Vu la rapidité de la pyrrhotite à s'oxyder, il est nécessaire de trouver un moyen de contrôler ou de retarder la survenue du DMA avant d'entamer les opérations de restauration.

Plusieurs moyens sont utilisés pour contrôler le DMA sur les résidus miniers, mais ces moyens sont difficilement applicables pour les stériles. La technique d'amendement des rejets miniers au moyen des matériaux alcalins est parfois préférée. Les amendements ont pour but de retarder la production de DMA (eau caractérisée par un pH bas, une teneur en métaux élevée, une concentration en sulfate élevé). Il faudrait donc que les lixiviats issus des stériles amendés aient des caractéristiques qui présentent une amélioration de leur qualité vers les critères de la Directive 019.

Ce projet de recherche porte sur la caractérisation du comportement géochimique des stériles du Gisement Lac Guéret, ainsi qu'une utilisation des amendements alcalins (marbre dolomitique et cendres de bois), avec une masse de marbre représentant 10 % de la masse de stérile à amender. La première étape des travaux de ce projet consiste en l'échantillonnage des stériles et des matériaux d'amendement. Les échantillons de stériles sont des carottes provenant des campagnes d'exploration. Ils ont permis de constituer différentes sortes de composites pour les différents essais. La deuxième étape a consisté en la caractérisation des échantillons de composites de stérile et d'amendements, et enfin, des essais cinétiques sont réalisés en cellules humides, en colonne de laboratoire et en colonne de terrain.

Des essais en cellules humides sont réalisés sur quatre composites de stériles à savoir : un composite de 16 % soufre, de 9 % soufre, de 2 % soufre et de 1 % soufre. Ces essais en cellules humides permettent de statuer sur le potentiel de génération du DMA à long terme.

Des essais en colonnes de laboratoire sont menés sur deux sortes de composites de stériles reconstitués (un composite soufre élevé et un composite soufre faible). Les essais sont constitués des colonnes de stériles témoins et des colonnes de stériles amendés. Trois scénarios d'amendement sont testés pour chaque type de composite de stérile. Un scénario est formé du marbre au fond de la colonne et des stériles par-dessus. Un autre scénario consiste en des stériles au fond de la colonne et du marbre par-dessus, et un autre consiste en des stériles en dessous et la cendre par-dessus.

Les essais en colonnes de terrain ont permis d'étudier le comportement géochimique de trois composites de stériles (soufre élevé, soufre moyen et soufre faible). Les amendements sont testés sur le composite de stérile moyen suivant le même scénario que ceux des colonnes laboratoire, sauf que le scénario avec le marbre au-dessus dans les colonnes terrain va être reconfiguré au cours des essais, dû au fait que le marbre par-dessus n'est visiblement pas efficace.

Les essais de caractérisation ont montré que les échantillons de stériles pouvaient contenir jusqu'à 30 % de pyrrhotite et jusqu'à 7 % de pyrite dans des échantillons à soufre élevé, comme le cas du 16 % soufre en cellule humide. Les échantillons sont pauvres en minéraux neutralisants carbonatés. Les concentrations en silicates sont variables d'un échantillon à l'autre; il y'a tout de même moins de minéraux silicatés dans les échantillons à teneur en soufre élevé. La présence de certains minéraux (pentlandite, rambergite, sphalérite, arsénopyrite, sillimanite, chalcopryrite) est la source de la lixiviation de métaux. Les essais de bilan acide base (ABA) ont montré que tous les composites de stériles sont potentiellement générateurs d'acide.

Les essais géochimiques ont montré que les lixiviats produits avaient des pH moyens variables selon l'échantillon. La moyenne maximale de pH est de 7, observée dans les lixiviats de l'échantillon de soufre faible des colonnes de laboratoire. La moyenne minimale de 3,16 a été observée dans les lixiviats de l'échantillon de soufre élevé en colonne terrain. Des thiosulfates et des tétrathionates ont été observés dans les lixiviats des essais en cellule humide.

L'apport des amendements a permis d'avoir des améliorations au niveau des pH ainsi que du taux de lixiviation des métaux. Les perspectives d'utilisation des amendements en marbre dolomitique pour retarder le DMA dans les haldes à stérile riche en pyrrhotite sont prometteuses. Il faut tout de

même faire des essais à l'échelle terrain en intercalant les couches de marbre dolomitique de faible granulométrie pour suivre la qualité des lixiviats qui sont produits. Il est fortement recommandé de déposer les stériles dans les haldes de manière à constituer des bancs de stérile à teneur en soufre faible à moyenne, et éviter de constituer des bancs de stérile riche en pyrrhotite.

ABSTRACT

Mining operations generate waste that is generally rich in sulphide minerals that can produce acid mine drainage (AMD) when exposed to water and oxygen from the air and does not contain sufficient neutralizing minerals. During operations, concern is given to the quality of the leachate that is produced (must comply with current regulations). Actions aimed at mitigating the impact of oxidation of mining discharges can be envisaged from the beginning of operations. Some of the Canadian graphite deposits are particularly rich in pyrrhotite, one of the main minerals that lead to the formation of AMD. Pyrrhotite is known to have a rapid oxidation rate, in the order of 20 to 100 times faster than pyrite. Due to the rapidity of pyrrhotite oxidation, it is necessary to find a way to control or delay the occurrence of AMD before remediation operations can begin.

Several means are used to control AMD on tailings, but these means are not easily applicable to waste rock. The technique of amending tailings with alkaline materials is sometimes preferred. The purpose of the amendments is to delay the production of DMA (water characterized by low pH, high metal content, high sulfate concentration). The leachate from the amended waste rock should therefore have characteristics that improve its quality towards the criteria of Directive 019.

This research project focuses on the characterization of the geochemical behavior of the Lac Guéret deposit waste rock, as well as the use of alkaline amendments (dolomitic marble and wood ash), with a marble mass representing 10% of the waste rock mass to be amended. The first step in the work of this project is the sampling of the waste rock and amendment materials. The waste rock samples are drill cores from exploration campaigns. They were used to create different types of composites for the various tests. The second step consisted in the characterization of the samples of waste rock and amendment composites, as well as kinetic tests in humidity cells, in laboratory columns, and in field columns. Humidity cell tests are carried out on four waste rock composites, namely: 16% sulfur, 9% sulfur, 2% sulfur and 1% sulfur composites. These humidity cell tests are used to determine the long-term AMD generation potential.

Laboratory column tests are conducted on two types of reconstituted waste rock composites (a high sulfur composite and a low sulfur composite). The tests consist of control and amended waste rock columns. Three amendment scenarios are tested for each type of waste rock composite. One scenario consists of marble at the bottom of the column and waste rock on top. Another scenario

consists of waste rock at the bottom of the column and marble on top, and the last scenario consists of waste rock at the bottom and ash on top.

The field column tests investigated the geochemical behavior of three waste rock composites (high, medium, and low sulfur). The amendments are tested on the medium waste rock composite following the same scenario as the laboratory columns, except that the scenario with marble on top in the field columns will be reconfigured during the tests, due to the fact that the marble on top was obviously not effective.

Characterization tests showed that waste rock samples could contain up to 30% pyrrhotite and up to 7% pyrite in high sulfur samples such as the 16% sulfur humidity cell sample. The samples are poor in carbonate neutralizing minerals. Silicate concentrations are variable from sample to sample, but there are fewer silicate minerals in the high sulfur samples. The presence of certain minerals (pentlandite, rambergite, sphalerite, arsenopyrite, sillimanite, chalcopyrite) is the source of leaching of certain metals. Acid-base accounting (ABA) tests showed that all waste rock composites are potentially acid generating.

The geochemical tests showed that the leachates produced had varying average pH values depending on the sample. The maximum average pH was 7, observed in the low sulfur sample leachates from the laboratory columns. The minimum average of 3.16 was observed in the leachates of the high sulfur sample in the field column. Thiosulfates and tetrathionates were mostly observed in the humidity cell test leachates.

The amendments resulted in improvements in pH as well as metal leaching rates. The prospect of using dolomitic marble amendments to delay AMD in pyrrhotite-rich waste rock piles is promising. However, field scale tests must be conducted by intercalating the dolomitic marble layers with small grain sizes to monitor the quality of the leachate that is produced. It is strongly recommended that the waste rock be deposited in the waste rock piles in such a way as to form waste rock banks with low to medium sulphur content and avoiding creating pyrrhotite-rich waste rock benches.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIII
LISTE DES ANNEXES.....	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte et problématique.....	1
1.2 Objectifs de l'étude.....	4
1.3 Hypothèses.....	5
1.4 Structure et retombées de l'étude	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	7
2.1 Généralités sur le graphite	7
2.1.1 Caractéristiques physicochimiques du minéral de graphite	7
2.1.2 Cristallographie du graphite	8
2.1.3 Formation du graphite	9
2.1.4 Production et utilisation du graphite	10
2.2 Formation du DMA	13
2.2.1 Réactivité de la pyrite.....	13

2.2.2	Réactivité de la pyrrhotite	14
2.2.3	Métaux dissous liés au DMA	19
2.2.4	Thermodynamique des réactions.....	21
2.2.5	Mécanismes de neutralisation	22
2.2.6	Formation des minéraux secondaires	23
2.3	Essais de prédiction géochimique.....	25
2.3.1	Essais statiques.....	25
2.3.2	Essais cinétiques.....	30
2.4	Quelques techniques de contrôle du DMA dans les haldes.....	35
2.4.1	Couche de contrôle des écoulements	35
2.4.2	Désulfuration	36
2.4.3	Barrière à l'oxygène	37
2.4.4	Amendement alcalin.....	37
2.5	Travaux antérieurs similaires à la recherche	42
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES		44
3.1	Présentation du projet PARIDM-Mason	44
3.1.1	Présentation de l'entreprise Mason Graphite	44
3.1.2	Localisation et accessibilité du site du projet.....	44
3.1.3	Description des différentes composantes de la mine.	45
3.1.4	Géologie et minéralisation	46
3.2	Processus d'échantillonnage initial des matériaux	48
3.2.1	Échantillonnage de stériles.....	48
3.2.2	Échantillonnage du marbre.....	49
3.2.3	Échantillonnage de la cendre.....	51

3.3	Analyses et caractérisation des matériaux	51
3.3.1	Caractérisation physique	52
3.3.2	Caractérisations chimiques des matériaux	53
3.3.3	Les caractérisations minéralogiques.....	55
3.4	Essais statiques	57
3.4.1	Essais statiques sur le stérile	57
3.4.2	Essais statiques et chimiques sur le marbre et la cendre	58
3.5	Essais cinétiques	59
3.5.1	Essais en cellules humides	62
3.5.2	Essais en colonnes de laboratoire.....	64
3.5.3	Essais en colonnes de terrain.....	70
3.6	Analyse des lixiviats.....	73
3.7	Calculs d'équilibre thermodynamique.....	74
3.8	Démantèlement des essais cinétiques	75
3.8.1	Démantèlement des cellules humides	75
3.8.2	Démantèlement des colonnes de laboratoire	75
3.8.3	Démantèlement des colonnes de laboratoire	77
3.8.4	Démantèlement des colonnes de terrain.....	78
3.9	Extractions séquentielles	78
CHAPITRE 4	RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS DES MATÉRIAUX	80
4.1	Caractérisations physiques.	80
4.1.1	Granulométrie des matériaux	80
4.1.2	Densité relative et surface spécifique.....	84
4.2	Analyses minéralogiques	85

4.2.1	Analyse au DRX.....	85
4.2.2	Analyses au QEMSCAN et MEB	90
4.3	Analyses chimiques	94
4.3.1	Analyse des éléments majeurs.....	94
4.3.2	Digestion au 4 acides.....	100
4.4	Résultats des tests statiques	104
4.4.1	Cellules humides	105
4.4.2	Colonnes de laboratoire.....	107
4.4.3	Colonnes de terrain.....	109
4.4.4	Essais statiques sur les amendements.....	111
CHAPITRE 5	RÉSULTATS DES ESSAIS GÉOCHIMIQUES EN CELLULES HUMIDES	113
5.1	Description des phénomènes cinétiques survenus.....	113
5.2	Résultats des extractions séquentielles	119
5.3	Résultats des analyses post-démantèlement	121
CHAPITRE 6	RÉSULTATS EN COLONNES DE LABORATOIRE.....	125
6.1	Caractérisations géochimiques	125
6.1.1	Résultats de paramètres physicochimiques	125
6.1.2	Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés	129
6.1.3	Présentation des résultats des essais de consommation d'oxygène et taux d'oxydation	134
6.2	Résultats des analyses post-démantèlement	137
CHAPITRE 7	RÉSULTATS EN COLONNES DE TERRAIN.....	140
7.1	Résultats des paramètres physicochimiques.....	140
7.2	Résultats de la lixiviation des métaux	143

CHAPITRE 8	INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DES ESSAIS GÉOCHIMIQUES	149
8.1	Calculs des charges des espèces dissoutes	149
8.2	Potentiel de génération des espèces caractéristiques d'un DMA	150
8.2.1	Cellules humides	150
8.2.2	Colonnes de laboratoire.....	155
8.2.3	Colonnes de terrain.....	157
8.2.4	Discussion sur le phénomène d'oxydation et de neutralisation des essais.....	159
8.2.5	Taux de lixiviation des métaux dans les différents essais	161
8.3	Calculs thermodynamiques sur Visual MINTEQ.....	170
8.3.1	Thermodynamique des réactions en cellules humides	173
8.3.2	Thermodynamique des réactions en colonnes de laboratoire.....	176
8.3.3	Thermodynamiques des réactions en colonnes de terrain	180
8.4	Impact des amendements sur la production de DMA d'un point de vue statistique	184
8.4.1	Colonnes de laboratoire.....	184
8.4.2	Colonnes de terrain.....	187
CHAPITRE 9	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	189
9.1	Conclusion.....	189
9.2	Limites et recommandations.....	193
RÉFÉRENCES.....		195
ANNEXES		206

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Rang des pays producteurs et quantité de graphite produit en 2020 et 2021, modifié de U.S.G.S (2022)	11
Tableau 2.2 Liste de quelques minéraux secondaires; modifiée de Aubertin, Bussière, et al. (2002)	24
Tableau 3.1 Différentes lithologies de marbre sélectionnées (Michaud et Lamontagne, 2022)...	50
Tableau 3.2 Récapitulatif des essais en cellule humide modifié de Plante et Villeneuve (2021)..	62
Tableau 4.1 Paramètres liés à la distribution granulométrique des échantillons de cellules humides	81
Tableau 4.2 Paramètres liés à la distribution granulométrique des échantillons des colonnes de laboratoire.....	82
Tableau 4.3 Paramètres liés à la distribution granulométrique des matériaux utilisés dans la colonne	84
Tableau 4.4 Densité des matériaux utilisés dans les différents essais cinétiques	84
Tableau 4.5 Surface spécifique des matériaux utilisés dans les essais en colonnes de laboratoire	84
Tableau 4.6 Composition minéralogique (DRX) des stériles en cellules humides	86
Tableau 4.7 Composition minéralogique (DRX) des stériles en colonnes de laboratoire	88
Tableau 4.8 Résultats des analyses DRX des échantillons des colonnes terrain	89
Tableau 4.9 Composition minéralogique (DRX) sur les échantillons de marbre et de cendre	90
Tableau 4.10 Composition chimique obtenue au QEMSCAN VS en analyse chimique des composites de stérile	91
Tableau 4.11 Composition minéralogique des composites de stérile (QEMSCAN)	92
Tableau 4.12 Composition chimique des minéraux sulfureux de l'échantillon soufre élevé	93
Tableau 4.13 Composition chimique des minéraux sulfureux de l'échantillon soufre faible	93
Tableau 4.14 Composition chimique des minéraux sulfurés de l'échantillon soufre moyen	93
Tableau 4.15 résultats analyse de roche totale des essais en cellule humide	95

Tableau 4.16 Résultats analyse de roche totale des stériles des essais en colonne de laboratoire .	96
Tableau 4.17 Tableau analyse de roche totale des colonnes de terrain	98
Tableau 4.18 Résultats de l'analyse de roche totale sur marbre	99
Tableau 4.19 Composition en métaux des échantillons en cellules humides.....	101
Tableau 4.20 Composition en métaux des échantillons en colonne de laboratoire.....	102
Tableau 4.21 Composition en métaux des échantillons en colonne de terrain	103
Tableau 4.22 Composition en quelques métaux des amendements utilisés en colonne de laboratoire et de terrain.....	104
Tableau 4.23 Tableau récapitulatif du bilan acide-base des matériaux utilisés en cellule humide	106
Tableau 4.24 Tableau récapitulatif du bilan ABA des matériaux utilisés en colonnes de laboratoire	108
Tableau 4.25 Tableau récapitulatif du bilan ABA des matériaux utilisés en colonne de terrain .	110
Tableau 4.26 Tableau récapitulatif du bilan acide-base du marbre.....	112
Tableau 4.27 Tableau récapitulatif du bilan acide-base de la cendre.....	112
Tableau 5.1 Variation des paramètres physicochimiques en cellules humides.....	115
Tableau 5.2 Variation des charges ponctuelles de fer, nickel et zinc en cellules humides	119
Tableau 5.3 Proportion des pyrrhotites altérées dans les échantillons cellules humides	122
Tableau 6.1 Variation des paramètres physicochimiques en colonne de laboratoire.....	128
Tableau 6.2 Variation des charges ponctuelles de quelques métaux en colonne de laboratoire ..	131
Tableau 6.3 Variation des charges ponctuelles de quelques métaux en colonne de laboratoire (suite)	132
Tableau 6.4 Résultats du calcul du flux d'oxygène	137
Tableau 7.1 Variations des paramètres physicochimiques en colonne de terrain	141

Tableau 7.2 Variation des charges ponctuelles des thiosels et des traceurs des minéraux neutralisants en colonne de terrain	144
Tableau 7.3 Variation des charges ponctuelles de quelques métaux dans les colonnes de terrain	147
Tableau 8.1 Taux de lixiviation des thiosels dans les échantillons de cellule humide à partir du 49 ^{ème} jour	152
Tableau 8.2 Différents taux de lixiviation de l'espèce soufre sur toute la période de l'essai en cellule humide	153
Tableau 8.3 Quantités initiales de Ca, Mg et Mn dans 1 kg de matériel en cellule humide	153
Tableau 8.4 Résultats de calcul du taux de lixiviation de l'espèce soufre à différentes périodes des essais en laboratoire	156
Tableau 8.5 Taux de lixiviation de Ca, Mg et Mn dans le stérile élevé et faible	157
Tableau 8.6 Taux de lixiviation de l'espèce soufre dans les colonnes de terrain.....	159
Tableau 8.7 Taux de lixiviation de Ca, Mg et Mn dans les différents composites de stérile en colonne terrain.....	159
Tableau 8.8 Taux de lixiviation des métaux dans les colonnes de laboratoire.	168
Tableau 8.9 Taux de lixiviation des métaux dans les colonnes de terrain	169
Tableau 8.10 Taux de lixiviation avant et après remaniement de la colonne 6 terrain et pourcentage de baisse ou d'augmentation.	170
Tableau 8.11 Récapitulatif sur les systèmes réactionnels des minéraux secondaires et sur le calcul des droites de Kps	172

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Image d'un minéral de graphite (A) pris dans Jacques et Engel (2010); structure cristallographique du graphite (B) pris dans Chung (2016).....	8
Figure 2.2 Production du graphite par pays en 2014, modifié de U.S.G.S (2015)	10
Figure 2.3 Différentes étapes de la formation du DMA, tirée de Aubertin, Bussière, et al. (2002) selon Kleinmann (1979).....	14
Figure 2.4 Illustration de la solubilité de certains hydroxydes en fonction du pH à 25°C (Cravotta III, 2008).....	20
Figure 2.5 Graphique illustrant les zones de prédominance des minéraux néoformés de 140 échantillons de DMA liés à la mesure de leur pH et Eh. Les zones de prédominances sont issues des calculs thermodynamiques (Cravotta III, 2008).....	20
Figure 2.6 Interprétation graphique des essais statiques (Plante et al., 2020).....	30
Figure 2.7 Photographie d'un essai en cellule humide (Villeneuve, 2004)	32
Figure 2.8 Schéma d'une cellule humide pour des stériles (A) ou pour des résidus (B) tiré de Michaud (2016) d'après MEND (2009) et Morin et Hutt (2001)	32
Figure 2.9 Coupe verticale d'une colonne modifiée de Éthier (2011)	34
Figure 2.10 Configuration de la couche de contrôle d'écoulement dans les bancs de stérile, tirée de Dimech et al. (2019), adaptée de Aubertin et al. (2005)	36
Figure 3.1 Localisation du site minier de Mason Graphite (Cassoff et al., 2018).	45
Figure 3.2 Description des différentes composantes de la mine de Mason tirée de (WSP, 2019).46	
Figure 3.3 Fragmentation des carottes des différentes teneurs en soufre sélectionnées (Lamont, 2020).....	49
Figure 3.4 Échantillons de marbre pour différentes lithologies sélectionnées, modifié de Michaud et Lamontagne (2022).	50
Figure 3.5 Échantillon de cendre (Michaud et Lamontagne, 2022).....	51
Figure 3.6 Schéma de préparation des échantillons pour les différents essais cinétiques	60

Figure 3.7 Schémas de préparation des échantillons pour les analyses en laboratoire	61
Figure 3.8 Cycle de rinçage des matériaux en cellule humide.....	63
Figure 3.9 Configuration schématique de la cellule humide (ASTM, 2018).....	63
Figure 3.10 Cellules humides des 4 échantillons de stérile (Plante et Villeneuve, 2021)	64
Figure 3.11 Illustration des matériaux dans les colonnes de laboratoire	67
Figure 3.12 Photographie des colonnes de laboratoire durant les essais	68
Figure 3.13 Photo de l'essai de consommation d'oxygène	69
Figure 3.14 Photographie des colonnes durant l'essai sur le terrain (A. Lamontagne, courriel, 20 Aout-2021)	71
Figure 3.15 Illustration des matériaux dans les colonnes de terrain	72
Figure 3.16 Photographie de la stratégie de démantèlement des colonnes de laboratoire	76
Figure 3.17 Photographie des différentes colonnes de stérile avec amendement (fin des essais) .	76
Figure 3.18 Procédé d'élaboration des échantillons pour analyses post-démantèlement	77
Figure 4.1 Distribution granulométrique des échantillons utilisés en cellules humides	81
Figure 4.2 Distribution granulométrique des matériaux utilisés dans les colonnes de laboratoire	82
Figure 4.3 courbe granulométrique des matériaux utilisés dans les essais en colonnes de terrain	83
Figure 4.4 Interprétation graphique des essais statiques en cellule humide.....	106
Figure 4.5 Interprétation graphique des essais statiques en colonnes de laboratoire.....	109
Figure 4.6 Interprétation graphique des essais statique en colonne de terrain	111
Figure 5.1 Évolution des paramètres physicochimiques des lixiviats en cellules humides : pH (A), acidité (B), alcalinité (C), conductivité (D), potentiel redox (E), en cellule humide.....	114
Figure 5.2 Évolution des charges ponctuelles de Ca+Mg+Mn (A), SO_4^{2-} (B), thiosulfate (C) et tétrathionate (D) dans les lixiviats en cellules humides	116
Figure 5.3 Évolution des charges en fer (A), zinc (B) et nickel (C) dans les lixiviats en cellules humides	118

Figure 5.4 Répartition en pourcentage des métaux extraits en post-cellule humide.....	120
Figure 5.5 Répartition en pourcentage des métaux extrait après le lavage des échantillons post-cellule humide	121
Figure 5.6 Exemples de grains de pyrrhotites oxydés de l'échantillon 16 % soufre post-démantèlement en cellule humide	123
Figure 5.7 Image des grains de pyrrhotite non oxydés dans l'échantillon de 1 % soufre en cellule humide; largeur de 11 mm	123
Figure 5.8 Image au MEB de l'oxydation de la pyrrhotite dans l'échantillon 2 % soufre de la cellule humide	124
Figure 6.1 Résultats des paramètres physicochimiques en colonne de laboratoire: pH (A), Eh (B), Conductivité électrique (C), Acidité (D), Alcalinité (E)	127
Figure 6.2 Résultats des analyses des essais en colonnes de laboratoire: calcium (A), fer (B), magnésium (C), manganèse (D), nickel (E), soufre total (F)	133
Figure 6.3 Résultats des analyses des essais en colonnes de laboratoire (suite) zinc G), sulfates (H), thiosulfates (I), tetrathionates (J).....	134
Figure 6.4 Exemples de résultats des essais de consommation d'oxygène.....	136
Figure 6.5 Grains de sulfure de manganèse et de zinc, grain de pyrrhotite oxydée sur ces bordures (A), grain de pyrrhotite oxydé avec un enrichissement du soufre progressif en surface de l'intérieur du grain vers l'extérieur (B) et (C), présence de Ni dans un grain de marbre dolomitique (D), dépôt d'oxyde de fer en surface d'un grain de silicate (E).....	139
Figure 7.1 Résultats des paramètres physicochimiques en colonne de terrain: pH (A), Eh (B), conductivité électrique (C), acidité (D), alcalinité (E), comparaison des pH terrain et pH laboratoire.....	142
Figure 7.2 Résultats des analyses des essais en colonnes de terrain: soufre total (A), sulfates (B), thiosulfates (C), tétrathionates (D), calcium (E), magnésium (F)	145
Figure 7.3 Résultats des analyses des essais en colonnes de terrain: manganèse	146

Figure 7.4 Résultats des analyses des essais en colonnes de terrain : fer (A), nickel (B), plomb (C), zinc (D).....	148
Figure 8.1 Charges des thiosels dans les essais en cellules humides	151
Figure 8.2 Charges ponctuelles normalisées de l'espèce soufre calculée à partir des thiosels	152
Figure 8.3 Quantité initiale de Ca, Mg et Mn (A) et masses cumulées normalisées lixiviées durant la période d'essai (B) en cellule humide	154
Figure 8.4 Charges cumulées normalisées de l'espèce soufre dans les colonnes de laboratoire .	155
Figure 8.5 Charges cumulées normalisées des traceurs des minéraux neutralisants	157
Figure 8.6 Charges cumulées normalisées de soufre (A) et de Ca+Mg+Mn (B).....	158
Figure 8.7 Représentation des charges ponctuelles VS normes des essais en colonnes de laboratoire : (A) fer, (B) cuivre, (C) zinc, (D) nickel, (E) plomb, (F) manganèse.....	163
Figure 8.8 Représentation des charges ponctuelles VS normes des essais en colonnes de terrain : (A) fer, (B) cuivre, (C) zinc, (D) nickel, (E) plomb, (F) manganèse	164
Figure 8.9 Représentations des charges cumulées normalisées des essais en colonnes de laboratoire (A) fer, (B) manganèse, (C) nickel, (D) zinc, (E) cuivre, (F) plomb	166
Figure 8.10 Représentation des charges cumulées normalisées dans les essais en colonnes de terrain : (A) fer, (B) manganèse, (C) nickel, (D) zinc, (E) cuivre, (F) plomb.....	167
Figure 8.11 des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain	174
Figure 8.12 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain (suite)	175
Figure 8.13 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en cellules humides.....	175
Figure 8.14 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en cellules humides (suite).	176
Figure 8.15 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de laboratoire.....	177
Figure 8.16 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de laboratoire (suite)	178

Figure 8.17 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en colonnes de laboratoire. Les points sous la courbe sont insaturés, et ceux au-dessus de la courbe sont sursaturés.	179
Figure 8.18 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain	181
Figure 8.19 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain (suite)	182
Figure 8.20 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en colonnes de terrain. Les points sous la courbe sont insaturés, et ceux au-dessus de la courbe sont sursaturés.....	183
Figure 8.21 Comparaisons statistiques des paramètres du lixiviat des colonnes stériles élevé en laboratoire : les graphes de distribution sont (A) pH, (B) soufre, (C) zinc, (D) fer, (E) nickel, (F) manganèse	185
Figure 8.22 Comparaisons statistiques des paramètres du lixiviat des colonnes stériles faibles en laboratoire : les graphes de distribution sont (A) pH, (B) soufre, (C) zinc, (D) fer, (E) nickel, (F) manganèse	186
Figure 8.23 Comparaisons statistiques des paramètres de lixiviat des colonnes stériles moyens de terrain : les graphes de distribution sont (A) pH, (B) soufre, (C) zinc, (D) fer, (E) nickel, (F) manganèse	188

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ABA Acid-Base Accounting

ai Activité de l'ion [mol/l]

ASTM American Society for Testing Materials

C0 Concentration d'oxygène à l'état initial [%]

Cc Coefficient de courbure [-]

Ctotal Teneur en carbone total [%]

Cu Coefficient d'uniformité [-]

D019 Directive 019

D10 Diamètre équivalent correspondant à 10% passant la courbe granulométrique [L]

D50 Diamètre équivalent correspondant à 50% passant la courbe granulométrique [L]

D60 Diamètre équivalent correspondant à 60% passant la courbe granulométrique [L]

D70 Diamètre équivalent correspondant à 70% passant la courbe granulométrique [L]

D80 Diamètre équivalent correspondant à 80% passant la courbe granulométrique [L]

D90 Diamètre équivalent correspondant à 90% passant la courbe granulométrique [L]

De Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène [L^2T^{-1}]

DMA Drainage Minier Acide

DNC Drainage Neutre Contaminé

Dr Densité relative [-]

DRX Diffraction des rayons X

EC Eau de consommation

Eh Potentiel d'oxydo-réduction

FRX Fluorescence des rayons X

g gramme

i Concentration de l'ion [mol/l]

I.S. Indice de saturation [-]

ICP-AES/MS Analyse par spectrométrie d'émission atomique et de masse au plasma couplé inductif

J Jour

K Constante d'équilibre [-]

Kg kilogramme

kg CaCO₃/t kilogramme de carbonate de calcium par tonne

Kps Produit de solubilité [-]

MELCC Ministère de l'Environnement, de la lutte contre le changement climatique

MEB Microscope électronique à balayage

MEND Mine environmental neutral drainage

MERN Ministère de l'énergie et des ressources naturelles

mg/kg milligramme par kilogramme

mg/l milligramme par litre

NPGA Non potentiellement générateur d'acide

PA Potentiel d'acidité

PGA Potentiellement de génération d'acide

pH Potentiel hydrogène [-]

ppm partie par million

PN Potentiel de neutralisation

PNN potentiel net de neutralisation

PPSRTC Politique de protection et de réhabilitation des terrains contaminés

Q Quotient réactionnel

QEMSCAN Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy

RES Résurgence dans les eaux de surface

S_{sulfates} Teneur en soufre sulfates [%]

S_{sulfures} Teneur en soufre associé aux sulfures [%]

S_{total} Teneur en soufre total [%]

γ_i Coefficient d'activité [-]

% Pourcentage

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Analyses géochimiques des essais en cellules humides	207
Annexe B	analyses géochimiques des essais en colonnes de laboratoire	207
Annexe C	analyses géochimiques des essais en colonnes de terrain	207
Annexe D	Photos démantèlement colonnes de laboratoire	207
Annexe E	Photos démantèlement colonnes de terrain	207
Annexe F	analyses gemscan sur les échantillons de cellules humides, colonnes laboratoire et colonnes terrain	207
Annexe G	rapport analyses MEB sur les échantillons de cellules humides post-démantèlement et échantillons de colonnes terrain	207

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et problématique

Contexte

L'industrie minière est l'un des leviers économiques mondiaux et la demande en matière première minérale croît sans cesse, entraînant une augmentation d'exploitations minières dans le monde comme au Canada (Bussière et Guittonny, 2020). L'exploitation minière consiste à extraire du sous-sol des quantités importantes de roche constituées du minerai (partie économiquement viable) qui subira un traitement et des stériles (partie non économiquement viable). Les résidus (rejet provenant du traitement des minerais) et stériles seront entreposés dans des parcs à résidus et haldes à stériles (Aubertin, Bussière, et al., 2002; Bussière et Guittonny, 2020; Elghali et al., 2018). L'exploitation minière se fait généralement par deux principales méthodes, à savoir par mine souterraine et/ou mine à ciel ouvert. Durant les opérations d'exploitation minières, les rejets produits sont sous forme liquide, solide et gazeuse (Aubertin, Bussière, et al., 2002). L'exploitation minière peut aussi se faire par dissolution in situ du gisement (Matheus, 2018).

La phase d'exploitation minière correspond aux opérations d'extraction et de traitement de minerais ainsi qu'au déroulement des opérations connexes qui concourent au bon déroulement des opérations. Les stériles miniers sont l'un des principaux déchets solides produits par l'industrie minière au cours de son exploitation. Afin d'accéder au minerai, un grand volume de roche est décapé ou excavé et déposé dans des haldes à stériles (Aubertin, Fala, et al., 2002; Lu et Cai, 2012). Le choix d'une des méthodes repose sur la profondeur du gisement, la géomorphologie et son étendue.

L'extraction minière par la méthode de mine souterraine consiste à extraire le minerai à partir des ouvrages tels que des puits, des galeries et des travers-bancs réalisés sous la surface du sol. La majeure partie des stériles produits dans cette méthode provient de la réalisation des ouvrages de desserte et des travaux d'ossatures (rampes, travers-bancs, puits, recoupe, galerie) qui permettent d'accéder au gisement et d'effectuer l'extraction (Matheus, 2018). Il existe différentes techniques en mine souterraine dont : exploitation par chambres et piliers abandonnés, exploitation par chambres-magasins, exploitation par sous-niveaux abattus. Le choix dépend de la géométrie du

gisement, de la compétence du minerai, de la nature des épontes (roches encaissantes; (Poulard F. et al., 2017).

La méthode d'exploitation par mine à ciel ouvert consiste à extraire le minerai par une excavation réalisée en surface. Cette méthode est utilisée pour les gisements peu profonds, d'une morphologie en amas, tabulaire. Il existe deux sous variantes dans la méthode de mine à ciel ouvert : tout d'abord, l'exploitation par découvert pour des gisements tabulaires stratiformes s'étendant sur une grande surface, généralement employée pour l'exploitation d'un gisement ayant une faible profondeur, et l'exploitation par fosse, privilégiée pour des gisements ayant une profondeur considérable et peu étendue latéralement (Poulard F. et al., 2017). Dans les deux cas, le volume de roche décapé est important et dépend étroitement de la forme et de la profondeur du gisement. Le volume de stérile produit par la méthode d'exploitation en mine souterraine est moins important que le volume de stérile en mine à ciel ouvert. (Lu et Cai, 2012).

Durant les opérations d'exploitation, les stériles miniers sont produits par abattage à l'explosif ou abattage mécanique (engins miniers). La granulométrie des roches stériles dans la halde est très étalée et peut aller des tailles de particules micrométriques à des blocs de roches faisant 1 à 2 mètres de diamètre (Fala et Molson, 2005; Martin et al., 2019).

L'augmentation des exploitations minières augmente la quantité des rejets, augmentant aussi son impact sur l'environnement, principalement à travers le drainage minier acide (DMA). Le DMA est défini comme étant la génération d'un lixiviat acide résultant de l'oxydation des matériaux sulfureux exposés aux conditions atmosphériques (présence d'eau et d'air). Toutefois, cette génération de lixiviat acide ne survient en réalité que lorsqu'il n'y a pas assez de minéraux neutralisants disponibles dans les rejets pour neutraliser l'acidité découlant de l'oxydation des minéraux sulfureux ou que leurs vitesses de neutralisation ne sont pas en mesure de contrer le rythme de la génération d'acide par l'oxydation des sulfures (Blowes et al., 2014; Bussière et Guittonny, 2020; Plante, 2010). Bien que la présence de matériaux neutralisants semble être une solution au problème, les lixiviats au pH neutre ou légèrement basique peuvent être une résultante appelée drainage neutre contaminé (DNC) qui se manifeste, outre par son pH proche de la neutralité, d'une présence accrue de métaux dissouts (Plante, 2010). Vu la mauvaise qualité d'eau qui est susceptible de provenir des différentes entités d'une mine, il est impératif de trouver des

moyens de contrôle de la qualité d'eau issue des rejets et des mesures de remise en état de façon efficace des sites miniers (Bussière et Guittonny, 2020).

Le contrôle efficace de la qualité d'eau au sein d'un site minier passe au préalable par une prédiction de la qualité des eaux de drainage, grâce à une étude hydrogéochimique des futurs dépôts de rejets (Elghali et al., 2018; Plante et al., 2012).

Dans le domaine de l'environnement minier et de la restauration, les techniques utilisées pour l'étude du comportement géochimique et la prédiction de la qualité de l'eau sont les caractérisations chimiques, minéralogiques, et les essais dits statiques et cinétiques. La caractérisation chimique d'un matériau renseigne sur la proportion en éléments chimiques du matériau (MELCC, 2020). Avec cette analyse, il est possible de voir quels sont les éléments chimiques problématiques pour l'environnement. Les caractérisations minéralogiques sont faites au moyen de plusieurs types d'analyses dans le but de faire ressortir la composition minéralogique des matériaux, et sont généralement accompagnées de caractérisations chimiques pour une bonne précision des résultats. Ensuite il y a l'essai dit statique qui a pour principal objectif de faire le bilan entre le potentiel de génération d'acide et de neutralisation intrinsèque au matériau en se basant sur les résultats des analyses minéralogiques et chimiques précédemment énoncés (Plante, Bussière, Benzaazoua, et al., 2014; Skousen et al., 2002). Cet essai est communément appelé « Acid Base Accounting » (ABA) ou bilan acide base et différentes techniques sont employées pour sa réalisation (Lawrence et Wang, 1997; Lawrence et Scheske, 1997; Plante, Bussière, Benzaazoua, et al., 2014). Après les essais statiques viennent les essais cinétiques de prédiction qui sont réalisés au moyen des cellules humides, des colonnes de laboratoire et/ou de terrain et des essais sur le terrain à grande échelle. Ces essais cinétiques ont pour objectif de caractériser le comportement géochimique des matériaux (MELCC, 2020; MEND, 2009).

Problématique

La préservation de l'environnement est préoccupante tant pour le gouvernement que pour la société civile, surtout quand il s'agit de faire respecter les lois et les règles environnementales. Considérant la quantité de rejets qu'une exploitation minière est susceptible de produire et connaissant ces effets sur l'environnement comme énoncé précédemment, il est important de faire des études d'impact environnemental et de mettre en place un système de prévention des causes. Bien que l'exploitation minière soit un levier économique, cela doit se faire dans le strict respect de l'environnement. C'est

pourquoi le ministère de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques (MELCC) s'assure que cela soit respecté dans tous les secteurs. Ainsi dans son projet d'exploitation d'un gisement de graphite, Mason Graphite a fait des études préliminaires et trouve que ses stériles sont riches en pyrrhotite et donc potentiellement générateurs d'acide (Cassoff et al., 2018). Dans le souci du respect du décret du MELCC du 06 juin 2018 qui rappelle toutes les lois qui s'appliquent à la réalisation de l'exploitation (Gazette officielle du Québec, 2018), Mason Graphite veut mettre en place des moyens techniques pour minimiser la production de DMA par les stériles qui seront produits sur son site. Le stérile minier est un rejet solide rocheux qui est extrait afin d'avoir accès au gisement, en d'autres termes la roche encaissante dans laquelle est logée la minéralisation; elle peut dans certains cas être définie et classée comme telle en fonction de la teneur de coupure à l'exploitation. Elle ne revêt donc pas la teneur suffisante pouvant justifier une exploitation rentable, possédant peu ou pas de substance à valeur commerciale (Aubertin, Bussière, et al., 2002). Elle est généralement extraite par suite des opérations d'abattage à l'explosif et, dans quelques rares cas, à l'abattage mécanique. Elle est caractérisée par une granulométrie très étalée allant de la taille micrométrique à métrique. Ces stériles sont généralement stockés dans les haldes à stériles au gré des conditions atmosphériques (percolation d'eau de pluie et de neige, mouvement des vents) qui génèrent des lixiviats acides après l'oxydation des minéraux sulfureux qu'elles contiennent. Ce problème décrit précédemment sera le cas pour la halde à stérile de Mason.

1.2 Objectifs de l'étude

Le contrôle du DMA passe par plusieurs techniques. Ce contrôle peut avoir pour objectif de minimiser la survenue des lixiviats acides en empêchant la présence simultanée des trois réactifs responsables du DMA, à savoir, les minéraux sulfureux (désulfuration, passivation), l'eau (barrière imperméable et déviation de l'eau) et l'oxygène (barrière à oxygène, consommation de l'oxygène). Outre les méthodes d'isolation des différentes entités responsables de la production de DMA, il peut y avoir un apport suffisant de matériau neutralisant pour tamponner l'acide qui sera produit. En effet, des études préliminaires ont montré que le matériau est riche en pyrrhotite (Cassoff et al., 2018). Plusieurs auteurs affirment que la pyrrhotite génère très rapidement des lixiviats acides lorsqu'elle est soumise aux conditions oxydantes (Belzile et al., 2004; Janzen et al., 2000). L'objectif de cette étude est de retarder la génération d'acide des matériaux sulfureux riches en

pyrrhotite par un ajout d'amendement alcalin afin d'avoir un délai qui permette de commencer les opérations de restauration avant l'apparition du DMA. Il sera question d' :

1. Évaluer le comportement géochimique des futures stériles de Mason Graphite au moyen des essais cinétiques en laboratoire et des essais en colonnes de terrain;
2. Évaluer la capacité du marbre dolomitique et de cendre de cogénération à retarder le DMA à l'aide des essais cinétiques en colonnes de laboratoire et en colonnes de terrain;
3. Définir une méthode adéquate de disposition des neutralisants dans la halde à stérile;

1.3 Hypothèses

Les hypothèses de cette recherche sont les suivantes : la proportion de pyrrhotite dans les rejets miniers pourrait entraîner une production rapide de drainage minier acide. C'est pourquoi il faudrait évaluer le comportement géochimique dans le temps de ces rejets. L'apport en minéraux neutralisants pourrait permettre de retarder la production de DMA grâce à un processus de neutralisation de l'acidité issue de l'oxydation des sulfures. Cette neutralisation pourrait probablement favoriser la précipitation des minéraux secondaires à la surface des grains de pyrrhotite et réduire leur réactivité. L'apport en neutralisant pourrait par la même occasion permettre de rehausser le pH. L'apport suffisant de minéraux neutralisants à granulométrie convenable permettrait de ralentir la vitesse d'oxydation des minéraux sulfureux et diminuer potentiellement la solubilité des métaux. La méthode de disposition des stériles avec amendements pourrait permettre d'optimiser la neutralisation. Cette approche de gestion pourrait permettre de contrôler en amont la génération de DMA d'un matériau riche en pyrrhotite.

Ces hypothèses sont motivées par le fait que la technique de contrôle de DMA qui est étudiée dans cette recherche est une méthode, qui requiert moins de moyens économiques par rapport aux méthodes actives qui nécessitent non seulement l'approvisionnement continu en produits chimiques, mais aussi une utilisation d'énergie à long terme (Sheoran et Sheoran, 2006; Taylor et al., 2005).

1.4 Structure et retombées de l'étude

Afin de satisfaire aux objectifs de cette étude et d'assurer la communication du travail réalisé, ce mémoire présente différentes parties qui ont été réalisées en termes de recherche. Le présent

chapitre 1 est l'introduction. Le chapitre 2 présente une revue de littérature concernant les travaux qui seront réalisés dans le cadre de cette recherche. Le chapitre 3 présente le matériel et la méthodologie employés dans les travaux de cette étude. Il s'agit principalement de la caractérisation physique, chimique et minéralogique des différents matériaux utilisés, auxquels s'ajoute la présentation de l'approche technique utilisée pour satisfaire à l'objectif qu'est de connaître l'effet d'un amendement alcalin sur les roches stériles riches en pyrrhotite. Le chapitre 4 quant à lui présente les résultats des essais statiques, alors que le chapitre 5 fait état des résultats obtenus des essais en cellule humide. À ce stade, il est possible d'avoir une information de ce qui peut survenir lors des réactions d'oxydation dans le matériau. Ces essais renseignent sur le taux d'oxydation et informe sur la cinétique d'oxydation et de neutralisation à une échelle réduite. Ils donnent des informations pertinentes pour l'avancée de l'étude. Après le chapitre 5, le chapitre 6 présente les résultats des essais en colonnes de laboratoire. À ce stade, il est possible, par les résultats qui découlent de cette phase, de statuer sur les plausibles phénomènes géochimiques qui sont susceptibles de survenir dans le matériau à échelle réelle. Les résultats obtenus possèdent une certaine marge d'incertitude, car les phénomènes qui s'opèrent dans le matériau en laboratoire sont liés intrinsèquement aux conditions contrôlées en laboratoire. Ce chapitre présente aussi une illustration de la consommation d'oxygène du matériau et du taux de réaction du matériau avec l'oxygène. Le chapitre 7 présente des résultats des essais dans des colonnes de terrain au gré des conditions atmosphériques. Ensuite, le chapitre 8 présente une interprétation des résultats obtenus et l'influence des effets d'échelle. Et pour finir, le chapitre 9 traite des recommandations et une conclusion.

Les résultats de ce projet de maîtrise sont importants pour les futures mines de graphite du Canada qui contiennent généralement de la pyrrhotite dans leurs rejets. Les résultats de cette recherche permettront l'avancement des connaissances sur les moyens de gérer les rejets miniers riches en pyrrhotite. Cette recherche permettra d'entrevoir une utilisation possible du marbre dolomitique pour retarder la génération du drainage minier acide. Il permettra d'avoir des données sur les comportements géochimiques des rejets miniers du gisement de Lac Guéret.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce projet vise à contrôler le drainage minier acide (DMA) des stériles d'une future mine de graphite avec l'apport des amendements alcalins. La présence des minéraux sulfureux dans les stériles (principalement la pyrrhotite) peut probablement engendrer du DMA.

Dans cette partie, le premier point présente une généralité sur le marché et l'utilisation du graphite. Ensuite, des généralités sur le DMA seront présentées. Le principe des essais statiques et les différents essais cinétiques seront aussi décrits.

Différentes techniques de contrôle de DMA peuvent être envisagées, dépendamment du type de rejet (résidus ou stériles). C'est pourquoi quelques techniques de contrôle de DMA des haldes à stériles vous seront aussi présentées.

2.1 Généralités sur le graphite

Le graphite est un minéral composé essentiellement de carbone. Il entre dans plusieurs utilisations industrielles et est actuellement classé par le Canada, les États-Unis et l'Union européenne comme un minéral stratégique (minéral pouvant impacter une stratégie politique et économique) (Luque et al., 2014; MERN, 2020).

2.1.1 Caractéristiques physicochimiques du minéral de graphite

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant. Sa teneur dans la croûte terrestre est dans l'intervalle 180 à 270 ppm, mais son abondance est difficile à déterminer avec exactitude. Il peut se trouver tant dans les milieux biotiques qu'abiotiques, par exemple dans les roches, les sédiments, l'atmosphère, la biosphère et l'océan. Le comportement géochimique du carbone est influencé par la forme sous laquelle il se présente. Environ 80 à 90 % de carbone se trouve sous forme de minéraux carbonatés. La grande partie restante est sous forme organique et de dioxyde de carbone. Seul 0,5% est sous forme de carbone graphite (Lord, 2021).

Son point de fusion se situe autour de 3 550 °C en conditions non oxydatives et 600 °C en conditions oxydatives (Krauss et al., 1988). Sa dureté va de 1 à 2 sur l'échelle de Mohr et d'une densité variant de 2,09 à 2,26. Il possède une grande conductivité électrique, une grande résistance thermique, un faible coefficient d'adsorption des électrons et des rayons X et est non magnétique. Le carbone graphite est chimiquement résistant à plusieurs réactifs chimiques (des acides forts aux

bases fortes) et naturellement très stable (Schulz et al., 2017). Il a une stabilité géochimique très élevée et ne peut pas intégrer le cycle des autres réservoirs de carbones (Schulz et al., 2017). Le graphite possède d'autres propriétés physiques tels la compressibilité, l'élasticité et le pouvoir lubrifiant.

2.1.2 Cristallographie du graphite

Le graphite est constitué de 100 % d'atomes de carbone étroitement liés entre eux par des liaisons covalentes (liaisons σ) de distance 1,415 angströms (Å). Il cristallise dans un système hexagonal, avec une symétrie de cristaux rhomboédrique (l'une des 7 familles des systèmes cristallins). Les liaisons entre carbones se font suivant un plan (feuillets) qui est ensuite superposé les uns sur les autres et liés à leurs tours par des liaisons de Van der Waals (liaisons π) de distance 3,354 angströms (Å). La figure 2.1 illustre l'agencement des cristaux de graphite, où chaque sommet est occupé par l'atome carbone. Les cristaux de graphite sont plus faibles à la rupture suivant les forces exercées parallèles aux feuilles et plus rigides suivant les forces perpendiculaires aux feuilles (Chung, 2016). La couleur du minéral va du gris au noir, et il possède généralement un éclat métallique et opaque (Schulz et al., 2017). Le carbone graphite se trouve généralement dans les roches métamorphiques. Ses formes naturelles sont sous forme de cristaux tabulaires ou de masse foliacée (Jacques et Engel, 2010). L'orientation cristallographique influence les propriétés physiques énumérées au point précédent (Schulz et al., 2017).

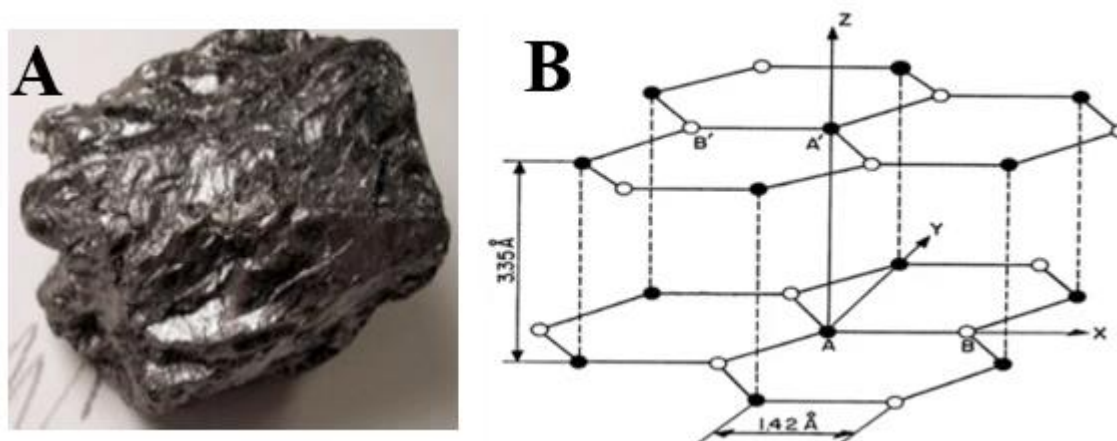


Figure 2.1 Image d'un minéral de graphite (A) pris dans Jacques et Engel (2010); structure cristallographique du graphite (B) pris dans Chung (2016)

2.1.3 Formation du graphite

Le graphite se forme à partir du carbone organique issu de la mort et de la décomposition des organismes vivants qui se sont déposées dans des zones de dépressions et vont être sédimentées avec l'apport des sédiments rocheux. Les sédiments qui en résultent sont riches en carbone organique. Ces sédiments peuvent donner des minéralisations différentes, en fonction du gradient de température et de pression. La transformation jusqu'au graphite peut passer par plusieurs transformations minérales. Les minéralisations intermédiaires sont l'anthracite, qui est caractérisée par sa structure microporeuse, et les méta-anthracites, de structure mésoporeuse à macroporeuse. En plus de la pression importante, l'augmentation de la température vient faciliter la formation du graphite, en passant par la formation d'un semi-graphite (partiellement graphité). Le graphite est donc formé à haute température, haute pression et haute contrainte de cisaillement (Bonijoly et al., 1982; Li et al., 2022; Oberlin, 1984). Le gisement de graphite résulte de ce fait d'un long processus de conversion de la matière carbonée après un transport et une transformation de la matière organique.

Le graphite se trouve généralement dans des schistes cristallins (gneiss, migmatique), et ses gisements peuvent être classés en deux formes selon leurs processus de formation. Les gisements épigénétiques sont généralement sous forme filoniens, produisant des graphites amorphes et en flocon. Les gisements filoniens de graphite résultent du métamorphisme des roches sédimentaires riches en matière carbonée, ou par dépôts à partir des fluides carbonés. Les dépôts recoupent les roches hôtes, et le processus de métamorphisme permet la formation des dépôts filoniens au sein des roches ignées produisant des teneurs en carbone approximativement de 99 %. Le graphisme se forme généralement à la suite du métamorphisme régional ou de contacts à haut degré (Luque et al., 2014).

Les gisements de graphite syngénétiques sont généralement formés en strates dans lesquels les corps minéralisés sont tabulaires, lenticulaires ou irréguliers (Luque et al., 2014). La matière carbonée lors des différentes étapes de transformation subit des modifications structurales et chimiques dès le début de formation, où la pureté du graphite peut varier de 75 % à 97 % de carbone. Dans le domaine commercial, trois classes de graphite sont généralement distinguées, selon les dimensions des cristaux de graphite dans les gisements : les graphites amorphes, de

granulométrie <70 micromètre, les graphites en flocon, de granulométrie cristalline, et enfin les graphites en morceaux, de granulométrie grossièrement cristalline (Luque et al., 2014).

2.1.4 Production et utilisation du graphite

Trois différents types de dépôts de minerais de graphite sont exploités dans le monde, à savoir le graphite cristallin (ou en paillette), microcristallin (ou amorphe) et les dépôts sous forme filoniens (ou en morceaux). Leurs différences entraînent des méthodes de traitement de minerais bien variées. Son traitement (séparation de phases minérales) est généralement fait par flottation ayant subi au préalable des opérations de fragmentation et une séparation mécanique. L'obtention du minéral pur est faite par le procédé hydrométallurgique (essentiellement chimique) ou pyrométallurgique (essentiellement thermique) (Matos C.T, 2020). En 2014, la production mondiale de carbone graphite a été de 67 % pour la Chine, 15 % pour l'Inde, 7 % pour le Brésil, 3 % pour le Canada, 3 % pour la Turquie, 3 % pour la Corée du Nord et 2 % pour le reste du monde (U.S.G.S, 2015)

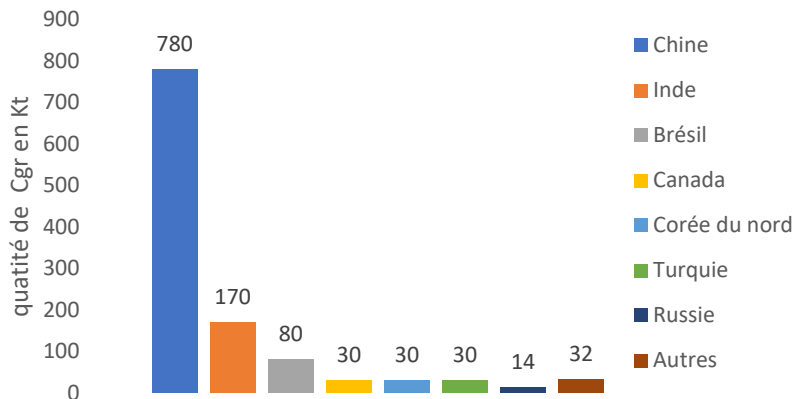


Figure 2.2 Production du graphite par pays en 2014, modifié de U.S.G.S (2015)

Il y a eu néanmoins une baisse de production dans le monde en 2016, 1 100 kt de carbone graphite. La Chine, à elle seule, avait produit 759 kt, alors que l'Inde en a produit 121 kt (Matos C.T, 2020). Les productions les plus récentes de carbone graphite en 2020 sont données dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Rang des pays producteurs et quantité de graphite produit en 2020 et 2021, modifié de U.S.G.S (2022)

Rang	Pays	Production en 2020 (kt/an)	Pays	Production en 2021 (kt/an)
1	Chine	762	Chine	820
2	Brésil	63,6	Brésil	68
3	Mozambique	28	Mozambique	30
4	Russie	25	Russie	27
5	Madagascar	20,9	Madagascar	22
6	Ukraine	16	Ukraine	17
7	Norvège	12	Norvège	13
8	Corée du Nord	8,1	Corée du Nord	8,7
9	Canada	8	Canada	8,6
10	Inde	6	Inde	6,5
11	Vietnam	5	Vietnam	5,4
12	Sri Lanka	4	Sri Lanka	4,3
13	Mexique	3,3	Mexique	3,5
14	Turquie	2,5	Turquie	2,7
15	Australie	0,5	Australie	0,5
16	Allemagne	0,3	Allemagne	0,3
17	Ouzbékistan	0,1	Tanzanie	0,15
18	Tanzanie	0	Ouzbékistan	0,11
Total		965,3		1037,76

Le graphite est employé dans des applications très diversifiées. Ses diverses caractéristiques physicochimiques le rendent de plus en plus prisé. Les différents domaines d'usage sont les suivants :

- L'énergie

La forte conductivité électrique du graphite, son coût relativement faible, son abondance et sa longue durée de vie sont exploités dans la fabrication des batteries lithium-ion, des piles alcalines, des nickel-hydrure métalliques. Depuis 1980, la fabrication de l'anode dans les batteries lithium-ion est dominée par l'utilisation du graphite à environ 98 %. La cathode quant à elle peut être faite de différents matériaux essentiellement constitués de lithium. Le principe de la batterie lithium-ion est de créer un courant électrique par génération d'électrons provenant de la cathode. Le stockage

de l'énergie dans une batterie type lithium-ion se fait à travers une intercalation et une désintercalation des ions lithium entre les couches de graphène (Zhang et al., 2021).

- Dans le domaine mécanique

Le graphite est utilisé dans l'industrie automobile, ferroviaire et aéronautique pour fabriquer les revêtements des pièces de frein, des garnitures d'embrayage et de nombreuses pièces mécaniques qui sont soumises à de hautes températures dans leur système de fonctionnement. Les propriétés du graphite permettent son utilisation dans des moteurs électriques, surtout pour sa conductivité. Il est aussi utilisé dans la fabrication de nombreuses pièces des moteurs à combustion tels que les joints de culasse et les joints de soupapes (Wilhelm et L'Heureux, 2006). Le domaine mécanique emploie aussi les lubrifiants qui sont constitués en partie du graphite. Sa résistance à la compression supérieure à plusieurs autres matériaux d'ingénierie permet son emploi dans la fabrication des joints et des bagues d'étanchéité pouvant supporter de haute pression (Pierson, 1993).

- La technologie de pointe

Le graphite est utilisé pour la fabrication des pièces et composantes mécaniques des fusées dans le domaine de l'aérospatial grâce à sa résistance à de hautes températures. Il est aussi utilisé dans les réacteurs nucléaires pour le contrôle de la fission nucléaire (Pierson, 1993).

- Domaine métallurgique

Le graphite entre dans la fabrication des anodes pour les cuves électrolytiques servant à la production de l'aluminium. La consommation de l'anode en graphite (produisant du CO₂ gazeux) permet la formation de l'aluminium au niveau de la cathode qui est ensuite récupéré. Le graphite est aussi utilisé pour les anodes dans les fours à arcs électriques pour la production des aciers. Il intervient aussi dans le traitement des métaux et les fontes alliées (Pierson, 1993).

Sa résistance aux hautes températures, à l'usure ainsi que sa grande inertie chimique lui valent de nombreuses applications dans le domaine chimique telles que les réacteurs chimiques (Pierson, 1993).

Il ne fait aucun doute que l'utilisation du graphite dans l'industrie est de plus en plus sollicitée. L'utilisation du produit fini nécessite des opérations qui permettent de l'obtenir, particulièrement les opérations d'exploitation durant lesquelles elles engendrent des rejets. Le point suivant décrit de façon sommaire l'exploitation et la production des rejets d'une mine, en particulier les stériles.

2.2 Formation du DMA

Le drainage rocheux est ce qui résulte de toute circulation des eaux à travers les entités structurales des espaces miniers tels que les parois des fosses, les mines souterraines, les haldes à stériles, les parcs à résidus et les routes (Aubertin, Bussière, et al., 2002). La rencontre des eaux avec les roches contenant les minéraux sulfureux exposées à l'eau et à l'air va subir des réactions d'oxydation. Lors de ces différentes réactions, si les minéraux neutralisants sont insuffisants pour neutraliser l'acidité produite, il y a une formation de DMA caractérisé principalement par un $\text{pH} < 6$ (Blowes et al., 2014). Sinon, s'il y a assez de matières neutralisantes, l'acidité produite est tamponnée et il peut y avoir risque de formation de DNC (Plante et al., 2011; Plante et al., 2012). Le DMA est caractérisé aussi par des concentrations élevées en sulfates et métaux solubles (Aubertin, Bussière, et al., 2002; Jambor et Weisener, 2005).

2.2.1 Réactivité de la pyrite

Il n'est pas possible de traiter de la notion de DMA sans parler de l'oxydation de la pyrite qui est le minéral sulfureux que les exploitants miniers rencontrent en grande proportion lors des opérations d'exploitation et de traitement (Aubertin, Bussière, et al., 2002; Plante et al., 2021).

L'oxydation des minéraux sulfureux exposés à l'air et à l'eau est la source d'une grande partie du DMA. La figure 2.3 illustre les différentes phases de l'oxydation de la pyrite. L'oxydation de la pyrite peut être directe ou indirecte. L'oxydation directe de la pyrite à l'état solide se produit en présence de l'oxygène de l'air et de l'eau (équation 2-1). Les produits d'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous sont principalement les ions H^+ , les ions sulfates et le fer ferreux. Une partie de ce fer ferreux (Fe^{2+}) peut s'oxyder aussi en fer ferrique (Fe^{3+} ; équation 2-2). Les produits d'oxydation sont fonction de plusieurs mécanismes qui influent sur la cinétique de réaction, tels que développés à la section 2.4.2. L'oxydation indirecte de la pyrite est faite par le Fe^{3+} issu de l'oxydation du fer Fe^{2+} . Cette réaction se fait à des pH inférieurs à 3,5 à 4,5. L'oxydation de la pyrite par les ions Fe^{3+} génère du Fe^{2+} et 16 moles de H^+ pour une mole de pyrite (équation 2-3) (Aubertin, Bussière, et al., 2002; Bussière et Guittonny, 2020). Durant ces réactions, des réactions de précipitation génèrent des oxhydroxydes lorsque le pH est suffisamment élevé (équation 2-4). Les principaux produits d'oxydation de la pyrite sont résumés dans l'équation 2-5. (Aubertin, Bussière, et al., 2002)

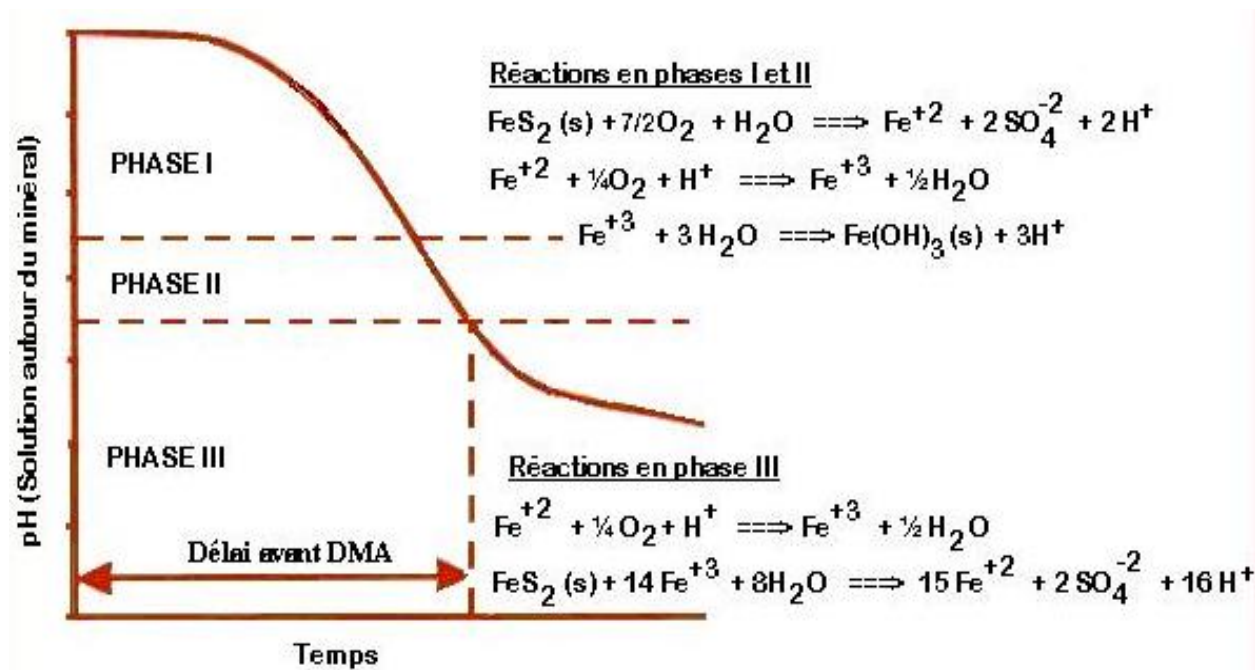
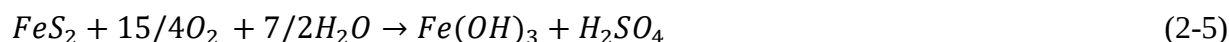
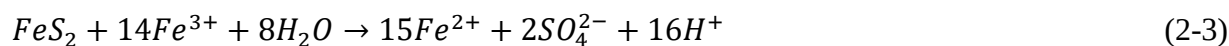
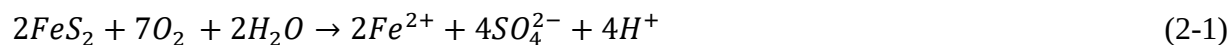


Figure 2.3 Différentes étapes de la formation du DMA, tirée de Aubertin, Bussière, et al. (2002) selon Kleinmann (1979)

2.2.2 Réactivité de la pyrrhotite

La pyrite et la pyrrhotite sont connues pour être les minéraux sulfureux ferriques les plus courants dans les rejets miniers. Dans le cas des futurs stériles de Lac Guéret, la pyrrhotite est le minéral sulfureux le plus abondant (HATCH, 2015). Les facteurs qui affectent l'oxydation de la pyrite et de la pyrrhotite sont similaires, comme la température et la baisse de pH. La pyrrhotite s'oxyderait tout de même jusqu'à 100 fois plus rapidement que la pyrite dans les mêmes conditions et produirait 2 fois moins d'acide (Belzile et al., 2004).

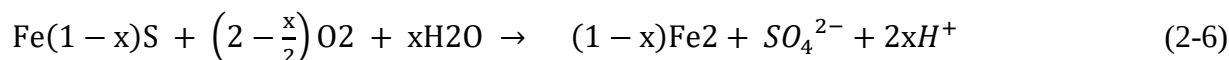
Afin de mieux comprendre et prédire le potentiel de génération d'acide des stériles de la mine du lac Guéret, il est important de faire une analyse sur les mécanismes d'oxydation de la pyrrhotite.

La pyrrhotite, de formule chimique $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, est l'un des sulfures de fer le plus abondant dans la nature après la pyrite. Sa formule chimique montre une composition non stœchiométrique de déficience en fer où x varie de 0, correspondant à FeS (troïlite), à 0,125, correspondant à Fe_7S_8 . La structure stœchiométrique de la pyrrhotite la rend extrêmement réactive et augmente avec de fortes températures suivant la loi d'Arrhenius (Belzile et al., 2004; Nicholson et Scharer, 1994).

La pyrrhotite se trouve sur deux formes cristallines, à savoir sous forme monoclinique (forme avec une plus grande carence en fer) et hexagonale (la forme la moins carencée en fer) (Thomas et al., 2001). Un système de lacunes ordonnées au sein du réseau de Fe est établi comme base de la non-stœchiométrie de la pyrrhotite. Sa structure cristalline est classée du type NiAs, dans laquelle il n'y a pas de sites interstitiels suffisamment grands pour permettre l'insertion d'atomes de soufre supplémentaires (Vaughan, 1978). Des études faites par Orlova et al. (1988) ont montré que la forme hexagonale compacte de la pyrrhotite est légèrement plus réactive avec une énergie d'activation de 46 kJ.mol^{-1} et de 50 kJ.mol^{-1} pour la variété monoclinique. Par contre, l'influence de la structure cristalline sur la réaction de la pyrrhotite n'a pas été observée par Janzen et al. (2000) qui dit ceci : « Ni la structure cristalline de la pyrrhotite ni la teneur en métaux traces n'ont eu d'effet constant ou systématique sur les taux d'oxydation de la pyrrhotite ». Nicholson et Scharer (1994) ont quant à eux observé que le taux d'oxydation de la pyrrhotite dépend fortement du pH, car ils trouvent que l'énergie d'activation de la pyrrhotite est de 52 à 58 kJ.mol^{-1} à des pH compris entre 2 et 4, et est de 100 kJ.mol^{-1} à pH 6.

L'oxygène oxyde rapidement les minéraux sulfureux lorsque ceux-ci sont exposés à l'air et en présence d'humidité, il oxyde le fer ferreux en fer ferrique, qui agit à son tour comme oxydant de la pyrrhotite. La pyrrhotite peut s'oxyder de plusieurs façons telles que l'oxydation chimique qui se fait par O_2 et Fe^{3+} . Au cours de l'oxydation, la dissolution de la pyrrhotite peut se dérouler par des voies oxydantes ou non oxydantes (Nordstrom et al., 2015). Les produits d'oxydation peuvent dépendre du degré de déficience en fer, car la troïlite ($X=0$) ne génère pas de l'acide. En revanche, la forme non stœchiométrique la plus déficiente en fer ($X=0,125$) s'oxyde pour produire un maximum de un quart de mole de H^+ (Nordstrom et al., 2015).

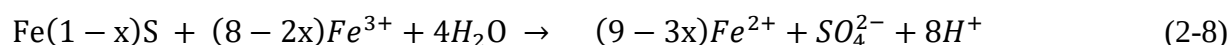
L'oxydation de la pyrrhotite peut s'opérer de plusieurs façons et donner des produits d'oxydation différents avec la formation des oxyhydroxydes de fer. Les principales voies d'oxydation qui sont censées être prédominantes sont données par les équations suivantes. L'équation 2-6 montre la réaction de la pyrrhotite par l'oxygène (Nicholson et al., 1998).



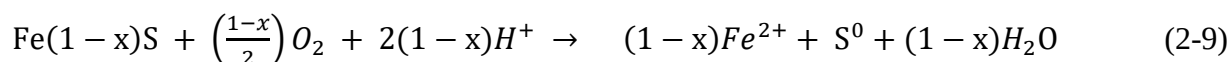
La réaction ci-dessus correspond à l'oxydation complète de la pyrrhotite, au cours de laquelle le soufre contenu dans la pyrrhotite est censé être oxydé jusqu'à son état d'oxydation de S^{+VI} .



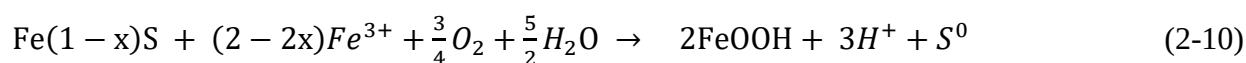
Au début de l'oxydation après qu'il y ait eu oxydation de la pyrrhotite, le fer ferreux s'oxyde pour donner le fer ferrique qui apparait davantage dans les eaux de lixiviat (équation 2-7). Il est important de savoir qu'il y a des réactions globales et qu'entre ces réactions, il y a des pseudoréactions. Cette équation décrit l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique en milieu acide par l'oxygène. La présence de Fe^{3+} peut agir ensuite comme oxydant comme le montre l'équation 2-8.



Les réactions de la pyrrhotite ne sont pas totales; elle s'oxyde de façon partielle en produisant du S^0 (équation 2-9) qui peut, à son tour, être oxydé, un phénomène catalysé par l'action des bactéries.



L'équation 2-9 décrit l'oxydation partielle de la pyrrhotite qui produit du soufre élémentaire S^0 ; cette équation montre que c'est l'oxygène qui agit comme oxydant, mais cette même réaction peut s'opérer par la présence de Fe^{3+} (équation 2-10).



Le produit de cette réaction est marqué par la production de FeOOH qui se forme par précipitation du fer trivalent qui résulte lui aussi de l'oxydation du fer bivalent.



L'équation 2-11 montre l'oxydation du soufre élémentaire pour former l'acide sulfurique.

Steger et Desjardins (1978) montrent que les produits d'oxydation de la pyrrhotite sont essentiellement de la goethite, et du soufre élémentaire et d'autres minéraux précipités sous forme de sulfates. Buckley et Woods (1985) montrent après une étude par spectroscopie photoélectrique à rayon X (XPS) que la pyrrhotite lorsqu'exposée à l'air ambiant produit des oxydes de Fe^{2+} et des hydroxydes de Fe^{3+} et/ou des oxydes de Fe^{3+} hydraté ainsi que des composés de thiosels. Bhatti et al. (1993) quant à eux, trouvent que la présence des bactéries *acidithiobacillus ferrooxidans* favorise la formation du soufre élémentaire, des produits précipités tels que la jarosite [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)$] et la schwertmannite [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$] tel que détectées par les analyses aux rayons X. Durant les processus de la réaction d'oxydation de la pyrrhotite, différents facteurs peuvent intervenir (Belzile et al., 2004).

- **La structure cristalline**

La fragmentation des roches entraîne la création de surface et modifie par la même occasion les propriétés de surface du cristal. Cette modification peut faire varier la réactivité de la pyrrhotite dans les rejets (Pratt et al., 1996). La déficience en fer est manifestée au niveau du cristal par une vacance d'atomes de fer dans la structure cristalline, ce qui peut être le résultat d'une grande vitesse d'oxydation d'environ 20 à 100 fois celle de la pyrite (Nicholson et Scharer, 1994).

- **L'oxygène et l'humidité**

Il est connu que les trois réactifs pour l'oxydation sont le minéral sulfureux, l'eau et l'air. De ce fait, la présence d'air n'est donc pas à elle seule une condition suffisante pour qu'il y ait oxydation, cela requiert une certaine humidité (une certaine teneur en eau), suffisante pour permettre l'oxydation. L'impact de l'humidité sur le taux d'oxydation est démontré dans les travaux de Steger (1982). Il étudie l'oxydation de la pyrrhotite à 37 %, 50 %, 55 % et 75 % d'humidité relative de l'air sur la variété monoclinique et montre que le taux de réaction de la pyrrhotite basée sur la production de sulfate varie de $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ à $9,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$. Le même taux de réaction varie de $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ à $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ pour le taux de réaction de la pyrrhotite basée sur la libération de fer. Il est tout de même important de souligner que la variété monoclinique est la variété la moins réactive de la pyrrhotite (Belzile et al., 2004; Janzen et al., 2000).

- **Température**

Comme bon nombre de réactions chimiques, la vitesse de réaction de la pyrrhotite augmente avec la température. Kwong (1995) trouve dans ses travaux de recherche que la température agit beaucoup plus sur la vitesse de réaction d'oxydation que la baisse de pH. La vitesse de réaction peut augmenter considérablement pour une augmentation de la température en milieu biotique. Le phénomène dans ces réactions chimiques respecte la loi d'Arrhenius (Janzen, 1996; Nicholson et al., 1988; Steger, 1982). De plus, Nicholson et al. (1998) trouvent que l'effet de la température sur les réactions de la pyrrhotite est similaire à celui de la pyrite dans les conditions d'oxydation similaires et avec des énergies d'oxydation comprises entre 50 et 60 kJ.mol⁻¹. Les travaux menés par Coulombe (2012) sur les résidus de la mine Raglan ont démontré que l'oxydation des sulfures était réduite dans l'intervalle de température de -2 à -6.

- **Évolution du pH**

L'oxydation des minéraux sulfureux entraîne la production de H⁺ qui fait baisser progressivement le pH au sein de la pile des rejets miniers. Durant ces phénomènes géochimiques, la neutralisation insuffisante de l'acide couplé à la poursuite de l'oxydation va faire baisser le pH de plus en plus et empêcher la précipitation de Fe³⁺. Ce mécanisme devient très favorable à l'installation des bactéries qui contribuent au cycle du fer et du soufre (Belzile et al., 2004).

- **Facteur biotique.**

Comme mentionné précédemment, la baisse du pH favorise l'installation des bactéries. De ce fait, la présence des bactéries telles que les *acidithiobacillus ferrooxydans* permet de catalyser la réaction d'oxydation des minéraux sulfureux. L'effet des bactéries sur les réactions varie selon le pH et la température (Nicholson et al., 1998). Ils ont observé un taux de production de sulfate d'environ 10 fois supérieur à celui de l'essai abiotique à pH 4; cependant pour les pH 2 et 6, les taux de sulfates produits étaient similaires tant en milieu biotique qu'abiotique.

- **Production du fer ferrique**

L'oxydation de la pyrrhotite par le fer ferrique est plus importante en condition oxygène qu'anoxique. La présence des ions ferriques décuple le taux d'oxydation de la pyrrhotite (Kwong, 1995). Toutefois, Nicholson et al. (1998) trouvent que le taux d'oxydation de la pyrrhotite en présence des ions ferriques est le quart ce celui de la pyrite.

2.2.3 Métaux dissous liés au DMA

L'oxydation des minéraux sulfureux entraîne la baisse du pH qui favorise la solubilisation d'espèces dissoutes dans les eaux acides, comme le sulfate (SO_4), le fer (Fe), l'aluminium (Al), le manganèse (Mn). Néanmoins, dans des conditions de DMA, il peut y avoir plusieurs métaux solubles, y compris des éléments traces. Ces métaux facilement mobilisables dans des conditions de DMA (faible pH) sont néfastes pour le monde biotique et abiotique (Langmuir, 1997; Luoma et Rainbow, 2008; Tessier et Turner, 1995). La toxicité et la corrosivité d'un milieu peuvent être facilement indiquées par le pH qui sont habituellement plus importantes à des pH inférieurs à 6,5 et supérieurs à 9,0 (Cravotta III, 2008). La variation de pH d'un milieu entraîne la solubilisation de certaines espèces, la figure 2.4 illustre la solubilité de certains hydroxydes formés de quelques métaux. Les études menées par Cravotta III (2008) sur les relations entre le pH, le sulfate (SO_4), les concentrations en métaux, les analogies et disparités de débit et de la chimie des échantillons de certains lixiviats acides ont permis d'avoir certaines informations. Ces informations ont mis en exergue les processus environnementaux qui contrôlent les concentrations d'éléments dissouts et des phénomènes de précipitations dans les lixiviats. Il constate dans ces analyses que le pH augmente lorsque le débit des lixiviats et l'alcalinité augmentent tandis que l'acidité, la concentration de SO_4 et des métaux dissouts diminue. Ce constat lui a permis de mettre en exergue le facteur dilution dans les phénomènes de neutralisation et des concentrations des métaux en solution. Il constate une limitation à de faibles valeurs de concentrations de certains métaux traces tels que l'As, le Se, et le B grâce à la présence des minéraux de fer III néoformés (schwertmannite, goethite, ferrihydrite), la figure 2.5 présente le domaine de prédominance de certains minéraux de fer néoformés de 140 échantillons de DMA étudiés par Cravotta III (2008). Ces minéraux néoformés forment des complexes avec des métaux par des réactions de précipitation permettant de réduire la disponibilité des métaux en solution.

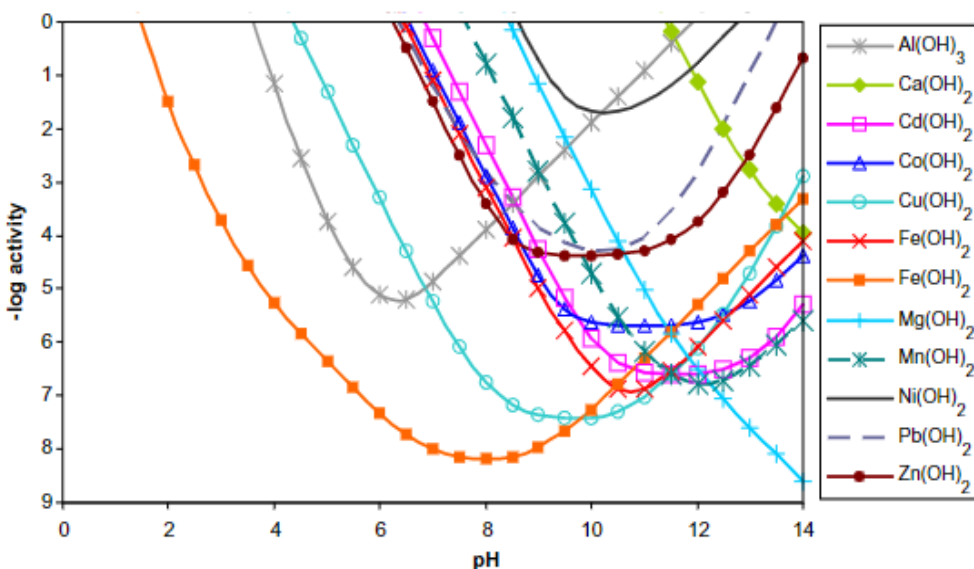


Figure 2.4 Illustration de la solubilité de certains hydroxydes en fonction du pH à 25°C (Cravotta III, 2008).

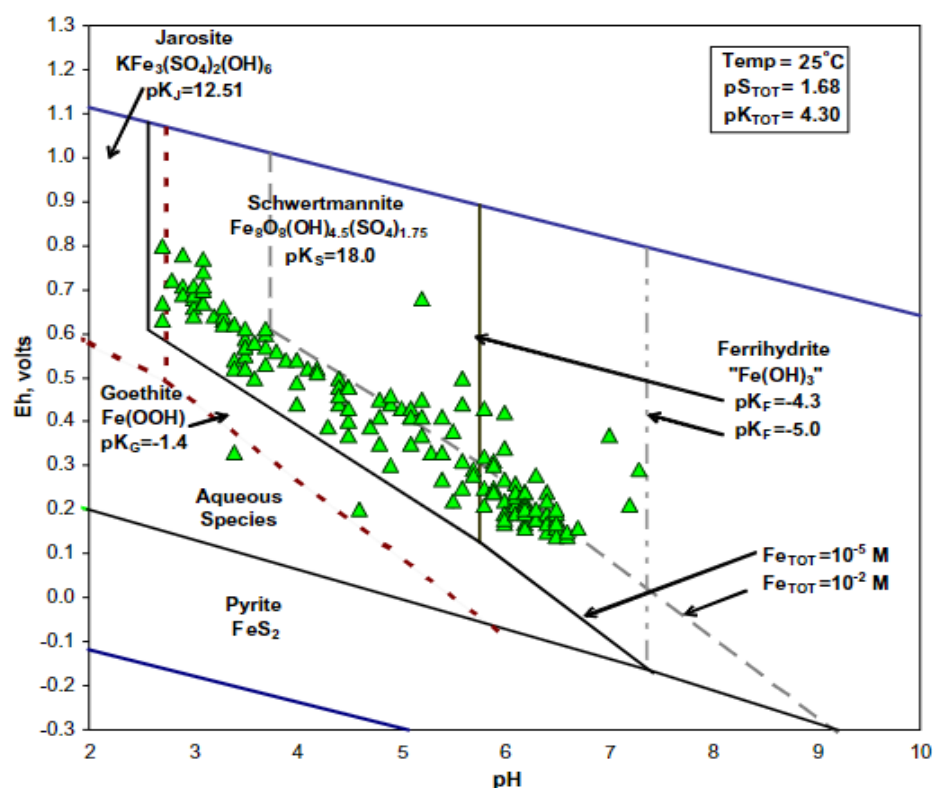


Figure 2.5 Graphique illustrant les zones de prédominance des minéraux néoformés de 140 échantillons de DMA liés à la mesure de leur pH et Eh. Les zones de prédominances sont issues des calculs thermodynamiques (Cravotta III, 2008).

2.2.4 Thermodynamique des réactions

Le drainage minier est la résultante d'une multitude de réactions entre le solide sulfureux et son environnement. Les réactions qui peuvent s'opérer sont des réactions acide-base, oxydation-réduction, complexation, lixiviation, sorption, précipitation-dissolution (Aubertin, Bussière, et al., 2002). Toutes ses réactions sont décrites par des calculs thermodynamiques permettant de définir l'état des phénomènes chimiques dans un milieu réactionnel, il peut y avoir :

La constante d'équilibre K permet de décrire la relation liant l'activité des ions des réactifs et des produits d'une réaction. À supposer un système réactionnel théorique suivant, l'équation (2-12), l'expression thermodynamique de son état est donnée par K (équation 2-13) (Plante, 2021).



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2-13)$$

Dans des réactions chimiques où le système n'est pas à l'équilibre, l'expression décrivant l'état de la réaction du système est donnée par le quotient réactionnel Q (équation 2-14).

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2-14)$$

Où Q est appelé quotient réactionnel

[] correspondant aux activités des ions respectifs en mol/l. L'activité d'un ion est sa concentration effective en solution du fait qu'il peut y avoir interférence des autres ions présents en solution. Elle tient donc compte de la concentration de tous les ions présents dans une solution et s'exprime de la façon suivante.

$$a_i = \gamma_i \times [i] \quad (2-15)$$

Où

a_i : activité de l'ion [mol/l]

γ_i : Coefficient d'activité [-]

$[i]$: Concentration de l'ion [mol/l]

La réaction (équation 2-12) peut être dans un état d'équilibre alors $Q=K$. La réaction peut se déplacer vers les produits alors $Q < K$. Dans le cas $Q > K$ la réaction va vers les réactifs.

La dissolution d'un minéral dans une solution se traduit par l'équation (2-16). Lorsque la réaction décrit la génération d'un solide, le K est appelé produit de solubilité (K_{ps}) (équation 2-17).



$$K_{ps} = \frac{[A]^a[B]^b}{1} = [A]^a[B]^b \quad (2-17)$$

Les réactions de dissolution sont contrôlées par l'indice de saturation (I.S.) (équation 2-18).

$$I.S. = \log\left(\frac{Q}{K_{ps}}\right) \quad (2-18)$$

Si $I.S. > 0$, cela traduit que $Q > K_{ps}$ du minéral dans la solution et il y a un état de saturation ou de sursaturation, il y a de ce fait la formation de minéraux secondaire.

Si $I.S. < 0$, cela traduit que le $Q < K_{ps}$ du minéral dans la solution, le minéral est sous-saturé en solution et il y a dissolution

Si $I.S. = 0$, cela traduit des conditions d'équilibre et le minéral est à concentration constante dans la solution, les réactions de précipitations et de dissolution d'une phase minérale précise sont simultanée de telle sorte à maintenir la concentration des différentes espèces chimiques entrant dans la composition minérale constante en solution (Yanful et Orlandea, 2000).

2.2.5 Mécanismes de neutralisation

Certains minéraux ont la capacité de neutraliser l'acidité produite par les sulfures (Plante et al., 2011). Leur présence dans la composition minérale permet le contrôle du DMA. Ces minéraux sont principalement des minéraux carbonatés (calcite, dolomite, sidérite...), hydroxydes (gibbsite, manganite, goethite...) et silicates (chlorite, orthose, albite...) (Aubertin, Bussière, et al., 2002). Parmi ces minéraux, d'autres ont une grande capacité de neutralisation. Les minéraux par ordre de grandeur de capacité de neutralisation sont respectivement les suivantes : la calcite, la dolomite, l'ankérite et la sidérite. La sidérite quant à elle n'est pas un neutralisant véritable, car lors de sa dissolution, elle laisse en solution le fer ferreux qui va s'oxyder en fer ferrique générant ainsi autant d'acide que la sidérite en a neutralisé voir équation (2-19) à (2-21) (Paktunc, 1999; Plante et al., 2012).





L'oxydation des sulfures génère généralement des ions sulfates en solution. Lors des réactions de neutralisation, la dissolution des minéraux de carbonate, d'hydroxyde et de silicate permet de neutraliser l'acide produit par oxydation des sulfures. Les réactions de dissolution et de précipitation sont des mécanismes géochimiques importants qui déterminent la qualité finale des eaux provenant des rejets miniers. Les réactions d'hydrolyse sont des processus de formation des minéraux secondaires, mais ces réactions favorisent la baisse du pH par la même occasion (Aubertin, Bussière, et al., 2002), l'exemple est l'équation 2-21.

Les précipités secondaires forment parfois une couche de passivation sur les surfaces actives des minéraux sulfureux. Cette passivation peut diminuer les taux de réaction (Villeneuve, 2004). Certains minéraux couramment rencontrés suite à des réactions de précipitation sont les oxydes et oxyhydroxydes responsables de la couleur ocre qui est généralement observée dans le DMA (Plante et al., 2012).

2.2.6 Formation des minéraux secondaires

La présence des minéraux secondaires est le résultat de la neutralisation de l'acide produite par oxydation des minéraux sulfureux ainsi que de certains processus tels que l'hydrolyse. Après la déposition des rejets miniers sulfureux, ceux-ci subissent des altérations (oxydation) au fil du temps. Durant cette altération naturelle des rejets, certains minéraux primaires contenus dans la pile subissent des réactions d'oxydation et de solubilisation. Ces réactions font apparaître de nouveaux minéraux. Ce sont les minéraux néoformés absents dans la composition minéralogique initiale (Aubertin, Bussière, et al., 2002; Elghali et al., 2021; Jambor et Blowes, 1994; Morin et Hutt, 2001). Ces minéraux peuvent se former directement à la déposition, au cours de la déposition ou bien après celle-ci. Ces minéraux secondaires sont le résultat des réactions de précipitation et/ou de cristallisation en fonction de la solubilité des ions en solution. Ces réactions de neutralisations génèrent des cations tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , provenant des minéraux neutralisants et aussi des sulfures. Si les concentrations de ces cations sont élevées, il y a précipitation et formation de phases secondaires telles que : le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), l'anhydrite ($CaSO_4$), l'epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), les minéraux secondaires d'aluminium et d'hydroxydes ferriques. Ces phases

secondaires peuvent modérer la génération progressive d'acide et réduire la concentration de métaux dissous (Aubertin, Bussière, et al., 2002; Bussière et al., 2005; Nordstrom et al., 2015). D'autres minéraux secondaires sont les oxyhydroxydes de fer et les sulfates. Certains de ces minéraux apparaissent au gré des cycles de séchage et disparaissent au mouillage, l'exemple est fait avec le sulfate de fer hydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). La formation des minéraux secondaires modifie la qualité des eaux de drainage et aussi les conditions hydrogéologiques au sein des piles des rejets. La précipitation des minéraux secondaires a tendance à combler les vides entre les grains de minéraux initiaux et à créer des chemins préférentiels pour la circulation des eaux (Blowes et al., 1991). À des pH plus bas, les neutralisants tels que les silicates peuvent se solubiliser et relarguer des cations tels que l'aluminium provenant des aluminosilicates pour former des sulfates d'aluminium très solubles pH acide (Blowes et al., 2014). La plupart des minéraux sulfatés sont sous formes hydratés et assez solubles, ils ne sont de ce fait rencontrés qu'en période sèche sous forme de sels, et deviendront aussi solubles en période de mouillage (Nordstrom, 2011).

Tableau 2.2 Liste de quelques minéraux secondaires; modifiée de Aubertin, Bussière, et al. (2002)

Groupes	Minéraux	Formules
Carbonates	Ankérite	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
	Azurite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
	Calcite	CaCO_3
	Sidérite	FeCO_3
	Rhodochrosite	MnCO_3
	Smithsonite	ZnCO_3
	Strontianite	SrCO_3
Silicates	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Hydroxydes	Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Goethite	FeOOH
	Manganite	MnOOH
	Boehmite	$\text{AlO}(\text{OH})$
Oxydes	Hématite	Fe_2O_3
	Magnétite	Fe_3O_4
	Tenorite	CuO
	Cuprite	Cu_2O
Sulfates	Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Anhydrite	CaSO_4
	Barite	BaSO_4
	Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$

Le tableau 2.2 ci-dessus donne quelques minéraux secondaires, certains peuvent être à la fois primaires et secondaires, tel que la sidérite, l'ankérite et le gypse (Aubertin, Bussière, et al., 2002).

2.3 Essais de prédiction géochimique

L'exploitation minière est susceptible d'engendrer des rejets pouvant être nocifs pour le monde abiotique et biotique. Pour faire face à cela, il est nécessaire de bien caractériser les matériaux d'un site minier durant toutes ses phases de mise en valeur. Ces caractérisations ont pour but de prédire un éventuel drainage minier (acide ou neutre), d'en anticiper le contrôle, et de prévoir des moyens de traitement s'il y a lieu (Aubertin, Bussière, et al., 2002). Dans l'optique de mieux prédire le comportement géochimique des rejets d'une mine, plusieurs essais en laboratoire sont effectués, à savoir les essais statiques et cinétiques (MEND, 2009; Plante, Bussière, Benzaazoua, et al., 2014). Les essais statiques sont rapides dans la réalisation et informent sur le potentiel de génération d'acide, tandis que les essais cinétiques sont plus longs et informent sur le comportement géochimique et la qualité des eaux qui en découle (Bouzahzah et al., 2014b; MELCC, 2020; MEND, 2009). Les essais cinétiques permettent de simuler une altération accélérée et contrôlée afin de fournir des informations sur les réactions géochimiques telles que : les taux de réaction d'oxydation et de neutralisation ainsi que les précipitations au sein du rejet. La prédiction géochimique du comportement des stériles d'une mine en voie d'exploitation est très importante dans son développement dans l'optique de mieux gérer les déchets engendrés. Pour mieux élaborer cette gestion, il faudrait qu'il y ait une bonne fiabilité de la prédiction (Aubertin, Bussière, et al., 2002).

2.3.1 Essais statiques

L'objectif des essais statiques est de connaître le potentiel de génération d'acidité d'un échantillon et son potentiel de neutralisation. Ce sont des essais durant lesquels des réactions chimiques sont provoquées en vue de faire réagir les minéraux acidogènes et les minéraux neutralisants. Ces essais permettent de déduire un bilan de réaction appelé Acid Base Accounting (ABA) (Aubertin, Bussière, et al., 2002). Le potentiel d'acidité (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) des échantillons soumis aux essais statiques dépendent étroitement des compositions minéralogiques de l'échantillon (Plante, 2004). La comparaison entre le PA et le PN obtenu permet de déterminer si le rejet représenté par l'échantillon soumis aux essais est générateur ou consommateur d'acide.

Trois différents types de tests statiques sont généralement utilisés dans le projet de caractérisation selon la méthode de mise en réactions et de son déroulement dans le temps. Ces principaux types d'essais sont : le Net Acid Génération tests (les essais NAG), les tests statiques minéralogiques et les tests statiques chimiques. Les informations plus détaillées de ces différents tests se trouvent dans Plante (2004), MEND (2009), Bouzahzah et al. (2014b).

2.3.1.1 Le pH de pâte

Le pH de pâte consiste à mesurer le pH d'un mélange formé de l'échantillon pulvérisé à une granulométrie $< 250 \mu\text{m}$ et d'eau désionisée dans un rapport liquide/solide de 1/2 massique. Ce ratio permet de tendre vers les conditions de saturation du matériau. Ce ratio peut toutefois varier dépendamment des propriétés du matériau et de la taille des particules. Les résultats obtenus sont utiles pour la suite des essais (MEND, 2009; Plante et al., 2015).

2.3.1.2 Le potentiel de génération d'acide

Le calcul du PA est fait au moyen de la formule à l'équation 2-22, en considérant le soufre total au lieu du soufre sulfure comme écrite dans l'équation 2.22. Cette méthode est celle de Sobek et al. (1978). La considération du soufre total dans l'échantillon surestime le PA de l'échantillon parce que cette méthode de calcul considère que tout le soufre contenu dans l'échantillon est sous forme pyrite et est susceptible de totalement s'oxyder pour produire de l'acide. Pourtant, une certaine proportion de soufre peut être dans les phases minérales non susceptibles de subir une oxydation et de générer de l'acide. Il est donc important de soustraire le soufre sous forme sulfates qui n'est pas susceptible de produire d'acide pour avoir un PA assez représentatif de la réalité (MEND, 2009; Paktunc, 1999; Plante et al., 2020).

Des méthodes de prédictions du PA sont détaillées dans Lawrence et Wang (1997).

La méthode de calcul du PA la plus utilisée est celle de Sobek modifiée par Lawrence et Wang (1997). Le PA est calculé après avoir soustrait la teneur en soufre sulfate de la teneur en soufre total équation 2-22 et 2-23.

$$\text{PA} = 31.25\% \text{S}_{\text{sulfure}} \quad (2-22)$$

$$\% \text{S}_{\text{sulfure}} = \% \text{S}_{\text{total}} - \% \text{S}_{\text{sulfate}} \quad (2-23)$$

Cette méthode est largement utilisée en Amérique du Nord avec pour seul inconvénient de ne pas tenir en compte le potentiel d'acidité de chaque espèce de sulfures.

Une méthode qui tient compte de l'acidité de chaque espèce minérale est proposée par Paktunc (1999) voir équation 2-24. La méthode consiste à calculer le PA par une sommation du PA de chaque espèce minérale susceptible de produire l'acidité en fonction de sa concentration et de la stœchiométrie de sa réaction

$$PA = \sum_{i=1}^k \frac{98 \times 10 \times Xi \times ni}{Mi} \quad (2-24)$$

PA : potentiel acide, exprimé en kg d'équivalent acide sulfurique par tonne

98 : masse molaire de l'acide sulfurique [g/mol]

10 : facteur de conversion [1000 kg/t/100 %]

Xi : pourcentage massique des sulfures [%]

ni : nombre de moles d'acide formées par oxydation

k : nombre de sulfures

Mi : masse molaire du sulfure [g/mol]

L'équation (2-24) peut être simplifiée par les équations suivantes, en tenant compte que c'est une seule phase minérale de sulfure qui est majoritaire et que les autres peuvent être négligées. En remplaçant dans l'équation (2-24) $Mi = M_{pyrite} = 120 \text{ g/mol}$ et $Mi = M_{pyrrhotite} = 87.9 \text{ g/mol}$ (Paktunc, 1999).

$$PA = 16,33 Xi \quad \text{Pour la pyrite} \quad (2-25)$$

$$PA = 11,15 Xi \quad \text{Pour la pyrrhotite} \quad (2-26)$$

2.3.1.3 Le potentiel de neutralisation

La détermination du PN se fait plus souvent à l'aide des tests statiques chimiques (Lawrence et Wang, 1997; Plante, 2004; Sobek et al., 1978). Les tests statiques chimiques se font par ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 N sur 2 g d'échantillon, il est dénommé test de Fizz. La réaction qui s'opère est distinguée par une effervescence, l'opérateur évalue le degré d'effervescence suivant 4 classes, de nul, faible, modéré à forte. Ce classement lui permet de

déduire le volume de HCl suffisant pour dissoudre les carbonates et les silicates de l'échantillon. Les opérations de chauffage à 90 °C et de titrage au NaOH qui s'en suivent sont requises pour déterminer le PN. Cette méthode est celle de Sobek.

Lawrence et Marchant (1991) ont proposé une modification à la méthode Sobek en éliminant l'opération de chauffage pour tendre le plus près des conditions réelles rencontrées en environnement. Car l'opération de chauffage surestime le PN en faisant réagir des minéraux très peu réactifs dans les conditions naturelles tels que les silicates (Lapakko, 1994). Dans leur méthode, Lawrence et Wang (1997) ajoutent des volumes plus faibles d'acide en différentes étapes, soit dès le début, après 2 h et après 22 h, de façon à maintenir le pH du mélange entre 2,0 et 2,5 pendant toute l'opération. Ils estiment à la fin des réactions que les neutralisants ont tous été consommés et ils procèdent au titrage de l'acide restant dans la pulpe à l'aide du NaOH (0.5 ou 0.1 N) jusqu'à atteindre un pH de 8,3. Cette méthode permet de mesurer avec plus de réalisme le potentiel de neutralisation de l'échantillon. L'équation (2-27) tirée de Coastech Research Inc (1989) décrit la détermination du PN.

$$PN (kg \text{ CaCO}_3/t) = [(N_{HCl} \times ml \text{ de HCl}) - (N_{NaOH} \times ml \text{ de NaOH}) \times 50]/M \quad (2-27)$$

Cette méthode surestime aussi tout de même le PN, car le procédé fait réagir des minéraux qui ne sont pas susceptibles de réagir dans les conditions du drainage acide. Certains minéraux neutralisants peuvent générer de l'acidité résiduelle durant le processus de neutralisation. C'est le cas de la sidérite pure (FeCO_3), surtout que le Fe^{2+} produit ici n'a pas le temps de s'oxyder en Fe^{3+} et de s'hydrolyser afin de favoriser la formation de cet acide. Le PN de la sidérite est souvent considéré nul surtout s'il n'y a pas substitution d'une certaine proportion de fer dans le FeCO_3 par du Ca et Mg (Bouzahzah et al., 2014a; Jambor et al., 2003; Lawrence et Marchant, 1991). Dans ces articles, on trouve des clés dichotomiques pour le choix de la méthode de calcul de PN en fonction de la minéralogie de l'échantillon.

Potentiel de neutralisation lié au carbonate

Ce potentiel de neutralisation se fait par calcul à partir de l'analyse du carbone total contenu dans l'échantillon (Lawrence & Wang, 1997) (Bouzahzah et al., 2014b). Dans cette méthode de calcul de PN lié au carbonate (PNC; équation 2-25), on suppose que tout le carbone contenu dans l'échantillon est sous forme carbonates. Elle n'est valide que si, dans l'échantillon en question, seuls les carbonates agissent comme neutralisant. Étant donné que le fer (Fe) et le manganèse (Mn)

peuvent entraîner la formation d'acide après leur oxydation et/ou hydrolyse dans les eaux interstitielles, une correction a été apportée à cette méthode en soustrayant le pourcentage de la sidérite, multipliée par un coefficient de 8,64 (Plante et al., 2012). Cette correction a lieu sur la base des résultats minéralogiques fiables qui indique la présence de la sidérite et sa proportion contenue dans l'échantillon. Cette méthode peut être facilement applicable pour le calcul du potentiel de neutralisation d'un matériau essentiellement riche en calcite ou en dolomite.

$$PNC = \%C_{inorg} \times 83,33 \quad (2-28)$$

$$PNCC = PNC - 8,64 \times (\%FeCO_3) \quad (2-29)$$

2.3.1.4 Interprétation des résultats des essais statiques

La finalité des essais statiques est de comparer le pouvoir de génération d'acidité et le pouvoir de génération de neutralisation propre au matériau afin de savoir si le matériau en fin de compte est potentiellement générateur d'acide, non générateur ou incertain. Cette comparaison se fait au moyen de la différence entre le PN et le PA dénommé le potentiel net de génération (PNN=PN-PA) ou par la ratio entre le PN et le PA (NPR=PN/PA) (Plante et al., 2015). Un matériau est acidogène si son PNN < -20 kg CaCO₃/t, non générateur si le PNN > 20 kg CaCO₃/t, et incertain si le PNN est compris entre -20 kg et 20 kg de CaCO₃/t. Quant à l'emploi du NPR, le matériau est générateur de DMA si le NPR < 1, non générateur si le NPR > 2 ou 3 et incertain si le NPR est entre 1 et (2 ou 3) (MEND, 2009; Plante et al., 2020). Cette interprétation à l'aide du PNN ne permet pas à lui seul de pouvoir se fixer quant à un potentiel de drainage miner. Il importe toujours de mieux connaître la minéralogie des matériaux, afin d'avoir une interprétation la plus valide possible (Lawrence et Scheske, 1997; Plante, 2022). Ces interprétations sont résumées dans la figure 2.6.

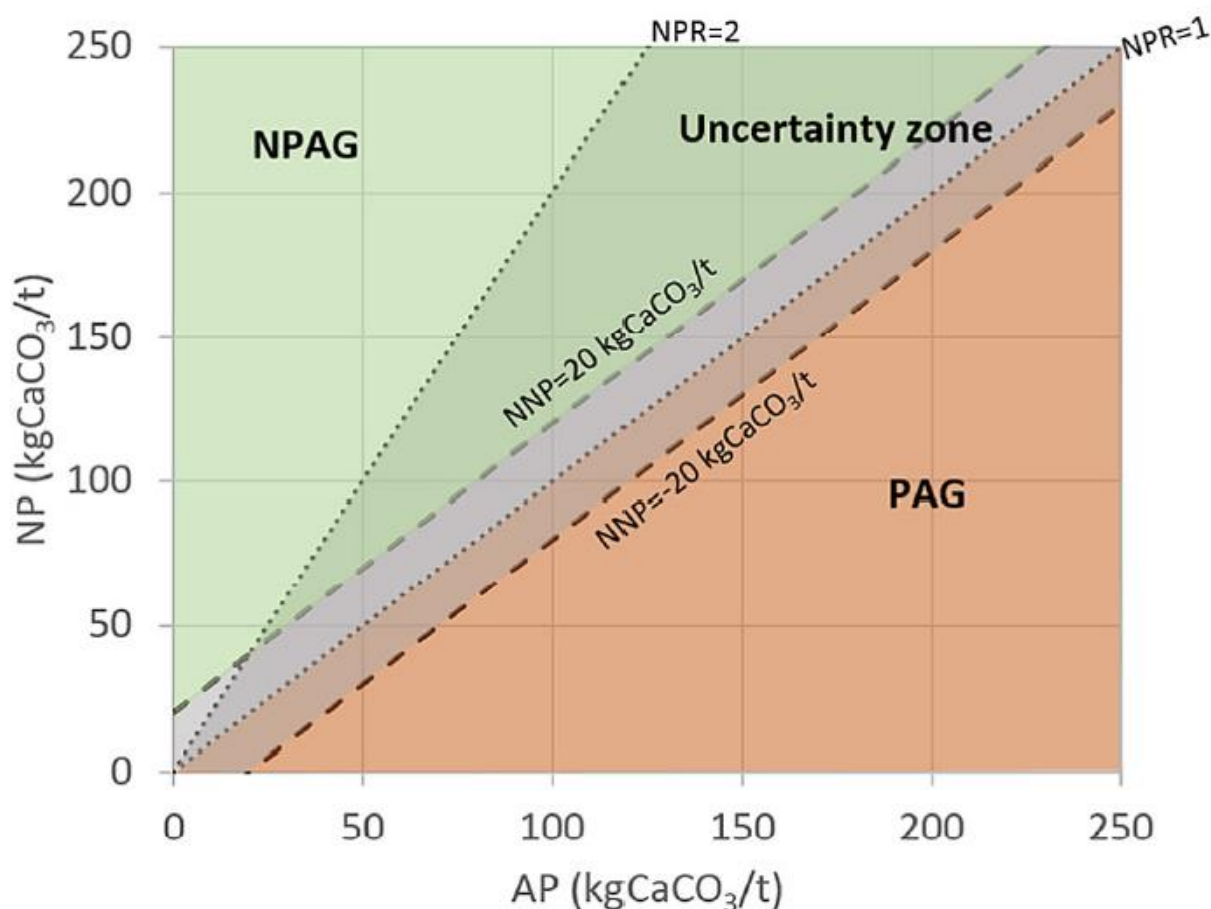


Figure 2.6 Interprétation graphique des essais statiques (Plante et al., 2020).

2.3.2 Essais cinétiques

Après les essais statiques qui ont renseigné sur le potentiel de génération d'acide, surtout si le PNN est compris entre la gamme de générateur à la gamme incertaine, il est nécessaire d'effectuer des essais cinétiques. Ceci dans l'optique de déterminer le potentiel de drainage minier ou du potentiel du drainage neutre contaminé. Le drainage neutre contaminé survient généralement lorsque les minéraux neutralisants sont présents en quantité suffisante pour neutraliser l'acide produit. Bien que les minéraux neutralisants aient relevé le pH, certains métaux demeurent solubles à des pH neutres ou proche de la neutralité, ce qui entraîne donc en drainage à pH neutre, mais à forte concentration en métaux dissous (Plante, 2010). Les essais cinétiques permettent de déterminer les taux d'oxydation des minéraux sulfureux, la vitesse de génération d'acide et la capacité des minéraux neutralisants à réagir. Ces essais simulent une altération naturelle et/ou accélérée des rejets miniers dans des conditions contrôlées en laboratoire ou au gré des conditions naturelles sur

le terrain. Ils sont généralement de longues durées (de quelques mois à 2 ans, voir un peu plus) et dépendent des objectifs. Ils permettent de suivre les différents paramètres (pH, potentiel d'oxydoréduction, conductivité, alcalinité, acidité, concentrations des métaux, teneur en sulfates) qui caractérisent le drainage rocheux (Morin et Hutt, 1998; Plante et al., 2011; Plante et al., 2015; Villeneuve, 2004).

2.3.2.1 Essais en cellules humides

Les essais en cellules humides permettent de fournir les taux de réaction des minéraux primaires. Les figures 2.7 et 2.8 illustrent un exemple de montage d'une cellule humide. Ils permettent de renseigner sur le ratio entre le taux de génération d'acide et de neutralisation. Ils permettent aussi de prédire les valeurs de pH de réaction du matériau. Alors que les essais en colonnes voire section 2.5.2.2 permettent en outre de renseigner sur la formation des minéraux secondaires qui sont plus réalistes avec les conditions de terrain. Il est important de souligner l'écart qu'il peut y avoir entre les phénomènes observés en cellule humide avec les réalités sur le terrain (Plante, Bussière et Benzaazoua, 2014). Cet essai est normé par l'ASTM (American Society for Testing Materials) (ASTM D5744) (ASTM, 1996). Cette norme décrit succinctement le procédé de l'essai en cellule humide.

Le principe des essais consiste à mettre dans une enceinte en plexiglas de forme cylindrique un échantillon d'environ 1 kg de matériaux secs de granulométrie <6 mm qui va subir plusieurs cycles de rinçages. Les opérations de rinçages se font avec 500 ml ou 1 l d'eau désionisée de façon hebdomadaire. Le cycle hebdomadaire comprend un rinçage de l'échantillon avec de l'eau désionisée qui reste en contact avec le matériau pendant environ 3 à 4 h et ensuite le lixiviat est récupéré pour être analysé. Après le rinçage, le matériau est soumis à 3 jours d'air humidifié à plus de 90 % à un débit de 1 à 10 l/min. Ce test se fait sur une durée moyenne de 8 mois ou plus, dépendamment des objectifs de la recherche. La particularité de ce test réside dans ses conditions d'oxydation ou le volume d'eau utilisé pour le rinçage est très important par rapport au solide. À cela s'ajoutent les cycles d'aération procurant des conditions optimales d'oxydation. Le ratio liquide/solide élevé favorise la dissolution des minéraux neutralisants et empêche la formation des minéraux secondaire (Bouzahzah et al., 2014b; Lord, 2021; Morin et Hutt, 1998; Plante et al., 2015).



Figure 2.7 Photographie d'un essai en cellule humide (Villeneuve, 2004)

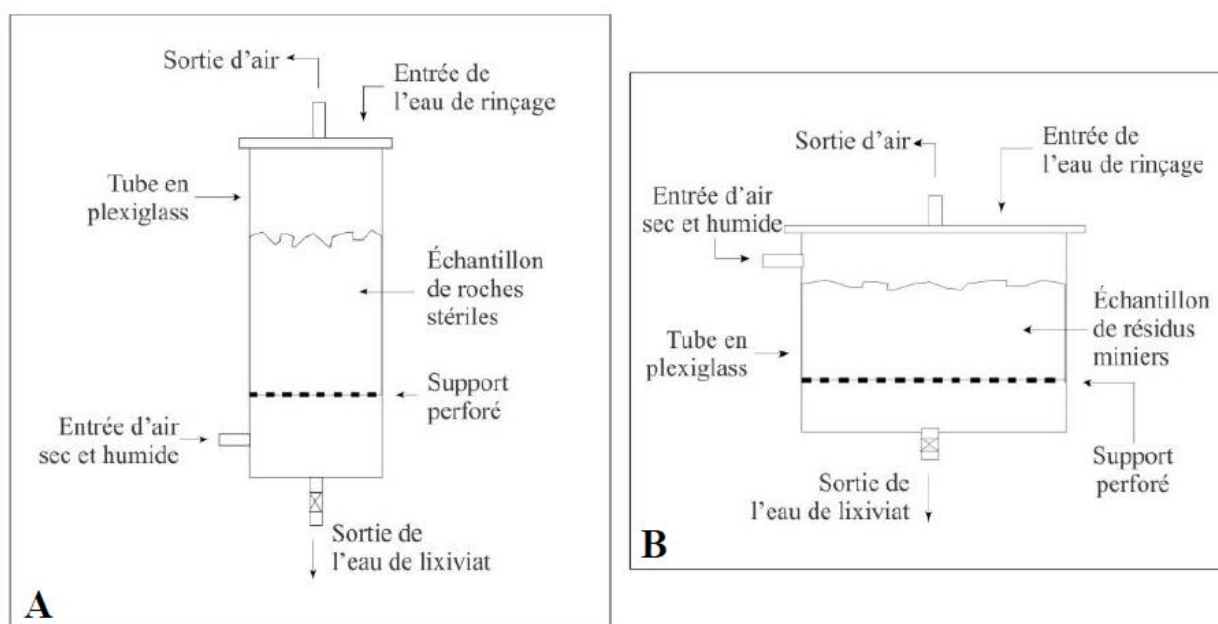


Figure 2.8 Schéma d'une cellule humide pour des stériles (A) ou pour des résidus (B) tiré de Michaud (2016) d'après MEND (2009) et Morin et Hutt (2001)

2.3.2.2 Essais en colonnes

Contrairement aux essais en cellules humides, cet essai n'est pas normalisé, il est conçu et adapté en fonction des besoins en recherche (Plante et al., 2015; Plante et al., 2020). Ils permettent de simuler des scénarios d'oxydation et de restauration allant des méthodes d'amendement aux méthodes de recouvrement. La figure 2.9 illustre un exemple de montage d'une colonne d'essai. Bon nombre d'essais en colonnes simulent comme les essais en cellules humides des cycles de mouillage et séchage avec de l'eau désionisée d'un volume variable selon les objectifs de l'étude. Dans certains cas la saturation des matériaux peut être à l'origine du choix du volume d'eau. Les colonnes peuvent dans certains cas être instrumentées avec des sondes de teneur en eau et des sondes de succion. Ces instruments permettent de mesurer des paramètres hydrogéotechniques. Durant les essais il est possible d'adapter des techniques de mesure de la consommation d'oxygène qui va permettre de déduire la réactivité des rejets. Ces essais de consommation d'oxygène effectués permettent d'évaluer l'efficacité des méthodes de restaurations dans certains travaux de recherche (Demers et al., 2011; Demers et al., 2009). Les colonnes utilisées en laboratoire ont généralement 14 cm de diamètre (Plante et al., 2015), la hauteur est très variable, et dépendent très souvent de la quantité des matériaux soumis aux essais. La règle conseille que le diamètre de la colonne soit de 6 fois la taille de la plus grosse particule qui doit être soumise à l'essai. Cette considération a pour but d'éviter la formation des zones d'écoulement préférentielle dans la colonne (Plante et al., 2015). De ce fait, dans certains travaux de recherche, et selon les objectifs, le diamètre de la colonne peut être de 30 cm (Kalonji Kabambi et al., 2017; Plante et al., 2015). Elles sont faites de matières en polyvinyle chlorite (PVC), de plexiglas ou de tout autre matériau inerte (Lord, 2021). Dans les essais en colonnes, la fréquence de rinçage est plus longue qu'en cellule humide, d'un minimum de 2 semaines à 1 mois sur une durée d'essais variant généralement entre 1 et 2 ans. Contrairement à l'essai en cellule humide, les essais en colonnes permettent de simuler les conditions naturelles pour mieux décrire certaines réactions chimiques qui peuvent s'opérer au sein du matériau. L'analyse des résultats de ses essais permet de statuer sur le potentiel de génération de DMA avec une plus petite marge d'incertitude (MEND, 2009; Plante et al., 2015). Il est important de souligner que cet essai ne permet pas de faire des calculs de taux de réaction du matériau à cause des phénomènes de précipitation qui maintiennent une certaine quantité de produits d'oxydation dans les colonnes et ne sont donc pas présents dans les lixiviats qui sont soumis aux analyses chimiques (Plante et al., 2015).

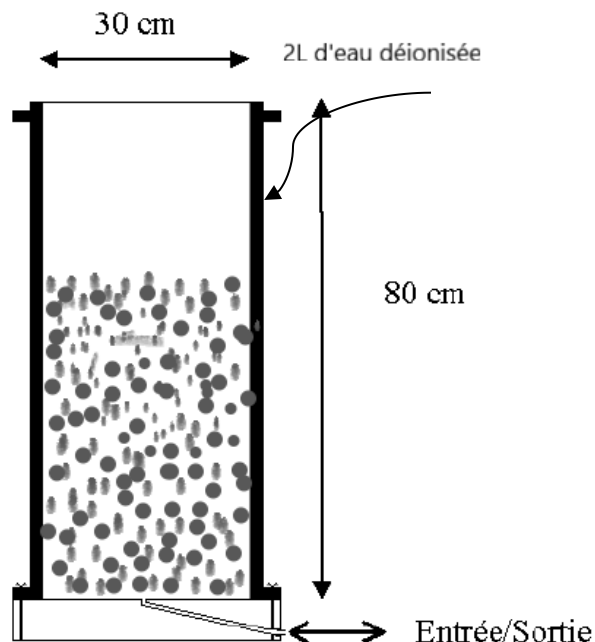


Figure 2.9 Coupe verticale d'une colonne modifiée de Éthier (2011)

2.3.2.3 Essais en colonnes de terrain

Le principe des essais de colonnes de terrain est très similaire à celui des colonnes de laboratoire. Dans les colonnes de terrain, la taille des grains soumis à l'essai est généralement plus grande que celles dans les colonnes de laboratoire (<50 mm dans certaines études). L'une des différences est que le rinçage est laissé au gré des conditions climatiques. Plante et al. (2015) dit aussi qu'il est possible d'effectuer des arrosages à une fréquence planifiée avec de l'eau de pluie récoltée à l'endroit où sont placées les colonnes, ou dans certains cas avec une eau désionisée. Le plus important dans les essais en colonnes est de faire un montage qui va permettre, de simuler les conditions qui sont établies dès le départ du projet, afin de mieux répondre aux objectifs établis.

2.3.2.4 Interprétation des essais cinétiques

Dès lors que les résultats des tests statiques sont incertains, les essais cinétiques demeurent le seul moyen de prédire la génération de drainage minier avec bien sûr des limites. Plante et al. (2015) soulèvent les différentes limites rencontrées énoncées par plusieurs travaux. Il est donc de ce fait important d'analyser les résultats en tenant en compte des possibles limites et écarts par rapport au phénomène à l'échelle réel. Les limites qu'elle a recensées sont les suivantes (Plante et al., 2015)

- Résultats contradictoires entre les tests en cellule humides et ceux en colonnes (Benzaazoua et al., 2008; Demers et al., 2008). Cela peut probablement être lié à la granulométrie. La taille des grains peut influencer la surface disponible pour les réactions et leur capacité à retenir l'eau et éviter un séchage rapide. Cette rétention d'eau influence la disponibilité de l'oxygène pour une oxydation maximale des sulfures (Bowell et al., 2006)
- Influence du cycle d'air sec et humide en cellule humide sur la réactivité des échantillons. Le séchage du matériau peut éliminer l'eau interstitielle sur les grains et ralentir le processus d'oxydation, surtout celui de la pyrite (Bowell et al., 2006).

2.4 Quelques techniques de contrôle du DMA dans les haldes

Il y a moins de travaux qui ont été menés jusqu'à présent sur les techniques de contrôle de DMA dans les haldes à stériles comparé au parc à résidus. C'est donc un secteur qui attire une bonne attention de certains chercheurs. Certaines techniques telles que la couche de contrôle d'écoulement (CCE), Dubuc et al. (2017); Martin et al. (2019) est une technique prometteuse pour la restauration des haldes à stériles. Cette section consiste à décrire de façon sommaire certaines techniques de contrôle de DMA tel que la désulfuration, le mélange et superposition des stériles générateurs et non générateurs, amendements alcalins. Bien que ces nombreuses techniques soient adaptées pour des parcs à résidus, elles ont fait l'objet d'étude dans les haldes à stérile.

2.4.1 Couche de contrôle des écoulements

La CCE a pour objectif de contrôler les infiltrations d'eau dans la pile de stériles en la déviant l'eau sur les talus. Pour que la technique respecte les objectifs, la couche de contrôle doit être composée de matériaux à grains relativement plus fins que les stériles afin de jouer le rôle de couche de bris capillaire. La CCE est disposée au-dessus d'un banc de stérile avec une inclinaison de 5 à 10%. Cette inclinaison couplée au bris capillaire (phénomène qui existe lorsqu'on superpose un matériau de faible perméabilité avec un autre de perméabilité plus élevée) dû au contraste entre les propriétés hydrogéologiques des deux matériaux favorise le ruissellement au sein de cette couche et minimise les infiltrations (Dubuc et al., 2017; Martin et al., 2019). Cette technique de restauration est illustrée dans la figure 2.10. Des essais d'infiltration à grande échelle ont été simulés dans les travaux de Dubuc et al. (2017) pour évaluer l'efficacité de la CCE. Cette couche a été construite avec du sable local compacté (0,7 m) surplombé par une couche d'anorthosite qui fait office de protection

(Lanoix et al., 2017). Les résultats des essais sur l'évaluation des propriétés hydrogéologiques de la CCE menée par Lanoix et al. (2017) que sur l'essai d'infiltration mené par Dubuc et al. (2017) donnent des résultats prometteurs. Néanmoins, en 2019 des résultats des travaux de recherche ont constaté une baisse de la performance de la couche de contrôle d'écoulement dans la partie aval de la couche (Dimech et al., 2019). Il suggère donc d'affiner les simulations numériques pour évaluer son efficacité à long terme.

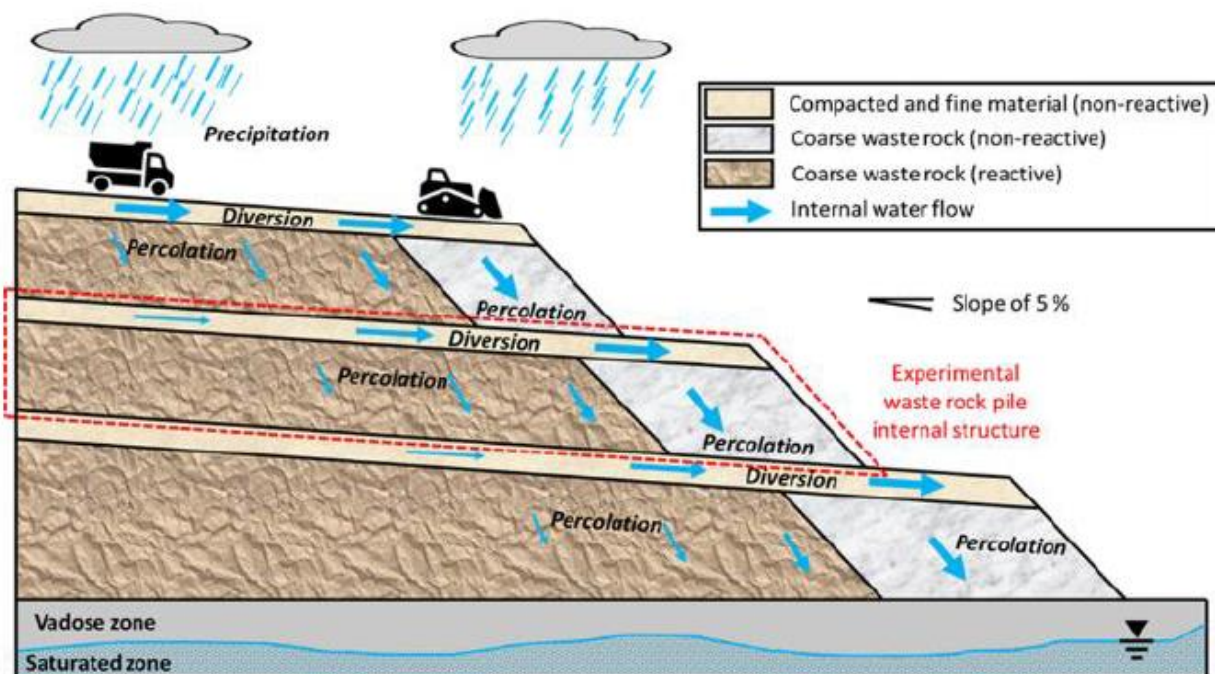


Figure 2.10 Configuration de la couche de contrôle d'écoulement dans les bancs de stérile, tirée de Dimech et al. (2019), adaptée de Aubertin et al. (2005)

2.4.2 Désulfuration

L'étendue des haldes à stériles ainsi que la granulométrie très étalée lui confère une grande variabilité des propriétés chimiques et hydrogéotechniques (Amar, Elghali, et al., 2021). Ces haldes à stériles contiennent des minéraux sulfureux qui subissent des réactions d'oxydation et peuvent générer le DMA si les minéraux neutralisants sont insuffisants. Dans le souci de trouver des techniques de contrôle de DMA dans ce type de déchet, la méthode de désulfuration a été développée. Elle s'avère efficace et applicable pour une gestion des roches stériles en amont (Amar, Benzaazoua, et al., 2021; Amar et al., 2020). Pour atteindre les résultats escomptés en désulfuration, les procédés de traitement utilisés sont la méthode de séparation gravimétrique, les

procédés de flottation (Amar et al., 2020; Benzaazoua et al., 2017). Amar, Elghali, et al. (2021) ont étudié cette méthode sur la fraction fine ($<2,4$ mm) des stériles d'une mine en utilisant la méthode gravimétrique et le procédé par flottation. Il s'est avéré que le procédé par gravimétrie est plus efficace que celle par flottation. Mais pour mener à bien ce procédé, une bonne évaluation minéralogique ainsi que du comportement géochimique des minéraux est importante. Il en ressortait de leur étude qu'il est important de mener des études technico-économiques (faisabilité à l'échelle industrielle). De plus, durant ces procédés, les métaux lourds ayant une valeur économique peuvent être aussi récupérés et aider à la compensation des charges de traitement.

2.4.3 Barrière à l'oxygène

La technique de contrôle de DMA à l'aide des couvertures barrière à oxygène est généralement faite au moyen de la couche à effet de barrière capillaire (CEBC) comme cela est employé dans la restauration des parcs à résidus avec des adaptations. Cette technique a été testée dans le cas de la halde à stérile de la mine Equity Silver au moyen des tills comme matériau pour la couverture. Dans cette étude, ils ont évalué la performance de la technique sur la capacité de la couverture à limiter l'infiltration de l'eau par l'effet bris capillaire entre le til compacté (0,5 m) et le stérile en dessous. Cette technique permet de bloquer l'oxygène par la saturation élevée de la couche compactée. Au-dessus de cette couche compactée, une couche de till non compacté (0,3 m) a été rajoutée pour protéger la couche compactée (O'kane et al., 1998). Les propriétés des couvertures pour agir comme CEBC sont maintenues, car la couche de rétention d'humidité était toujours saturée sur la zone sélectionnée pour l'étude (Weeks et Wilson, 2005).

2.4.4 Amendement alcalin

Dans une pile de stériles idéalement mélangée avec l'amendement, les sulfures sont en contact étroit avec les matériaux consommant l'acide produit, l'homogénéité est un facteur qui facilite la consommation d'acide dans toute la pile. Le contact étroit des matériaux alcalins permet une oxydation des sulfures à des pH compris entre 6 et 8, car l'acidité produite est directement neutralisée par le bicarbonate (HCO_3^-). Ceci empêche la migration de l'acidité dans la pile, réduisant ainsi la lixiviation des métaux. Le lixiviat qui s'écoule d'une pile de stériles idéalement mélangée avec des matériaux alcalins aurait un pH neutre, avec de faibles concentrations de métaux traces provenant des minerais solubles en phase acide (Mehling et al., 1997). Ils soulignent

l'importance de ne pas s'éloigner d'une homogénéisation ou d'une juxtaposition idéale des roches sulfureuses avec les matériaux alcalins. Sans quoi l'oxydation rapide des sulfures peut rapidement produire des lixiviats acides dans les zones localisées où il y a une insuffisance des matériaux neutralisants capables de maintenir des conditions alcalines à proximité des grains de sulfures. Plus la séparation entre les matériaux sulfureux potentiellement générateurs d'acide et les matériaux neutralisants est grande, plus la possibilité de lixiviation des métaux solubles en phase acide est grande avant la neutralisation. Un mélange non idéal, favorise l'accroissement des concentrations d'ions délétères dans l'eau interstitielle n'ayant pas rencontrée une alcalinité suffisante pour favoriser la précipitation de certains métaux. Ces phénomènes sont aussi conditionnés par les conditions hydrogéologiques au sein de la pile des rejets. Les caractéristiques hydrogéologiques de la pile peuvent limiter davantage le contact étroit entre les eaux de percolation acides et alcalines dans la pile, du fait des chemins préférentiels.

2.4.4.1 Utilisation des matériaux neutralisants comme technique de contrôle de DMA

La neutralisation est une méthode de contrôle à court terme, l'apport en matériaux neutralisants avant la restauration a pour but d'améliorer le pH et à faire précipiter le fer ferrique (Deschamps et al., 2009). Cette technique consiste à mélanger les rejets générateurs de DMA avec les matériaux alcalins. Ce procédé ne vise pas à arrêter l'oxydation des sulfures, mais à neutraliser l'acidité des eaux de drainage des rejets. Les principaux matériaux utilisés dans l'amendement sont les carbonates de calcium (et/ou de magnésium) (Deschamps et al., 2009; Lapakko et al., 1997). Le calcaire est le plus économique des agents neutralisants couramment utilisés dans le traitement des eaux de drainage acide. Sa dissolution au contact des eaux acides produit de l'alcalinité et favorise une augmentation du pH (MEND, 1997). L'efficacité du calcaire peut être limitée au fil du temps par la formation d'une couche de précipité d'hydroxydes sur les surfaces. Il faut aussi souligner l'aspect économique de l'utilisation du calcaire. L'aspect économique est donc un enjeu pour le choix des matériaux neutralisants, ils doivent être efficaces et économiques. Les sous-produits de certaines usines peuvent être des solutions intéressantes comme les cendres volantes issues de la combustion du charbon minéral des centrales électriques, les poussières des fours de cimenteries et les boues rouges d'aluminerie (Doye, 2005), les phosphates (Deschamps et al., 2009).

Les phosphates sont très peu utilisés dans certains cas comme amendement alcalin. Ils sont plus utilisés pour la stabilisation des métaux lourds contenus dans les sols contaminés. Ils forment des précipités stables par complexation des minéraux phosphato-métalliques ce qui permet de réduire la concentration des métaux lourds (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) dans les eaux interstitielles. Le Fe^{3+} peut être aussi précipité par le phosphate réduisant ainsi la concentration de fer ferrique dans les eaux interstitielles et par conséquent l'oxydation indirecte de la pyrite par le fer ferrique (Deschamps et al., 2009; Skousen et al., 1998).

Les boues alcalines provenant des industries papetières peuvent aussi être utilisées pour la neutralisation de l'acidité produite. Elles sont souvent composées d'une grande partie de Calcium, de magnésium ainsi que du sodium et du potassium dépendamment des processus de traitement mis en place dans l'usine ou proviennent du rejet (Chtaini et al., 2001). L'apport des boues alcalines des industries de papeteries sur les rejets miniers acidogènes permet d'accroître l'alcalinité, ainsi que le pH. Cet apport réduit la présence de bactéries (Chtaini et al., 1996; Deschamps et al., 2009) et l'oxydation.

Les boues provenant des industries de l'aluminium possèdent une certaine alcalinité qui peut neutraliser l'acidité produite par les minerais sulfureux. Elles sont de couleur rouge, généralement composée de l'hydroxyde de sodium (NaOH) qui est très soluble dans l'eau, des oxydes et hydroxydes d'aluminium, de fer et de sodium (Doye, 2005).

Le calcaire est aussi généralement utilisé dans les processus d'amendement. Contrairement à la chaux, le calcaire occasionne la formation des précipités tels que les oxydes de fer, le gypse. Ces formations recouvrent généralement la surface des grains de calcaire (principalement de la calcite et très peu de la dolomite). L'atténuation de la génération de DMA est peu efficace et cela est lié généralement à la granulométrie du calcaire, à sa vitesse de réaction, à sa facilité à permettre la précipitation des minéraux secondaire à ses surfaces (Rose et Daub, 1994).

La chaux, quant à elle, est généralement de granulométrie fine et contient une alcalinité qui est facilement libérée, empêchant la génération du DMA (Rose et Daub, 1994). C'est pourquoi dans les travaux de Rose et Daub (1994), il constate qu'aucun sulfate, Fe et Mn n'est détecté dans les effluents.

Des études de comparaison d'apport d'amendement avec trois différentes sources d'alcalinité (boues rouges, chaux hydratée et calcaire dolomitique) sur des stériles hautement acidogène ont

révélé que seul deux des additifs alcalins se sont avérés être efficaces à savoir la chaux hydratée et la boue rouge. Elles ont néanmoins pour inconvénient de pouvoir augmenter la quantité de matière dissoute (Abreu et al., 2012).

En conclusion, l'analyse des travaux antérieurs permet de dire qu'il y a trois principaux critères pour une bonne efficacité d'un amendement. La granulométrie, la vitesse de réaction, la teneur en minéraux neutralisants.

Les cendres quant à elles, leur potentiel neutralisant a été étudié dans plusieurs travaux (Calugaru, 2014; Deschamps et al., 2006; Genty, Bussière, Benzaazoua, et al., 2012; Genty, Bussière, Potvin, et al., 2012). Les cendres sont généralement issues des centrales de production d'énergie (Heviánková et al., 2014) ou des usines de pâte à papier (Breton, 2008). Les travaux de Genty, Bussière, Benzaazoua, et al. (2012) et (Calugaru, 2014) ont montré le potentiel chimique qu'ont les cendre à neutraliser des lixiviats acides et la rétention des contaminants (métaux). Les cendres sont disponibles en grande quantité et plus accessibles, contrairement aux autres moyens d'amendement (Heviánková et al., 2014). Il a été montré que l'utilisation des cendres de bois permettait de retenir 57 % de Mn, 35 % de Ni et 100 % de Fe, d'As, de Co, de Cu et de Zn (Heviánková et al., 2014).

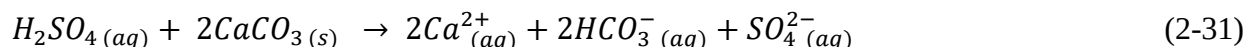
2.4.4.2 Réactivité des minéraux carbonatés

La présence des minéraux carbonatés tels que le carbonate de calcium (CaCO_3) (calcite), le carbonate de magnésium et de calcium [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$] (dolomite), le carbonate de magnésium, de fer et de calcium [$\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$] (ankérite) et le carbonate de fer (FeCO_3) (sidérite). Ces minéraux sont importants dans les gisements riches en minéraux sulfureux (Al et al., 2000), bien que la sidérite ne soit pas un neutralisant net (comme mentionné au point 2.5.1.3). La dissolution des carbonates est généralement rapide comparé aux autres minéraux neutralisants. La solubilisation des minéraux carbonatés libère des cations métalliques tels que le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le fer (Fe) et le manganèse (Mn). Le rehaussement du pH va entraîner la formation des précipités avec ces cations libérés en solution (Benzaazoua et al., 2004; Doye, 2005). Le processus de neutralisation conduit à de nombreuses réactions telles que les réactions de précipitation, de coprécipitation, de complexation, d'adsorption sur la surface des minéraux carbonatés. Ces réactions sont gouvernées par le pH, les conditions redox et la composition chimique de l'eau interstitielle (Doye, 2005).

La solubilité du calcaire est fonction du pH de la solution, de la température et du CO₂ dissous qui est sous forme H₂CO₃ qui est acide faible qui fait réagir le calcaire pour produire du calcium et du bicarbonate qui va neutraliser l'acide produit par l'oxydation des sulfures (Gazea et al., 1996).



Équation (2-30) est la neutralisation partielle de l'ion hydrogène par le carbonate de calcium qui donne de l'acide carboxylique



L'équation (2-31) illustre la réaction de la calcite avec l'acide sulfurique (Gazea et al., 1996). Comme dit plus haut, la réaction de la calcite est plus rapide, bien qu'elle nécessite 2 fois plus de matière que la dolomite, cela est illustré par la stœchiométrie des (Blowes et Ptacek, 1994). Mais la rapidité de la neutralisation prévaut devant la quantité de matériau à utiliser. Les températures impactent aussi sur la cinétique de neutralisation de l'acide sulfurique par les carbonates.

2.4.4.3 Réactivité de la dolomite

La dolomite est un minéral composé de Calcium, de magnésium, du carbone et de l'oxygène. Elle a une densité moyenne de 2,84 et une dureté moyenne à l'échelle de Mohs de 3,7. Elle est un élément neutralisant de l'acide. Elle est d'autant plus réactive que le pH de l'acide appliqué est bas.



Selon l'équation de neutralisation de l'acide sulfurique par la dolomite, voir l'équation (2-32), une mole de dolomite est nécessaire pour neutraliser une mole d'acide sulfurique. Le taux de dissolution de la dolomite est inférieur de 3 à 60 fois celui de la calcite (Genty et al., 2008).

La constante de dissolution de la dolomite à 25 °C est de log K= -17,09 qui est inférieur à celle de la calcite qui est log K= -8,48 (Stumm et al., 1996). Les travaux de Genty et al. (2008) ont clairement démontré l'impact que la teneur en carbonate de calcium et la granulométrie ont sur la dissolution, qui est de 316 mg CaCO₃/j pour la calcite fine, contre 214 mg CaCO₃/j pour la calcite grossière.

2.4.4.4 Estimation des quantités des matériaux neutralisants

Il est nécessaire d'estimer la quantité de matériaux neutralisants à apporter dans un traitement par amendement alcalin. Cela peut se faire en se basant sur les résultats des tests statiques qui permettent de déduire la quantité de matériaux neutralisants à apporter à un matériau pour neutraliser l'acidité produite. Les calculs à cet effet sont faits en tenant en compte du potentiel de neutralisation et de génération d'acide de l'amendement à utiliser d'une part, et du potentiel de neutralisation et de génération du matériau générateur d'acide (Elghali et al., 2019). L'équation (2-33) donne un moyen de calcul de la quantité d'amendement nécessaire.

$$\%R = 100 \times \frac{(NP_{tailings} - (f \times AP_{tailings}))}{(f \times \sum_i^n Xi \times APi) - (\sum_i^n Xi \times NPi)} \quad (2-33)$$

NP tailings est le potentiel neutralisant du matériau sulfureux; AP est son potentiel d'acidité. %R est le ratio de matériau alcalin à ajouter au matériau sulfureux. Le coefficient f est le ratio NP/AP du matériau sulfureux. Xi est la proportion de chaque amendement à utiliser, cette proportion est 1 si c'est un seul amendement. APi et NPi sont respectivement le potentiel d'acidité et de neutralisation du matériau alcalin (Elghali et al., 2019).

Dans l'optique de respecter la proportion d'amendement (10 % des stériles) qui sera utilisé, il ne sera pas utile de calculer la quantité nécessaire. La masse d'amendement est plutôt liée à la disponibilité du matériau qui sera présentée dans la section 3.

2.5 Travaux antérieurs similaires à la recherche

Avant, pendant et après toute exploitation, il est important de faire des essais pour connaître la qualité de l'eau qui sera issue des futurs rejets miniers. Afin de respecter les normes sur la qualité des eaux rejetées par les entreprises exploitantes, certaines techniques sont étudiées. C'est dans cette optique que Lapakko et al. (1997) a effectué des travaux visant aussi à améliorer la qualité de l'eau par un amendement alcalin. Ces travaux consistaient à tester six différentes charges (0; 0,5; 1; 2; 3 et 5 g de calcaire/g de soufre dans l'échantillon de roche) de calcaire d'une granulométrie de 2 mm. La masse de l'échantillon de roche sulfureux à 2,1% de soufre était la même sur les différents essais (75 g) de granulométrie comprise entre le diamètre strictement supérieur à 53 et inférieur ou égal à 149 µm. L'étude de Lapakko et al. (1997) simule l'apport d'un amendement sur l'altération de la fraction fine des stériles et souligne le fait d'obtenir des résultats peu probants

quant au stérile de grande taille du fait certainement de la taille des grains et de la difficulté à mélanger adéquatement le stérile et l'amendement. Le but de l'apport d'un matériau alcalin est de relever le pH qui agit directement sur la présence des bactéries et la précipitation du fer ferrique dans des phases d'oxyhydroxyde qui enrobent les surfaces des sulfures. Il suggère lors de cette étude de tenir compte de la masse de sulfure de fer et de carbonate pour respecter un équilibre entre le PA et le PN de l'ensemble. Car l'ajout insuffisant de matériau alcalin peut plutôt favoriser une oxydation des sulfures, il faudrait un seuil d'alcalinité qui permette de ralentir l'oxydation des sulfures (Burt et Caruccio, 1986; Mehling et al., 1997).

Des études faites dans l'optique de faire un amendement alcalin font état d'une efficacité lorsque les particules de calcaires sont fines de même que les particules de roche sulfureuses. La granulométrie efficace était en moyenne inférieure à 1 mm pour calcaire et de 4 mm pour les roches sulfureuses dans certains cas d'étude. Pour une granulométrie plus grande, les résultats n'étaient pas concluants, car la taille des grains ne permet pas d'avoir des contacts étroits entre particules (Day, 1994; Rose et Daub, 1994). Lapakko et al. (1997) dans ces travaux constate une efficacité considérable sur la capacité de l'amendement à neutraliser l'acidité produite sur la durée du test en laboratoire.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente et décrit la méthode expérimentale et le matériel utilisés lors des travaux de recherche effectués. Les matériaux utilisés dans ce projet viennent du site du gisement du lac Guéret. La première section de ce chapitre présente le projet PARIDM-Mason graphite, ainsi que le site d'où vient les matériaux. Il présente et décrit aussi les différents protocoles utilisés dans la réalisation de certaines tâches en vue de la caractérisation.

3.1 Présentation du projet PARIDM-Mason

3.1.1 Présentation de l'entreprise Mason Graphite

Mason Graphite est une entreprise canadienne fondée en 2012 (HATCH, 2015), elle détient 100% des droits sur le gisement du lac Guéret. Elle est en outre détentrice de 70 titres miniers couvrant le site minier et autour de celui-ci. Elle se consacre à la recherche d'occasions d'investissement et est spécialisée dans les minéraux industriels liés aux batteries et leurs sous-produits.

En 2022, une co-entreprise a été formée avec Nouveau Monde graphite afin de continuer le développement du projet Lac Guéret. Au moment de la rédaction de ce mémoire, le projet minier a été réévalué avec un accroissement de dix fois le projet de base et renommé projet Uatnan (NMG, 2022).

Le projet de base de la mine du lac Guéret consiste à l'exploitation de graphite par une mine à ciel ouvert, avec une production annuelle de concentré de 52 000 tonnes pendant 25 années d'exploitation (HATCH, 2015).

3.1.2 Localisation et accessibilité du site du projet

La mine de graphite du lac Guéret est située au nord-est du Québec dans la municipalité régionale de comté de Manicouagan. La région est d'un climat typiquement de la forêt boréale, avec des températures allant de -50 °C en hiver à 30 °C en été. Le site est au 51°07'N et 69°05'O à 285 km de direction nord-ouest de Baie-Comeau. Il est accessible par la route 389, ensuite par le chemin forestier 202 sur environ 85 km. La mine sera à ciel ouvert, générant une fosse d'une superficie de 13 hectares et d'une profondeur de 90 m selon les prévisions. Le site de la mine sera constitué de

toutes les installations nécessaires pour le bon fonctionnement de la mine excepté l'usine de traitement qui se trouvera à Baie-Comeau (HATCH, 2015). La figure 3.1 illustre une vue aérienne de l'aperçu du futur site minier.



Figure 3.1 Localisation du site minier de Mason Graphite (Cassoff et al., 2018).

3.1.3 Description des différentes composantes de la mine.

L'exploitation de la mine de Lac Guéret se fera par fosse et aura une superficie de 13 hectares à la 25^e année d'exploitation pour une profondeur de 90 m. L'extraction de la minéralisation se fera par bancs de 10 mètres (Cassoff et al., 2018), la quantité de minerai extrait sera de 4,465 Mt. Elle sera précédée par un décapage d'environ 1,25 Mt de mort terrain au total au fil de l'exploitation sur les 25 années (WSP, 2019). Le mort terrain sera disposé dans une halde de mort terrain. Juste en dessous du mort terrain, il y a la roche encaissante qui recouvre la minéralisation. Son enlèvement générera les stériles d'environ 2,051 Mt qui seront entreposés dans une halde à stériles. La méthode d'exploitation est par forage et sautage suivis du transport par camions. La figure 3.2 décrit les différentes composantes du futur site minier élaboré par WSP. À la période actuelle de rédaction de ce mémoire, le projet a été revu à la hausse et la configuration du site minier ne sera probablement plus la même.

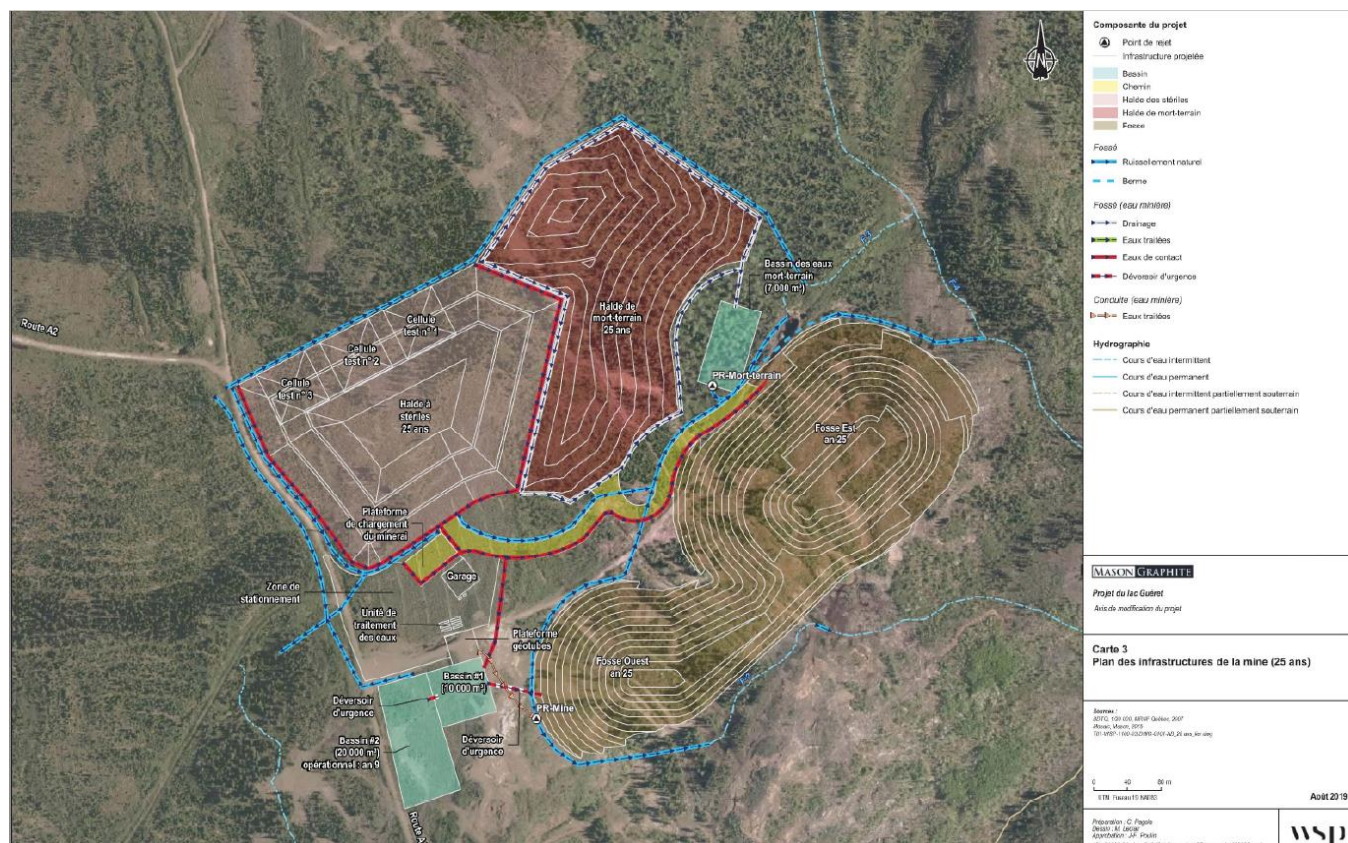


Figure 3.2 Description des différentes composantes de la mine de Mason tirée de (WSP, 2019)

3.1.4 Géologie et minéralisation

3.1.4.1 Géologie locale

La préservation de l'environnement contre les polluants minéraux issus de l'exploitation minière passe par une bonne prédiction du comportement géochimique des matériaux miniers qui est, quant à elle, assujettie à une bonne caractérisation géochimique. L'interprétation ultérieure des résultats des essais cinétiques effectués en laboratoire et sur le terrain repose dans une certaine mesure sur les connaissances de la géologie et de la minéralogie des roches encaissantes et du minerai exploité (Aubertin, Bussière, et al., 2002). Le contexte de géologie régionale de la zone comprend la plus au sud-ouest de plusieurs anticlinaux allongés de roches métasédimentaires du groupe de Gagnon.

Le groupe de Gagnon quant à lui comprend la stratigraphie traditionnelle des dépôts de fer. La succession des plis du Manicouagan du Sud-ouest montre un dépôt de marbre dolomitique de la formation de Denault qui se trouve sous le niveau de la formation de fer de Sokoman. La formation

de Sokoman (sédiments riches en fer) recouvre la formation de Denault. Les faciès non oxydés ou faiblement oxydés, les oxydes de fer et les silicates quartziques de la formation de Sokoman forment des plis synclinaux et anticlinaux. Le faciès qui ne contient pas d'oxyde de la formation de Sokoman se trouve au-dessus du faciès à oxyde de fer. La partie supérieure de la formation de Sokoman a un contact diachronique et transitoire avec les sédiments pélitiques sus-jacents de la formation de Menihek. La partie basale de l'unité du Menihek quant à lui forme le membre du lac Guéret de la formation de Menihek. Les roches métasédimentaires graphitiques sont concentrées dans le membre du lac Guéret au-dessus des gisements de la formation de fer de Sokoman.

Le graphite économiquement exploitable se trouve dans le gneiss supérieur (partie basale de l'unité de Menihek). Le gisement de graphite s'est formé en couches à l'intérieur d'un dépôt sédimentaire clastique basal sous des conditions anoxiques qui ont préservé le carbone organique. Au cours de cette formation, des sulfures primaires ont été précipités (principalement de la pyrrhotite) au sein du graphite. Les sulfures sont limités à ce régime de dépôt et ne sont pas présents dans les roches encaissantes.

Les dépôts de graphite et d'oxyde de fer ont été modifiés par des périodes de déformations au cours de l'orogénèse grenvillienne. Les pendages de la foliation ont été affectés par des modèles de plis d'interférence issue d'un plissement croisé. Les dépôts de graphite sont parallèles à la foliation. Les processus de déformation tardive ont provoqué une recristallisation locale des roches encaissantes, sans remobilisation significative des minéraux. Ce processus a facilité la formation de la pyrite à partir de la pyrrhotite d'origine (Cassoff et al., 2018; Michaud et Lamontagne, 2020).

3.1.4.2 Minéralisation

Le carbone organique a été déposé dans les bassins sédimentaires détritiques à grains fins après le dépôt de la formation ferrifère basale de ferriman. La consolidation de ces dépôts sédimentaires a constitué par la suite du grès avant le processus de métamorphisme. Ces types de dépôts peuvent être localisés aux abords de la formation de Sokoman. Ils sont caractérisés par une gamme stratigraphique de composition variable de roches clastiques de la formation de Menihek qui est comprise entre la formation de Sokoman et les lits carbonés. Au cours des multiples séries de déformations qui ont entraîné la formation de la ceinture orogénique grenvillienne, il y a eu métamorphisme des sédiments carbonés en graphite (Chauvel et Dimroth, 1974; Evans, 1978; G., 2008; Lyons et al., 2019b; Rioux, 2008).

La minéralisation du gisement de Lac Guéret est constituée de sédiments détritiques organiques (carbonés) qui ont subi un métamorphisme pour former une minéralisation graphitique en paillottes. Cette formation est prise dans une roche encaissante du type métamorphique qui est le gneiss (Lyons et al., 2019a). Le graphite est sous forme de lentilles et de couches aux épaisseurs variant de ± 10 m à plus de 80 m, s'étalant sur plus de 2000 m (Michaud et Lamontagne, 2020). Il s'est formé en différentes strates dans les intercalations de dépôt sédimentaire clastique basal dans des conditions anoxiques qui ont préservé le carbone organique et favorisé la précipitation des sulfures primaires tels que la pyrrhotite (Cassoff et al., 2018).

Plusieurs unités graphitiques à teneur variables sont identifiées, allant de plus de 25% en graphite à une teneur moyenne de 7% dans certaines unités. Les unités minéralisées prépondérantes sont : U1 de 5 à 10% de carbone graphique (Cg), U2 de 10 à 25% de Cg et U3 de plus de 25% de Cg. Les teneurs plus riches en graphite ont une texture cristallographique en paillottes de graphite distinctif de la matrice graphitique à grains fins qui l'entoure. Celles de faibles teneurs sont marquées par des cristaux disparates dans une matrice gneissique (Lyons et al., 2019a; Michaud et Lamontagne, 2020)

3.2 Processus d'échantillonnage initial des matériaux

Ce point décrit et illustre le procédé utilisé pour constituer les échantillons qui ont servi à la réalisation des essais.

3.2.1 Échantillonnage de stériles

La préparation des échantillons a été faite avec la collaboration de la société Lamont Inc. L'objectif étant d'avoir de manière la plus représentative possible les futurs stériles qui seront produits dans les premières années de la mine. Les échantillons des futurs stériles ont été prélevés sur les carottes de forage à faible profondeur qui représentent les profondeurs des premières années d'exploitation. D'une manière générale, la sélection des carottes s'est faite sur la base de différentes teneurs en soufre total contenu dans différents échantillons. L'échantillonnage des carottes avait pour but de correspondre vraiment aux stériles qui seront produits dans les deux premières années d'exploitation. Il a été demandé à l'entreprise de fournir les différents contours des fosses qu'elle projette pour diverses années d'exploitation. Mason Graphite programme dans sa planification d'exploiter deux fosses distinctes dès le départ (Lamont, 2020).

Les échantillons de stériles de faible profondeur ont été sélectionnés sur les contours des deux fosses de départ. Les trous de forages sont donc contenus dans ces contours avec des profondeurs de carotte comprises entre 0 et 40 m.

La première étape de la recherche est la caractérisation des matériaux qui font l'objet de l'étude. Dès le départ, 12 échantillons (7 échantillons de stériles et 5 échantillons de minerai) ont été sélectionnés dans la fosse nord-est et 98 échantillons (73 de stériles et 25 de minerai) dans la fosse sud-ouest. Cependant, compte tenu de la disponibilité de la quantité de chaque échantillon lors du contrôle dans les entrepôts de Mason Graphite, 52 échantillons de stériles ont été sélectionnés (38 de stériles et 14 de minerai) à différentes teneurs variant des teneurs élevées ($> 19,75\%$ de soufre) à des teneurs faibles ($< 1,75\%$ de soufre) (Lamont, 2020). La figure 3.3 illustre les carottes concassées pour constituer les stériles de différentes teneurs.



Figure 3.3 Fragmentation des carottes des différentes teneurs en soufre sélectionnées (Lamont, 2020).

3.2.2 Échantillonnage du marbre

Le marbre dolomitique qui sera utilisé vient d'une future carrière qui sera exploitée pour l'amendement des stériles de Mason Graphite. Les roches de cette carrière sont identifiées comme étant principalement du quartzite et du marbre riche en dolomite. La situation géologique de la future carrière est connue pour receler une importante concentration en marbre dolomitique. Des études géologiques par Mason Graphite ont permis d'identifier les unités géologiques

potentiellement exploitables. Elle a de ce fait réalisé des tranchées et des échantillons ont été prélevés sur les tranchées réalisées en surface sur le site de la future exploitation de marbre. Les échantillons prélevés ont subi des caractérisations préliminaires, ainsi que des tests statiques avant son utilisation dans les essais cinétiques. Les carottes ont été fragmentées en des morceaux de granulométrie inférieure à 5 cm et un composite de marbre a été formé. Une masse de 30 kg de ce composite ont été prélevés pour les essais en laboratoire, ainsi que des échantillons de 1 kg pour des analyses. Le reste du marbre a été conservé pour les essais de terrain. Le tableau 3.1 présente la teneur en carbone graphitique et carbone inorganique des différents échantillons de marbre sélectionnés. Les photographies de ces échantillons sont illustrées dans la figure 3.4.

Tableau 3.1 Différentes lithologies de marbre sélectionnées (Michaud et Lamontagne, 2022)

Forage	Profondeur (m)	Longueur (m)	Moyenne de carbone total (%)	Moyenne de carbone graphitique (%)	Moyenne de carbone inorganique (%)
LG-096	7,5 à 60	52,5	4,67	0,28	4,39
LG-106	14,8 à 29,85	15,05	3,66	0,31	3,35
LG-129	7,5 à 48	40,5	6,23	0,34	5,89

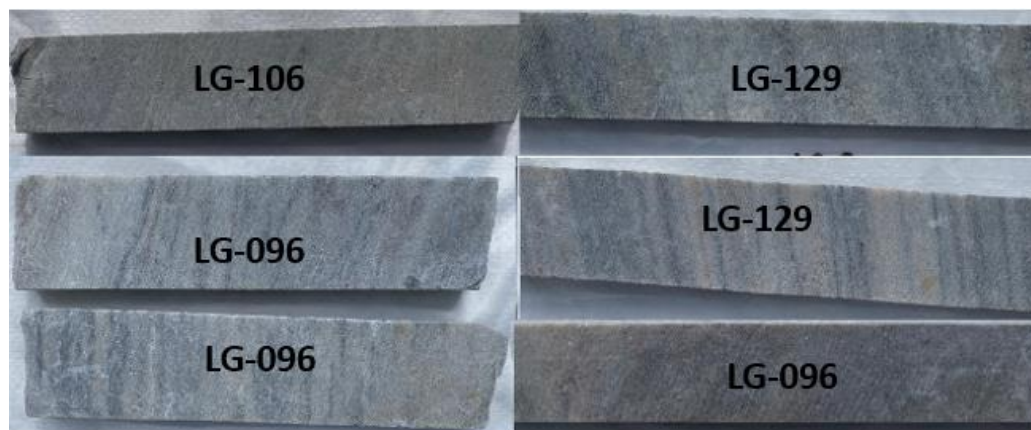


Figure 3.4 Échantillons de marbre pour différentes lithologies sélectionnées, modifié de Michaud et Lamontagne (2022).

3.2.3 Échantillonnage de la cendre

Dans l'optique de renforcer l'apport en alcalinité, outre l'utilisation du marbre dolomitique, il a été proposé de faire usage des cendres provenant d'une usine de pâtes à papier. Un total de 6 échantillons a été reçu, dont: 3 échantillons de cendre fraîchement produits provenant directement de l'usine et les 3 autres échantillons proviennent du site d'enfouissement (altérés). L'entreprise vise initialement l'utilisation des cendres fraîches autant que les cendres altérées pour ne pas être dépendant de la quantité que produit l'usine au quotidien (Michaud et Lamontagne, 2022). La figure 3.5 présente un échantillon de cendre utilisé dans le cadre de ce projet.



Figure 3.5 Échantillon de cendre (Michaud et Lamontagne, 2022)

3.3 Analyses et caractérisation des matériaux

Les matériaux ont été soumis à diverses caractérisations physiques, chimiques et minéralogiques au laboratoire de l'URSTM et dans des laboratoires externes. Des résultats partiels de ces caractérisations sont présentés au chapitre 4 et d'autres, plus exhaustifs, sont présentés en annexe. Ces analyses permettent d'avoir les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des matériaux soumis aux essais. La connaissance de ces différentes caractéristiques aidera à une bonne interprétation des phénomènes géochimiques.

3.3.1 Caractérisation physique

3.3.1.1 Granulométrie

L'analyse granulométrique des matériaux qui ont servi pour les essais en cellule humide, colonnes de laboratoire et colonnes de terrain a été faite par tamisage selon la norme ASTM D422. Les fractions fines (inférieures à 300 µm) ont été analysées au granulomètre laser de type Malvern Mastersizer. Le principe de l'appareil consiste à émettre un faisceau incident qui va traverser un échantillon de particules dispersées dans une solution. Ce faisceau incident sera diffusé par les particules et l'intensité de diffusion du faisceau est mesurée en fonction de l'angle. Les grosses particules ont un grand angle de diffraction tandis que les petites particules ont un petit angle de diffraction. Les intensités de diffraction qui ont été causées par les particules seront analysées et permettront de classer la fraction volumique des particules en fonction de leur granulométrie.

3.3.1.2 Densité relative

La densité relative des grains a été déterminée dans le laboratoire de l'URSTM au moyen d'un pycnomètre à hélium de marque Quantachrome Ultrapyc 1200^e (ASTM, 1994). La précision des résultats varie entre ±0,02 % à ±0,03 % et peut fournir les résultats en moins d'une minute. Les échantillons à analyser doivent être fragmentés à une granulométrie maximale de 500 µm. L'échantillon subit 15 analyses de densité relative et la moyenne des densités est retenue.

3.3.1.3 Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale par l'unité de masse ou par unité de volume (m²/g ou m²/m³), dans le cadre de ce projet, il sera principalement utilisé dans le calcul du flux d'oxygène. Ce paramètre est facilement mesurable à l'aide d'un analyseur micrométrique pour les grains de petites tailles de l'ordre du micromètre. Pour les matériaux de grosse granulométrie comme celle utilisée dans les colonnes, la surface spécifique doit être calculée. Les méthodes qui permettent d'évaluer les surfaces sont des méthodes approximatives pour le cas des matériaux utilisés dans les colonnes; la formule suivante a été employée (Chapuis et Aubertin, 2003; Chapuis et Legare, 1992).

$$S = \frac{6}{\rho_s} \sum \left(\frac{P_{NoD} - P_{Nod}}{d} \right) \quad (3-1)$$

Où $P_{NoD} - P_{Nod}$: est la différence entre le pourcentage cumulé passant le diamètre D et le pourcentage cumulé passant le diamètre d, avec $D > d$, ρ_s est la densité du matériau. La surface spécifique est influencée par plusieurs facteurs tels que la taille, la forme des grains, la composition minéralogique et l'état des surfaces (Konrad et Gabezas, 2008).

3.3.2 Caractérisations chimiques des matériaux

3.3.2.1 Analyse multiélément

La caractérisation chimique porte essentiellement sur la détermination des concentrations des éléments chimiques constitutifs des échantillons de stérile. Dans le cadre de cette étude, les analyses de compositions chimiques ont été effectuées à la fois dans les laboratoires de SGS et dans le laboratoire de l'URSTM. L'analyse des éléments s'est faite par ICP. La première étape de l'analyse à l'ICP est la digestion aux 4 acides, à savoir l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide fluorhydrique (HF), l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide perchlorique (HClO₄) (Walkley et Black, 2003). Cette première étape consiste à solubiliser toutes, sinon une bonne partie des phases minérales constitutives de l'échantillon. Après la solubilisation des phases minérales de l'échantillon, une analyse par spectrométrie d'émission atomique et de masse au plasma à couplage inductif (ICP-AES/MS) a été effectuée sur les lixiviats. Les éléments chimiques présents dans le lixiviat sont ionisés par une puissante source de plasma, ce qui va exciter les éléments chimiques. Ensuite, la désexcitation ramène les éléments à leur état d'énergie normale avec émissions des radiations propres à chaque élément. La mesure de l'intensité des radiations par un détecteur est proportionnelle à la quantité de l'élément dans l'échantillon. La concentration de chaque élément est donnée par un logiciel qui calcule la proportion massique de chaque élément en tenant en compte les paramètres chimiques de l'échantillon tels que : la masse initiale; le volume final de la solution; et la concentration mesurée (Villeneuve, 2004) prit dans Skoog et Leary (1992). Les matériaux de démantèlement ont aussi été soumis aux analyses multiéléments pour voir la nouvelle composition des échantillons.

En tout, 35 éléments ont été analysés par cette méthode (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, Y, Zn).

3.3.2.2 Analyse de soufre et de carbone totaux

Les analyses de soufre et de carbone pour le cadre de ce projet sont très importantes, surtout compte tenu de la présence de deux sources de carbone dans le matériau. La teneur en soufre total contenu dans le matériau a été déterminée à l'URSTM au moyen d'une fournaise à induction (MEND, 2009). Le principe de cette analyse consiste en la mise en combustion de l'échantillon et d'analyser des gaz émis lors de la combustion (CO_2 et SO_2). Les températures durant cette analyse peuvent atteindre les 1650 °C pour une combustion complète de l'échantillon. La teneur en soufre total de l'échantillon est déduite à partir de la mesure du SO_2 émis au moyen d'un détecteur à infrarouge lors de la combustion (MEND, 2009). De même, la teneur en carbone total est déduite à travers le CO_2 émis lors de la décomposition complète de l'échantillon (MEND, 2009). Ces analyses ont été effectuées sur les échantillons initiaux ainsi que sur les échantillons post-démantèlement. L'appareil utilisé au sein du laboratoire de l'URSTM est l'ELTRA CS-2000 couplé à un analyseur infrarouge. La limite de détection de l'appareil est de 0,05 % pour l'élément carbone et de 0,009 % pour le soufre.

3.3.2.3 Analyse des sulfates

L'analyse des sulfates s'est faite dans les laboratoires de l'URSTM, par extraction à l'acide chlorhydrique appelée : « acid leachable ». Cette analyse de sulfate permet de déduire le soufre sulfate contenu dans les échantillons. Une solution d'acide chlorhydrique est utilisée sur un échantillon finement broyé pour dissoudre les éléments en sulfates. Cet acide a la spécificité de faciliter la solubilité des minéraux sulfatés sans toutefois solubiliser les sulfures. Ensuite, la teneur en sulfate est analysée à l'aide de l'ICP-AES (Lawrence et Wang, 1997).

3.3.2.4 Analyses de carbone graphite

L'analyse de carbone graphite a été faite par le laboratoire SGS. La concentration en carbone graphite est obtenue par déduction du carbone carbonate du carbone total analysé par fournaise à induction. La première étape consiste donc à solubiliser les carbonates par attaque acide, ensuite filtrer l'échantillon, le faire sécher et faire une analyse de carbone par fournaise à induction. La teneur en carbone obtenu par fournaise à induction après attaque acide correspond à la teneur en carbone graphite (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2013).

3.3.2.5 Analyse XRF

Dans le but de connaître la composition en oxydes (éléments majeurs dans un échantillon de roche), il a été réalisé une analyse de roche totale (« whole rock ») sur les échantillons du projet. L'analyse en question est la fluorescence à rayons X (FRX). Ces analyses se sont faites dans les laboratoires de SGS. Les analyses sont faites après une fusion au borate par SGS Lakefield par la méthode GO_XRF76 pour l'analyse de roche totale.

3.3.3 Les caractérisations minéralogiques

La connaissance de la minéralogie des échantillons passe par des analyses suivant un protocole bien déterminé. Ces analyses ont été réalisées soit par l'URSTM, SGS, IOS Services Géoscientifique Inc. ou Actlabs.

3.3.3.1 Analyse au DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée dans ce projet dans le but d'identifier les phases minérales. Elle permet de mieux caractériser les échantillons et de connaître les minéraux les plus abondants dans l'échantillon, ce qui permettra de faciliter l'interprétation des phénomènes géochimiques. L'analyse DRX permet de connaître de façon quantitative la composition minéralogique d'un échantillon de roche. Elle peut aussi renseigner qualitativement la composition d'un échantillon si une réconciliation est faite à partir des autres analyses (chimique, analyse de soufre et de carbone et analyse XRF). Le principe est de bombarder un échantillon (mis en pastille) de rayons X dans une enceinte close sous différents angles d'incidence. L'échantillon étant constitué de plusieurs minéraux aux propriétés physicochimiques et cristallographiques distinctes, va diffracter différemment les rayons X selon un angle de diffraction précis et propre à chaque minéral. Cet angle de diffraction est appelé angle de Bragg. L'intensité du rayon réfracté qui en résulte est enregistrée dans un diffractogramme. Ce diffractogramme permet l'identification des minéraux qui sont dans l'échantillon au moyen d'un logiciel conçu à cet effet.

Les analyses DRX qui ont été réalisées sur les échantillons initiaux de ce projet ont été faites au laboratoire de SGS par un DRX de type BRUKER AXS D8 Advance Diffractometer, bombardé avec des radiations de cobalt de 35 Kv à 40 mA. L'écart angulaire de l'appareil est de $0,02^\circ$ avec un pas de temps de 1 s. Les logiciels utilisés pour l'interprétation sont DiffracPlus Eva et Topas.

La limite de détection de l'appareil est de 0,5 à 2 % et fortement dépendant de la cristallinité des minéraux qui constituent l'échantillon.

Les analyses de DRX pour les cellules humides et les analyses post-essais cinétiques pour les colonnes de laboratoire ont été faits dans les laboratoires de l'URSTM, avec un appareil utilisant le logiciel Diffrac.Eva v 5.2.0.3 et la méthode de quantification est le Rietveld-TOPAS v 4.2.

3.3.3.2 Analyse au MEB

Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées chez IOS Services Géoscientifique Inc. Elle a été utilisée pour visualiser l'état des surfaces des grains et la composition minéralogique de l'échantillon. L'analyse consiste à couler une aliquote de l'échantillon dans une résine d'époxyde dont la viscosité est contrôlée afin de confectionner des pastilles de 30 mm de diamètre. La surface de la pastille est ensuite polie. Après les opérations de polissage, s'en suit l'opération de recouvrement de la surface polie par un film de carbone de $8,0 \pm 0,3$ nm d'épaisseur. L'analyse s'est faite au moyen d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM) Zeiss Sigma 300 VP muni d'un spectromètre à dispersion des énergies (EDS-SDD). Le logiciel d'acquisition des analyses est l'Oxford Instruments Aztec 4.2.

3.3.3.3 Analyses au QEMSCAN

QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials By Scanning Electron Microscopie) est une méthode d'analyse qui permet de mesurer la variabilité minéralogique en se basant sur la chimie à l'échelle micrométrique. Elle a été utilisée pour la recherche des minéraux à l'état de trace, pour la libération des minéraux dans un grain. Cette analyse permet d'avoir une carte de la taille des particules, la proportion d'espèces minérales, et le degré de lixiviation minérale (SGS, 2022). Le système de scan minéralogique fonctionne en localisant les particules qui sont balayées avec un faisceau d'électrons à une résolution prédéterminée. La plus petite résolution est 0,2 μm . Le scan des surfaces minéralogique produit des signaux de rayons X et d'électrons rétrodiffusés qui sont comparés à un tableau de compositions chimiques de minéraux. Il faut 1 ms pour faire la reconnaissance de minéraux à chaque point d'analyse (Pascoe et al., 2007). Les analyses ont été effectuées chez Actlabs à l'aide d'un appareil QEMSCAN 650F.

3.4 Essais statiques

3.4.1 Essais statiques sur le stérile

Les essais statiques ont pour but de statuer si les échantillons représentatifs des stériles sont générateurs ou non de DMA au moyen d'un bilan acide-base. Les essais statiques dans le cadre de ce projet ont été réalisés au laboratoire ALS pour les 52 échantillons de carotte (Lamont, 2020). Outre les essais statiques qui ont été réalisés sur les différents échantillons de carotte, d'autres essais ont été réalisés sur les échantillons de stérile reconstitués à partir des différentes carottes de roche lors de la mise en place des essais en colonnes. Les essais statiques sur les matériaux ayant servi pour la mise en place des colonnes ont été faits au laboratoire de l'URSTM. D'autres ont été faites au laboratoire de SGS Canada sur les stériles recomposés. Ces analyses ont été faites par la méthode modifiée (Lawrence et Wang, 1997).

Le potentiel d'acidité (PA, en kg CaCO₃/t) est déterminé par calcul après une analyse chimique sur l'échantillon en vue de déterminer la teneur en S_{total}. Le calcul du PA s'est fait par la méthode modifiée par Lawrence et Wang 1997. Il a fallu déterminer la teneur en soufre sulfate. Ce soufre sulfate a été déterminé par analyse chimique à l'ICP-AES (les résultats obtenus n'ont pas été concluants). Ensuite le PA a été déterminé selon l'équation suivante :

$$PA = 31,25 \times S_{\text{sulfure}} \quad (3-2)$$

À noter que le S_{total} a été considéré à la place du S_{sulfure}, car on n'était pas en mesure de déterminer le S_{sulfate} lié au fait que les réactifs pour extraire le soufre sulfate attaquaient la pyrrhotite. Il était donc difficile d'avoir des valeurs fiables de S_{sulfate}.

Cette méthode de calcul est utilisée lorsque le soufre provient de la pyrite. Comme c'est la pyrrhotite qui est contenue dans le matériau, le PA obtenu par cette formule a été divisé par 2 qui est le rapport stœchiométrique de soufre entre la pyrrhotite et la pyrite.

31.25 : facteur résultant des coefficients stœchiométriques et des unités

S_{sulfure} : teneur de soufre sulfure dans l'échantillon avec $S_{\text{sulfure}} = S_{\text{total}} - S_{\text{sulfate}}$

La détermination du PN a été faite au moyen de la méthode de Lawrence et Wang 1997 pour les stériles. Le procédé consiste à mettre en contact 2 g d'échantillon avec de l'acide chlorhydrique pour faire réagir les minéraux neutralisants (tels que les carbonates et les silicates) contenus dans

l'échantillon. La granulométrie de l'échantillon doit être inférieure à 74 µm pour assurer une libération optimale des minéraux afin de faciliter leur solubilisation. Le volume d'acide à ajouter est déterminé de façon qualitative par un opérateur au moyen du test de Fizz. Le volume d'acide déterminé sera ajouté séquentiellement au début, après 2 heures et au bout de 22 heures afin de maintenir le pH de la pulpe entre 2,0 et 2,5. La concentration de l'acide est 1,0 N (ces ajouts sont faits à température ambiante, contrairement à l'essai Sobek standard où le mélange est chauffé et des concentrations de HCl sont plus faibles). S'en suit un titrage avec le NaOH jusqu'à pH 8,3, pour déterminer l'acidité résiduelle (Plante, 2004; Villeneuve, 2004).

$$PN = \frac{[(N_{HCl} \times V_{HCl}) - N_{NaOH} \times V_{NaOH}] \times 50}{m} \quad (3-3)$$

Où :

PN : potentiel de neutralisation du matériau (kg CaCO₃/t)

V_{HCl} et V_{NaOH} : sont respectivement le volume de HCl et NaOH utilisés au cours de l'analyse (ml)

N_{HCl} et N_{NaOH} sont respectivement la normalité de la solution de HCl et de NaOH (mol/l)

50 : facteur stœchiométrique et de conversion d'unité

Dans le cadre de ce projet, ses analyses ont été sous-traitées auprès des entreprises SGS et ALS. Des essais statiques ont aussi été menés sur les différents échantillons qui ont fait l'objet des essais en cellules humides.

3.4.2 Essais statiques et chimiques sur le marbre et la cendre

Les essais statiques et caractérisations chimiques menés sur le marbre et la cendre ont pour but de déterminer le pouvoir neutralisant de la cendre et du marbre et leur composition chimique. Les analyses ont été réalisées sur 9 échantillons de marbre et 2 échantillons de cendre. Les deux échantillons de cendres ne sont certes pas très représentatifs de l'ensemble des cendres produites à l'usine, mais le but est de voir à quel point les cendres peuvent impacter sur la neutralisation des lixiviats, ce qui n'empêche pas d'étudier la possibilité d'utiliser les cendres pour amender les stériles. Les processus de caractérisation effectués sur le stérile ont été appliqués aux amendements pour mieux les caractériser afin de connaître l'impact des amendements sur la qualité d'eau. Toutes les analyses en vue de faire le bilan acide-base qui ont été faites sur le stérile ont aussi été faites sur les amendements, à quelques différences près.

Marbre

La caractérisation des échantillons de marbre a été faite majoritairement par le laboratoire de ALS (7 échantillons) et une partie par le laboratoire de l'URSTM (2 échantillons). La méthode d'analyse utilisée par ALS pour le PN est la méthode de Sobek et al. (1978). Pour les analyses multiéléments, 48 ont été analysés. Pour les analyses par fluorescence des rayons X (FRX), 14 oxydes ont été analysés (Al_2O_3 , BaO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SO_3 , SiO_2 , SiO_2 , SrO , TiO_2). L'analyse des 2 échantillons qui a été faite dans le laboratoire de l'URSTM s'est faite par la méthode Sobek modifié par Lawrence et al. (1989). Elle diffère de la méthode Sobek standard par élimination de l'étape de chauffage et s'effectue sur 24 h (avec le même volume et la même concentration d'acide que le Sobek standard) contrairement au Sobek standard qui se fait sur 1 à 2 h.

Cendre

Les échantillons de cendre ont aussi été soumis aux mêmes essais statiques (analyses ABA, analyses multiéléments, analyses de roche totale, analyses minéralogiques et analyses carbone).

3.5 Essais cinétiques

Les figures 3.6 et 3.7 montrent les méthodes de préparations des échantillons pour les essais en laboratoire et les essais cinétiques qui ont été menés dans le cadre de ce projet.

Les essais cinétiques ont principalement pour but d'évaluer et prédire les caractéristiques géochimiques d'altération à long terme d'un rejet minier. Ces essais sont faits dans des colonnes ouvertes aux conditions atmosphériques et les matériaux subissent des rinçages réguliers simulant des pluies. Les principaux points visés lors des essais cinétiques sont les suivants :

- Confirmer le potentiel de génération de drainage minier acide ou non;
- Évaluer les taux d'oxydation du soufre et de production d'acide du matériau soumis à l'étude;
- Évaluer le taux d'épuisement du potentiel de neutralisation et aussi déduire la relation entre la génération de drainage minier acide et l'épuisement des minéraux neutralisants;
- Estimer le taux de lixiviation des métaux et donner une indication des concentrations de ces métaux qui peuvent être analysées dans les eaux de drainage;

- Évaluer des stratégies de restauration ou d'atténuation de drainage minier (Benzaazoua et al., 2001; Lawrence et Marchant, 1991; Price, 2010).

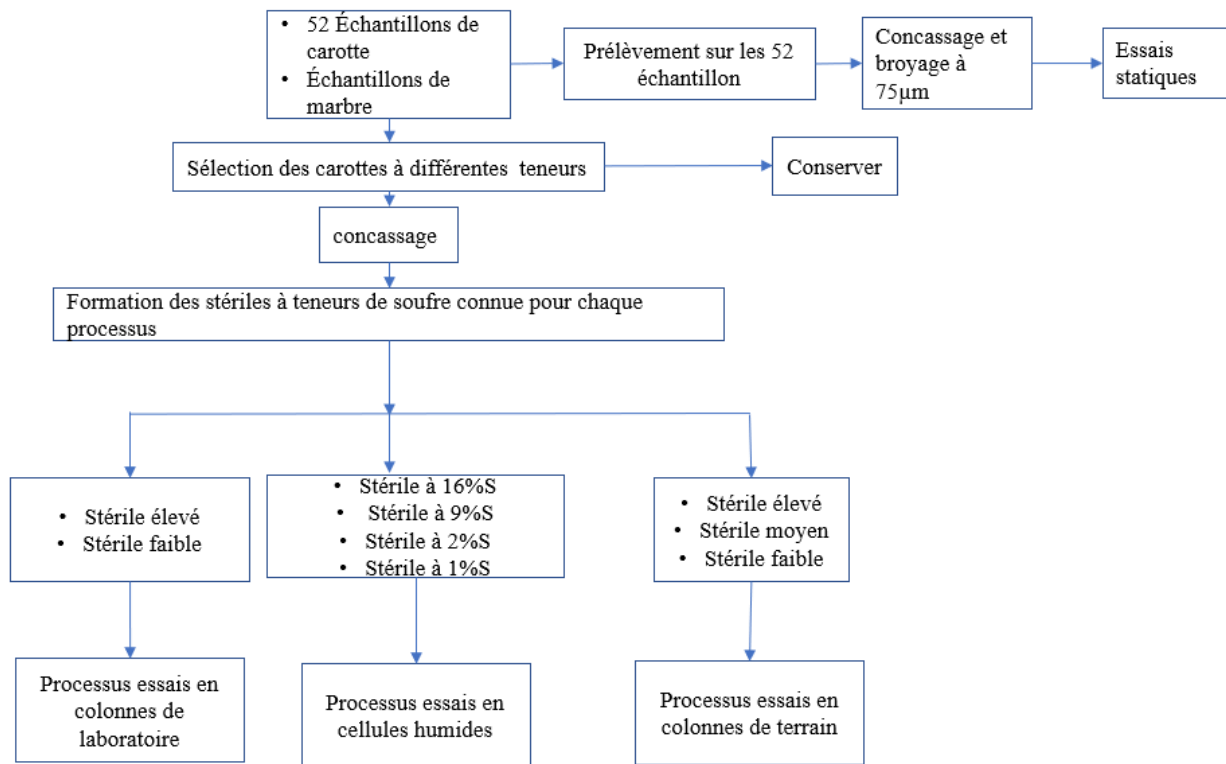


Figure 3.6 Schéma de préparation des échantillons pour les différents essais cinétiques

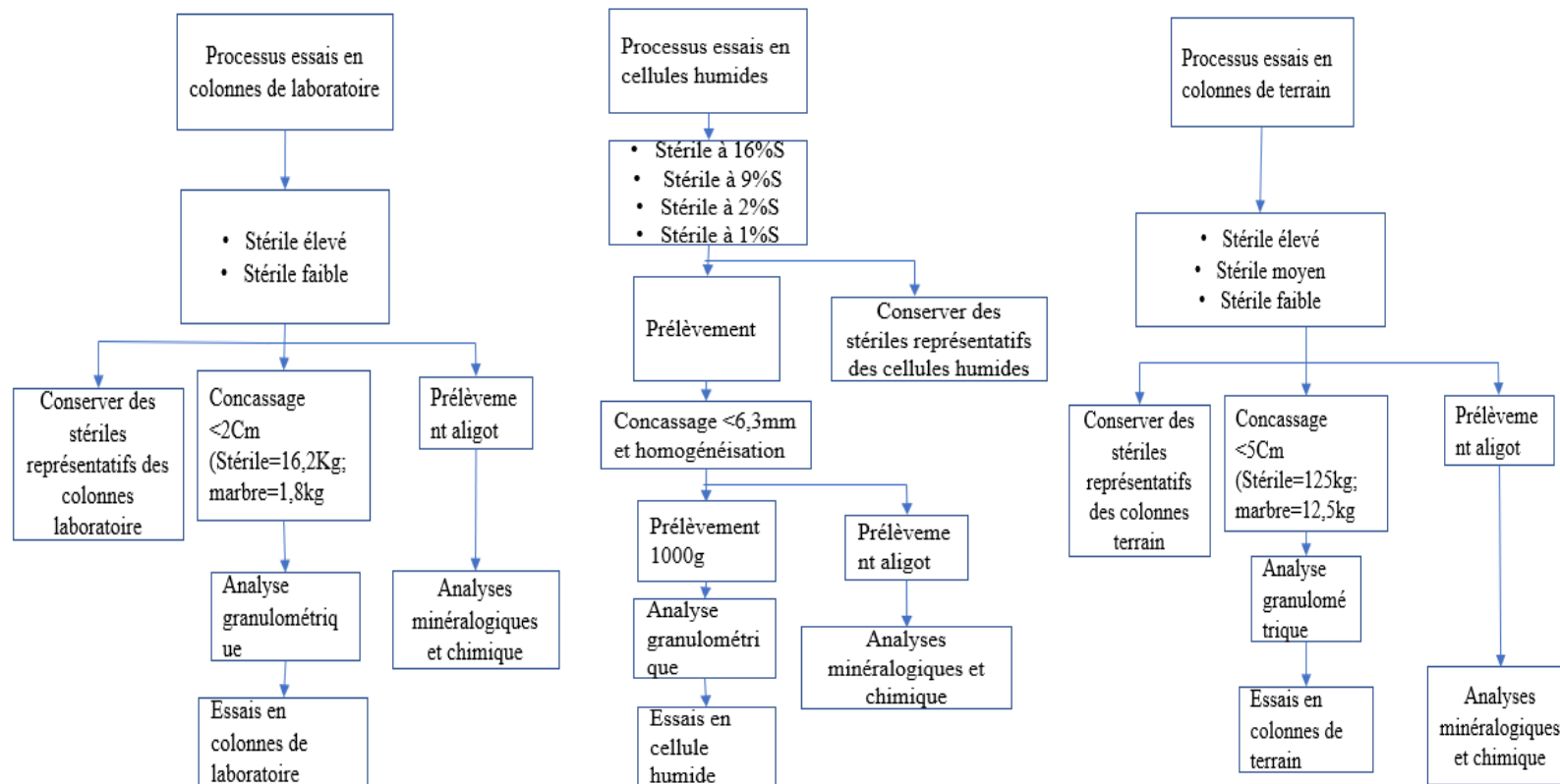


Figure 3.7 Schémas de préparation des échantillons pour les analyses en laboratoire

3.5.1 Essais en cellules humides

Les essais en cellules humides ont été faits dans le laboratoire de l'URSTM selon la norme ASTM D5744 (ASTM, 1996). Un total de 4 échantillons a été soumis à l'essai humide. Un échantillon à 16%, 9%, 2% et 1% de soufre, ont été placé chacun dans des cellules en plexiglas de dimension 14 cm de diamètre et 30 cm de hauteur. Ces cellules comportent 3 orifices (entrées/sorties) : une entrée au-dessus de la cellule pour permettre l'aérage du matériau, une deuxième entrée pour introduire l'eau de rinçage par le haut de la cellule et, enfin, une sortie au bas pour récolter les lixiviats chaque semaine. Les échantillons sont disposés dans la cellule de façon très uniforme sur une plaque en plexiglas sur laquelle est déposé au préalable un géotextile qui filtre les eaux de percolation et empêche la migration des particules dans les lixiviats.

Le prélèvement des sections de carotte de forage pour la réalisation des essais cinétiques s'est fait avec la concertation de l'entreprise Lamont Inc. Les échantillons ont subi des opérations de fragmentation pour avoir une granulométrie $< 6,3$ mm. Les échantillons ont été homogénéisés et scindés en lot au moyen d'un diviseur rotatif. Pour chaque échantillon, un lot a été réservé pour les essais en cellules humides et des lots pour des analyses chimiques, minéralogiques et la densité relative ont été préparés. Les caractéristiques en soufre et carbone ainsi que le forage correspondant aux différents échantillons sélectionnés sont donnés dans le tableau 3.3. Les figures 3.8, 3.9 illustrent premièrement la configuration et le fonctionnement d'un essai cinétique en cellule humide ainsi que le montage final de celui de ce projet présenté dans la figure 3.10.

Tableau 3.2 Récapitulatif des essais en cellule humide modifié de Plante et Villeneuve (2021)

Échantillon	Masse (kg)	Volume de rinçage (ml)	% soufre	% Carbone graphique	Forage	Numéro URSTM
E5617399	1	1000	16,5	0,53	LG-418	87 099
E5615107			9,36	0,06	LG-423	87 100
E5614859			2,3	4,48	LG-425	87 101
E5616099			1,04	0,31	LG-456	87 102

Dans ce projet, la durée des essais cinétiques a été de 40 semaines en suivant la boucle de la figure 3.8 l'approche a été inspiré des travaux de Benzaazoua et al. (2001); Bouzahzah et al. (2014b) .

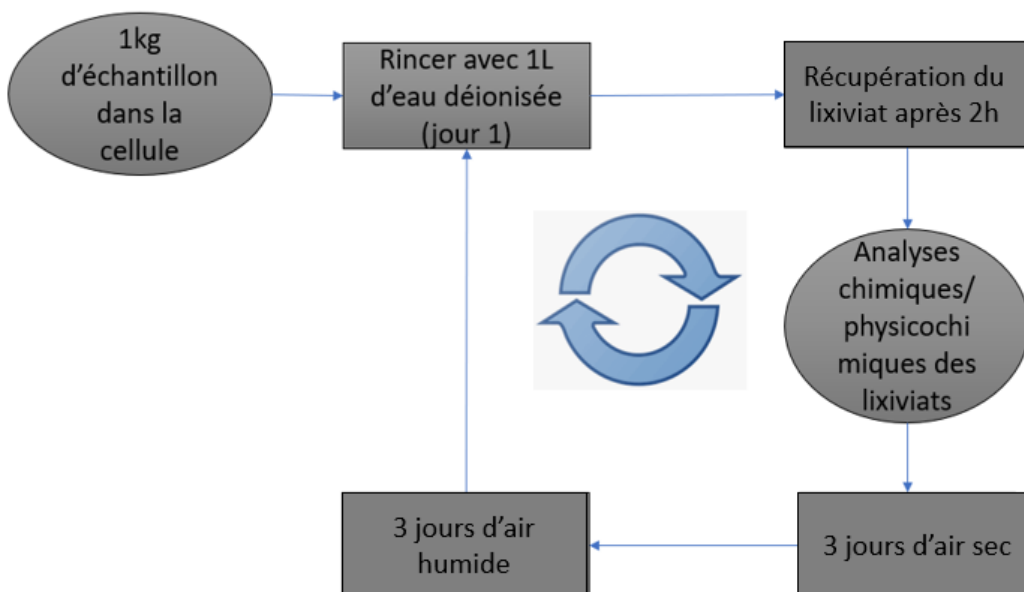


Figure 3.8 Cycle de rinçage des matériaux en cellule humide

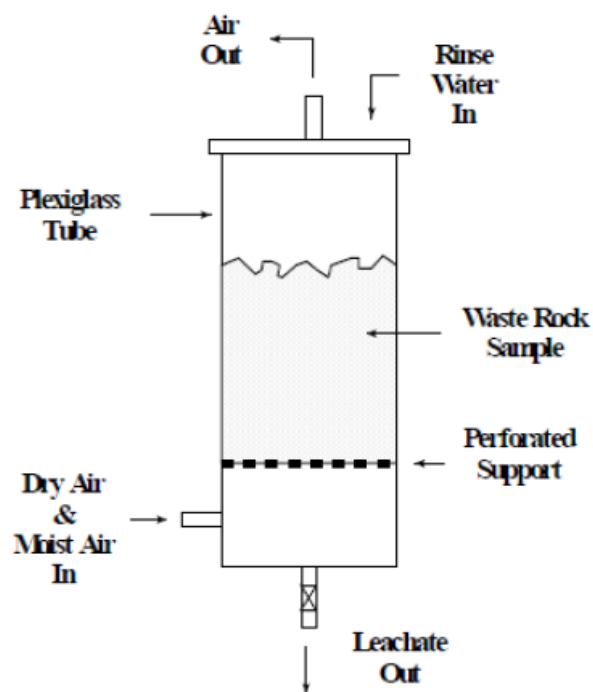


Figure 3.9 Configuration schématique de la cellule humide (ASTM, 2018)



Figure 3.10 Cellules humides des 4 échantillons de stérile (Plante et Villeneuve, 2021)

3.5.2 Essais en colonnes de laboratoire

Les essais en colonnes sont nécessaires pour évaluer à long terme les réactions géochimiques (générations du DMA, lixiviation des métaux, formations des nouvelles phases minéralogiques) au sein du matériau. Ils permettent de caractériser avec plus de précision le comportement géochimique des stériles soumis à l'étude par rapport aux autres essais en laboratoire (essais statiques et en cellule humide). Dans ce projet, les essais en colonnes ont pour but d'évaluer la géochimie des stériles seuls, des amendements seuls, ainsi que l'apport des amendements à l'atténuation du DMA.

Dans le cadre de ce projet, les essais ont été réalisés au laboratoire de l'URSTM sur des conditions de température et d'humidité propres au laboratoire et de rinçages contrôlés. Le protocole d'essais a été élaboré conjointement avec les experts de Lamont Inc. et selon les directives de réalisation ultérieure sur le terrain par l'entreprise Mason Graphite.

3.5.2.1 Préparation des échantillons des colonnes et montages

Les échantillons de montage des colonnes de laboratoire ont été réalisés sur la base de la teneur en soufre total contenu dans le matériau. Des stériles recomposés ont été formés pour les essais. Deux classes de composite ont été constituées à savoir composite soufre élevé et composite soufre faible, selon les stériles qui seront produits dans les premières années par Mason Graphite. Sur cette base, les différentes configurations des essais ont été élaborées avec, d'une part, des stériles seuls et, d'autre part, des stériles avec les amendements. Un total de 10 colonnes a été monté dans ce projet

voir la figure 3.11. L'illustration du montage final des colonnes de laboratoire est présentée dans la figure 3.12.

Stériles

Lamont Inc. a classifié les stériles en se basant sur une description visuelle de la composition des différents échantillons de stériles. Elle a classé les échantillons qui semblaient avoir une forte teneur en pyrrhotite et ceux qui semblaient avoir une faible teneur. Deux composites de stériles ont été constitués pour les essais en laboratoire et trois composites de stériles ont été constitués pour les essais sur le terrain. Une fois ces composites constitués, des échantillons ont été prélevés pour les analyses préliminaires pour connaître le pourcentage exact de la teneur en soufre dans les différents composites.

Cendre

Les cendres n'ont pas nécessité un échantillonnage particulier, car ils ont été fournis par l'usine productrice de cendre. Les cendres prélevées ne sont pas fraîchement produites, car elles viennent du site d'entreposage des cendres en question. Il était prévu de faire un mélange entre les cendres fraîchement produites et celles entreposées, mais l'entreprise était en arrêt de production au moment des opérations de prélèvement.

Marbre

Dans ce projet, la masse de marbre nécessaire pour le projet a été estimée à environ 200 kg. Dans le programme de Mason Graphite, le marbre proviendra d'une exploitation à part entière, pour en fournir la quantité nécessaire. Comme la carrière de marbre n'est pas encore en exploitation, le seul moyen de s'en procurer était d'avoir des échantillons à partir des carottes de forage disponible dans l'entrepôt de carottes de Mason Graphite. La teneur de carbone inorganique a été estimée de façon préliminaire à l'aide des résultats des analyses de carbone total et carbone graphique disponible associées aux différentes unités sélectionnées.

Après identification des intervalles de marbre, ceux-ci ont été prélevés dans les carottes dont dispose Mason Graphite. Les carottes ont été fragmentées de morceaux de taille maximale de 5 cm (granulométrie directement convenable pour les essais en colonnes de terrain). Le composite a été formé par le mélange des carottes des différents intervalles, et 4 échantillons représentatifs du composite de marbre ont été conservés pour des analyses. Un total de 30 kg de ce composite de

marbre a été envoyé à l'UQAT pour les essais en colonne de laboratoire. Ces matériaux subiront une préparation mécanique afin de respecter la granulométrie désirée dans les essais en colonnes de laboratoire (maximum de 2 cm).

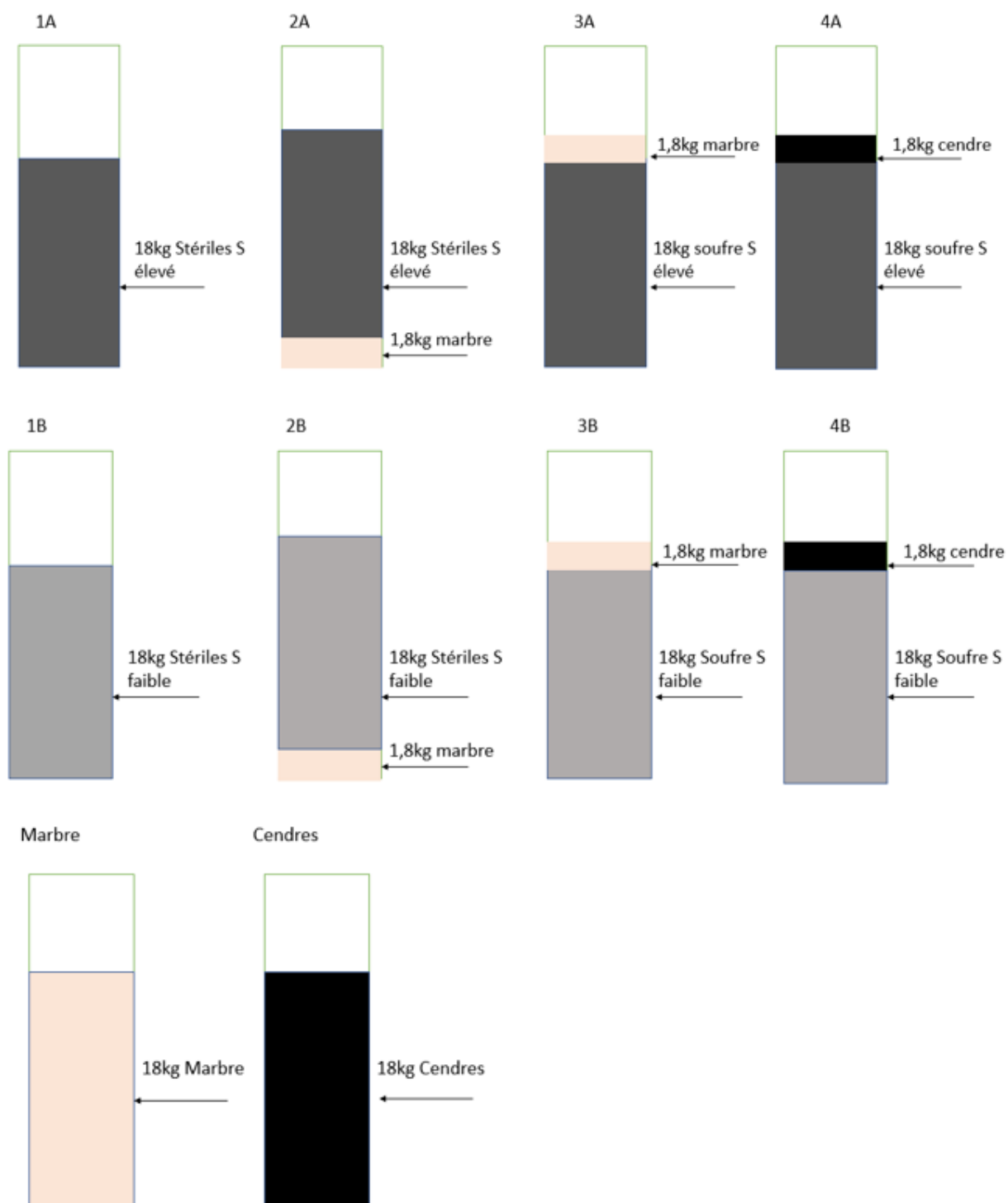


Figure 3.11 Illustration des matériaux dans les colonnes de laboratoire

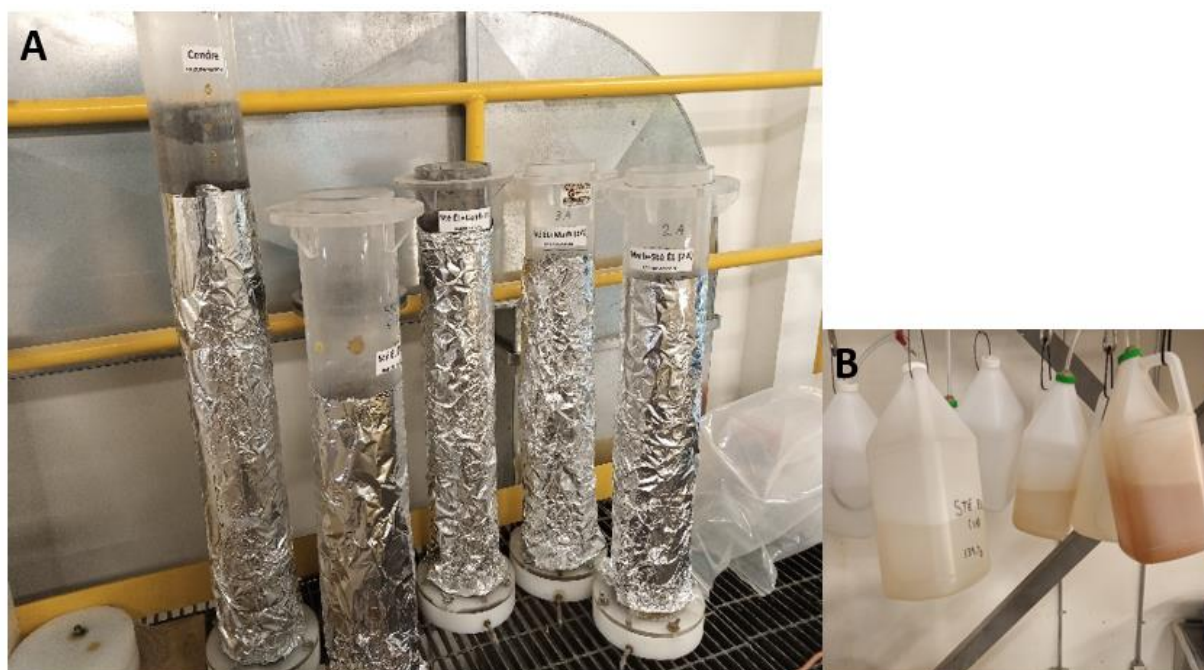


Figure 3.12 Photographie des colonnes de laboratoire durant les essais

3.5.2.2 Description des essais en colonnes de laboratoire

Les essais en colonnes de laboratoire ont été effectués dans des colonnes en plexiglas de 14 cm de diamètre interne. À la base de la colonne se trouve une couronne qui possède un orifice pour la sortie des lixiviats. Une membrane en géotextile est installée au fond de la colonne pour filtrer le lixiviat qui s'écoule et sort par l'orifice de base pour être collecté dans des bidons.

Le procédé des essais en colonne consiste à rincer le stérile contenu dans les colonnes avec 2000 ml d'eau désionisée et laisser l'eau en contact pendant au moins 6 h. Ensuite, la valve est ouverte pour laisser couler le lixiviat par gravité (sur une durée de 2 jours). La quantité de lixiviat recueillie était pesée pour avoir la masse de lixiviat qui sera rapporté aux concentrations des éléments chimiques analysés. Sur les lixiviats recueillis, les analyses suivantes ont été effectuées : le pH, le potentiel d'oxydoréduction, l'acidité, l'alcalinité et la conductivité ainsi que les analyses ICP-AES/MS. Cette opération s'est faite aux mois pour les 10 premiers cycles et aux deux semaines pour les 10 derniers cycles.

3.5.2.3 Essais de consommation d'oxygène

Les essais de consommation d'oxygène ont été effectués sur les colonnes de stérile élevé et stérile faible à la fin des essais cinétiques dans l'optique d'évaluer leur consommation d'oxygène selon la méthode utilisée par Elberling et al. (1994). Les essais ont été effectués sur 71 h soit 4260 min, et la mise en place de l'essai était effectuée 2 jours après la récupération des lixiviats des colonnes, le temps de laisser le front de séchage s'établir dans la colonne. Certains essais ont été effectués sur une durée de 3 à 4 h comme le préconise Elberling et al. (1994). Plusieurs essais à de différents temps de latence après récupération des lixiviats ont permis de déterminer que le meilleur temps de latence pour des consommations optimales était de 2 jours minimum. Le dispositif de l'essai est constitué d'un couvercle sur lequel est fixée la sonde de mesure de la concentration d'oxygène. Le couvercle est muni d'un joint d'étanchéité et l'application de la graisse sur les contours permet d'en assurer l'étanchéité. La sonde de mesure de la concentration d'oxygène est de marque Apogée, avec un data logger de marque HOBO, voir la figure 3.13.



Figure 3.13 Photo de l'essai de consommation d'oxygène

3.5.3 Essais en colonnes de terrain

3.5.3.1 Préparation des échantillons des colonnes de terrain

La sélection des échantillons pour la réalisation a été réalisée par la société Lamont Inc. dans l'optique d'atteindre trois teneurs différentes dans les colonnes de terrain à savoir soufre faible, soufre moyen et soufre élevé. Les carottes collectées dans l'entrepôt de carottes de Mason Graphite ont été fragmentées pour atteindre des tailles granulométriques de dimension inférieure ou égale à 5 cm. Après la fragmentation, les échantillons de composites ont été constitués (Lamont, 2020).

3.5.3.2 Mise en place des colonnes

Les colonnes de terrain utilisées dans cette étude étaient des colonnes en PVC de 30 cm de diamètre (6 fois la taille de la plus grosse particule) installés sur des palettes pour faciliter la manutention (figure 3.14). À la base de chaque colonne, il y a une couronne qui permet la mise en place du tuyau relié à une chaudière pour la collecte des effluents. À l'intérieur de la colonne dans son fond, il y a une membrane filtrante et sur toute la hauteur des colonnes, des trous ont été réalisés pour permettre l'aération du matériau. Huit dispositifs de colonnes ont été montés en respectant cette description. Une fois le dispositif assemblé, les composites de stériles et des amendements ont été mis à l'intérieur; la figure 3.15 illustre les différents scénarios employés. Toutefois, il est important de souligner qu'au cours des travaux, sur la base des observations préliminaires, il a fallu reconfigurer la colonne 6. Le marbre initialement au-dessus (CT 6), a été mis dans le fond de la colonne (CT 6b) avec une plus petite granulométrie, pour voir s'il y aurait un meilleur effet sur la qualité des eaux.



Figure 3.14 Photographie des colonnes durant l'essai sur le terrain (A. Lamontagne, courriel, 20 Aout-2021)

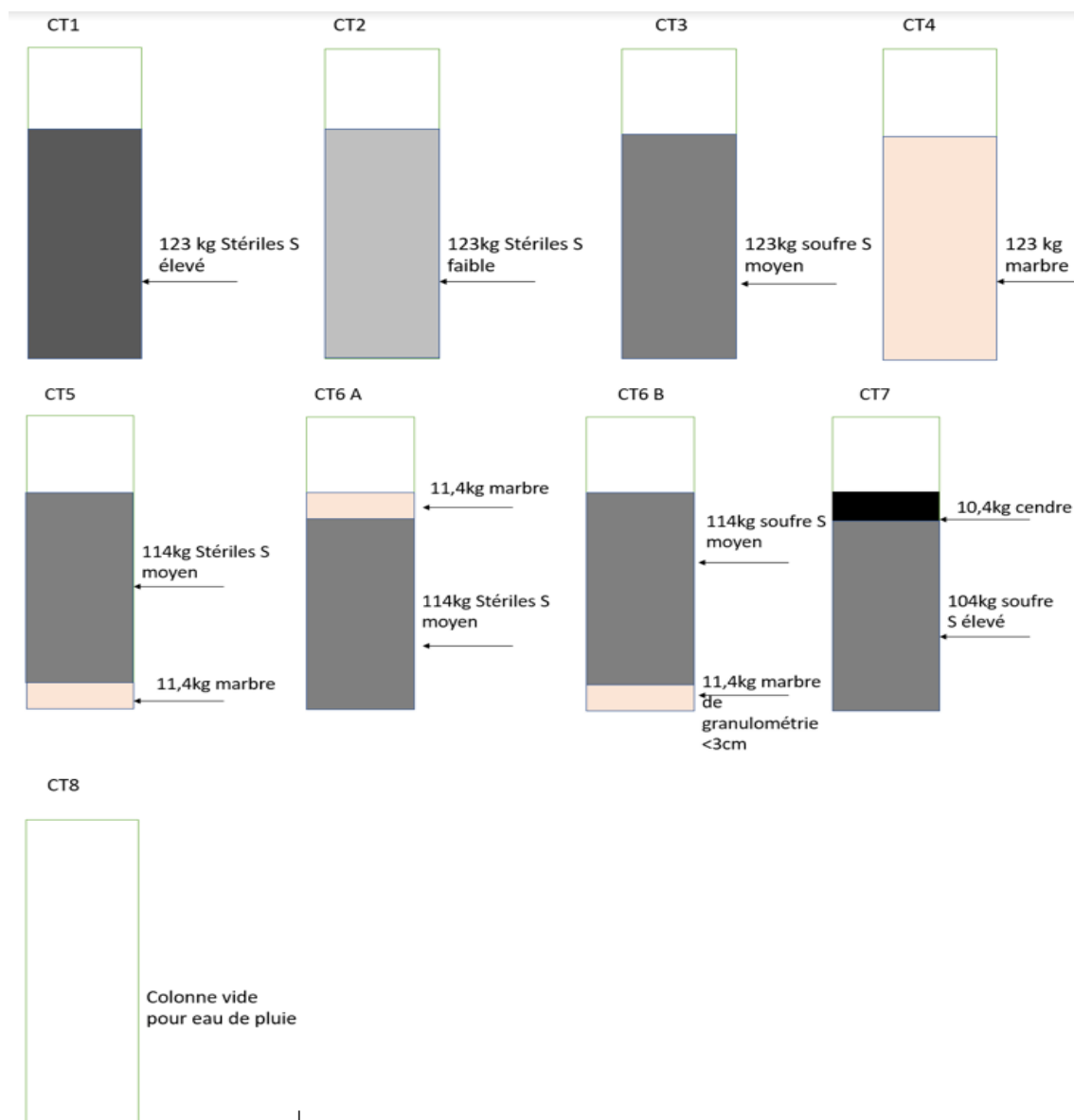


Figure 3.15 Illustration des matériaux dans les colonnes de terrain

3.5.3.3 Description des essais sur le terrain

Les colonnes de terrains étaient disposées à l'extérieur (à la Baie au Saguenay) et le rinçage était fait au gré des précipitations. Le premier recueil de lixiviat a été effectué au mois d'août 2020. Les prélèvements sur le terrain étaient effectués par l'équipe de Lamont Inc., qui procédait à la mesure de la quantité de lixiviat dans les chaudières et effectuait des analyses des paramètres physicochimiques sur le terrain (pH, potentiel d'oxydoréduction, conductivité électrique). Ensuite, 2 échantillons de 125 ml étaient prélevés dans chaque chaudière, dont l'un était acidifié avec de

l'acide nitrique, et expédiés vers le laboratoire de l'URSTM à l'UQAT. Les essais en colonne de terrain ont été arrêtés en octobre 2021.

3.6 Analyse des lixiviats

Des analyses des paramètres physicochimiques des lixiviats ont été faites après chaque rinçage des matériaux en laboratoire (en cellule humide et en colonne) et ceux provenant du terrain, dès la réception des échantillons. Les analyses étaient effectuées au laboratoire de l'URSTM. Les paramètres analysés étaient le pH, l'alcalinité, l'acidité, la conductivité électrique et le potentiel d'oxydoréduction. L'acidité et l'alcalinité étaient mesurées avec le titreur automatique Metrohm 848 Titrino Plus. Le pH et le potentiel d'oxydoréduction ont été mesurés à l'aide de l'appareil de type Symphony B30PCI et la conductivité avec un conductivimètre Traceable VWR. Les anions ont été déterminés à l'URSTM, par chromatographie ionique à l'aide d'un chromatographe ionique 940 Professional IC Vario Metrohm. Quant à l'analyse des métaux dissouts, elle était faite dans le laboratoire de SGS qui nous a fournir des analyses ICP-AES/MS de 31 éléments chimiques et a eu à réaliser quelquefois des analyses de chromatographie ionique quand cela n'était pas possible avec le laboratoire de l'URSTM.

À chaque rinçage, la masse de lixiviat issue de chaque colonne était mesurée afin de calculer la quantité de métaux totale dissoute dans la solution recueillie à chaque rinçage. Il a été considéré que la densité des lixiviats recueillie est celle de l'eau pure (1 g/ml).

Mesure du pH

Le pH était mesuré immédiatement une fois que l'échantillon était recueilli au deuxième jour après le rinçage des matériaux. Cette mesure permet d'évaluer la concentration des ions H^+ dans le lixiviat. Le pH était mesuré avec le Symphony Benchtop meters B30PCI.

Mesure de Eh

La mesure du potentiel d'oxydoréduction (ORP) s'est faite avec le même appareil ayant servi à mesurer le pH. Sa valeur est intrinsèquement liée à la concentration des différents couples redox présents dans l'échantillon de lixiviat. Sa valeur est d'autant plus élevée qu'il y a de forte concentration de métaux en solution. Après la mesure faite avec l'appareil, il est nécessaire d'ajouter à la valeur mesurée une valeur de 204 mV pour avoir le Eh par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Mesure de l'alcalinité et de l'acidité

La mesure de l'alcalinité des échantillons de lixiviat est faite au moyen d'un titreur automatique de marque Metrohm 848 Titrino Plus. Le principe consiste à faire un dosage acide-base de l'échantillon. Pour l'alcalinité, l'échantillon est dosé avec de l'acide sulfurique préalablement préparé de concentration 0,02 N. Cette analyse permet d'évaluer la capacité de l'échantillon de lixiviat à neutraliser une certaine quantité d'acide fort. C'est en quelque sorte l'analyse de la concentration en éléments neutralisants contenus dans le lixiviat (carbonate, hydroxydes et bicarbonates). L'échantillon est dosé jusqu'à un pH de la solution de 4,5, il est donc évident que pour des pH faibles, l'alcalinité est minimale. L'alcalinité totale analysée s'exprime en mg CaCO_3/l .

L'acidité des échantillons de lixiviat est mesurée par dosage de base forte avec le même appareil qu'utilisé pour la mesure de l'alcalinité. Cette mesure permet de mesurer la concentration des acides susceptibles de neutraliser une base forte (acide carbonique, sulfates d'aluminium, sulfate de fer, sulfate de manganèse, acides forts). Le titrage est fait avec de l'hydroxyde de sodium de concentration 0,02 N jusqu'à un pH de 8,3, donnant l'acidité totale exprimée en CaCO_3/l .

Analyse des métaux et des anions

Les analyses des métaux et des anions sont faites par ICP-AES/MS et par chromatographie ionique, il était important de faire la filtration du lixiviat au moyen d'un filtre de 0,45 μm . Pour des questions de préservation, et du maintien en phase soluble, des métaux dissouts, les échantillons ont été acidifiés à 2 % d'acide nitrique (HNO_3) pour les échantillons qui seront soumis à l'analyse ICP.

3.7 Calculs d'équilibre thermodynamique

Dans le but de mieux décrire les phénomènes géochimiques ayant eu cours, le logiciel Visual MINTEQ est utilisé dans le présent travail afin de prédire les minéraux qui peuvent possiblement se former au sein des lixiviats.

Dans l'optique de modéliser l'évolution de certains précipités dans le temps et dans différentes colonnes des essais cinétiques, la qualité des lixiviats a été introduite dans le logiciel Visual MINTEQ 3.1. Ce logiciel permet de réaliser des calculs d'équilibre thermodynamique des lixiviats recueillis durant les essais cinétiques sur la base des données de la qualité d'eau qui lui sont fournies (concentration des espèces dissoutes, pH, Eh et l'alcalinité). Il est important de bien entrer les

paramètres dans le logiciel pour éviter le principe du « Garbage in Garbage out » (Gustafsson, 2011). Les paramètres de calcul étaient directement importés à partir d'une feuille Excel préparée à cet effet. L'objectif de l'utilisation de Visual MINTEQ est de déterminer les différents indices de saturations des minéraux susceptibles de se former avec les paramètres de la qualité d'eau entrée.

3.8 Démantèlement des essais cinétiques

Le démantèlement des essais a pour but de disposer du matériel ayant subi les essais pour des fins d'analyse et de caractérisation pour comprendre ce qui s'est passé sur le matériel durant les essais afin de mieux interpréter les résultats

3.8.1 Démantèlement des cellules humides

Le démantèlement des cellules humides est suivi par une opération de lixiviation finale (final leache). Cette lixiviation est un lavage des matériaux dans un bac pendant 24 h avec 3 L d'eau déionisée. Les analyses des paramètres physicochimiques, et des espèces dissoutes sont effectuées sur ce lixiviat issu du lavage. Après cette opération de lavage, le matériau est séché et des échantillons sont prélevés pour des analyses chimiques, des analyses DRX et des analyses au MEB.

3.8.2 Démantèlement des colonnes de laboratoire

Le démantèlement des colonnes de laboratoire marque la fin des essais et permet de faire les analyses pour comprendre les phénomènes géochimiques qui ont eu lieu au sein du matériau. Le démantèlement s'est fait au préalable sur les stériles amendés et sur les colonnes avec amendements. Cependant, les analyses post-démantèlement ont été uniquement faites sur les colonnes des stériles avec amendement (6 colonnes au total). Les colonnes sont démantelées en trois différentes tranches : la tranche d'amendement, une tranche à l'interface de l'amendement et du stérile qui a été nommé stérile intermédiaire, alors que la troisième tranche contient le stérile. La figure 3.16 illustre le procédé de démantèlement et la figure 3.17 montre les colonnes avec amendements après les essais.

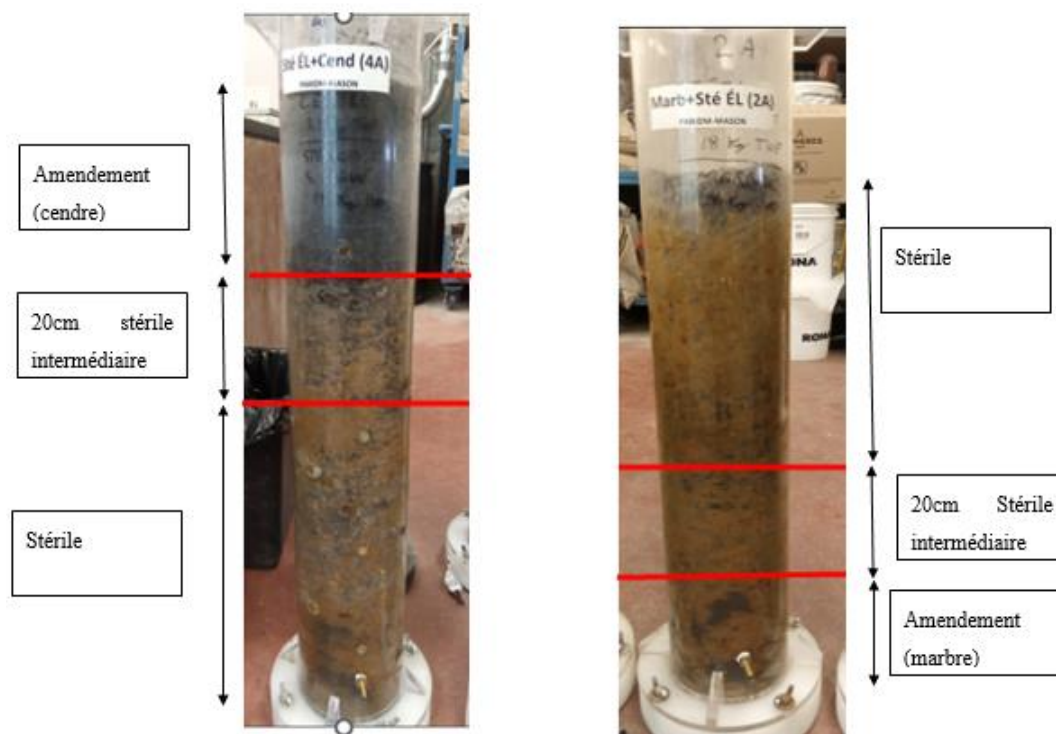


Figure 3.16 Photographie de la stratégie de démantèlement des colonnes de laboratoire



Figure 3.17 Photographie des différentes colonnes de stérile avec amendement (fin des essais)

La figure 3.18 illustre le processus utilisé pour caractériser les matériaux post-démantèlement. Les analyses post-démantèlement ont été effectuées sur les échantillons séché, homogénéisé de la tranche d'amendement et des tranches des stériles comme il a été matérialisé dans la figure 3.16. Les analyses effectuées sur les échantillons post-démantèlement étaient d'ordre qualitatif.

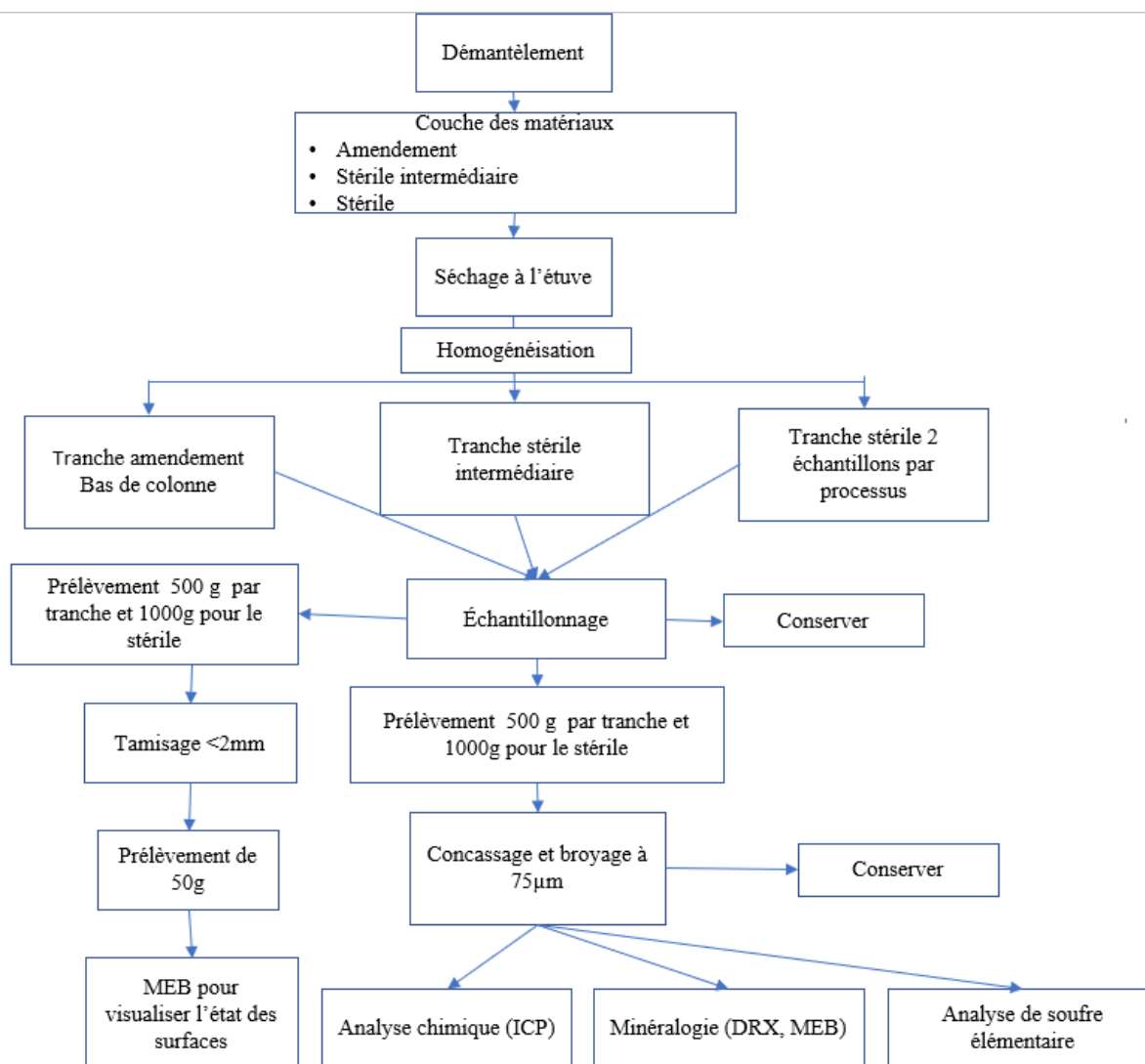


Figure 3.18 Procédé d'élaboration des échantillons pour analyses post-démantèlement

3.8.3 Démantèlement des colonnes de laboratoire

Les stériles issus du démantèlement des colonnes de laboratoire ont été échantillonnés en différents lots : un lot pour le tamisage < 2 mm sur lesquels sera réalisé une analyse qualitative au microscope

électronique, et un lot a été pulvérisé au laboratoire de l'URSTM pour des fins d'analyse chimique des éléments et l'analyse minéralogique au DRX.

3.8.4 Démantèlement des colonnes de terrain

Le démantèlement des colonnes de terrain s'est fait dans les laboratoires de l'URSTM. Compte tenu de sa taille et de sa masse, cela a été fait au moyen d'un pont roulant. Des échantillons représentatifs des matériaux dans les colonnes de terrain ont été conservés dans des chaudières et le reste sera retourné sur le site de la mine. Aucune analyse spécifique n'a été réalisée sur les échantillons post-démantèlement des colonnes de terrain.

3.9 Extractions séquentielles

Afin de connaître sur quelles phases les métaux sont mobilisables, les échantillons des cellules humides post-démantèlement ont été soumis à des extractions séquentielles. L'extraction séquentielle consiste à mettre en contact l'échantillon avec des réactifs de force croissante pour en extraire les métaux disponibles dans les différentes phases solides de l'échantillon. Chaque réactif utilisé est connu pour solubiliser des minéraux associés à une phase donnée. Le lixiviat obtenu contient des espèces dissoutes reflétant les conditions d'extraction de celles-ci.

Les différentes phases analysées sont : la phase soluble et échangeable, la phase associée aux carbonates, la phase associée aux oxydes et hydroxydes, particulièrement de fer et de manganèse (ou phase réductible), et enfin la phase résiduelle (Tessier et al., 1979). Cette approche n'est cependant pas très adaptée pour la détermination de l'association des métaux aux différentes phases. Les échantillons de cellules humides après démantèlement ont été séchés et pulvérisés à une granulométrie inférieure à 2 mm pour accroître les surfaces de contacts avec les solutions d'extraction à utiliser. Une masse de 1 g de chaque échantillon a été utilisée pour les extractions. Les volumes de solutions utilisées étaient respectivement de 24 ml pour les solubles échangeables et les phases associées aux carbonates, alors que pour la troisième étape, un volume de 36 ml a été utilisé.

- La fraction échangeable est la fraction facilement mobilisable, elle est généralement de faible quantité, mais tout aussi importante d'un point de vue environnemental. Elle a été obtenue par la mise en contact de l'échantillon avec 8 ml de MgCl_2 de 0,5 M à pH 7 suivis de deux rinçages à l'eau déionisée des 8 ml pour chaque rinçage.

- La fraction associée aux carbonates est la fraction généralement issue de la précipitation ou d'une coprécipitation lors des réactions. La mise en solution de cette phase s'est faite avec 8 ml d'acétate de sodium $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ (ou NaOAc) de concentration 1 M, de pH 5,2 et suivi de deux rinçages de la fraction solide restante.
- La fraction liée aux oxydes et hydroxydes de fer ou fraction réductible s'est faite par une combinaison de solutions de chlorhydrate hydroxylamine ($\text{HONH}_2\cdot\text{HCl}$) et 25 % d'acide acétique (CH_3COOH). Il a nécessité 20 ml de ce mélange pour effectuer l'extraction. Cette étape permet de solubiliser la phase précipitée ou coprécipitée avec les oxydes et hydroxydes à l'aide d'une solution réductrice où la fraction solide est ensuite rincée deux fois avec un volume de 8 ml d'eau déionisée à chaque rinçage.
- La fraction résiduelle est généralement constituée des phases minérales solubles dans les solutions plus agressives. Ces phases sont généralement des minéraux silicatés (Rao et al., 2008).

Dans l'étude de la contamination de l'environnement par les métaux lourds, la technique d'extraction séquentielle est généralement utilisée. Compte tenu de la complexité des mécanismes physico-chimiques qui régissent leurs distributions, leurs interactions ainsi que leur mobilité dans les sols, les méthodes d'extraction séquentielles permettent de définir et de classifier les différentes phases auxquelles sont associés les métaux (Galvez-Cloutier et Lefrançois, 2005).

CHAPITRE 4 RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS DES MATÉRIAUX

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans les caractérisations physiques, chimiques, minéralogiques et des essais statiques des matériaux initiaux utilisés dans les différents essais.

La caractérisation des matériaux avant les essais est une étape importante, car elle permet d'évaluer l'effet des réactions sur ceux-ci, par comparaison avec les analyses post-démantèlement. Les matériaux qui font l'objet de la caractérisation initiale sont les différents composites de stérile et les amendements (marbre dolomitique et cendres de bois).

4.1 Caractérisations physiques.

Cette section présente les résultats des caractérisations effectuées en laboratoire selon la méthodologie énoncée au Chapitre 3.

4.1.1 Granulométrie des matériaux

Les analyses granulométriques ont été obtenues de deux différentes façons selon la granulométrie du matériau. L'analyse granulométrique des matériaux de la cellule humide a été obtenue par analyse au laser par le Malvern Mastersizer 3000 au laboratoire de l'URSTM. Les autres analyses granulométriques ont été obtenues par tamisage selon la norme ASTM D 2487.

Cellule humide

La figure 4.1 montre que les matériaux soumis aux essais en cellules humides, ils ont une granulométrie étalée avec un coefficient d'uniformité (C_u) variant entre 11,5 et 34,15. Le tableau 4.1 donne les paramètres nécessaires ainsi que les différents C_u de l'analyse granulométrique effectuée.

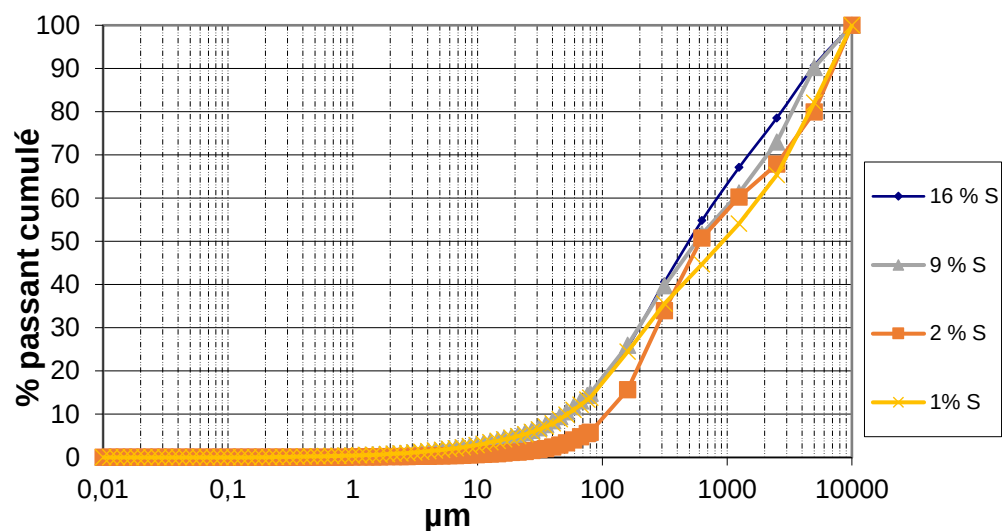


Figure 4.1 Distribution granulométrique des échantillons utilisés en cellules humides

Tableau 4.1 Paramètres liés à la distribution granulométrique des échantillons de cellules humides

Paramètre	$C_u = D_{60}/D_{10}$	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{60} (μm)	D_{70} (μm)	D_{80} (μm)	D_{90} (μm)
16 % S	16,44	51,1	498	840	1490	2720	4820
9 % S	23,61	48,7	572	1150	2100	3320	4960
2 % S	11,50	107	611	1230	2820	5020	7080
1 % S	34,15	52,7	928	1800	3030	4580	6790

Colonnes de laboratoire

La figure 4.2 illustre la distribution granulométrique des matériaux des colonnes de laboratoire. Dans le tableau 4.2, le D_i est le diamètre à travers duquel passe la fraction i (en %) de la masse du matériau soumis à l'analyse granulométrique.

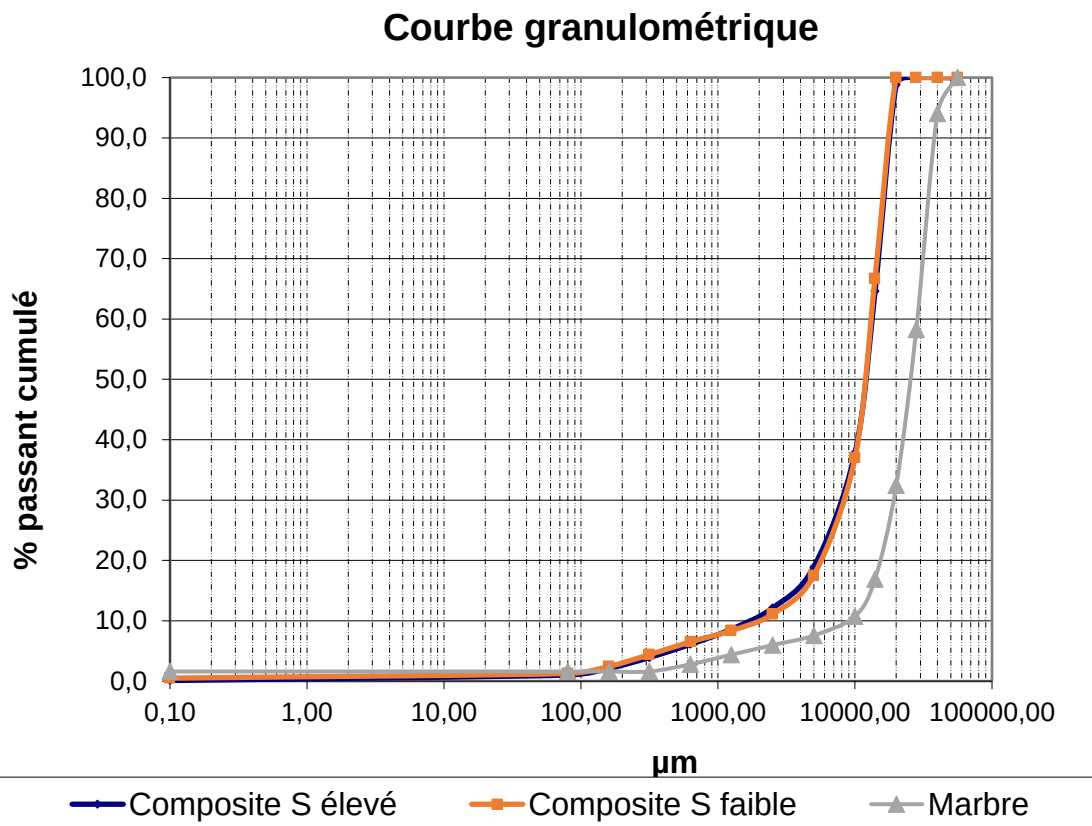


Figure 4.2 Distribution granulométrique des matériaux utilisés dans les colonnes de laboratoire

Tableau 4.2 Paramètres liés à la distribution granulométrique des échantillons des colonnes de laboratoire

Paramètre	$C_u = D_{60}/D_{10}$	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{60} (μm)	D_{70} (μm)	D_{80} (μm)	D_{90} (μm)
Soufre élevé	8,01	1649	11655	13214	14811	16439	18246
Soufre faible	6,84	1897	11586	12976	14503	16143	17968
Marbre	6,69	2129	12574	14246	15739	17388	19211
Cendre	6,41	148	671	952	1360	1987	3322

Les matériaux utilisés dans les colonnes de laboratoire ont une granulométrie comprise d'au moins 60 % entre 10 mm et 20 mm, et d'au moins 40 % dans la tranche de 15 mm à 20 mm. Le D_{10} des échantillons de stérile varie entre 1,9 mm et 1,65 mm. La cendre de bois a une granulométrie plus fine avec des paramètres plus distincts des stériles et du marbre. Le marbre néanmoins est légèrement plus grossier que les stériles, mais a une granulométrie tout de même inférieure à

20 mm. Les coefficients d'uniformité (C_u) sont similaires (C_u varie entre 6,41 et 6,84), excepté le C_u des stériles soufre élevé qui est de 8,1. La distribution granulométrique du soufre élevé est plus étalée ($C_u=8,01$) que celle de soufre faible et du marbre qui ont un C_u entre 6 et 7.

Colonnes de terrain

La figure 4.3 présente la caractérisation granulométrique des matériaux utilisés dans les essais en colonnes de terrain. La granulométrie dans les colonnes de terrain est assez serrée, les coefficients d'uniformité sont entre 1,32 et 1,48. Il y a très peu de fines au sein des matériaux. Le D10 des matériaux est compris entre 26 mm et 36 mm. Plus de 50 % des matériaux ont une granulométrie supérieure à 34 mm.

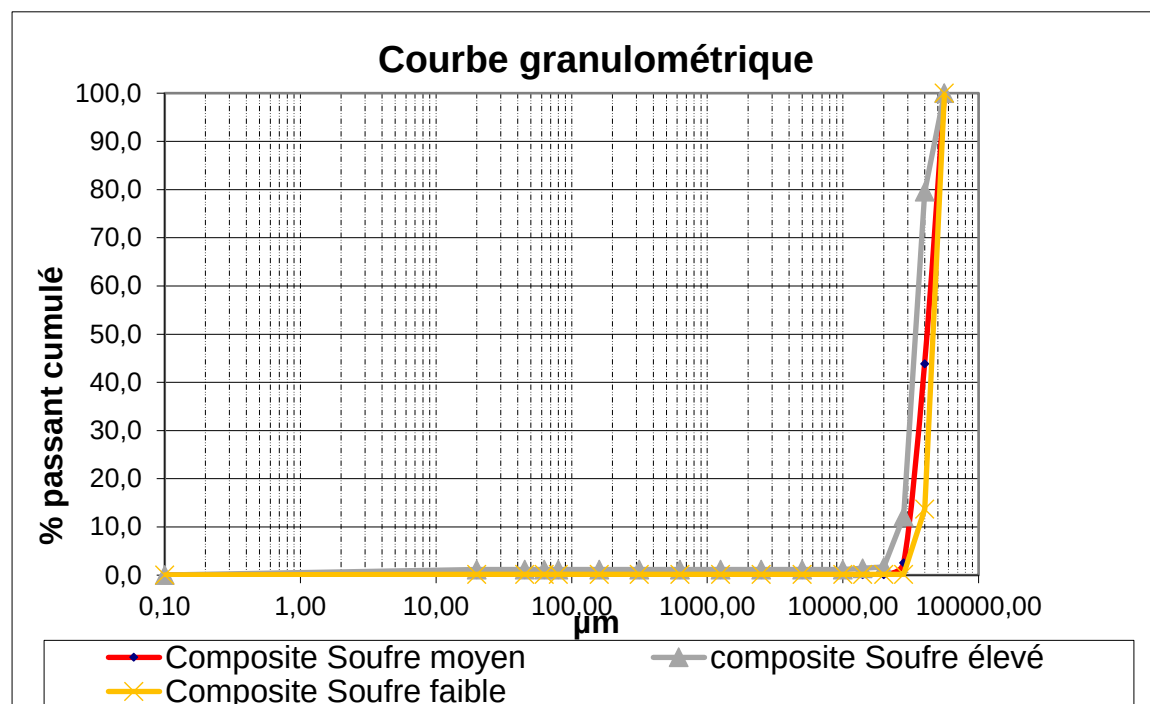


Figure 4.3 courbe granulométrique des matériaux utilisés dans les essais en colonnes de terrain

Tableau 4.3 Paramètres liés à la distribution granulométrique des matériaux utilisés dans la colonne

Paramètre	$C_u = D_{60}/D_{10}$	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₆₀ (μm)	D ₇₀ (μm)	D ₈₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Soufre élevé	1,38	26109	34201	36059	38018	40262	47483
Soufre moyen	1,32	36277	46081	47913	49818	51799	53858
Soufre faible	1,48	29859	41495	44059	46781	49672	52741

4.1.2 Densité relative et surface spécifique

Densité relative

Les densités relatives ont été analysées dans les laboratoires de l'URSTM selon la norme ASTM D5550 (ASTM, 1994) et sont présentées dans le tableau 4.4. Les densités relatives seront utilisées pour calculer les surfaces spécifiques des matériaux des colonnes de laboratoire et de terrain.

Tableau 4.4 Densité des matériaux utilisés dans les différents essais cinétiques

Essais	Matériaux	Densité relative (Dr)
Colonnes de laboratoire	Composite soufre élevé	3,06
	Composite soufre faible	2,81
Colonnes de terrain	Composite soufre élevé	2,94
	Composite soufre bas	2,71
	Composite soufre moyen	2,75

Surface spécifique

Le calcul de la surface spécifique est effectué sur les matériaux des colonnes de laboratoire selon Chapuis et Legare (1992) pour le calcul du taux de consommation d'oxygène.

Tableau 4.5 Surface spécifique des matériaux utilisés dans les essais en colonnes de laboratoire

Matériaux	Surface spécifique (m^2/kg)
Soufre élevé	1,36
Soufre faible	1,46

4.2 Analyses minéralogiques

Les résultats présentés dans cette section sont relatifs aux échantillons introduits dans les différentes colonnes ou cellules humides lors des essais. Il peut avoir des résultats d'analyses similaires selon que c'est approximativement le même composite de stérile qui est utilisé dans d'autres colonnes avec une différence au niveau du scénario d'amendement.

4.2.1 Analyse au DRX

Les résultats de la composition minéralogique initiale des échantillons utilisés dans les différents essais géochimiques sont donnés dans les différents points suivants. Les échantillons utilisés dans les différents essais cinétiques n'étaient pas les mêmes en compositions de pourcentage des sulfures. Il y a donc une très grande variabilité au niveau des résultats des caractérisations minéralogiques des échantillons. Les résultats minéralogiques sont décrits dans chaque essai. Il est important de noter la présence de faibles concentrations de pentlandite, de chalcoppyrite et de sphalérite; les concentrations de l'ordre de 0,01 % à 0,015 %. La limite de détection et les incertitudes généralement obtenues au DRX (± 5 %) ne permettent pas de les quantifier avec certitude.

Résultats des analyses DRX des échantillons des cellules humides

L'échantillon de 16 % soufre est principalement composé du quartz à 33,6 % suivi de la pyrrhotite à 29,2 %, de l'orthoclase 8 % et de la pyrite 7 %. L'échantillon 9 % de soufre a une composition de 40,51 % en quartz, 20 % en pyrrhotite et 12,28 % en trémolite. L'échantillon de 2 % soufre a un pourcentage en Quartz similaire à celui de 9 % soufre, soit 39,40 % en quartz

Il est important de souligner la présence de plusieurs minéraux sulfureux avec des teneurs négligeables (en trace) dans le matériau à 16 % soufre et surtout de l'arsénopyrite qui peut être une source de relargage d'arsenic. Les échantillons de 16 % et 9 % en soufre présentent aussi l'existence du soufre natif respectivement de 0,8 et 1,6 % en composition. Quant à l'échantillon de 1 % en soufre, il est essentiellement composé d'actinolite à 18 % suivis du quartz à 14,30 %, des feldspaths à 29,9 %, et sa composition en minéraux sulfureux est essentiellement de la pyrrhotite à 3,25 %. Les résultats montrent une absence prononcée des feldspaths (albite, andésite, microcline, anorthite et oligoclase) dans les échantillons à pourcentage élevé en soufre, mais il n'y a pas une nette corrélation entre l'abondance des micas (biotite, muscovite, phlogopite) et le pourcentage de

soufre. Il reste tout de même que la composition des minéraux silicatés varie d'un échantillon à l'autre, car les mêmes minéraux silicatés ne sont pas observés dans tous. Le récapitulatif des résultats des analyses DRX sur les échantillons des cellules humides est donné dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 Composition minéralogique (DRX) des stériles en cellules humides

Phase minérale identifiée	16% soufre	9% soufre	2% soufre	1% soufre
	Quantification (%)			
Quartz	33,6	40,51	39,4	14,3
Augite	-	1	-	8
Diopside	-	6	2,5	-
Actinolite	-	2,39	-	18
Trémolite	-	12,28	-	
Feldspaths	10,1		24,89	29,9
Carbonates	-	-	1,5	0,28
Graphite	0,71	0,07	4,7	1,43
Pyrite	7,7			
Arsénopyrite	0,01	0,02	-	0,01
Pyrrhotite	29,2	20	5,64	3,25
Chalcopyrite	0,15	0,11	0,02	0,01
Pentlandite	0,1	0,05	-	-
Sphalérite	0,09	0,11	0,06	-
Soufre natif	0,8	1,6	-	-
Micas	7	4	16	11,1
Autres	10,61	11,87	5,31	13,72
Total	100,07	100,01	100,02	100

Résultats des analyses DRX en colonnes de laboratoire

Lors du montage des colonnes de laboratoire, des stériles ont été introduits dans les colonnes en trois phases : un stérile bas, stérile milieu et stérile top. Des échantillons ont été prélevés pour ces matériaux introduits en trois phases dans les colonnes pour des analyses DRX. Les valeurs dans le tableau 4.7 sont la moyenne des valeurs obtenues au DRX. Les résultats au DRX renseignent sur la proportion des minéraux contenus dans les échantillons de stérile. Ces résultats montrent que les échantillons sont majoritairement composés de quartz, de la pyrrhotite et feldspath (microcline), des micas (biotite, muscovite). Les minéraux carbonatés, variant entre 0,49 et 1,75 %, sont majoritairement détectés dans les stériles de faible teneur en soufre.

Le principal sulfure est la pyrrhotite avec des pourcentages de 21,4 % pour des échantillons à soufre élevé et de 4,8 % pour des échantillons à soufre faible. Les résultats des teneurs en pyrrhotite sont donnés en pourcentage de pyrrhotite hexagonale et pyrrhotite monoclinique. La teneur en pourcentage de pyrrhotite hexagonale est plus abondante (13,7 % pour le stérile élevé et 3,0 % pour le stérile faible). Cette forme cristalline de pyrrhotite est la plus réactive. La teneur en pyrrhotite est la somme de teneur en pyrrhotite hexagonale et monoclinique de chaque échantillon.

La présence de la jarosite dans les échantillons à stérile élevé en soufre laisse croire un début d'oxydation des échantillons hautement sulfureux.

Contrairement à l'analyse obtenue sur les échantillons des cellules humides, les feldspaths sont présents tant dans les échantillons de stériles à soufre élevé que les stériles à soufre faible. Les minéraux détectés au DRX des échantillons des colonnes de laboratoire est peu exhaustif comparé à celui effectué (à l'URSTM) sur les échantillons de cellules humides. Des pourcentages de carbonates (calcite, ankérite et dolomite) sont détectés dans les échantillons de soufre faibles avec des concentrations allant de 1,1 à 2,3 %, la quantité de carbonates présents dans les échantillons ne permettent pas de neutraliser la quantité d'acide qui sera produite. Bien qu'il y ait des minéraux silicatés dans les échantillons, le pouvoir neutralisant reste faible (voir Tableau 4.24).

Tableau 4.7 Composition minéralogique (DRX) des stériles en colonnes de laboratoire

Minéral (% massique)	Formule	STÉ Élevé		STÉ Faible	
		Moy (N=5)	Écartyp (N=5)	Moy (N=5)	Écartyp (N=5)
Quartz	SiO ₂	40,7	1,20	32,0	0,48
Total pyrrhotite		21,4	1,30	4,83	0,21
Microcline	KAlSi ₃ O ₈	10,7	0,56	12,3	0,51
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	2,25	0,50	2,95	0,44
Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	7,08	0,66	1,55	0,90
Pyrite	FeS ₂	2,75	0,51	0,15	0,10
Sillimanite	Al ₂ SiO ₅	4,60	0,41	0	0,00
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	5,95	0,82	22,9	1,34
Chlorite	(Fe,(Mg,Mn) ₅ ,Al)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	2,70	0,41	6,4	0,54
Jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	0,70	0,24	0	0,00
Total Carbonates		0,00	0,00	1,75	0,49
Magnetite	Fe ₃ O ₄	0,23	0,10	0,1	0,00
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	0,00	0,00	4,55	0,58
Almandine	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	0,10	0,00	0	0,00
Actinolite	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	0,00	0,00	4,23	0,38
Spessartine	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	0,00	0,00	3,25	0,17
Autres		2,07	1,46	2,3	1,18

Résultats des analyses DRX en colonnes de terrain

Le tableau 4.8 présente les minéraux obtenus par DRX sur les échantillons utilisés dans les colonnes terrain. La présence de 0,85 % de jarosite dans le soufre élevé indique probablement un début d'oxydation. Ce phénomène a été aussi constaté pour le composite de soufre élevé des colonnes de laboratoire. Ceci est sans doute dû à la grande réactivité des composites de stérile riche en soufre. La composition en pyrite est d'autant plus élevée que la teneur en pyrrhotite est importante dans les composites de stériles. Il y a très peu de minéraux neutralisants qui ont été détectés dans les échantillons de stériles des colonnes terrain. Une teneur de 0,37 % de dolomite a été détectée dans le composite de soufre moyen ainsi que 0,6 % de calcite.

Tableau 4.8 Résultats des analyses DRX des échantillons des colonnes terrain

Minéral (% massique)	Formule	Composite S élevé	Composite S faible	Composite S moyen
		Moyenne (N=2)	Moyenne (N=2)	Moyenne (N=5)
Quartz	SiO ₂	36	29,5	31,4
Pyrrhotite- Hexagonal	Fe ₇ S ₈	16,6	0,6	2,58
Pyrrhotite- Monoclinic	Fe ₇ S ₈	6,3	-	1,2
Microcline	KAlSi ₃ O ₈	7,85	5	8,52
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	3,85	10,8	7,16
Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	7,15	2,05	2,92
Pyrite	FeS ₂	2,25	0,1	0,3
Sillimanite	Al ₂ SiO ₅	3,9	2	2,55
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	10,3	38,2	29,3
Chlorite	(Fe,(Mg,Mn) ₅ ,Al)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	4,95	3,6	3,68
Jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	0,85	-	-
Calcite	CaCO ₃	-	-	0,6
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	-	-	0,37
Magnetite	Fe ₃ O ₄	0,2	0,2	0,14
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	-	5,5	5,04
Almandine	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	0,2	3,8	2,98
Actinolite	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	-	-	6,65
Siderite	FeCO ₃	-	-	0,6

Résultats des analyses DRX sur le marbre

Le tableau 4.9 montre la composition minéralogique du marbre dolomitique utilisé dans ces travaux de recherche. Les résultats montrent une moyenne de 11,6 % de calcite, 11,6 % d'ankérite et 18,8 % de dolomite. On détecte aussi moins de 0,5 % de sidérite. Il y a une présence de la pyrrhotite de l'ordre de moins de 1 %. Les minéraux principaux qui composent le marbre sont le quartz, la dolomite et certains silicates tels que le diopside, et le microcline. Plusieurs minéraux dans le marbre contiennent du magnésium.

Tableau 4.9 Composition minéralogique (DRX) sur les échantillons de marbre et de cendre

Minéral (% massique)	Formule	Marbre (N=2)		
		Moy.	Max.	Min.
Quartz	SiO ₂	25,2	34,1	16,3
Pyrrhotite-Hexagonal	Fe ₇ S ₈	0,43	0,43	0,43
Pyrrhotite-Monoclinic	Fe ₇ S ₈	0,79	0,79	0,79
Microcline	KAlSi ₃ O ₈	7,25	7,79	6,72
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	2,72	3,18	2,26
Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	0,61	0,76	0,46
Pyrite	FeS ₂	0,15	0,19	0,12
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	1,85	1,85	1,85
Chlorite	(Fe,(Mg,Mn) ₅ ,Al)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	4,14	5,52	2,77
Calcite	CaCO ₃	11,6	14,1	9,22
Ankerite	CaFe(CO ₃) ₂	11,6	17,4	5,88
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	18,8	26,6	10,9
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	7,55	8,5	6,61
Actinolite	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	2,98	3,09	2,88
Sidérite	FeCO ₃	0,35	0,38	0,33
Laumontite	Ca(Al ₂ Si ₄ O ₁₂)·4H ₂ O	1,39	1,39	1,39
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	4,75	5,22	4,29

4.2.2 Analyses au QEMSCAN et MEB

Les résultats donnés dans les tableaux 4.10 et 4.11 sont les analyses effectuées sur les échantillons de stériles initiaux utilisés en cellule humide, en colonnes de laboratoire et en colonnes de terrain. Ce sont des résultats des analyses minéralogiques au QEMSCAN. Le but de l'analyse QEMSCAN était de trouver à quelles phases minérales sont associés le nickel et le zinc. Les analyses ont révélé une présence de pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈) de l'ordre de 10 à 30 ppm dans les échantillons utilisés dans certaines colonnes et 70 ppm pour le soufre élevé en colonne de laboratoire. La source de zinc provient probablement de la sphalérite détectée.

Tableau 4.10 Composition chimique obtenue au QEMSCAN VS en analyse chimique des composites de stérile

		Échantillons initiaux terrain			Échantillons CH initiaux				Échantillons initiaux laboratoire	
		Composite Bas	Composite Élevé	Composite Moyen	2%S	9% S	1%S	16%S	Soufre Élevé	Soufre Faible
Masse des éléments (%)	Al (QEMSCAN)	7,31	3,45	6,93	6,23	2,56	5,6	2,92	3,25	6,14
	Al (Chemical)	7,67	4,07	6,99	5,98	2,27	6,88	3,93	3,37	6,4
	C (QEMSCAN)	0,01	0	0,03	0	0,01	0,1	0	0,02	0,05
	C (Chemical)	0,22	3,21	1,28	4,86	0,07	1,49	0,71	4,98	3,59
	C- Graphite (Actlabs)	0,14	3,1	1,2	4,31	< 0,05	1,14	0,62	4,24	3,15
	Ca (QEMSCAN)	2	0,79	2,68	1,83	4,77	6,78	0,74	1,15	3,23
	Ca (Chemical)	1,69	0,74	2,47	1,69	4,05	6,18	0,77	1,09	3,13
	Fe (QEMSCAN)	9,82	21,1	9,59	6,54	15,7	12,8	25	21,1	8,13
	Fe (Chemical)	5,49	18,9	7,34	5,23	13,9	11	22,5	19,5	6,06
	K (QEMSCAN)	2,24	1,36	1,74	1,66	0,24	0,64	1,08	1,16	1,56
	K (Chemical)	2,27	1,92	2,37	2,83	0,43	0,78	2,07	1,74	2,47
	Mg (QEMSCAN)	1,74	0,65	1,68	0,72	2,21	1,48	0,31	0,54	0,98
	Mg (Chemical)	1,82	1,05	2,18	1,6	3,45	3,22	0,69	1,08	2,16
	Na (QEMSCAN)	1,17	0,34	1,14	1,09	0,49	0,71	0,25	0,25	0,95
	Na (Chemical)	1,91	0,33	1,45	1,27	0,17	0,7	0,17	0,3	1,15
	S (QEMSCAN)	0,25	13	2,3	2,7	9,76	1,37	17,6	13,3	2,59
	S (Chemical)	0,26	12,4	2,73	2,36	9,37	1,28	16,1	12,9	2,18
	Si (QEMSCAN)	27,6	23,7	27,7	31,5	25,8	23,7	21	24,1	29,3
	Si (Chemical)	30,6	22,3	27,8	30,1	26,7	22,5	21,5	22,3	27,9

Il n'y a pas beaucoup de sphalérite, seulement quelques grains dans les échantillons titrant 0,01-0,05%. La sphalérite qui s'y trouve contient environ 10 % de Fe, et le Mn est environ de 3 à 5 %. Les échantillons de soufre élevé montrent davantage de pyrite que les échantillons à soufre faible.

Les résultats en microscope électronique à balayage des échantillons des colonnes de terrain ont permis de voir les différents minéraux sulfurés dans les échantillons. Les tableaux 4.12, 4.13, et 4.14 montrent les résultats de ces analyses. Ces résultats ont permis de faire ressortir la composition en pourcentage des espèces constitutives de chaque phase minérale sulfureuse détectée. Les analyses plus détaillées des échantillons initiaux des colonnes terrain sont données en annexe. Les résultats des analyses minéralogiques effectuées sur les échantillons de colonnes de terrain étaient identiques à ceux obtenus par QEMSCAN à quelques décimales près.

Tableau 4.12 Composition chimique des minéraux sulfureux de l'échantillon soufre élevé

Minéral	%Vol.	%Wt.	S	Fe	Cu	Zn	Mo	Total
Pyrrhotite	4,04	6,70	38,4	61,7				100
Sphalérite	0,02	0,02	33,3	9,08		57,7		100
Molybdénite	0,01	0,02	61,4	9,03			29,6	100
Chalcopyrite	0,001	0,002	35,4	35,7	29			100

Tableau 4.13 Composition chimique des minéraux sulfureux de l'échantillon soufre faible

Minéral	%Vol.	%Wt.	S	Fe	Zn	As	Total
Pyrrhotite	0,21	0,34	38,21	61,8			100
Pyrite	0,01	0,02	52,2	47,8			100
Arsénopyrite	0,0004	0,0009	20,97	33,8		45,2	100
Sphalérite	0,0004	0,0006	34,83	0	65,2		100

Tableau 4.14 Composition chimique des minéraux sulfurés de l'échantillon soufre moyen

Minéral	%Vol.	%Wt.	F	S	Ca	Mn	Fe	Zn	Total
Pyrrhotite	2,40	3,77		38,3			61,7		100
Pyrite	0,26	0,44		52,4			47,6		100
Sphalérite	0,005	0,007		33,4			11,3	55,3	100
Fluorite	0,003	0,003	44,1		55,9				100
Rambergite	0,0007	0,0008		36,4		52	11,7		100
Sulfure	0,0010	0,0007		100					100

Résultats analyses MEB du marbre

L'analyse MEB effectuée sur le marbre montre une présence importante en dolomite d'une teneur de 21,76 % et de la calcite d'une teneur de 2,48. Contrairement aux résultats obtenus en DRX, il n'y avait pas d'ankérite et de sidérite.

4.3 Analyses chimiques

4.3.1 Analyse des éléments majeurs

Échantillons en cellule humide

Les résultats de roches totales donnent des teneurs plus importantes en Al_2O_3 dans les stériles de faible teneur en soufre. L'échantillon 9% et 1% en soufre contiennent des teneurs plus élevées en MgO , CaO que les 16% et 2% soufre. Cela peut être un indicateur que les minéraux neutralisants contenus dans les échantillons de stériles qui recèlent ces éléments majeurs sont plus abondants dans les 9% et 1%. Cela peut être vérifié avec l'analyse au DRX des pourcentages des minéraux neutralisants.

Le Fe_2O_3 quant à lui est plus important dans les échantillons de forte teneur en soufre, il est donc fort probable que ces échantillons rescellent des minéraux riches en fer comme de la pyrrhotite qui est étudiée, la pyrite ou tout autre minéral associé au fer; les analyses au DRX et au MEB informeront sur les minéraux contenus dans les échantillons. La proportion en SiO_2 est plus abondante dans les échantillons de faible teneur en soufre.

La description qui est faite au sujet des analyses de roches totales des échantillons en cellules humides est très similaire à la description des résultats des analyses de roche totale des échantillons des autres essais, car les résultats de caractérisation ont la même tendance. Le tableau 4.15 fait état des résultats obtenus durant cette analyse de roche totale.

Tableau 4.15 résultats analyse de roche totale des essais en cellule humide

Paramètre	Unités	LDM	16%S	9%S	2%S	1%S
Al₂O₃	%	0,01	7,42	4,29	11,30	13,00
CaO	%	0,01	1,08	5,67	2,36	8,64
Cr₂O₃	%	0,01	0,02	<0.01	0,10	0,02
Fe₂O₃	%	0,01	32,20	19,90	7,48	15,70
K₂O	%	0,01	2,49	0,52	3,41	0,94
MgO	%	0,01	1,15	5,72	2,66	5,34
MnO	%	0,01	0,37	1,07	0,08	1,17
Na₂O	%	0,01	0,23	0,23	1,71	0,94
P₂O₅	%	0,01	0,17	0,44	0,21	0,46
SiO₂	%	0,01	46,00	57,10	64,30	48,20
TiO₂	%	0,01	0,30	0,18	0,46	1,92
V₂O₅	%	0,01	0,08	0,07	0,06	0,09
LOI	%	-10	8,01	4,43	5,93	3,41
Sommation	%	n/d	99,60	99,70	100,10	99,90

Échantillons en colonne de laboratoire

Les échantillons de soufre faible sont d'avantage riche en Al₂O₃ et CaO tandis que les échantillons de soufre élevé sont composés essentiellement de Fe₂O₃ et de SiO₂ avec des pertes au feu plus élevé que les PAF observées dans les matériaux de soufre faible. Les résultats sont illustrés dans le tableau 4.16. Les analyses effectuées dans cet essai ont été faites sur les échantillons ayant servi dans chaque colonne.

Tableau 4.16 Résultats analyse de roche totale des stériles des essais en colonne de laboratoire

Paramètre (%)	Composite S élevé	Composite S faible	CO-Sté ÉL (1A)	CO-Marb + Sté ÉL (2A)	CO-Sté ÉL + Marb (3A)	CO-Sté ÉL + Cend (4A)	CO-Sté F (1B)	CO-Marb + Sté F (2B)	CO-Sté F + Marb (3B)	CO-Sté F + Cend (4B)
Al ₂ O ₃	6,36	12,1	6,43	7,02	6,18	6,96	12,6	12,1	12,3	12,2
CaO	1,53	4,38	1,52	1,42	1,44	1,43	4,15	4,4	4,07	4,11
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,02	0,05	0,05	0,04	0,03	0,06	0,05	0,06
Fe ₂ O ₃	27,9	8,66	27,7	25,4	26,6	26,0	8,07	8,47	8,15	8,31
K ₂ O	2,1	2,98	2,04	2,3	2,3	2,38	3,23	2,99	3,26	3,02
MgO	1,79	3,58	1,8	1,81	1,87	1,83	3,6	3,75	3,54	3,64
MnO	0,47	0,19	0,31	0,31	0,32	0,25	0,18	0,17	0,16	0,17
Na ₂ O	0,41	1,55	0,45	0,47	0,36	0,47	1,66	1,55	1,53	1,66
P ₂ O ₅	0,25	0,31	0,22	0,23	0,22	0,22	0,21	0,22	0,21	0,22
SiO ₂	47,6	59,7	47,5	49,2	48,5	48,6	60,2	59,7	60,6	60,4
TiO ₂	0,29	0,81	0,28	0,31	0,28	0,29	0,77	0,78	0,79	0,78
V ₂ O ₅	0,11	0,05	0,1	0,09	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05
Total	99,8	99,5	99,5	99,6	99,8	99,6	99,3	99,3	99,2	99,3
Perte au feu	10,9	5,1	11,13	11,06	11,5	11,1	4,57	5,12	4,49	4,73

Échantillons en colonnes de terrain

Dans le tableau 4.17, les trois premières colonnes renseignent sur la composition en éléments majeurs des échantillons des composites mères ayant servi pour le montage des colonnes. Ces échantillons sont classés en 3 classes dépendamment de leur teneur en soufre (soufre élevé, soufre faible et soufre moyen). Lors du montage des colonnes, des échantillons avaient été pris pour faire des analyses et connaître quelle était la composition en éléments majeurs dans chaque colonne. Le marbre ayant servi d'amendement dans le CT5 et le CT6 avait été analysé dans le laboratoire de ALS, et les valeurs moyennes sont portées dans la colonne correspondante. La composition en oxydes majeurs et mineurs est similaire à la composition obtenue pour les échantillons en laboratoire.

Tableau 4.17 Tableau analyse de roche totale des colonnes de terrain

Paramètre (%)	Composite S élevé	Composite S faible	Composite S moyen	CT1 S élevé	CT2 S faible	CT3 S moyen	CT4 Marbre	CT5 S moyen	CT6 S moyen	CT7 S moyen
Al ₂ O ₃	7,69	14,5	13,2	8,40	14,6	14,0	4,46	14,2	15,4	14,3
BaO	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CaO	1,03	2,36	3,45	1,65	2,86	1,63	16,2	1,90	3,61	2,40
Cr ₂ O ₃	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,02	0,04	0,05	0,04
Fe ₂ O ₃	27,0	7,85	10,5	26,7	7,31	8,58	2,62	9,83	8,22	8,90
K ₂ O	2,31	2,73	2,85	2,36	2,54	2,97	1,81	2,84	2,39	2,09
MgO	1,74	3,02	3,61	2,31	2,89	2,50	9,91	2,63	3,91	2,11
MnO	0,34	0,16	0,30	0,25	0,08	0,18	0,16	0,20	0,13	0,25
Na ₂ O	0,44	2,57	1,95	0,68	3,19	2,45	0,09	2,03	2,19	2,97
P ₂ O ₅	0,20	0,17	0,15	0,29	0,17	0,17	0,33	0,19	0,21	0,17
SO ₃	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SiO ₂	47,8	64,3	59,4	44,1	64,3	64,3	44,0	63,2	61,0	65,0
SrO	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TiO ₂	0,33	0,84	0,68	0,36	0,73	0,74	0,20	0,80	0,76	0,56
V ₂ O ₅	0,08	0,03	0,04	0,14	0,02	0,02	< 0,01	0,03	0,03	0,02
Total	99,6	99,7	99,4	99,6	99,8	99,7	97,8	99,7	99,7	100
Perte au feu	10,5	1,10	3,23	12,3	1,00	2,12	18,0	1,76	1,80	1,82

Analyse de roche totale pour le marbre et la cendre

Plusieurs analyses ont été effectuées sur le composite de marbre ayant servi dans les essais en colonnes. Le tableau 4.18 donne un récapitulatif statistique, sur la caractérisation au FRX des éléments majeurs du marbre utilisé dans les essais géochimiques. Les échantillons de carottes qui ont servi à former les composites de marbre proviennent d'une carrière de marbre avec une alternance de marbre dolomitique et du quartzite. On constate une abondance en oxyde de calcium, de magnésium, et de la silice. Il y a eu d'importantes pertes au feu lors de l'analyse FRX, sans doute liées au carbone provenant du carbonate de calcium.

Tableau 4.18 Résultats de l'analyse de roche totale sur marbre

Paramètres (%)	Marbre (N=9)				
	Moy	Max	Min	Méd	Écart type
Al ₂ O ₃	3,16	4,49	1,56	3,5	1,06
BaO	0,04	0,05	0,03	0,03	0,005
CaO	22,6	27,6	16,2	21,8	3,55
Cr ₂ O ₃	0,01	0,02	0,01	0,01	0,005
Fe ₂ O ₃	2,37	3,27	1,77	2,26	0,52
K ₂ O	1,39	1,91	0,65	1,43	0,44
MgO	13	17,2	9,91	12,6	2,29
MnO	0,17	0,2	0,16	0,16	0,016
Na ₂ O	0,09	0,14	0,03	0,09	0,036
P ₂ O ₅	0,37	0,87	0,24	0,28	0,2
SO ₃	0,92	1,6	0,39	1	0,5
SiO ₂	32,6	44	18,6	33,5	8,7
SrO	0,01	0,01	0,01	0,01	NA
TiO ₂	0,15	0,2	0,09	0,16	0,038
V ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0
Total	99,5	100,9	97,8	99,6	0,93
Perte au feu	22,7	31,4	16,8	22,9	5,14

4.3.2 Digestion au 4 acides

La composition chimique des échantillons a été faite sur chaque matériau qui a été utilisé dans les essais. Les résultats de cette caractérisation sont donnés dans les tableaux 4.19, 4.20, 4.21. Ces résultats proviennent du laboratoire SGS. D'une manière globale, le matériau montre un pourcentage élevé en fer d'environ 18 % pour les échantillons de forte teneur en soufre et pourcentage en fer d'environ 4 % en fer pour de faibles teneurs en soufre. Des teneurs en arsenic, cuivre et manganèse sont non négligeables et se trouvent plus abondantes dans les échantillons à forte teneur en soufre. L'arsenic provient probablement de l'arsénopyrite, car ce minéral a été détecté dans l'échantillon 16 % soufre des cellules humides à une teneur de 0,14 % selon l'analyse effectuée chez IOS, mais les analyses de cet élément donnent souvent des résultats qui diffèrent d'un échantillon provenant du même lot, ce qui peut probablement venir de la méthode d'analyse qui n'arrive pas à donner une valeur exacte.

Pour le cuivre, il y a eu des concentrations de chalcopryrite d'environ 0,13 à 0,15 % dans les stériles à soufre élevé qui ont été détectés dans les analyses minéralogiques. Le manganèse provient probablement du sulfure de manganèse à 0,48 % qui a été détecté dans les analyses minéralogiques.

Cellules humides

Le tableau 4.19 fait état des résultats obtenus pour l'analyse en composition des métaux. Les métaux à concentration élevée dans les matériaux des cellules humides sont Al, Ca, Fe, K, Mg, Na et S. Le manganèse a été aussi analysé avec une concentration élevée dans les échantillons de stérile, principalement dans les échantillons de 9 % soufre et 1 % soufre. L'arsenic a quant à lui été plus abondant dans le matériau 16 % soufre. L'analyse a montré aussi que les concentrations de zinc étaient plus importantes dans les échantillons 16 % et 9 % soufre.

Tableau 4.19 Composition en métaux des échantillons en cellules humides

Élément	Unités	LDM	E5617399 (16%S)	E5615107 (9%S)	E5614859 (2%S)	E5616099 (1%S)
Al	%	0,01	3,13	2,16	5,63	6,63
Ca	%	0,01	0,7	3,75	1,62	5,61
Fe	%	0,01	>15	13	5,02	10,1
K	%	0,01	1,9	0,43	2,77	0,8
Mg	%	0,01	0,61	3,36	1,59	3,11
Na	%	0,01	0,14	0,15	1,17	0,66
S	%	0,01	>5	>5	1,95	1,2
Ag	mg/kg	0,02	4,29	6,62	0,4	0,21
As	mg/kg	1	1769	146	16	51
Ba	mg/kg	1	64	64	630	352
Cd	mg/kg	0,02	5,22	9,98	2,59	0,71
Co	mg/kg	0,1	97,8	17,2	18	42,4
Cr	mg/kg	1	110	37	567	101
Cu	mg/kg	0,5	521	358	69,5	105
Mn	mg/kg	2	2609	7723	568	8225
Mo	mg/kg	0,05	13,2	16,7	77	6,58
Ni	mg/kg	0,5	277	168	375	72,6
P	mg/kg	100	675	1840	885	1933
Pb	mg/kg	0,5	134	50,2	31,8	6,4
Rb	mg/kg	0,2	105	31,7	81	33,3
Sb	mg/kg	0,05	45,62	19,8	0,86	3,8
U	mg/kg	0,05	12,5	6,81	32,6	4,71
V	mg/kg	2	331	369	314	456
W	mg/kg	0,1	13,4	15,7	2,5	11,9
Zn	mg/kg	1	578	740	389	152

Colonnes de laboratoire

Le tableau 4.20 donne les résultats de la digestion aux quatre acides sur les échantillons de stérile utilisés dans les essais en laboratoire. Tout comme les essais en cellules humides, l'aluminium est plus important dans les échantillons de faible teneur en soufre, une moyenne de 5,4 % dans l'échantillon soufre faible contre 2,8 % dans l'échantillon soufre élevé. La teneur en arsenic était aussi élevée dans l'échantillon de soufre élevé, mais des grandes variabilités de teneur en arsenic

ont tout de même été relevées dans ces échantillons de soufre élevé. De façon générale, les concentrations en métaux sont généralement importants dans les échantillons à soufre élevé excepté Al, Ca, Mg, K qui sont élevés dans les échantillons à soufre faible.

Tableau 4.20 Composition en métaux des échantillons en colonne de laboratoire

Paramètre (mg/kg)	Composite S élevé		Composite S faible	
	Moyenne (N=13)	Écart-type (N=13)	Moyenne (N=13)	Écart-type (N=13)
Ag	3,2	0,45	0,25	0
Al	28067	1188	53534	960
As	732	788	25,2	8,04
Ca	9013	494	25533	1346
Cd	6,2	1,79	0,8	0,45
Co	120	126	17,2	0,84
Cr	200	81,5	209	93,9
Cu	387	21,55	43,6	2,61
Fe	165333	10954	50467	1952
K	15800	900	22267	1038
Li	16,6	0,89	24,8	0,45
Mg	9613	189	18800	558
Mn	2240	571	1178	79,0
Mo	38,4	4,72	18,4	3,29
Ni	441	217	139	61,2
Pb	50,4	5,03	22,4	1,67
U	22,6	1,95	9,8	1,48
Zn	823	297	148	19,5

Résultats analyses chimiques initiales colonnes terrain

Le tableau 4.21 donne le récapitulatif statistique de l'analyse des métaux effectuée sur les échantillons de stérile utilisé dans les colonnes de terrain. Les stériles des essais des colonnes terrain étaient de trois sortes de composites, à savoir le composite de soufre élevé, le composite de soufre moyen et le composite de soufre faible. Les essais d'amendement ont porté sur les essais de

soufre moyen. La teneur en métaux est comprise entre les teneurs de métaux de soufre faible et soufre élevé. Elle est néanmoins plus proche de celle du composé de stérile à soufre faible.

Tableau 4.21 Composition en métaux des échantillons en colonne de terrain

Paramètre		Composite soufre élevé	Composite soufre faible	Composite soufre moyen	
		Moyenne (N=2)	Moyenne (N=2)	Moyenne (N=5)	Écart-type (N=5)
Ag	ppm	3,1	0,25	0,32	0,16
Al	%	3,4	6,15	6,1	0,25
As	ppm	298	2,6	7,9	5,24
Ca	%	0,83	1,6	1,62	0,56
Cd	ppm	4,45	0,14	0,44	0,4
Co	ppm	47	15,5	16	2,83
Cr	ppm	205	120	150	58,3
Cu	ppm	415	51,5	84,2	51,0
Fe	%	16,5	4,5	5,58	0,54
K	%	1,7	1,85	1,94	0,29
Mg	%	1,08	1,55	1,56	0,42
Mn	ppm	1950	790	1458	419
Mo	ppm	29,5	3,05	6,4	2,88
Ni	ppm	310	115	138	10,95
Pb	ppm	59	13	16,2	4,44
U	ppm	15,5	2,35	2,98	0,71
Zn	ppm	525	102	129	57,3

Résultats analyse chimique marbre et cendre

Le tableau 4.22 présente les résultats des analyses chimiques effectuées sur le marbre et la cendre utilisés comme amendements. Le marbre est essentiellement composé de Ca, Fe, K Mg, S, Al. L'analyse de roche totale permet aussi de mettre la silice comme l'un des éléments qui composent le marbre. La concentration en zinc est non négligeable. Les cendres sont composées essentiellement d'organiques et des traces d'éléments. Les métaux détectés dans les cendres sont essentiellement le magnésium (Mg), le potassium (K), le fer (Fe), l'aluminium (Al), le calcium (Ca) et le soufre (S).

Tableau 4.22 Composition en quelques métaux des amendements utilisés en colonne de laboratoire et de terrain

Paramètre	Unité	Marbre		Cendres	
		Moyenne (N=9)	Écart type (N=9)	Moyenne (N=9)	Écart type (N=9)
Ag	ppm	0,05	0,03	1,49	0,27
Al	%	1,6	0,49	2,91	0,29
As	ppm	4,43	1,04	2,25	0,78
Ca	%	15,4	2,99	10,1	2,3
Cd	ppm	1,36	0,73	1,65	0,35
Co	ppm	6,09	3,07	6,9	0,14
Cr	ppm	20,4	13,5	204	221
Cu	ppm	34,8	26,4	49,6	5,09
Fe	%	1,59	0,37	2,25	0,07
K	%	1,18	0,35	2,7	0,42
Mg	%	8,01	1,81	0,94	0,14
Mn	ppm	1280	180	7310	1146
Ni	ppm	23,0	17,5	121,1	112
P	ppm	1860	1148	NA	NA
Pb	ppm	11,4	3,66	12,5	0,71
S	%	0,35	0,18	0,82	NA
U	ppm	1,09	0,51	1,65	0,21
Zn	ppm	379	433	754	161
Zr	ppm	24,1	7,8	29,2	NA

4.4 Résultats des tests statiques

Les sections suivantes donnent les résultats des essais statiques sur les matériaux utilisés en cellules humides, en colonnes de terrain et en colonne de laboratoire. Les matériaux soumis dans ces essais proviennent tous de la même lithologie. La minéralisation de cette lithologie est essentiellement composée de gneiss, de schistes à quartz-feldspath-biotite. Cette lithologie contient aussi de la pyrrhotite, de la pyrite, du grenat et de l'amphibole. Des occurrences de chalcopryrite, de sphalérite et de molybdénite sont détectées (Cassoff et al., 2018). Bien qu'ayant la même lithologie, les

teneurs en soufre sont variables, allant de moins de 1 % de soufre à environ 17 % de soufre dans les échantillons. Les résultats présentés dans cette partie peuvent avoir des erreurs relatives de 7 % sur le PA selon les calculs effectués par Villeneuve (2004).

4.4.1 Cellules humides

Il est important de rappeler que le calcul de PA est fait avec le soufre total et que l'on a considéré le calcul comme si le matériel était de la pyrite, et ensuite on a divisé par 2 en tenant compte de la stœchiométrie des réactions d'oxydation de la pyrrhotite. Les différents matériaux sont dénommés avec le pourcentage en soufre contenu. En se basant sur la réglementation de la Directive 019, il est possible de dire que tous les matériaux testés en cellule humide sont acidogènes, mais le bilan ABA permet de tenir compte aussi de la capacité neutralisante. Le PA du matériau 1 % soufre est de 20 kgCaCO₃/t, celui de 2 % soufre est de 37 kgCaCO₃/t, celui de 9 % soufre est de 146 kgCaCO₃/t et enfin celui de 16 % soufre est de 252 kgCaCO₃/t.

Les PN de ces échantillons sont faibles, le matériau 1 % soufre a un PN de 24,1 kgCaCO₃/t, celui de 2 % soufre a un PN de 0 kgCaCO₃/t, celui de 9 % soufre est de 26,5 kgCaCO₃/t et le matériau à 16 % soufre est de 14,8 kgCaCO₃/t.

Le PNN des matériaux ont tous des valeurs négatives excepté le PNN du matériau 1 % en soufre qui possède un PNN positif d'une valeur de 4,2 kgCaCO₃/t qui se situe dans la zone d'incertitude. Le PNN du matériau 2 % est de -36,8 kgCaCO₃/t, celui du matériau 9 % soufre est de -119,9 kgCaCO₃/t et enfin le PNN du matériau 16 % qui est celui le plus bas d'une valeur de -236,8 kgCaCO₃/t. Tous les rapports PN/PA ont une valeur inférieure, exceptée celui du matériau 1 % qui a un rapport PN/PA=1,21.

Tableau 4.23 Tableau récapitulatif du bilan acide-base des matériaux utilisés en cellule humide

Paramètre	Unités	LDM	E5617399 (16%S)	E5615107 (9%S)	E5614859 (2%S)	E5616099 (1%S)
pH de pâte	-	-	6,70	7,88	9,05	8,48
S_{total}	%S	0,009	16,1	9,37	2,36	1,28
S_{sulfates (acid leachable)}	%S	0,01	NA	NA	NA	NA
S_{sulfates (carbonate leachable)}	%S	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
S_{sulfures}	%S	-	16,1	9,37	2,36	1,28
C_{total}	% p/p	0,05	0,71	0,07	4,86	1,49
PN	kg CaCO ₃ /t	0,01	14,8	26,5	0	24,1
PA	kg CaCO ₃ /t	0,01	503	293	73,6	39,8
PA (pyrrhotite)	kg CaCO ₃ /t		252	146	37	20
PNN	kg CaCO ₃ /t	-	-488	-266	-73,6	-15,7
PNN (pyrrhotite)	kg CaCO ₃ /t		-237	-119	-36,8	4,2
PN/PA	-	-	0,03	0,09	0,00	0,60
PN/PA (pyrrhotite)	-		0,06	0,18	0,00	1,21
Acidogène	-	-	Oui	Oui	Oui	Incertain

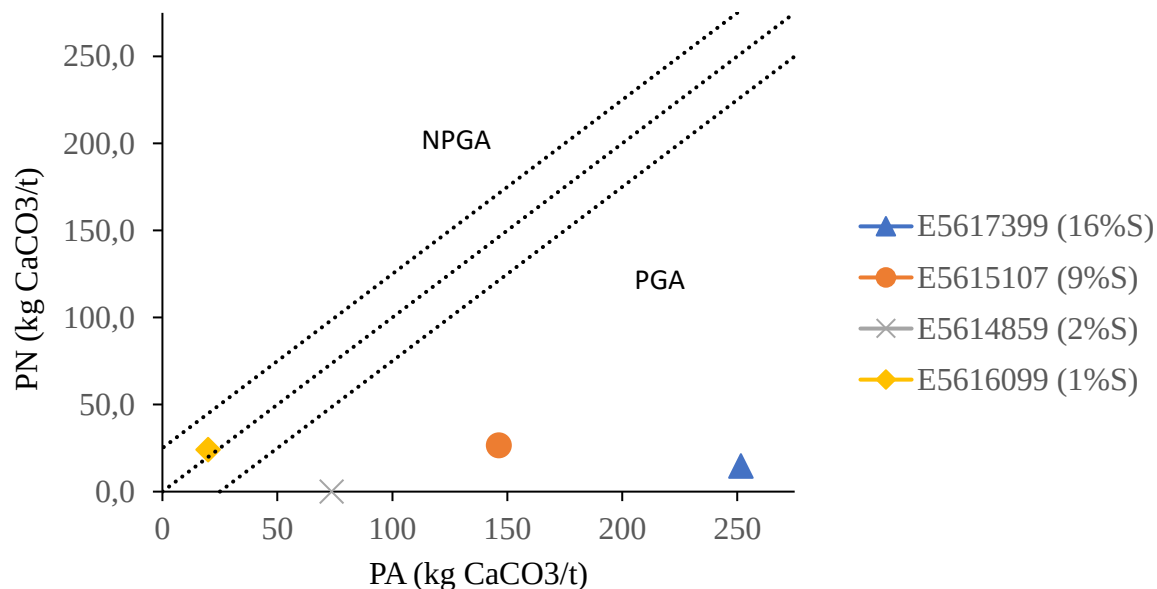


Figure 4.4 Interprétation graphique des essais statiques en cellule humide

La figure 4.4 montre clairement que tous les composites de stériles sont potentiellement générateurs de drainage minier acide. Le composé 1 % en soufre se situe dans la zone incertaine.

4.4.2 Colonnes de laboratoire

Dans les colonnes de laboratoire, les analyses ABA ont été faites sur le soufre élevé et le soufre faible qui sont les deux principaux matériaux ayant servi pour les essais en colonnes, mais des analyses ABA ont été aussi faites sur différentes tranches (tranche de la base de la colonne, du milieu et du dessus) des matériaux introduits dans la colonne. Le tableau 4.24 renseigne sur les valeurs moyennes de PA et PN de ces tranches qui représente les valeurs dans chaque colonne d'essais. La colonne de stérile élevé (1A) est caractérisée par un PA de 201 kgCaCO₃/t, d'un PN de 6,25 kgCaCO₃/t. La colonne marbre + stérile élevé au-dessus (2A), la colonne stérile élevé + marbre au-dessus (3A) et la colonne stérile élevé + cendre au-dessus (4A) avaient tous un PA compris entre 186,33 et 192,07 kgCaCO₃/t et un PN compris entre 2,84 et 5,92 kgCaCO₃/t. Les PNN des stériles élevés étaient compris entre -183,5 et -194,39 kgCaCO₃/t. Le rapport PN/PA du stérile élevé de toutes les colonnes était inférieur à 0,46. Pour les colonnes des stériles faibles, il y avait la colonne de composite stérile faible seul (1B) avec un PA de 34,1 kgCaCO₃/t. La colonne de marbre + stérile faible au-dessus (2B), la colonne de stérile faible + marbre au-dessus (3B) et la colonne de stérile faible + cendre au-dessus (4B) ont un PA variant entre 31 et 33 kgCaCO₃/t. Le PN de 1B était de 15,54 kgCaCO₃/t; le PN de 2B; 3B et 4B était respectivement de 25,8; 19, 9 et 15,7 kgCaCO₃/t. Le PNN de 1B était de -18,6 kgCaCO₃/t tant dis que le PN de 2B, 3B et 4B était respectivement de -7,61; -11,5; -17,0 kgCaCO₃/t. La figure 4.5 matérialise la situation de chaque échantillon dans le graphe PA et PN.

Tableau 4.24 Tableau récapitulatif du bilan ABA des matériaux utilisés en colonnes de laboratoire

Paramètre		Unité	Composite S élevé (N=13)		Composite S faible (N=13)		Marbre	Cendres
			Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type		
pH en pâte	-	-	7,46	0,28	9,06	0,18	9,86	9,25
Soufre total	S _{total}	%	12,4	0,39	2,11	0,07	0,22	0,47
Soufre sulfates	S _{sulfates}	%	NA	NA	NA	NA	0,01	0,74
Carbone total	C _{total}	%	4,66	0,30	3,13	0,37	6,67	21
Potentiel d'acidité¹	PA	kg CaCO ₃ /t	387	12,10	65,8	2,33	6,75	14,6
PA (pyrrhotite)		kg CaCO ₃ /t	193,73	6,05	33	1,17	-	-
Potentiel de neutralisation Sobek modifié (1997)	PN	kg CaCO ₃ /t	4,98	1,54	19,3	4,82	>125	243,6
Potentiel net de neutralisation	PNN	kg CaCO ₃ /t	-382	10,87	-46,59	5,52	510	284
PNN (pyrrhotite)		kg CaCO ₃ /t	-188	4,87	-13,7	5,05	-	-
Ratio PN/PA	RPN	-	0,02	0,01	0,30	0,08	76,5	20,5
PN/PA (pyrrhotite)		-	0,03	0,01	0,59	0,14	-	-
Acidogène	-	-	Oui	NA	Oui	NA		

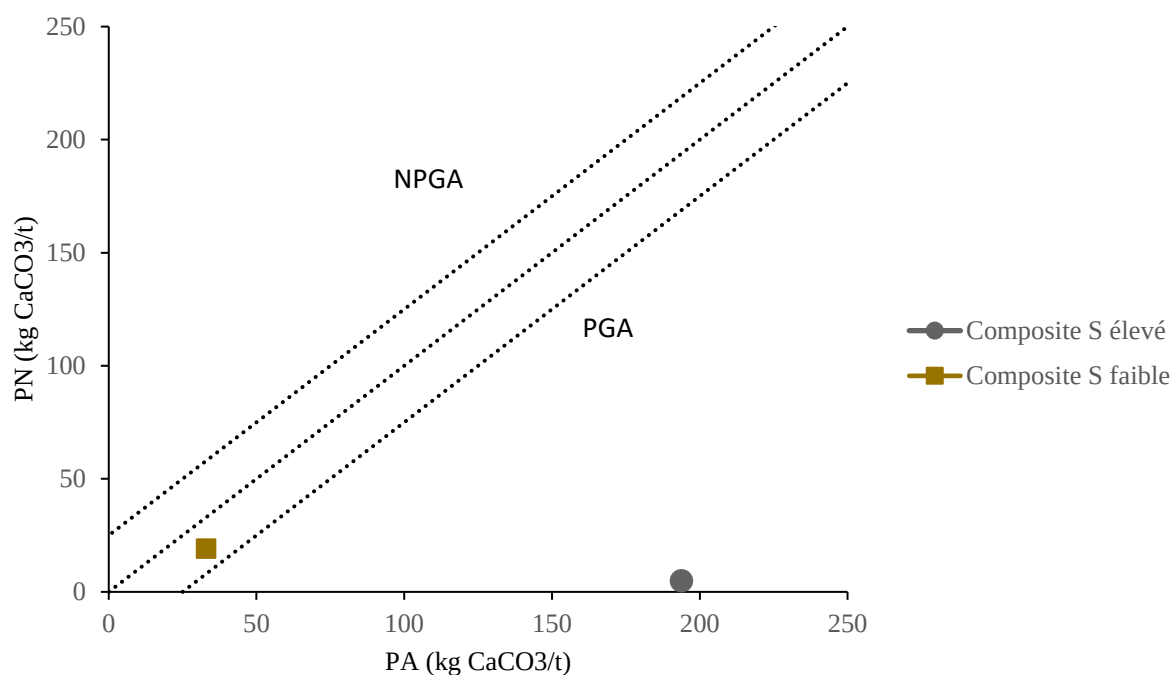


Figure 4.5 Interprétation graphique des essais statiques en colonnes de laboratoire

4.4.3 Colonnes de terrain

De la même manière que les analyses ont été faites pour les échantillons en laboratoire, cela a aussi été appliqué pour les échantillons des essais en colonne de terrain sur des échantillons de teneur en soufre différent de ceux du laboratoire. Le tableau 4.25 donne le récapitulatif de cette caractérisation et une illustration est faite avec la figure 4.6. Il est difficile de se prononcer sur la possibilité de génération de DMA pour les stériles soufre faible et soufre moyen, car les points du bilan ABA se trouvent dans les zones incertaines.

Tableau 4.25 Tableau récapitulatif du bilan ABA des matériaux utilisés en colonne de terrain

Paramètre		Unité	Composite S élevé (N=2)	Composite S faible (N=2)	Composite S moyen (N=5)	
			Moyenne	Moyenne	Écart-type	Écart-type
pH en pâte	-	-	6,29	9,94	8,28	0,64
Soufre total	S _{total}	%	12,8	0,36	1,58	0,78
Soufre sulfates	S _{sulfates}	%	2,13	0,17	0,52	0,32
Carbone total	C _{total}	%	3,93	0,29	0,57	0,42
Potentiel de neutralisation Sobek modifié (1991)	PN	kg CaCO ₃ /t	9,40	11,90	10,00	3,50
Potentiel d'acidité²	PA	kg CaCO ₃ /t	398	11,22	49,3	24,37
PA (pyrrhotite)			199	5,61	24,6	12,2
Potentiel net de neutralisation	PNN	kg CaCO ₃ /t	-389	0,68	-39,28	21,17
PNN (pyrrhotite)			-189	6,29	-14,6	9,04
Ratio PN/PA	RPN	-	0,02	1,11	0,23	0,10
PN/PA (pyrrhotite)			0,05	2,21	0,46	0,20
Acidogène	-	-	Oui	Incertain	Incertain/Oui	0

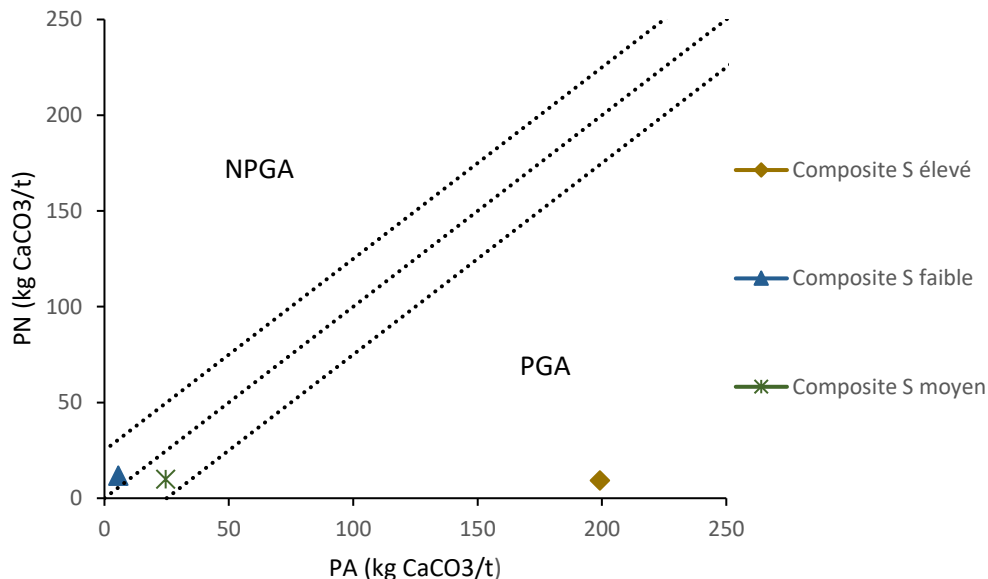


Figure 4.6 Interprétation graphique des essais statique en colonne de terrain

4.4.4 Essais statiques sur les amendements

Marbre

Comme précédemment énoncée dans les caractérisations chimiques, la formation de marbre est constituée de marbre dolomitique et du quartzite. Les zones riches en quartzite ont un faible potentiel de neutralisation. Le potentiel de neutralisation donné dans le tableau 4.26 est le potentiel de neutralisation de l'amendement en marbre (composés des parties riches en marbre dolomitique et de la quartzite) le plus représentatif. Le carbone total qui a permis le calcul du potentiel de neutralisation a été analysé par four à induction (analyse LECO). L'analyse des 9 échantillons de marbre a donné une teneur moyenne en carbone total de 6,35 % et des valeurs minimales et maximales respectivement de 4,70 et 8,64 %. Le potentiel neutralisant du marbre a été évalué à l'aide de la méthode de Sobek modifié par Bouzazhah et al. (2015). Le PN moyen des 9 échantillons de composite de marbre était de 533 kgCaCO₃/t. Les analyses chimiques ont montré l'existence de soufre dans le marbre lié à la présence de la pyrrhotite. La valeur moyenne était de 0.35 % de soufre ce qui a permis de calculer le potentiel d'acidité associé au marbre.

Tableau 4.26 Tableau récapitulatif du bilan acide-base du marbre

Paramètre		Unité	Marbre
pH en pâte	-	-	9,86
Potentiel de neutralisation, Bouzahzah et al. (2015)	PN	kg CaCO ₃ /t	517
Soufre total	S _{total}	%	0,216
Soufre sulfates	S _{sulfates}	%	0,006
Soufre sulfures	S _{sulfures}	%	0,21
Potentiel d'acidité	PA	kg CaCO ₃ /t	6,57
Potentiel net de neutralisation	PNN	kg CaCO ₃ /t	510
Ratio PN/PA	RPN	-	79
Carbone total	C _{total}	%	6,67
Carbone graphitique	C _g	%	0,22
Carbone inorganique	C _{carbonate}	%	6.45
Potentiel de neutralisation liée aux carbonates	PNC	kg CaCO ₃ /t	537,5
Potentiel net de neutralisation des carbonates (Plante et al., 2012)	PNNC	kg CaCO ₃ /t	534,9
Ratio PNC/PA	PNC/PA	-	81,8

Cendres

Le tableau 4.27 fait état du bilan acide-base des cendres. Tout comme le marbre, le potentiel de neutralisation des cendres a été obtenu à l'aide de la méthode de Sobek modifié 2015 par Bouzahzah et al. (2015). Le potentiel de neutralisation des cendres est de 299 kg CaCO₃/t. D'après les résultats de soufre sulfate et soufre total, il est évident que tout le soufre dans la cendre est sous forme sulfate. Le carbone analysé était essentiellement du carbone organique.

Tableau 4.27 Tableau récapitulatif du bilan acide-base de la cendre

Paramètre		Unité	Cendres
pH en pâte	-	-	9,25
Potentiel de neutralisation Bouzahzah et al. (2015)	PN	kg CaCO ₃ /t	299
Soufre total	S _{total}	%	0.69
Soufre sulfates	S _{sulfates}	%	0.68
Soufre sulfures	S _{sulfures}	%	0.01
Potentiel d'acidité	PA	kg CaCO ₃ /t	0.31
Potentiel net de neutralisation	PNN	kg CaCO ₃ /t	299
Ratio PN/PA	RPN	-	964
Carbone total	C _{total}	%	20,9

CHAPITRE 5 RÉSULTATS DES ESSAIS GÉOCHIMIQUES EN CELLULES HUMIDES

Cette partie présente les résultats obtenus sur les essais en cellules humides des 4 échantillons à différentes teneurs en soufre.

5.1 Description des phénomènes cinétiques survenus

Les roches stériles soumises dans les essais en cellules humides étaient d'une granulométrie < 6.3 mm. Une masse de 1 kg a été soumise aux essais par tranche de teneur en soufre. Le rinçage a été fait avec 1 l d'eau. Les valeurs des paramètres physicochimiques sont renseignées dans le tableau 5.1. Le graphe des pH montre que les valeurs de pH étaient stabilisées pour les 4 essais en cellule humide après 200 jours de rinçage voir la figure 5.1. Il a été observé une faible variation de Eh, sauf ceux de l'échantillon 16 % soufre. L'acidité des matériaux de 16 % en soufre a augmenté durant les 4 premiers rinçages avant de commencer à décroître et se stabiliser légèrement en dessous de 40 mg CaCO_3/l , elle était tout de même plus élevée que celle des autres échantillons. Les acidités des stériles 9 % et 1 % sont restées en dessous de 10 mg CaCO_3/l . L'acidité de 2 % en soufre était supérieure à celle de 9 % en soufre. Toutefois cette acidité avait une tendance à la baisse après les cent premiers jours de l'essai. Avant cela, l'acidité des échantillons 2 % et 9 % soufre avait une tendance à la hausse durant les cent premiers jours. L'alcalinité avait une tendance à la baisse tout au long des essais, avec une alcalinité plus importante pour les échantillons à 1 % en soufre. Des concentrations en sulfates ont été relevées, elles étaient d'autant plus importantes que l'échantillon contenait de soufre. L'intervalle d'absence des données à la figure 5.1 est la période de pandémie durant laquelle le laboratoire avait été fermé et les essais ont été conservés en attendant la reprise. Du thiosulfate et du tétrathionate ont été analysés avec des concentrations non négligeables, d'autant plus important que le pourcentage de soufre dans l'échantillon initial. Le tétrathionate a particulièrement été détecté avec une forte concentration dans l'échantillon 16 % soufre (figure 5.2).

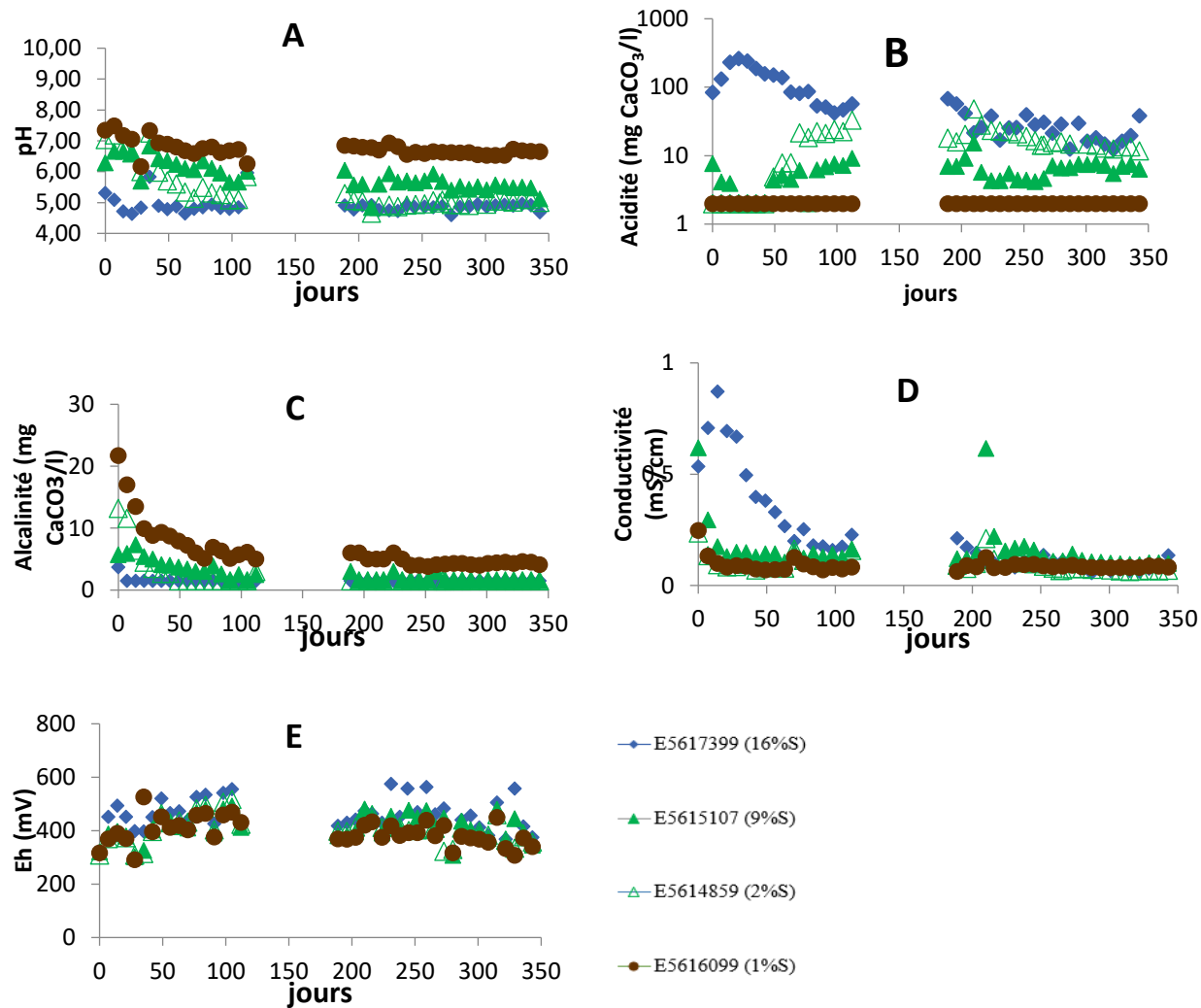


Figure 5.1 Évolution des paramètres physicochimiques des lixiviats en cellules humides : pH (A), acidité (B), alcalinité (C), conductivité (D), potentiel redox (E), en cellule humide

Tableau 5.1 Variation des paramètres physicochimiques en cellules humides

Paramètres	Échantillons	E5617399 (16%S)	E5615107 (9%S)	E5614859 (2%S)	E5616099 (1%S)
pH	Min	4,59	4,83	4,65	6,16
	Max	5,96	6,83	7,25	7,48
	Med	4,86	5,69	5,09	6,68
	Moy	4,9	5,83	5,39	6,74
Conductivité (mS/cm)	Min	0,06	0,09	0,06	0,06
	Max	0,87	0,62	0,24	0,25
	Med	0,14	0,13	0,09	0,08
	Moy	0,23	0,16	0,1	0,09
Eh (mV)	Min	309	302	309	292
	Max	576	493	517	527
	Med	452	409	405	386
	Moy	458	412	407	394
Acidité (mg CaCO₃/l)	Min	12,44	2	2	2
	Max	262	15,3	48,3	2
	Med	40,7	6,16	15,3	2
	Moy	68,5	5,9	15,6	2
Alcalinité (mg CaCO₃/l)	Min	1,5	1,5	1,5	3,8
	Max	3,7	7,3	13,2	21,7
	Med	1,5	1,5	1,5	5
	Moy	1,56	2,6	2,39	6,39
Sulfates (mg/l)	Min	0,5	28	0,5	12
	Max	262	307	73	58
	Med	49,5	39,9	30	27,9
	Moy	73,7	48,9	29,9	28,6

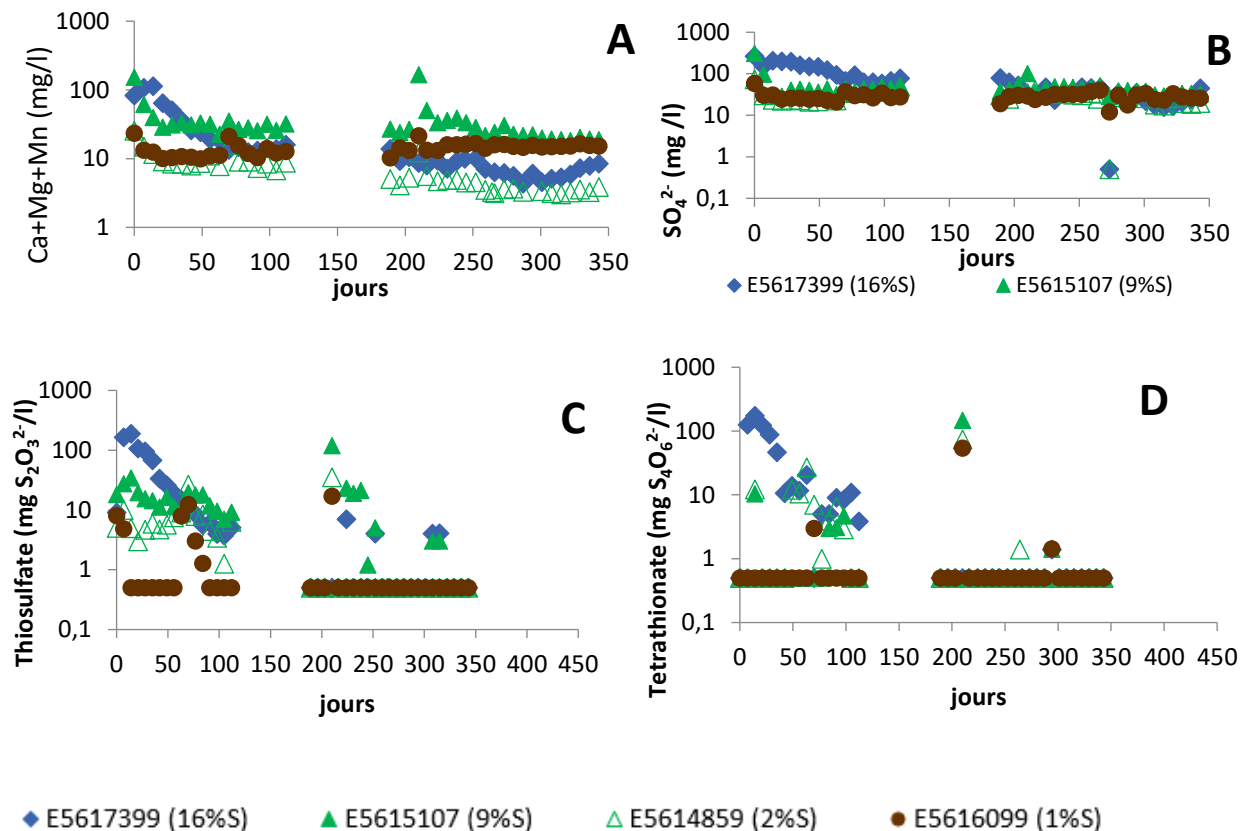


Figure 5.2 Évolution des charges ponctuelles de Ca+Mg+Mn (A), SO_4^{2-} (B), thiosulfate (C) et tétrathionate (D) dans les lixiviats en cellules humides

Les concentrations en fer obtenues dans les différents rinçages sont très faibles pour le matériau 1 % S. Les concentrations de fer relevées durant toute la période de rinçage étaient plus ou moins constantes autour des faibles valeurs. Pour le 1 % soufre, cette concentration était entre 0,003 et 0,026 mg/l de fer (figure 5.3). Les concentrations en fer dans le matériau 2 % soufre ont connu une hausse progressive durant les cent premiers jours avant de commencer à décroître pour se stabiliser autour de 5 mg/l. Ses concentrations variaient entre 0,003 et 22,3 mg/l. Une hausse anormale (une concentration de 22,3 mg/l) a été enregistrée pour ce matériau au jour 210. Sinon les plus hautes valeurs stables ont été autour de 10 à 11 mg/l. Le matériau 9 % S a quant à lui enregistré de faibles valeurs de fer en solution, car les concentrations variaient entre 0,003 et 4,33 mg/l, des valeurs nettement inférieures au matériau 2 % en soufre. Ce constat soulève des questionnements et la réponse est étroitement liée à la mesure des éléments chimiques, traceurs des minéraux neutralisants qui a été expliquée dans le chapitre précédent. Ces valeurs faibles sont sans doute

liées à la précipitation du fer dans le matériau 9 % dû à l'existence et à la lixiviation de minéraux neutralisants. Cela a ralenti les réactions d'oxydation lors des premières semaines dans le matériau 9 % S. Cela peut être confirmé par une génération abondante de fer dès les premiers rinçages qui décroît d'abord dû à l'effet neutralisant. Après cette étape les concentrations en fer connaissent une hausse, mais pas assez suffisante pour dépasser la limite de la Directive 019 qui est de 3 mg/l de fer. Le fer produit par le matériau 16 % S avait des concentrations supérieures à la limite de la Directive 019. Les concentrations en fer variaient entre 4,59 et 133 mg/l; c'est le matériel qui a le plus produit de fer durant le test en cellule humide. La concentration de fer moyenne produite durant la période d'essai était de 33,22 mg/l.

Les concentrations en zinc dans les essais en cellules humides étaient toutes en dessous de la limite de la Directive 019 (0,5 mg/l), mais assez proche pour s'en préoccuper; il est donc un métal à surveiller dans les essais cinétiques à d'autres échelles. Il est important de relever que les valeurs de concentration les plus élevées ont été observées dans les matériaux à 2 % soufre avec une concentration moyenne d'une valeur de 0,07 mg/l. Les concentrations observées dans le matériau 16 % soufre étaient aussi considérables par rapport aux autres matériaux; il a été observé en moyenne une concentration de 0,054 mg/l de zinc. Toutefois, ces concentrations sont demeurées stables tout au long de l'essai excepté les 50 premiers jours de rinçage, où il a été observé un effet de légère courbe convexe à faible amplitude pour les matériaux 1 %, 2 % et 9 % soufre.

Les concentrations en nickel observées durant les essais cinétiques étaient en dessous de la directive 019 qui permet jusqu'à 0,5 mg/l de nickel dans l'effluent final. Cependant, des valeurs de concentrations supérieures à la limite de la directive 019 ont été observées en début de rinçage pour le matériau à 16 % soufre qui a subi une hausse durant les tout premiers rinçages jusqu'à atteindre la valeur maximale de 3,8 mg/l de nickel, avant de baisser en dessous de 0,1 mg/l et de rester stable autour de cet ordre de grandeur tout au long du restant des essais. La concentration moyenne de nickel produit était de 0,272 mg/l. Les concentrations de nickel dans le matériau 9 % sont demeurées en dessous de 0,04 mg/l excepté des pics de concentration (3 mesures) donnant un maximum de 0,62 mg/l. Les concentrations de nickel relevé dans le matériau de 2 % soufre étaient plus élevées que pour tous les autres matériaux à partir du 50^e jour de rinçage. La concentration moyenne était de 0,198 mg/l. Le matériau 1 % soufre quant à lui a eu des concentrations en nickel en dessous de 0,01 mg/l durant les 50 premiers jours et resté stable autour d'une concentration de grandeur 0,02 mg/l.

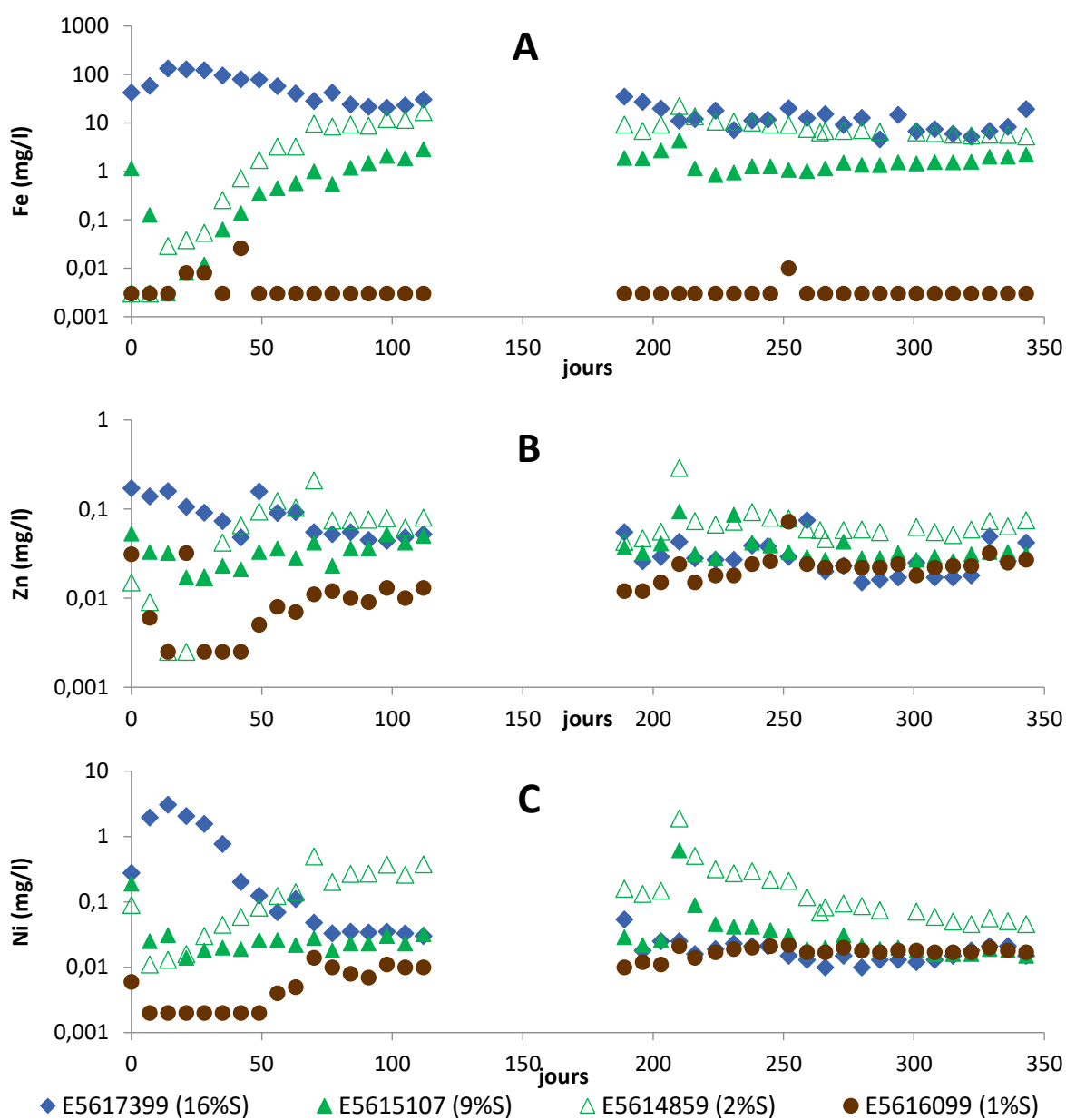


Figure 5.3 Évolution des charges en fer (A), zinc (B) et nickel (C) dans les lixiviats en cellules humides

Tableau 5.2 Variation des charges ponctuelles de fer, nickel et zinc en cellules humides

Paramètres	Échantillons	E5617399 (16%S)	E5615107 (9%S)	E5614859 (2%S)	E5616099 (1%S)
Fe (mg/l)	Min	4,590	0,003	0,003	0,003
	Max	133,000	4,330	22,300	0,026
	Med	19,900	1,280	6,825	0,003
	Moy	33,221	1,291	6,968	0,004
Ni (mg/l)	Min	0,010	0,014	0,011	0,002
	Max	3,080	0,618	1,890	0,022
	Med	0,024	0,023	0,107	0,014
	Moy	0,272	0,045	0,198	0,012
Zn (mg/l)	Min	0,015	0,017	0,003	0,003
	Max	0,171	0,094	0,290	0,072
	Med	0,044	0,033	0,064	0,018
	Moy	0,054	0,036	0,070	0,018

5.2 Résultats des extractions séquentielles

Les extractions séquentielles ont été effectuées sur les échantillons après le démantèlement des cellules humides et sur les échantillons post-démantèlement ayant subi un lavage. Les résultats des extractions séquentielles montrent que l'Al est contenu en petite quantité dans les fractions associées aux oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn entre 2 et 7 %. Sa majeure partie est dans la fraction résiduelle dans laquelle l'aluminium se trouve être plus concentré, soit un peu plus de 93 %. Les résultats des extractions séquentielles montrent que le Mn et le Zn sont associés aux phases d'oxyde et hydroxydes de fer. Il est fort probable que les minéraux secondaires précipitent le Zn et le Mn. Le Zn et Mn sont initialement associés à la rambergite et sphalérite dans les stériles de Lac Guéret. Il est important de relever la disponibilité du Ni, il a été analysé avec des concentrations dépassant parfois la norme de la Directive 019, mais la phase minérale à laquelle il est associé est encore incertaine (la pentlandite et la löllingite, un minéral pouvant présenter des traces de Ni, ont néanmoins été détectés dans l'échantillon 1 % soufre à environ 0,06 % en poids au MEB). L'extraction séquentielle montre qu'il y a un pourcentage de 6,2 et 7,7 du Ni qui est associé aux phases de carbonates respectivement dans le matériau 16 % soufre et 2 % soufre

(échantillons post-démantèlement ayant subi le lavage). Des fractions de 17 et 22 % sont associées spécifiquement aux oxydes et hydroxydes de fer dans l'échantillon de 2 % soufre. Très peu de métaux sont dans les phases solubles et échangeables excepté le Mn qui a une fraction de 6,9 % dans l'échantillon de stérile 9 % soufre, ce qui concorde avec les concentrations en Mn analysées dans les lixiviats de cet échantillon qui étaient généralement plus importantes que les autres échantillons.

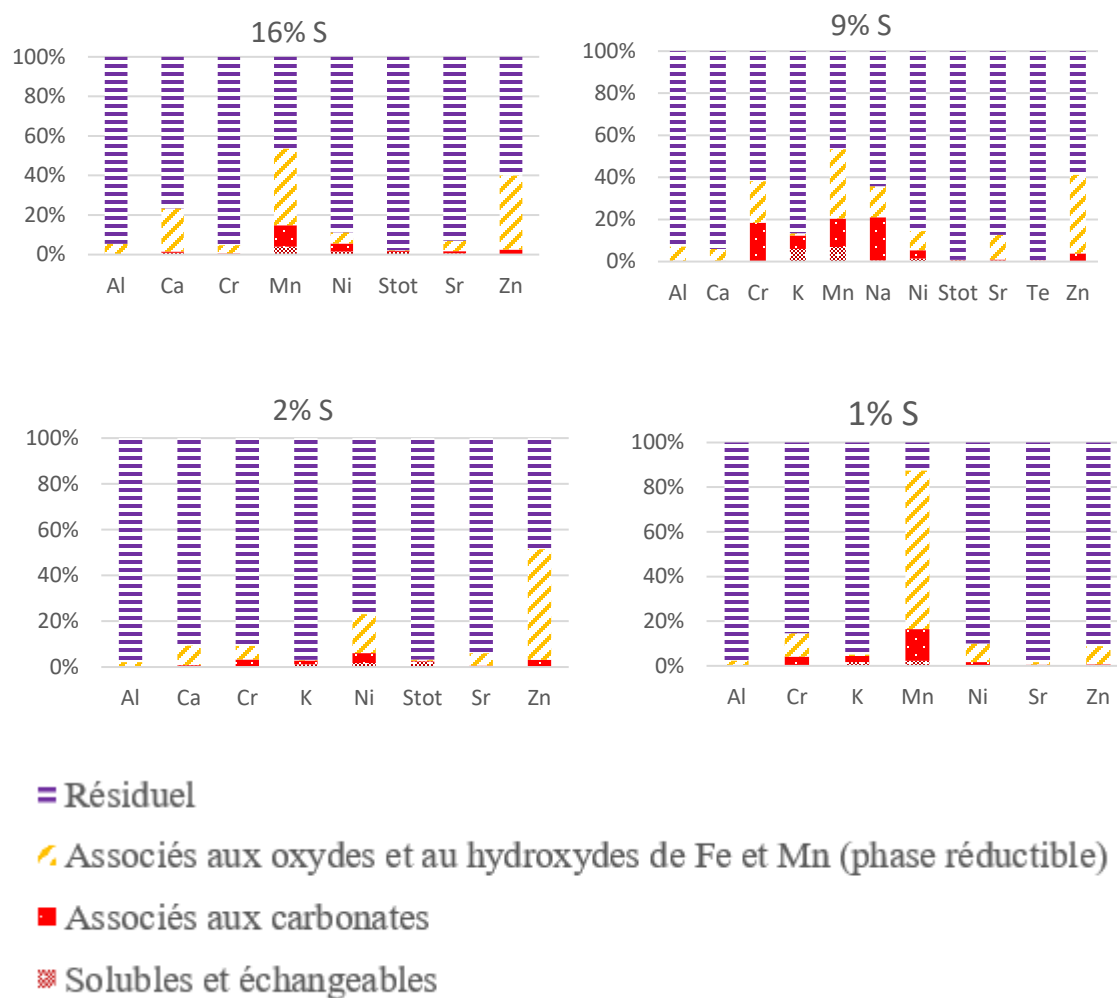


Figure 5.4 Répartition en pourcentage des métaux extraits en post-cellule humide

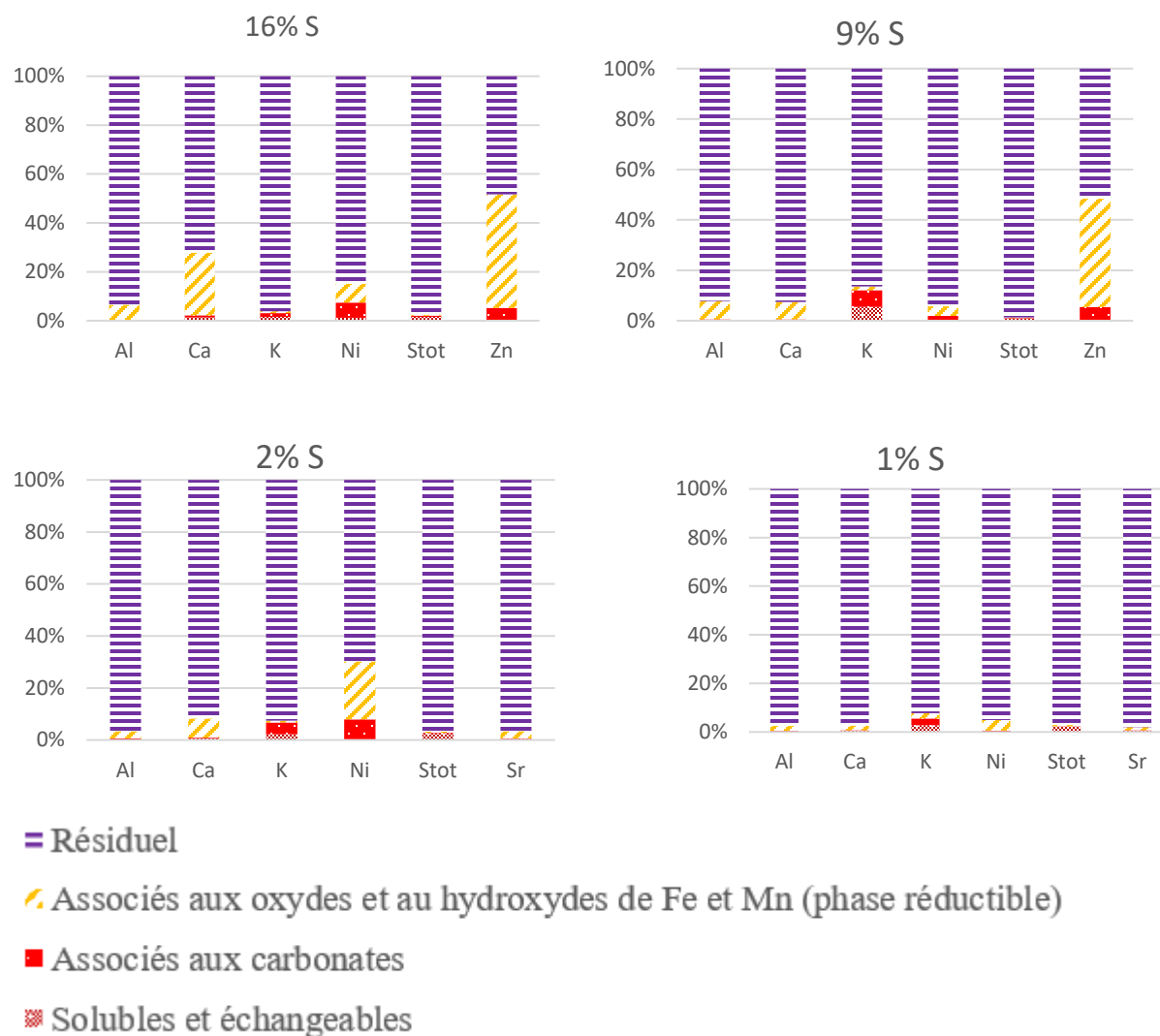


Figure 5.5 Répartition en pourcentage des métaux extraits après le lavage des échantillons post-cellule humide

5.3 Résultats des analyses post-démantèlement

Des analyses au MEB ont été effectuées sur les échantillons post-démantèlement des cellules humides pour voir l'état d'oxydation de la pyrrhotite. La fraction massique de pyrrhotite oxydée croît avec la teneur en soufre dans le matériau. Le tableau 5.3 renseigne sur la quantité de pyrrhotite altérée dans les échantillons par rapport à la quantité non altérée.

Tableau 5.3 Proportion des pyrrhotites altérées dans les échantillons cellules humides

Minéral (%)	Échantillons			
	16% Soufre	9 % Soufre	2% Soufre	1% Soufre
Pyrrhotite initiale	31,5	19,6	6,61	3,21
Pyrrhotite non altérée	17,700	15,44	6,35	1,82
Pyrrhotite altérée	14,800	0,86	0,21	0

Outre de la pyrrhotite qui a été altérée, de la Rambergite (MnS) altérée a été détectée dans le matériau à 9 % S. La fraction altérée était de 0,07 % en masse de l'échantillon contre 0,26 % de la fraction non altérée. Cela peut expliquer la quantité de Mn relevée dans les échantillons de lixiviat de matériaux 9 % en cellule humide.

Les résultats de minéralogie au MEB ont montré que la minéralogie varie d'un échantillon à l'autre principalement sur la proportion en feldspath. Des échantillons étaient marqués par la présence ou pas de pyroxène et d'amphiboles et la variabilité de pourcentage en mica (phlogopite, biotite). Le pourcentage en sulfure dans les échantillons est très important et la teneur en pyrrhotite va jusqu'à 31,5 % pour le l'échantillon 16 % soufre. La figure 5.6 montre des grains de pyrrhotite oxydée, des phénomènes d'oxydation ont aussi été constatés dans les autres matériaux. Ces grains en image étaient suffisamment gros pour montrer l'altération qu'ont subi les grains de pyrrhotite formant une couche oxydée tout autour d'une pyrrhotite fraîche. Des phases de rhodochrosite et de rambergite (oxydée et non oxydée) ont été observées au MEB.

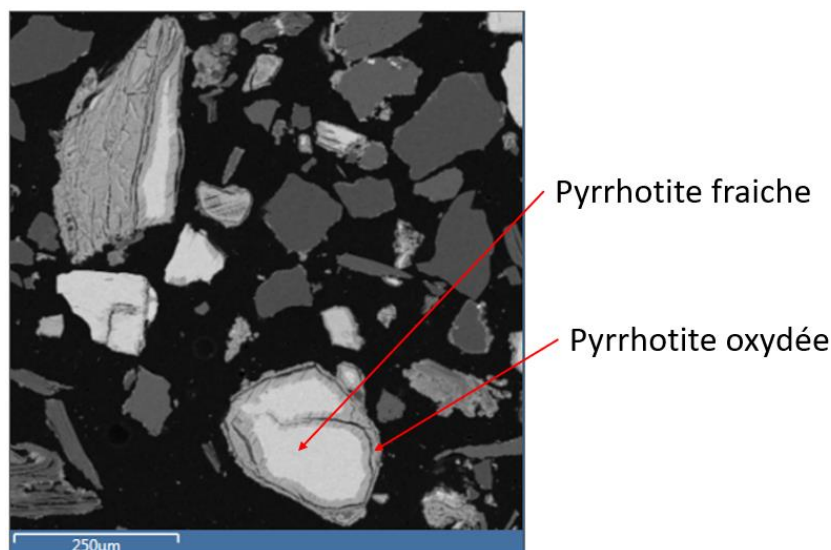


Figure 5.6 Exemples de grains de pyrrhotites oxydés de l'échantillon 16 % soufre post-démantèlement en cellule humide

La figure 5.7 est une image de 11 mm obtenue au MEB qui montre une faible altération de la pyrrhotite dans l'échantillon 1 % soufre. Des grains non oxydés sont aussi observés dans les échantillons 9 % soufre, 2 % soufre (figure 5.8). Des grains de pyrrhotite étaient relativement intacts. La figure 5.5 montre des grains de pyrrhotite non oxydés (grain dans le rectangle jaune) et oxydés (grain dans le rectangle rouge).

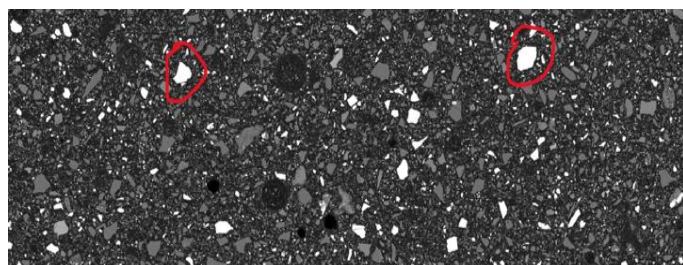


Figure 5.7 Image des grains de pyrrhotite non oxydés dans l'échantillon de 1 % soufre en cellule humide; largeur de 11 mm

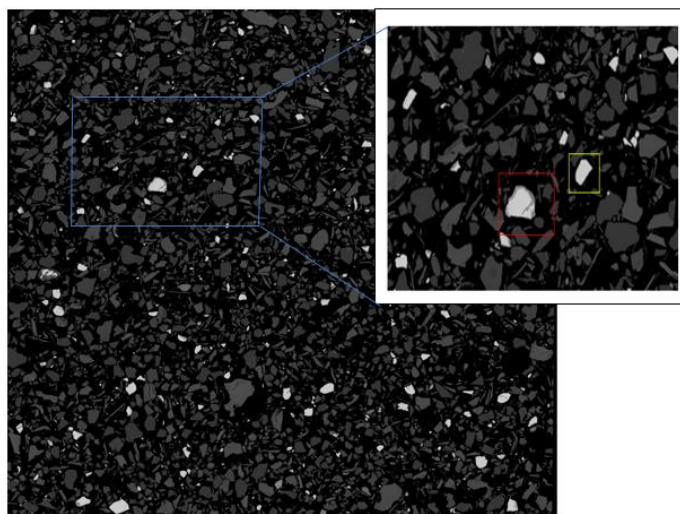


Figure 5.8 Image au MEB de l'oxydation de la pyrrhotite dans l'échantillon 2 % soufre de la cellule humide

CHAPITRE 6 RÉSULTATS EN COLONNES DE LABORATOIRE

6.1 Caractérisations géochimiques

Dans ce point, les résultats des analyses chimiques des lixiviats recueillis durant la période d'essais sont présentés.

Afin de se prononcer quant à la qualité des lixiviats qui seront générés dans les haldes à stériles, l'accent a été mis sur les principaux paramètres suivants : le pH, le Eh, l'acidité, l'alcalinité et la conductivité. D'autres éléments permettent aussi de mieux définir la qualité d'eau à savoir : les concentrations en Ca, Mn, Mg en sulfate, en thiosels et en fer. Les concentrations de Ca, Mg et Mn sont la résultante de la neutralisation de l'acidité par les minéraux carbonatés. Les thiosels renseignent sur le comportement du soufre dans les lixiviats. Une grande proportion de thiosels peut informer sur l'oxydation incomplète du soufre. Les tableaux récapitulatifs statistiques sont utilisés dans cette partie pour avoir une idée sur les teneurs des éléments produits.

Les concentrations présentées dans ce point sont des valeurs ponctuelles et ces valeurs peuvent être influencées par l'effet dilution ou le rapport liquide/solide (Villeneuve, 2004). De ce fait, les comparaisons entre les résultats des essais géochimiques seront plus pertinentes avec les concentrations normalisées.

6.1.1 Résultats de paramètres physicochimiques

Durant les essais géochimiques en colonnes de laboratoire, les lixiviats générés avaient des pH au-dessus de 5,5, variant entre 5,5 et 8,3; pour toutes les colonnes de stériles faibles, tandis que les pH des colonnes de stérile soufre élevé étaient en dessous de 6 et variaient entre 3,8 et 6. Les mesures de Eh ont toutes montré une tendance à la hausse du début du rinçage jusqu'au jour 250. Durant la période du 250^e jour au 350^e jour, le Eh était à la hausse dans cet intervalle avant de subir une nouvelle fois une baisse et puis une hausse. La moyenne des Eh durant cet essai variait entre 323 et 456 mV dans les colonnes. La conductivité électrique avait une tendance à la baisse pour toutes les colonnes au cours de la période de l'essai. Néanmoins, les conductivités de toutes les colonnes comportant la cendre étaient les plus élevées durant la période d'essai. L'alcalinité des cendres était très élevée, elle n'est pas représentée dans les graphes ci-dessus, car ses hautes valeurs (en moyenne de 1445 mg CaCO₃/l) empêchaient d'apprécier graphiquement l'évolution de l'alcalinité des

colonnes des stériles. L'alcalinité des colonnes comportant des stériles était en dessous de 50 mg CaCO_3/l . La production de l'alcalinité dans les colonnes de stériles était constante dans la période d'essai, elle était toutefois plus élevée pour les colonnes des stériles faibles que pour les colonnes de stériles élevés. Quant à l'acidité, celle des colonnes des stériles soufre élevé était principalement plus élevée que les autres. Les colonnes des stériles soufre faible ont produit des acidités plus ou moins constantes et toutes inférieures à 46 mg CaCO_3/l durant la période d'essai. Les données renseignées dans les graphes ci-dessous sont des données ponctuelles. Le pH, l'alcalinité et l'acidité permettent de décrire le caractère acide ou basique d'une eau ou d'un lixiviat. Les concentrations en fer et en sulfates ainsi que des thiosels permettent d'évaluer le taux d'oxydation de minéraux sulfureux dans le matériau, particulièrement de la pyrrhotite présente dans les stériles.

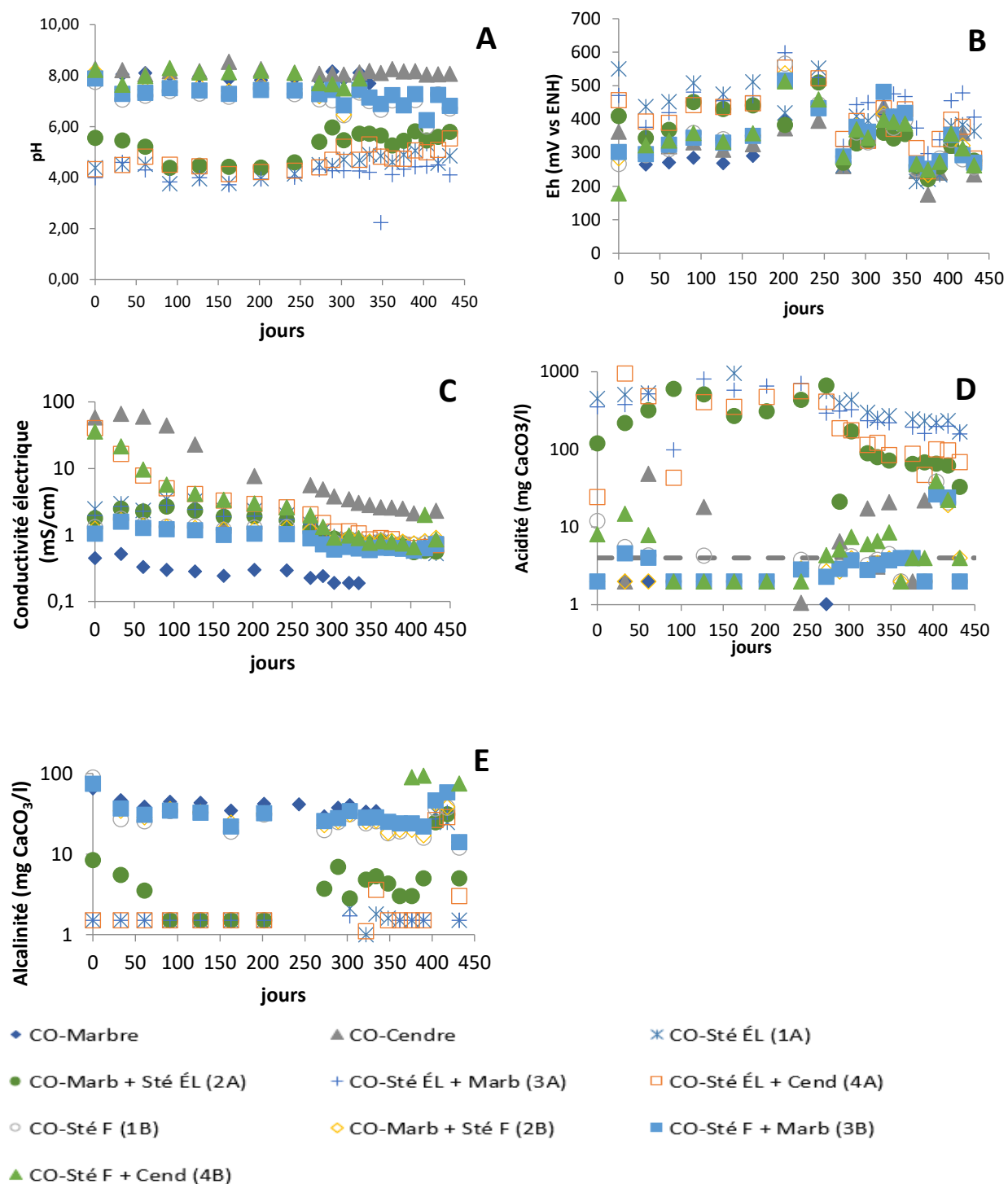


Figure 6.1 Résultats des paramètres physicochimiques en colonne de laboratoire: pH (A), Eh (B), Conductivité électrique (C), Acidité (D), Alcalinité (E)

Tableau 6.1 Variation des paramètres physicochimiques en colonne de laboratoire

		pH	Conductivité	Eh	Acidité	Alcalinité
			(ms/cm)	(mv)	-	-
CO-Marbre	Min	7,7	0,2	265,5	0,0	29,4
	Max	8,2	0,5	436,1	2,0	65,0
	Moy	8,0	0,3	327,3	1,4	41,5
	Écart type	0,1	0,1	60,1	0,7	8,8
CO-Cendre	Min	8,0	0,7	176,0	0,0	122,8
	Max	8,6	66,1	440,0	48,7	2906,0
	Moy	8,2	15,0	323,4	7,7	1445,0
	Écart type	0,1	22,4	64,7	12,2	731,4
CO-Sté ÉL (1A)	Min	3,8	0,5	215,0	169,0	0,0
	Max	5,3	3,4	552,6	1866,0	32,8
	Moy	4,6	1,4	403,3	594,6	4,7
	Écart type	0,4	0,9	88,9	445,2	10,3
CO-Marb + Sté ÉL (2A)	Min	4,4	0,6	222,0	21,2	1,5
	Max	6,0	2,7	510,0	669,1	31,2
	Moy	5,3	1,3	348,7	220,5	6,5
	Écart type	0,5	0,7	74,1	203,2	7,9
CO-Sté ÉL + Marb (3A)	Min	ND	0,7	298,0	98,5	0,0
	Max	4,6	2,8	599,0	808,4	32,8
	Moy	4,1	1,4	438,6	349,5	3,9
	Écart type	0,5	0,7	70,9	207,8	9,0
CO-Sté ÉL + Cend (4A)	Min	4,1	0,6	245,0	24,4	0,0
	Max	5,5	40,3	554,0	955,8	28,8
	Moy	4,7	4,7	395,5	253,2	4,0
	Écart type	0,4	9,1	74,9	244,4	8,1
CO-Sté F (1B)	Min	5,5	0,7	252,0	2,0	12,0
	Max	7,76	1,7	3018,0	42,7	89,4
	Moy	7,0	1,1	456,9	10,3	31,9
	Écart type	0,5	0,3	539,1	12,8	17,7
CO-Marb + Sté F (2B)	Min	6,2	0,8	234,0	2,0	14,0
	Max	8,2	1,7	537,0	31,2	121,7
	Moy	7,2	1,0	344,0	4,9	32,1
	Écart type	0,5	0,3	72,1	7,2	23,0
CO-Sté F + Marb (3B)	Min	6,3	0,6	253,0	2,0	14,0
	Max	7,9	1,6	516,0	26,4	74,4
	Moy	7,2	0,9	347,5	5,1	32,7
	Écart type	0,3	0,3	73,3	6,9	14,0
CO-Sté F + Cend (4B)	Min	6,9	0,7	179,0	2,0	75,0
	Max	8,3	35,7	513,0	39,2	259,0
	Moy	7,8	4,9	338,2	7,7	144,5
	Écart type	0,3	8,7	75,4	8,9	51,9

6.1.2 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés

Les valeurs des paramètres physicochimiques ont été vu dans le point 6.1.1, à présent dans ce point, il est question de présenter les paramètres étroitement liés à l'oxydation des minéraux sulfureux. Les éléments associés à la dissolution des minéraux neutralisants (Ca, Mg et Mn) ont connu une baisse tout au long de la période d'essai. On constate que la concentration de Mg est inférieure à 200 mg/l dans la majorité des colonnes excepté la colonne de cendre où la concentration de Mg était au-dessus de 207,5 mg/l. Les colonnes de stériles comportant de la cendre comme amendement avaient aussi des concentrations élevées en Mg, ce qui laisse croire que la cendre est très génératrice de l'élément Mg. La production de Mg était plus ou moins stable dans la colonne de marbre tout au long de l'essai avec une concentration moyenne de 11,5 mg/l. Quant au Ca, il a été constaté qu'il est beaucoup produit par les stériles de soufre faible, car la concentration de Ca dans les stériles soufre faible seuls était de 222,2 mg/l. La concentration de Ca dans la colonne de stérile faible et cendre au-dessus avait les plus grandes concentrations moyennes avec 236 mg/l, mais la concentration dans les cendres seules n'était pas si élevée, de l'ordre de 91,9 mg/l en moyenne. Il se peut que la présence de la cendre par-dessus le stérile soufre faible ait favorisé davantage la production de Ca par les stériles faibles. Les concentrations en Mn ont commencé avec une tendance à la hausse dans les colonnes de stérile élevé jusqu'au 125^e jour de rinçage avant de commencer à décroître jusqu'à la fin des essais. Les concentrations de Mn dans les colonnes de stérile soufre faibles étaient plutôt faibles et stables, comparées à celles obtenues dans les colonnes de stérile soufre élevé.

Les concentrations ponctuelles de sulfates (SO_4^{2-}) des lixiviats avaient une tendance à la hausse pour toutes les colonnes excepté la colonne de marbre qui a eu une tendance à la baisse dès le départ des essais et avec les valeurs les plus faibles. Les concentrations ponctuelles en sulfates étaient énormes dans les cendres avec un maximum de 28319 mg/l et une concentration moyenne ponctuelle de 5090 mg/l. Les concentrations en sulfates avaient un maximum de 2769 mg/l et 823 mg/l en moyenne dans la colonne de stérile de soufre élevé, contre 996 mg/l et 518 mg/l en moyenne dans la colonne de stérile faible seul. L'impact des amendements sur la production de sulfate n'est pas si significatif, car les concentrations en sulfate dans les colonnes de stériles élevées amendées sont entre 740 et 768 mg/l pour celle amendée au marbre. Pour celle amendée à la cendre, la concentration est très élevée provenant sans doute de la cendre et non de l'oxydation des sulfures. La production des sulfates dans les colonnes de stérile soufre faible était très similaire. La moyenne

de concentration dans les colonnes amendées était de 512 mg/l pour la colonne de Marbre en dessous et stérile faible au-dessus, de 402 mg/l pour la colonne de stérile faible en dessous et marbre au-dessus.

Les concentrations de thiosulfates et tétrathionates ont été mesurées avec de faibles teneurs dans les colonnes de marbre et de cendre seuls (environ 0,5 mg/l). Des concentrations moyennes de 0,5 à 1 mg/l dans les stériles faibles et une concentration moyenne de 11 à 13 mg/l a été mesurée dans les colonnes de stériles élevé, excepté encore là, celle amendée à la cendre qui avait une moyenne de 33 mg/l dans les colonnes à stériles élevées amendé avec de la cendre. D'après ces analyses, il est possible de dire que la tendance de production des thiosels était similaire.

Les concentrations ponctuelles de fer produites dans les lixiviats étaient élevées pour toutes les colonnes de stérile soufre élevé, aussi bien pour les colonnes amendées que celles non amendées. Durant les 250 premiers jours de rinçage, les concentrations de fer étaient généralement supérieures à 100 mg/l de fer. Un maximum de 762 mg/l et une moyenne de 274 mg/l de fer ont été enregistrés pour la colonne de stérile élevé seul. Un maximum de 331 mg/l et une moyenne de 92,6 mg/l de fer dans la colonne de marbre en dessous et stérile élevé au-dessus. Quant à la colonne de stérile soufre élevé en dessous et marbre au-dessus, un maximum de 487 mg/l et une moyenne de 197 mg/l de fer ont été analysés. Pour la colonne de stérile soufre élevé et cendre par-dessus, un maximum de 610 mg/l de fer pour une moyenne de 134 mg/l lixiviés. Pour les colonnes de stériles faibles, les concentrations de fer dans les lixiviats étaient faibles dans toutes ces colonnes, on a analysé une concentration moyenne de 0,01 mg/l de fer.

Les concentrations de Ni analysées étaient élevées au début des essais, ensuite la tendance de concentration était à la baisse tout au long de l'essai. Les tendances étaient les mêmes pour les colonnes de stérile soufre faible. La tendance des concentrations dans les colonnes de stérile soufre élevé était aussi à la baisse. Des concentrations non négligeables en zinc ont été analysées dans les lixiviats.

Tableau 6.2 Variation des charges ponctuelles de quelques métaux en colonne de laboratoire

		Ca	Fe	Mg	Mn	Ni
CO-Marbre	Min	22,9	0,00	7,40	0,01	0,00
	Max	42,0	0,07	14,8	0,07	0,01
	Moy	29,5	0,01	11,0	0,03	0,00
	Écart type	5,43	0,02	2,3	0,02	0,00
CO-Cendre	Min	43,6	0,00	207	0,05	0,00
	Max	240	0,06	1639	1,26	0,01
	Moy	91,4	0,01	553	0,85	0,00
	Écart type	61,8	0,02	483	0,48	0,00
CO-Sté ÉL (1A)	Min	15,3	92,3	2,68	30,7	0,0382
	Max	208	762	54,7	418	3,59
	Moy	67	288	16,3	165	0,31
	Écart type	56,9	215	16,2	140	0,80
CO-Marb + Sté ÉL (2A)	Min	45,6	7,44	6,45	23,6	0,01
	Max	296	331	53,2	269	1,75
	Moy	158	92,6	23,0	101	0,23
	Écart type	78,3	90,5	15,7	81,9	0,39
CO-Sté ÉL + Marb (3A)	Min	38,9	0,06	12,2	3,6	0,04
	Max	194	487	53,0	347	2,82
	Moy	90,0	197	27,8	118	0,27
	Écart type	51,0	129	13,4	98,2	0,63
CO-Sté ÉL + Cend (4A)	Min	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	Max	448	610	924,0	743	11,0
	Moy	112	134	95,9	139	0,74
	Écart type	115	148	207	203	2,44
CO-Sté F (1B)	Min	124	0,002	9,76	2,51	0,0309
	Max	284	0,14	32,2	7,11	0,643
	Moy	202	0,03	18,6	4,22	0,10
	Écart type	55,9	0,04	7,36	1,31	0,14
CO-Marb + Sté F (2B)	Min	134	0,00	10,7	3,00	0,04
	Max	263	0,03	42,2	8,37	0,27
	Moy	199	0,01	22,2	4,49	0,08
	Écart type	43,8	0,01	8,7	1,11	0,06
CO-Sté F + Marb (3B)	Min	101	0,00	10,3	1,03	0,01
	Max	241	0,05	30,1	5,67	0,60
	Moy	163	0,01	16,0	2,35	0,07
	Écart type	45,3	0,01	6,34	1,45	0,13
CO-Sté F + Cend (4B)	Min	75,4	0,01	15,9	0,40	0,00
	Max	467	0,10	1020	72,0	3,52
	Moy	236	0,01	101	5,55	0,23
	Écart type	159	0,02	228	15,8	0,78

Tableau 6.3 Variation des charges ponctuelles de quelques métaux en colonne de laboratoire
(suite)

		Stot	Zn	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻
Unités						
CO-Marbre	Min	13,6	0,02	61,0	0,50	0,50
	Max	48,7	0,64	183	0,50	0,50
	Moy	31,5	0,09	96,4	0,50	0,50
	Écart type	11,2	0,17	41,4	0,00	0,00
CO-Cendre	Min	20,1	0,04	6,0	0,50	0,50
	Max	9856	1,94	28319	4,33	0,50
	Moy	2138	0,22	5090	0,69	0,50
	Écart type	3710	0,44	9265	0,86	0,00
CO-Sté ÉL (1A)	Min	73,8	0,54	0,5	0,5	0,5
	Max	935	5,2	2768	213	147
	Moy	354	1,59	897	16,8	14
	Écart type	278	1,26	829	49,56	37,5
CO-Marb + Sté ÉL (2A)	Min	76,2	0,20	0,5	0,50	0,50
	Max	654	4,21	2021	130	97,5
	Moy	289	0,94	740	9,17	8,67
	Écart type	188	0,95	596	29,4	24,0
CO-Sté ÉL + Marb (3A)	Min	89,1	0,12	0,5	0,50	0,50
	Max	677	5,64	2122	192	141
	Moy	309	1,91	768	13,3	13,1
	Écart type	195,8	1,66	607,9	43,3	35,7
CO-Sté ÉL + Cend (4A)	Min	0,05	0,00	28,0	0,50	0,50
	Max	7088	10,0	17984	324	323
	Moy	848	1,49	2274	33,9	30,8
	Écart type	1641	2,19	4107	72,9	77,1
CO-Sté F (1B)	Min	95	0,08	0,5	0,5	0,5
	Max	293	8,32	958	10,6	0,5
	Moy	192	0,66	490	1,03	0,50
	Écart type	69,4	1,88	267	2,31	0,00
CO-Marb + Sté F (2B)	Min	112	0,00	38,0	0,5	0,50
	Max	275	0,23	899	38,2	11,3
	Moy	193	0,14	512	3,7	1,14
	Écart type	57,9	0,05	225	9,1	2,62
CO-Sté F + Marb (3B)	Min	59,4	0,00	27,0	0,5	0,5
	Max	248	0,16	774	10,7	0,5
	Moy	150	0,09	402	1,01	0,50
	Écart type	61,2	0,04	201	2,29	0,00
CO-Sté F + Cend (4B)	Min	72,4	0,07	20,0	0,50	0,50
	Max	5758	5,93	15253	63,9	39,1
	Moy	758	0,65	2050	17,6	5,03
	Écart type	1359	1,28	3655	18,2	10,9

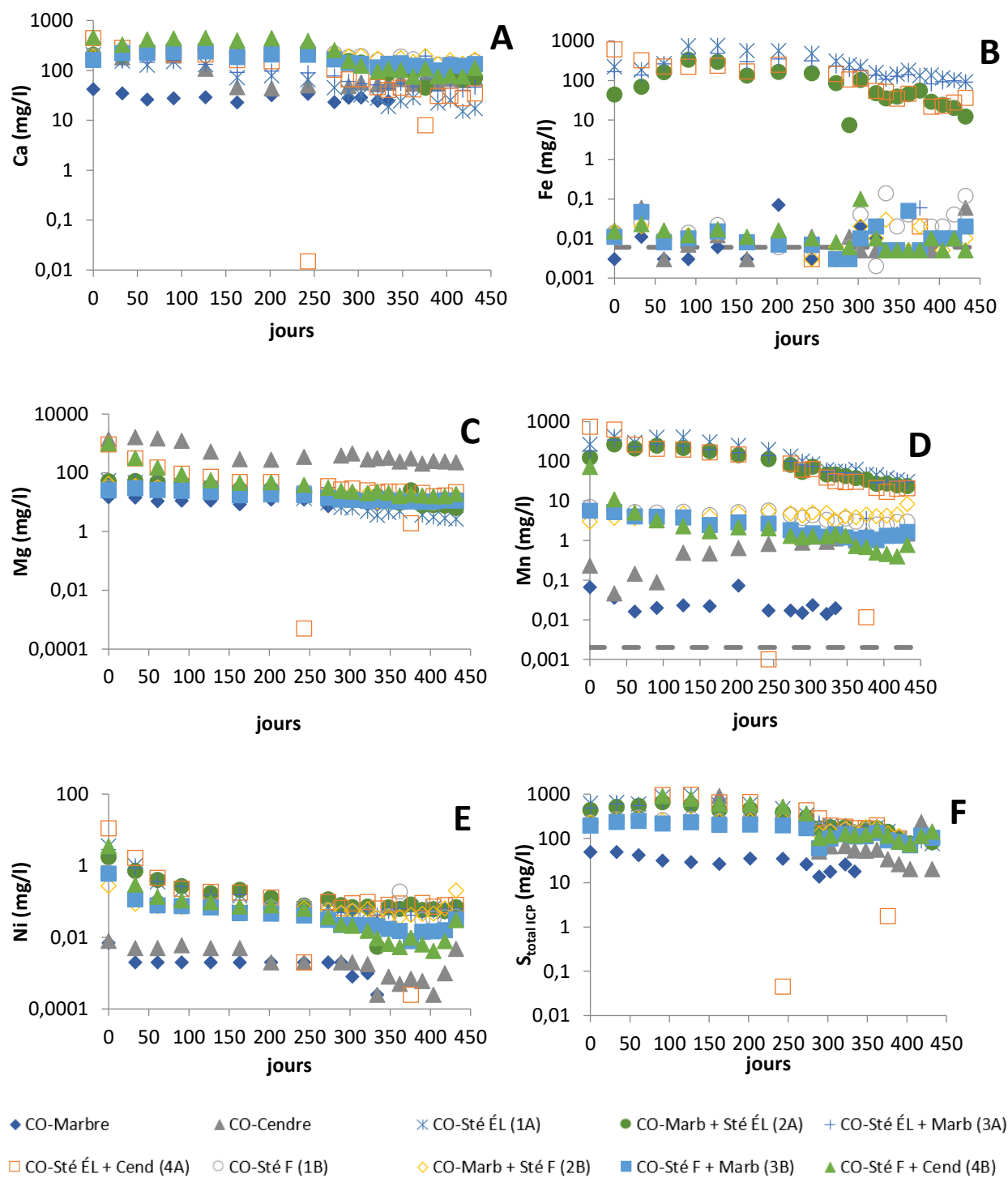


Figure 6.2 Résultats des analyses des essais en colonnes de laboratoire: calcium (A), fer (B), magnésium (C), manganèse (D), nickel (E), soufre total (F)

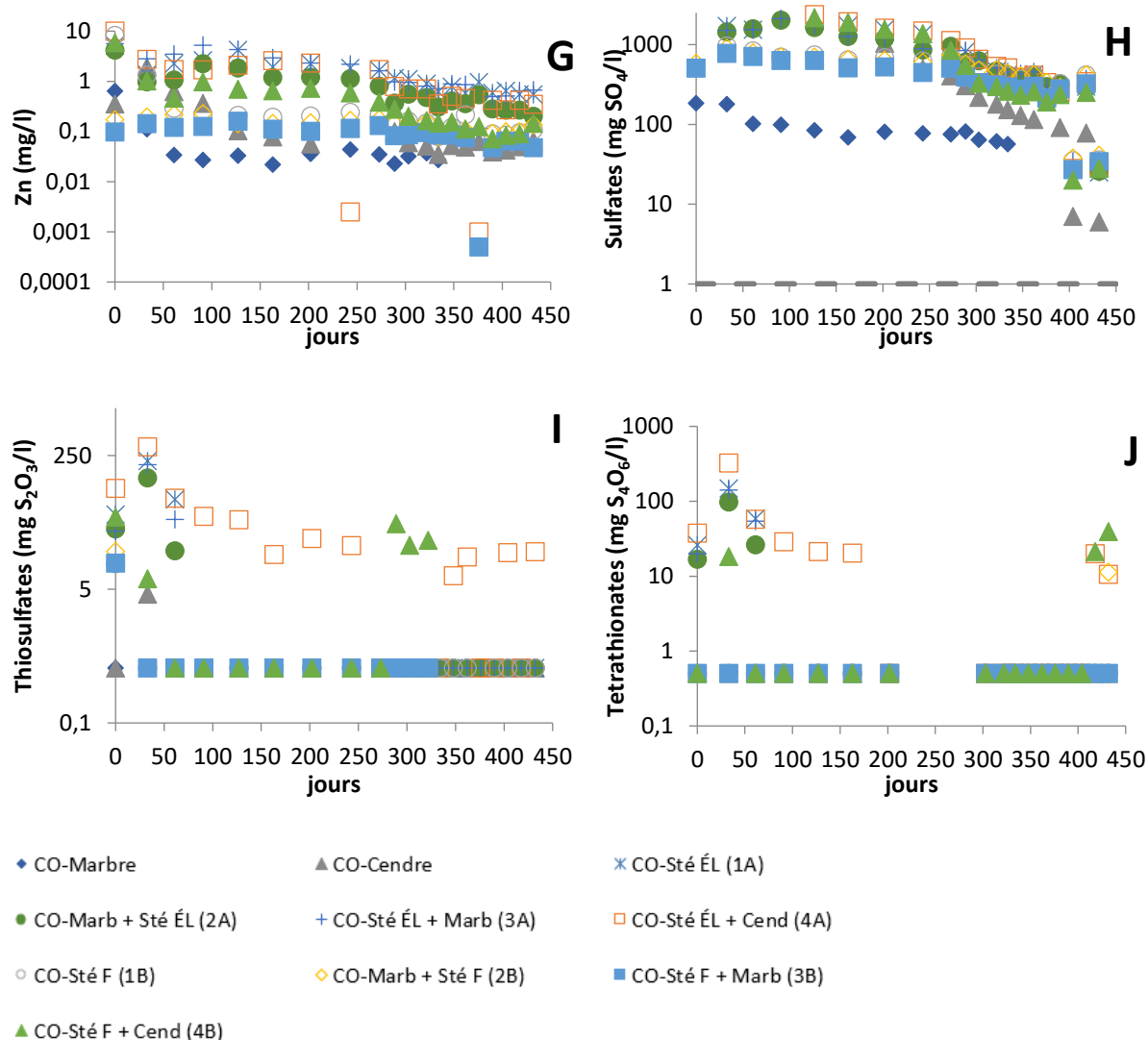


Figure 6.3 Résultats des analyses des essais en colonnes de laboratoire (suite) zinc G), sulfates (H), thiosulfates (I), tetrathionates (J)

6.1.3 Présentation des résultats des essais de consommation d'oxygène et taux d'oxydation

Pour déterminer le taux d'oxydation, la méthode de consommation d'oxygène a été utilisée. Cette méthode consiste à mesurer la décroissance de la teneur en oxygène dans le vide au-dessus des stériles dans la colonne et à tracer le graphe de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps. Afin d'optimiser la consommation d'oxygène et d'avoir le profil de consommation d'oxygène le plus représentatif possible, plusieurs tests ont été effectués. Les défis étaient de savoir:

- Quelle est la période suffisante qu'il faut laisser au front de séchage de s'établir dans la colonne, pour avoir un état stationnaire (avoir un équilibre hydrostatique);
- Le volume d'air réel dans la colonne, car les stériles comportent des pores plus grands (occupé par l'air) contrairement aux résidus, ce qui peut entraîner des biais dans la considération du volume d'air;
- La durée de l'essai de consommation d'oxygène qui permet d'avoir une baisse pouvant permettre une interprétation.

Dans les travaux de Elberling et al. (1994), les essais de consommation qui lui ont permis de calculer le taux d'oxydation étaient sur des résidus sur une durée de moins de 3 h pour observer une baisse de O₂ entre 2 et 4 % pour être proche des conditions frontières. L'essai de consommation qui est fait ici est sur du stérile et la méthode qui est adoptée peut toujours comporter des biais comme un volume de pores élevés contrairement à une colonne de résidus. Des séries de tests ont été menées, sur une durée de 4 h, de 24 h et de 71 h. Les calculs de taux d'oxydation se sont faits sur la période de 3,25 h de consommation d'oxygène de l'essai de 71 h.

Les résultats présentés dans la figure 6.3 sont les résultats de l'essai 5 qui a été fait 10 jours après le rinçage des colonnes, et de l'essai 6, qui a été fait 3 jours après le rinçage des colonnes. La différence de pente qui existe entre les essais 5 et 6 montre probablement l'influence de la teneur en eau sur la consommation en oxygène par les stériles. En effet, la teneur en eau qui existe dans la colonne et sur la surface des stériles est la teneur en eau optimale lorsque l'essai est fait 10 jours après le rinçage.

Le principe du calcul est basé sur la détermination de la pente de la droite de régression de la courbe du graphe de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps, et à déterminer le flux selon l'équation de la loi de Fick.

$$F_L = C_0(KD_{eff})^{0.5} \quad (6-1)$$

Avec C_0 la concentration initiale d'O₂ dans l'espace vide supérieur de la colonne, K la constante de vitesse de réaction de la pyrrhotite, D_{eff} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau.

L'oxygène contenu dans l'espace au-dessus sera consommé lorsque la colonne sera fermée et la concentration d'oxygène va diminuer. L'équation de continuité est exprimée par la formule suivante :

$$V \frac{dc}{dt} = AC(KD_{eff})^{0.5} \quad (6-2)$$

A est l'aire de la colonne contenant les stériles et V le volume libre au-dessus des stériles.

En posant les conditions initiales à $t=0$, $C=C_0$:

$$\text{On a } \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -t(KD_{eff})^{0.5} \frac{A}{V} \quad (6-3)$$

La détermination du flux d'oxygène par la méthode analytique s'effectue sur les mesures d'une durée de 1 à 3 h (Elberling et al., 1994). La méthodologie et les résultats présentés dans cette section sont une approximation pour déterminer le flux d'oxygène. L'état des surfaces des stériles sur lesquels les essais ont été menés était dans un état d'oxydation avancé. Les résultats sont pour des besoins comparatifs entre les deux composites.

La pente obtenue dans le graphe de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps permet d'obtenir la valeur de $(KD_{eff})^{0.5}$ avec A et V connus (Elberling et al., 1994).

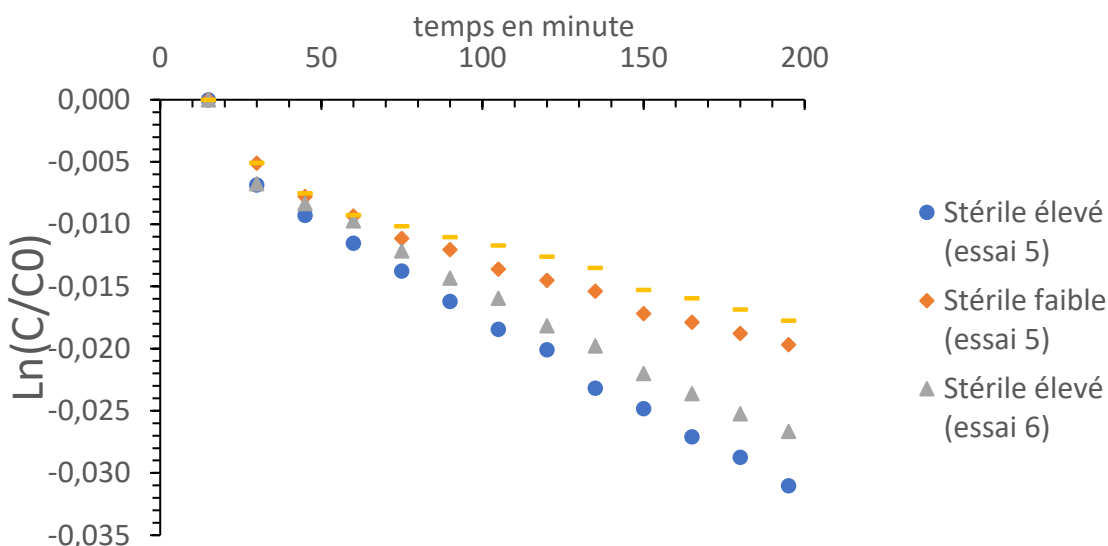


Figure 6.4 Exemples de résultats des essais de consommation d'oxygène

Tableau 6.4 Résultats du calcul du flux d'oxygène

Paramètres	Unités	Stérile faible (essai 5)	Stérile élevé (essai 5)	Stérile faible (essai 6)	Stérile élevé (essai 6)
Pentes	-	9,57E-05	1,57E-04	8,25E-05	1,35E-04
Volumes	m ³	2,37E-03	3,16E-03	2,37E-03	3,16E-03
Surfaces	m ²	1,54E-02	1,54E-02	1,54E-02	1,54E-02
(kD _{eff}) ^{0,5}	m/min	1,47E-05	3,23E-05	1,27E-05	2,78E-05
C ₀ × (kD _{eff}) ^{0,5}	g/m ² /min	4,08E-03	8,93E-03	3,51E-03	7,68E-03
C ₀ × (kD _{eff}) ^{0,5}	mol/m ² /s	2,12E-06	4,65E-06	1,83E-06	4,00E-06
C ₀ × (kD _{eff}) ^{0,5}	mol/m ² /an	6,69E+01	1,47E+02	5,77E+01	1,26E+02

Le flux calculé est de 67 et 147 mol/m²/année, respectivement pour les essais 5 des stériles soufre faibles et stériles soufre élevé. Tandis que le flux était de 57,7 et 126 mol/m²/année, respectivement pour les essais 6 des stériles soufre faible et stériles soufre élevé. Ces résultats témoignent des rejets réactifs.

6.2 Résultats des analyses post-démantèlement

Les analyses post-démantèlement ont été effectuées dans le laboratoire de l'URSTM, pour les analyses DRX et dans les laboratoires d'IOS pour les analyses au spectroscope à dispersion d'énergie (EDS).

Les analyses effectuées à l'EDS visaient à voir l'état d'altération des grains de pyrrhotite en colonne de laboratoire. Un total de 8 échantillons a été analysés parmi lesquels deux de marbres (amendement qui était en dessous des stériles dans les colonnes) pour voir l'état d'altération du marbre et/ou des possibles formations des précipitées sur les surfaces. Les 6 autres échantillons sont 3 de stérile élevé et 3 de stérile faible (2 stériles de la colonne amendée au marbre et 1 stérile de la colonne amendée aux cendres de chaque composite).

Les grains de pyrrhotite altérés dans les 6 échantillons ont fait l'objet d'une attention particulière pour visualiser le degré de leur altération. Pour les échantillons de marbres, les observations ont été faites sur les carbonates.

De façon générale, il ressort que les grains de pyrrhotite sont fortement oxydés, et les teneurs en oxygène dans les produits d'oxydation sont variables. Des bordures d'oxydes de fer se retrouvent en couronne de certaines pyrrhotites, mais aussi d'autres minéraux en présence (probablement suite à la lixiviation du fer). Du soufre natif a été identifié par suite d'altération de la pyrrhotite. Le soufre natif forme des amas avec des teneurs variables en oxygène. Il est fort probable qu'il y ait un mélange d'oxydes de fer et de soufre natif par endroits. Ce type de formation était tout de même trop petit et complexe pour être différencié.

Les analyses faites sur le marbre post-démantèlement révèlent que les marbres ne possèdent pas tant de carbonates. La plupart des grains de carbonates identifiés sont intacts, mais certains montrent des textures de grains particulières, des concentrations importantes en oxygène et en fer (sans doute des oxydes de fer) ont été observé sur les surfaces de certains grains de silicate et de marbre. Les teneurs en O et en C dans les analyses, notamment les oxydes de fer et les carbonates du marbre, sont peut-être sous ou surévaluées, car ces éléments sont difficiles à quantifier correctement, surtout dans des espèces altérées.

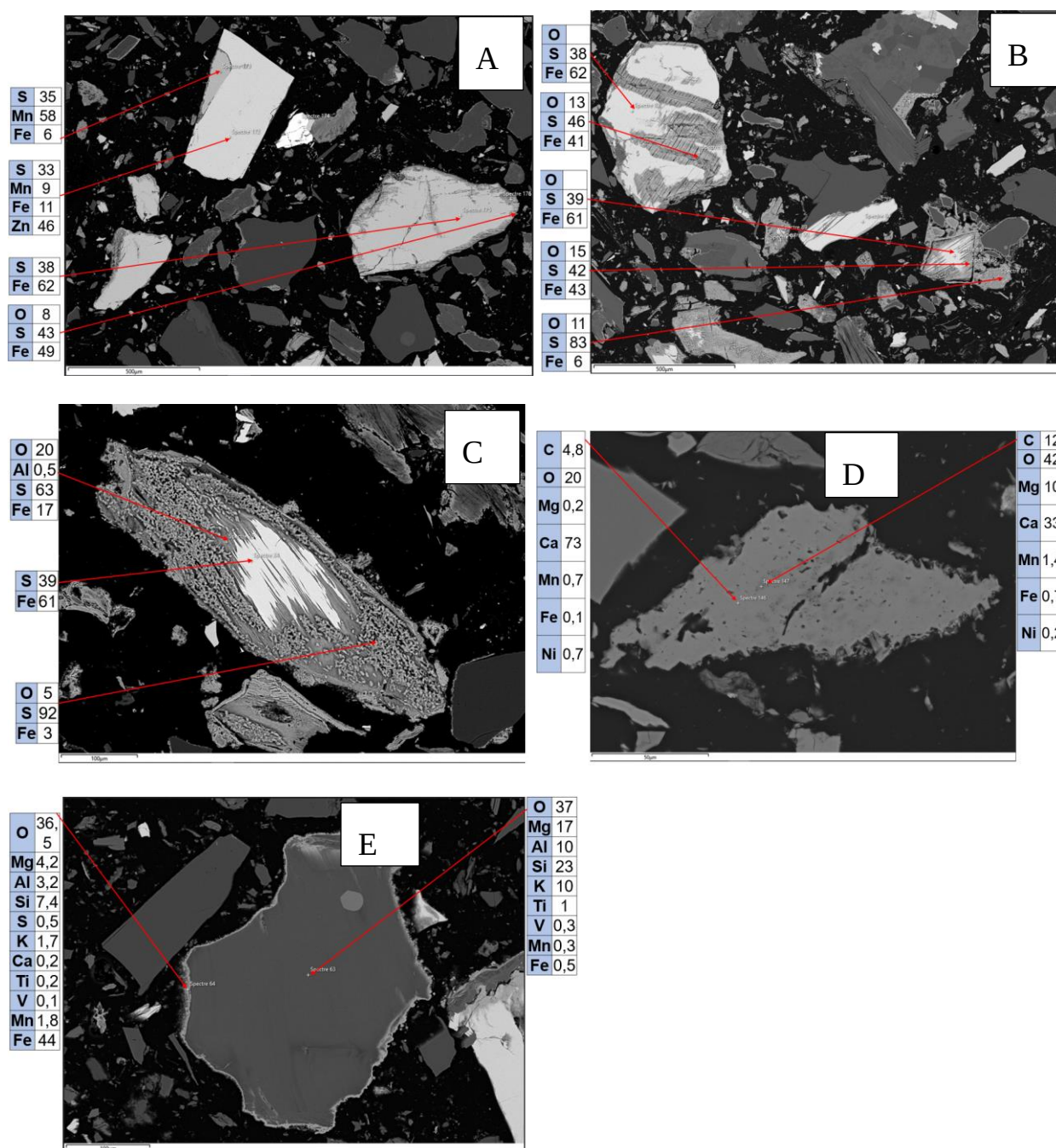


Figure 6.5 Grains de sulfure de manganèse et de zinc, grain de pyrrhotite oxydée sur ces bordures (A), grain de pyrrhotite oxydé avec un enrichissement du soufre progressif en surface de l'intérieur du grain vers l'extérieur (B) et (C), présence de Ni dans un grain de marbre dolomitique (D), dépôt d'oxyde de fer en surface d'un grain de silicate (E)

CHAPITRE 7 RÉSULTATS EN COLONNES DE TERRAIN

La présente section détaille les résultats obtenus en colonnes de terrain.

7.1 Résultats des paramètres physicochimiques

Les valeurs de pH ont été mesurées à la fois sur le terrain lors de la prise des échantillons et en laboratoire lorsqu'ils y sont parvenus. Les résultats de pH qui suivent sont ceux effectués au laboratoire. Un graphe de corrélation entre le pH laboratoire et pH terrain est joint pour démontrer la concordance entre les deux mesures. Les pH de la colonne de stérile Moyen plus cendre par-dessus a montré un pH moyen de 6,65. Le profil d'évolution de pH dans cette colonne indique un pH plus faible dès les premiers lixiviats recueillis avec un minimum de 3,46 correspondants au premier lixiviat. Mais après trois mois d'essais, le pH s'est trouvé au-dessus de 6 et y est demeuré jusqu'au 11^e mois avant de décroître à la fin de l'essai. La colonne de Marbre en dessous et stérile moyen par-dessus a quant à elle eu des pH au-dessus de 6 dès les premiers lixiviats et y est restée jusqu'au 8^e mois avant de décroître jusqu'à la fin de l'essai, avec un pH moyen de 5,49. Le pH de la colonne de stérile soufre moyen est resté bas tout au long de l'essai. Le pH moyen dans cette colonne était de 3,72 avec un minimum de 3,08 et un maximum de 4,42.

Au vu de ces valeurs de pH, il est clair que les amendements auraient un effet sur un retardement de génération de DMA et une atténuation de l'acide produit. Il a été constaté que la colonne de stérile en dessous et de marbre au-dessus n'avait pas d'effet remarquable, et elle a été reconfigurée avec le marbre en dessous et avec une réduction de la granulométrie. Une légère amélioration du pH a été constatée. La moyenne des pH dans la colonne de soufre élevé était de 3,16 avec un minimum de 2,75. Quant à la colonne de soufre faible, le pH moyen était de 6,02 et un minimum de 4,71. La moyenne des Eh mesurée était dans les 500 mV. L'acidité mesurée dans la colonne de stérile soufre élevé seul était la plus élevée avec une moyenne de 648 mgCaCO₃/l. Dans la colonne de stérile faible, la moyenne d'acidité était de 50,5 mg CaCO₃/l et 85,3 mg CaCO₃/l dans la colonne de stérile moyen. Les données recueillies dans la colonne de stérile avec marbre au-dessus et ensuite avec marbre en dessous ont statistiquement été traitées comme une continuité. Dans les graphes, la distinction est néanmoins faite entre les points avant et après remaniement. Les acidités produites dans les colonnes de stérile amendé sont légèrement plus faibles que le stérile moyen non amendé, excepté la colonne de stérile moyen et marbre qui a subi un remaniement. Les alcalinités

étaient faibles pour les colonnes de stérile élevé et moyen, mais l'alcalinité du stérile faible était similaire à l'alcalinité des colonnes de stérile moyen avec amendement.

Tableau 7.1 Variations des paramètres physicochimiques en colonne de terrain

		pH	Conductivité	Eh	Acidité	Alcalinité
Colonnes d'essai			(mS/cm)	(mV)	mg CaCO ₃ /l	
Stériles S Élevé	Min	2,75	1,72	429	8	1,50
	Max	3,59	4,61	669	1708	1,50
	Moy	3,16	2,86	583	648	1,50
	Écart type	0,28	1,05	65,58	489	0,00
Stériles S Faible	Min	4,71	0,283	381,55	2	1,50
	Max	6,77	0,811	560	284	18,3
	Moy	6,02	0,48	466,60	50,48	7,55
	Écart type	0,77	0,19	71,77	114,41	6,20
Stériles S Moyen	Min	3,08	0,594	338	2	1,50
	Max	4,42	2,339	692,02	207,6	1,50
	Moy	3,72	1,12	552	85,8	1,50
	Écart type	0,44	0,56	91,7	62,6	0,00
Marbre	Min	7,03	0,24	27	2	45,6
	Max	8,09	0,50	592	29	119
	Moy	7,56	0,36	409	6,65	80,5
	Écart type	0,31	0,08	172	8,52	23,5
Stériles S moyen, Marbre au fond	Min	3,84	0,46	346	2	1,5
	Max	7,02	1,12	639	58	22,3
	Moy	5,49	0,77	504	17,6	7,05
	Écart type	1,37	0,24	108	18,4	7,81
Stériles S moyen, Marbre au-dessus et remanié	Min	3,41	0,79	341	3,88	1,5
	Max	7,01	2,14	644	918	22,3
	Moy	5,02	1,48	502	148	4,83
	Écart type	1,32	0,44	90,9	280	6,59
Stériles S moyen, Cendre au-dessus	Min	3,46	1,43	237	2	1,5
	Max	8	18,0	636	230	228
	Moy	6,65	5,27	472	32,5	79,2
	Écart type	1,70	6,06	130	74,0	73,1

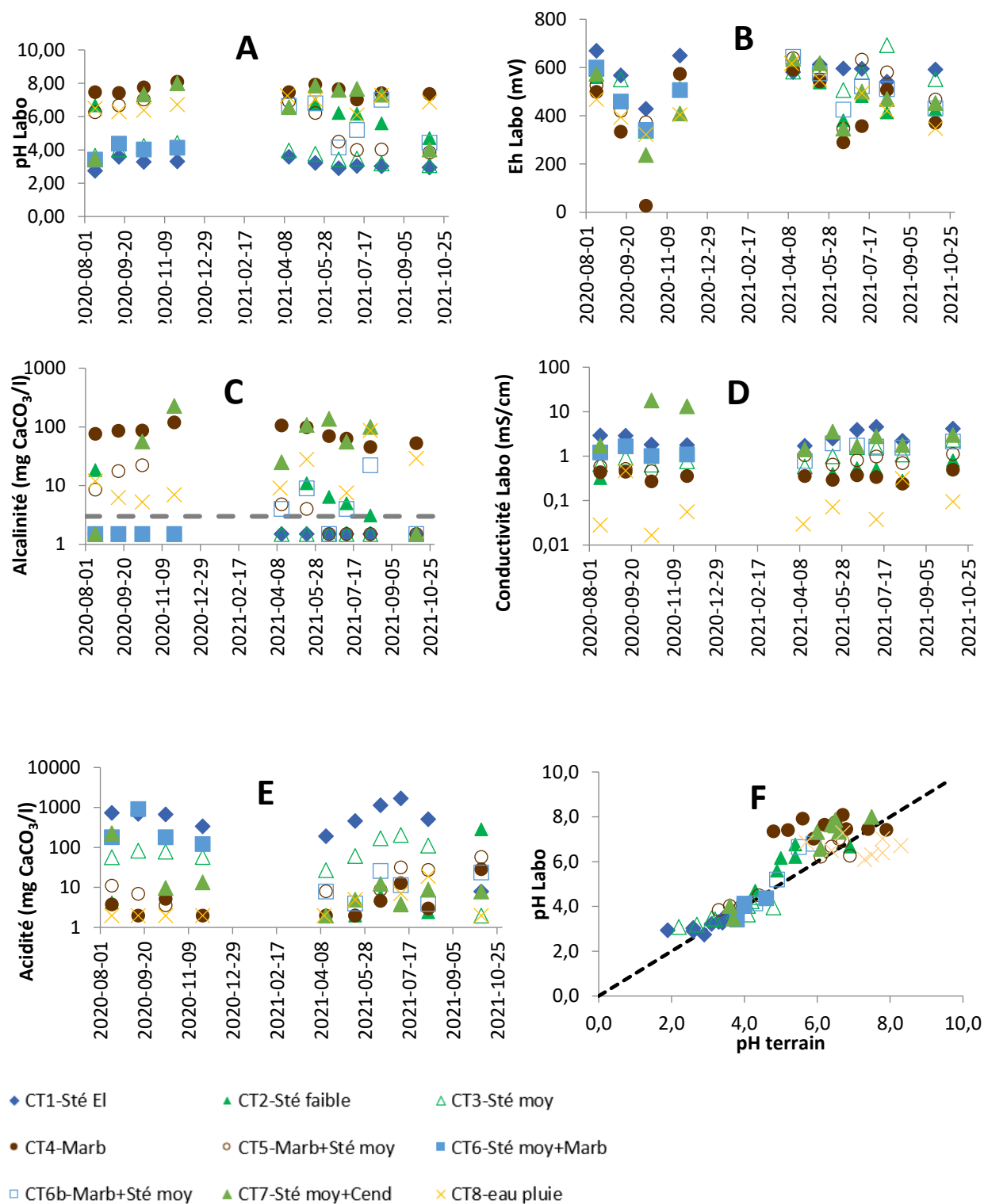


Figure 7.1 Résultats des paramètres physicochimiques en colonne de terrain: pH (A), Eh (B), conductivité électrique (C), acidité (D), alcalinité (E), comparaison des pH terrain et pH laboratoire

7.2 Résultats de la lixiviation des métaux

Durant les essais les mesures des éléments en soufre et des cations libérés suite aux réactions de neutralisation ont été mesurées. Les concentrations en sulfates mesurées ont atteint un maximum de 5520 mg/l et une moyenne de 2102 mg/l dans les stériles soufre élevé. Les concentrations en sulfates dans le stérile soufre moyen atteignaient 974 mg/l avec une moyenne de 510 mg/l. Quant aux stériles faibles, la concentration maximale était de 412 mg/l avec une moyenne de 231 mg/l. Des concentrations de thiosulfates et de tétrathionates ont été relevées avec des concentrations généralement en dessous de 1 mg/l (limite de détection). La production des cations Ca, Mg et Mn au cours des essais était constante et variait de façon peu significative, exceptée la colonne de stérile moyen et cendre au-dessus (CT7) et la colonne de stérile moyen et marbre au-dessus (CT6) et la configuration remaniée (CT6b) qui a connu des variations de concentration plus significatives.

Tableau 7.2 Variation des charges ponctuelles des thiosels et des traceurs des minéraux neutralisants en colonne de terrain

		SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Stot	Ca	Mg	Mn
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Stérile S Élevé (CT1)	Min	996	0,5	0,5	341	83,7	18,6	265
	Max	5520	20	0,5	1182	249	52,7	714
	Moy	2102	2,45	0,5	681	135	36,3	419
	Écart type	1406	6,2	0	315	47,9	10,7	164
Stérile S Faible (CT2)	Min	86	0,5	0,5	33,5	32,4		5,68
	Max	412	0,5	0,5	174	116	19,6	41,6
	Moy	231	0,5	0,5	79,3	64,1	9,22	14,4
	Écart type	124	0	0	49,5	28,7	5,06	12,5
Stérile S Moyen (CT3)	Min	150	1	1	105	56,6	11	33,4
	Max	974	18	1	554	148	55,2	295
	Moy	510	2	1	227	98,4	23,7	104
	Écart type	283	5,5	0	144	34,4	13,2	81,8
Marbre (CT4)	Min	10	1	1	19,3	30,4	10,3	0,023
	Max	592	1	1	72,2	77,8	17,9	0,35
	Moy	134	1	1	34,8	44,5	12,9	0,1
	Écart type	168	0	0	15,7	13,6	2,49	0,1
Stérile S moyen, Marbre au fond (CT5)	Min	248	1	1	93,6	63,3	15,4	13,8
	Max	773	1	1	251	154	30,7	65,6
	Moy	446	1	1	151	101	22,1	39,1
	Écart type	192	0	0	61,3	32,6	6,09	19,1
Stérile S moyen, Marbre au-dessus (CT6 et CT6b)	Min	383	1	1	155	109	24,8	19,9
	Max	1377	1	1	542	367	82,4	110
	Moy	877	1	1	341	225	47,2	66,5
	Écart type	317	0	0,32	133	103	18,4	32
Stérile S moyen, Cendre au-dessus (CT7)	Min	522	1	1	223	75,3	27,4	6,15
	Max	7645	1	1	2785	358	448	96,9
	Moy	2327	1	1	853	220	124	37,6
	Écart type	2477	0	0	889	81,05	150	32,1

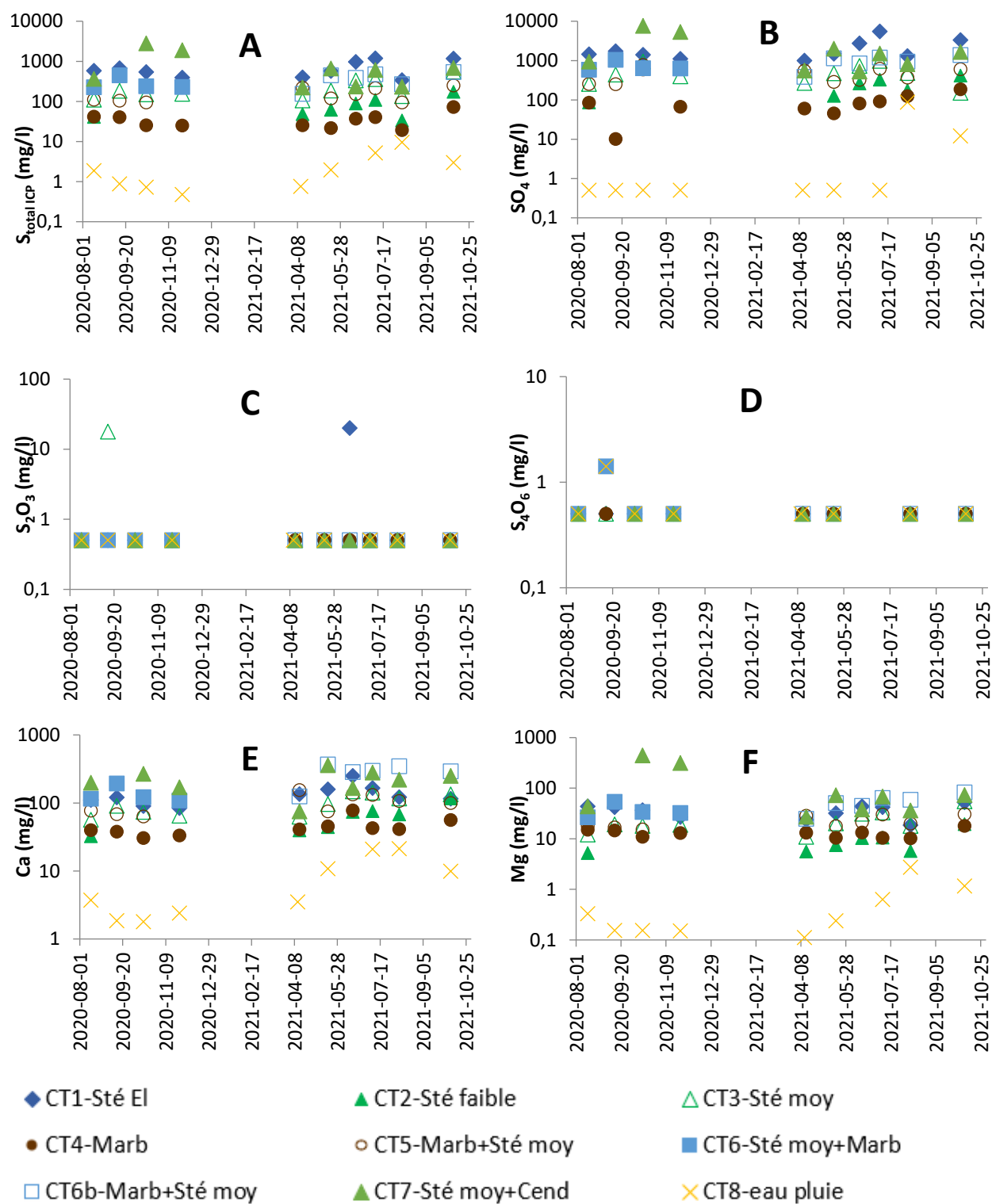


Figure 7.2 Résultats des analyses des essais en colonnes de terrain: soufre total (A), sulfates (B), thiosulfates (C), tétrathionates (D), calcium (E), magnésium (F)

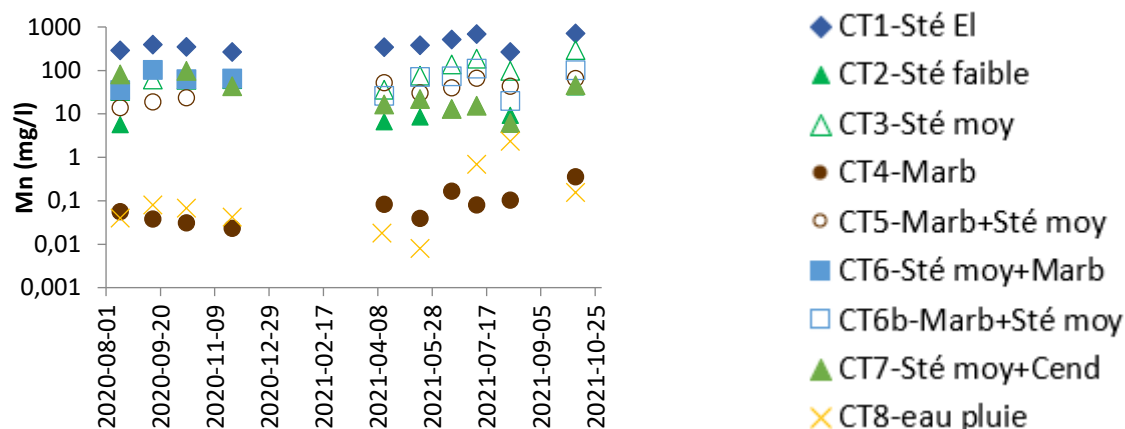


Figure 7.3 Résultats des analyses des essais en colonnes de terrain: manganèse

Les principaux métaux produits lors des analyses des lixiviats recueillis dans les colonnes de terrain ont montré des concentrations significatives pour des métaux tels que le fer, le nickel, le plomb et le zinc. Le tableau 7.3 donne un récapitulatif statistique des concentrations enregistrées. Une concentration maximale en fer de 709 mg/l a été enregistrée dans CT1 pour une moyenne de 305 mg/l. Dans CT3, la concentration maximale de fer était de 72,7 mg/l et de 107 mg/l dans CT6 et CT6b. Les concentrations en nickel sont généralement au-dessus de 0,3 mg/l avec un maximum de 4,69 mg/l observé dans la colonne de stérile élevé. Le plomb avait des concentrations au-dessus de 0,01 mg/l. Sa teneur dans le lixiviat à la fin des essais en colonne de terrain était plus significative que les teneurs observées en début des essais. Les concentrations de zinc, quant à elles, étaient tout aussi élevées dans le lixiviat. Des augmentations de concentration en zinc dans le lixiviat ont été constatées vers la fin des essais. Les concentrations élevées ont été observées dans CT1 avec un maximum de 11.3 mg/l.

Tableau 7.3 Variation des charges ponctuelles de quelques métaux dans les colonnes de terrain

		Fe	Ni	Pb	Zn
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Stérile S Élevé (CT1)	Min	68,5	0,88	0,03	1,13
	Max	709	4,69	0,29	11,3
	Moy	305	2,22	0,10	4,43
	Med	266	1,95	0,08	2,51
	Écart type	192	1,33	0,08	3,97
Stériles S Faible (CT2)	Min	0,03	0,21	0,00	0,03
	Max	1,10	1,04	0,01	0,42
	Moy	0,54	0,38	0,01	0,20
	Med	0,49	0,24	0,01	0,19
	Écart type	0,39	0,30	0,00	0,12
Stérile S Moyen (CT3)	Min	2,35	0,43	0,01	0,24
	Max	72,7	3,70	0,09	5,10
	Moy	29,3	1,50	0,03	1,57
	Med	17,3	1,03	0,01	0,62
	Écart type	25,3	1,04	0,03	1,64
Marbre (CT4)	Min	0,02	0,002	0,00	0,01
	Max	0,99	0,009	0,01	0,10
	Moy	0,26	0,00	0,01	0,05
	Med	0,15	0,00	0,01	0,06
	Écart type	0,29	0,00	0,00	0,03
Stérile S moyen, Marbre au fond (CT5)	Min	0,15	0,29	0,01	0,07
	Max	1,05	1,17	0,02	1,40
	Moy	0,49	0,61	0,01	0,56
	Med	0,31	0,54	0,01	0,27
	Écart type	0,35	0,30	0,00	0,57
Stérile S moyen, Marbre au-dessus et remanié (CT6 et CT6b)	Min	0,03	0,30	0,00	0,06
	Max	107	2,72	0,01	2
	Moy	31,6	1,45	0,01	0,89
	Med	15,9	1,55	0,01	0,86
	Écart type	37,7	0,71	0,00	0,64
Stérile S moyen, Cendre au-dessus (CT7)	Min	0,02	0,13	0,00	0,08
	Max	85	2,09	0,01	2,08
	Moy	12,0	0,62	0,01	0,59
	Med	1,56	0,31	0,01	0,36
	Écart type	27,6	0,66	0,00	0,68

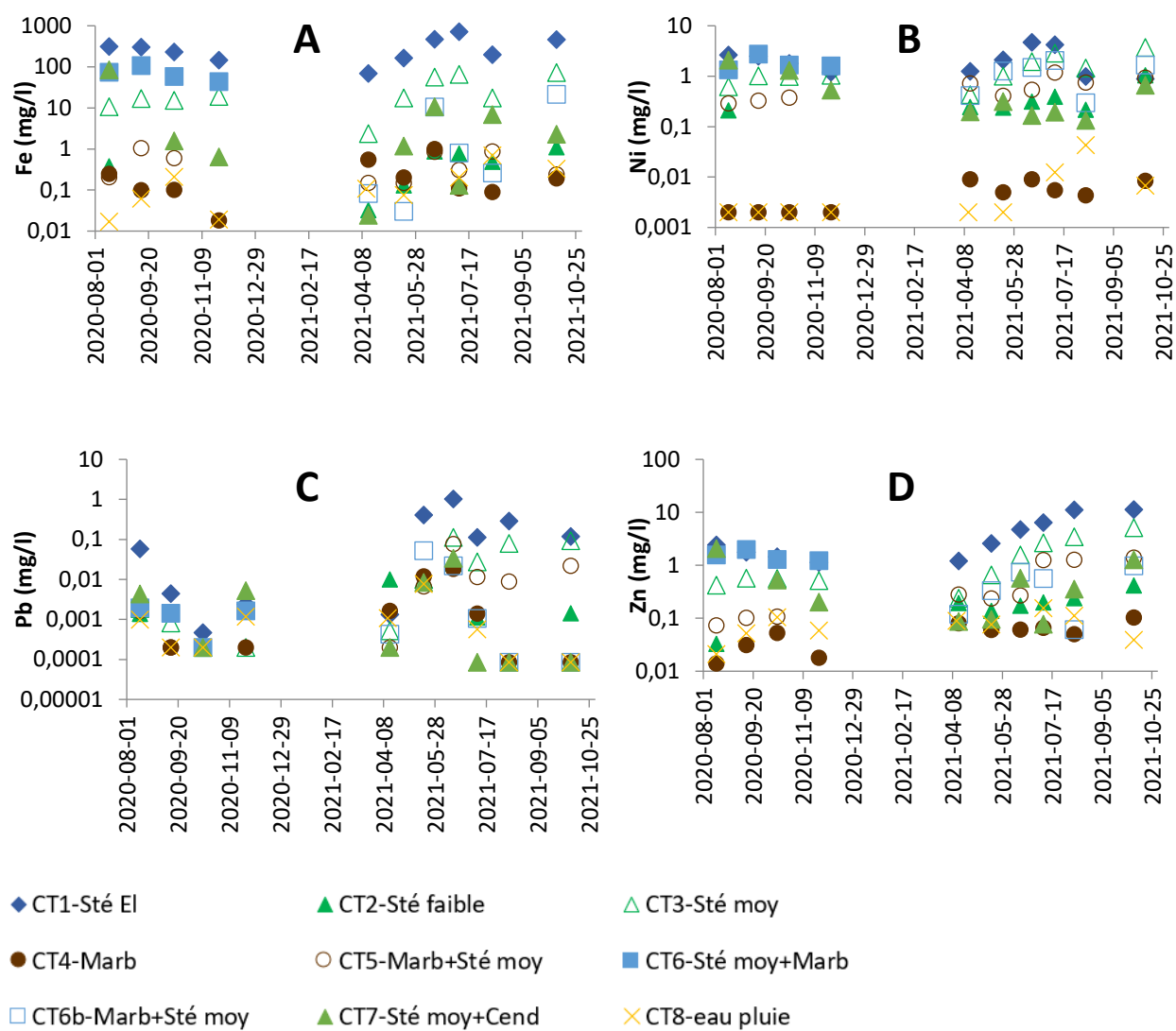


Figure 7.4 Résultats des analyses des essais en colonnes de terrain : fer (A), nickel (B), plomb (C), zinc (D)

CHAPITRE 8 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DES ESSAIS GÉOCHIMIQUES

Ce chapitre analyse et discute des résultats des essais géochimiques présentés dans les chapitres 5, 6 et 7. Plusieurs phénomènes peuvent concourir à atténuer le processus d'oxydation des minéraux sulfureux quand il y a suffisamment de matériaux neutralisants dans les rejets sulfureux. Ces phénomènes peuvent être la formation des minéraux secondaires et la passivation des surfaces des sulfures. Cette atténuation est marquée par la réduction progressive du taux de lixiviation de l'espèce soufre. Pour évaluer le pouvoir neutralisant des amendements apportés aux stériles de la mine de Lac Guéret, le calcul des charges permettra de visualiser l'ampleur de l'oxydation et la capacité des minéraux neutralisants à atténuer la production de DMA. Une analyse de l'impact des amendements sur la production de DMA sera faite.

8.1 Calculs des charges des espèces dissoutes

Ce point décrit les calculs des paramètres utilisés pour décrire les phénomènes ayant eu cours durant les réactions géochimiques. Ces paramètres sont les charges ponctuelles en espèces dissoutes, les charges cumulatives et les charges cumulées normalisées.

Charges ponctuelles

La charge ponctuelle est la quantité d'espèces dissoutes lixiviées durant un rinçage. Elle est liée à la concentration en espèce dissoute analysée dans le lixiviat recueilli. Cette charge ponctuelle est calculée avec l'équation 8-1.

$$C_{Ni} = V_i \times [N]_i \quad (8-1)$$

Avec

C_{Ni} : charge de l'espèce N au rinçage i (mg)

V_i : volume du lixiviat recueilli au rinçage i (l)

$[N]_i$: concentration de l'espèce N dans le rinçage i obtenu par analyse (mg/l)

i : numéro du rinçage

Charge cumulative

La charge cumulative est donnée par l'équation 8-2. C'est l'addition subséquente des charges ponctuelles. Elle permet d'avoir à la fin des essais la quantité d'espèces N lixiviées durant toute la période d'essais.

$$C_{CNn} = \sum_{i=1}^n C_{Ni} \quad (8-2)$$

Avec :

C_{CNn} : charge cumulée de l'espèce N rendue au n^{ième} rinçage (mg)

C_{Ni} : charge ponctuelle de l'espèce N au rinçage i (mg)

n et i : numéro subséquent des rinçages

Charge cumulative normalisée

La charge cumulative normalisée permet d'exprimer et d'apprécier la charge d'espèce lixiviée par rapport à la quantité de matériaux soumis à l'essai. Elle est normalisée par la masse totale de matériau selon l'équation 8-3. Elle facilite la comparaison des essais à différentes échelles et permet de réduire l'impact de la dilution (Morin et Hutt, 2001; Villeneuve, 2004).

$$\overline{C_{CNn}} = \frac{C_{CNn}}{m_0} \quad (8-3)$$

$\overline{C_{CNn}}$: charge cumulée normalisée (mg/kg)

m_0 : masse sèche de l'échantillon initial (kg)

Cette charge cumulée normalisée est aussi obtenue en faisant la somme des charges ponctuelles normalisées.

8.2 Potentiel de génération des espèces caractéristiques d'un DMA

8.2.1 Cellules humides

Espèce soufre

L'oxydation de la pyrrhotite de manière complète génère du sulfate (SO_4^{2-}). Le soufre passe de l'état d'oxydation S^{2-} dans la pyrrhotite non altérée, à un état d'oxydation S^{6+} dans le sulfate. Cependant, l'oxydation de la pyrrhotite est généralement incomplète et génère des espèces de soufre avec des états d'oxydation intermédiaires (parmi lesquels le thiosulfate et le tétrathionate)

(Janzen et al., 2000). Il est accepté que l'oxydation des espèces de soufre intermédiaires peut se poursuivre et entraîner la production d'acidité supplémentaire, c'est pourquoi dans la suite, la totalité du soufre libéré est prise en compte. Le taux de lixiviation de l'espèce soufre dans les thiosels est d'autant plus important que la teneur en soufre est grande dans le matériel. La figure 8.1 présente les charges cumulées normalisées des différents thiosels et le tableau 8.1 présente les taux de lixiviation journaliers de chaque espèce de thiosels dans chaque composite de stériles dans les essais en cellules humides. Ce taux d'oxydation est obtenu en calculant la pente des courbes des charges cumulées normalisées à partir du 49^e jour.

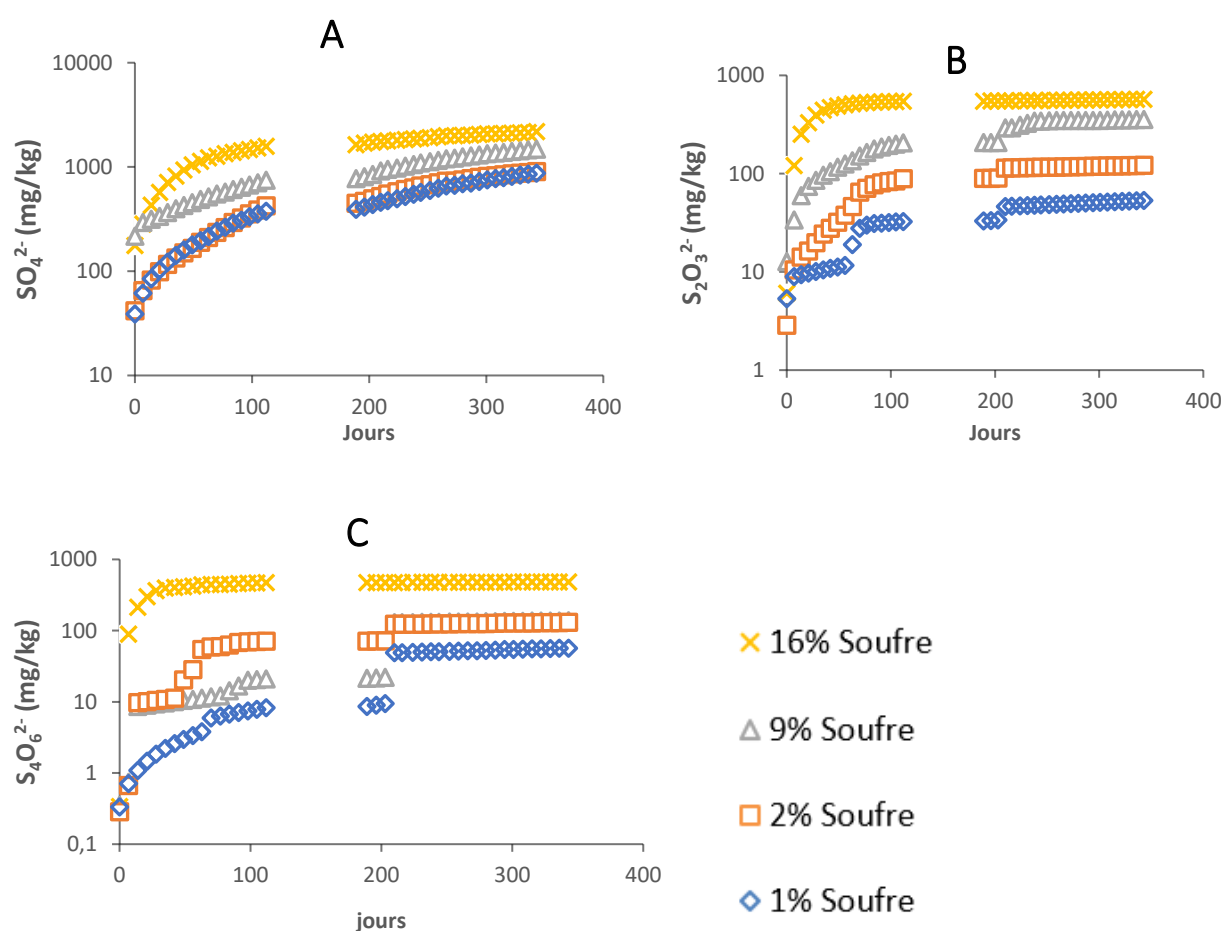


Figure 8.1 Charges des thiosels dans les essais en cellules humides

Tableau 8.1 Taux de lixiviation des thiosels dans les échantillons de cellule humide à partir du 49^{ème} jour

Matériaux	Taux de lixiviation (mg/kg/j)		
	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻
16% Soufre	3,33	0,18	0,16
9% Soufre	3,34	0,85	0,55
2% Soufre	2,38	0,25	0,33
1% Soufre	2,17	0,12	0,22

Après le 49^e jour, le taux de lixiviation de SO₄²⁻ dans les matériaux de 16 % soufre (3,33 mg/kg/j) est sensiblement similaire au taux de lixiviation du matériau 9 % soufre (3,34 mg/kg/j). De même, l'écart entre le taux de lixiviation de SO₄²⁻ dans le matériau 2 % soufre (2,38 mg/kg/j) n'est pas très grand de celui de 1 % soufre (2,17 mg/kg/j). Le taux de lixiviation du thiosulfate (S₂O₃²⁻) et du tétrathionate (S₄O₆²⁻) est plus important dans le composite 9 % soufre que tous les autres composites (voir tableau 8.1).

La figure 8.2 et le tableau 8.2 présentent les taux de lixiviation de l'espèce soufre calculé à partir des concentrations des thiosels obtenus au chromatographe ionique. Les charges de l'espèce soufre obtenues par calcul ont été préférées au détriment des concentrations en soufre analysées à l'ICP qui étaient légèrement inférieures et pour lesquelles l'ICP montre un biais.

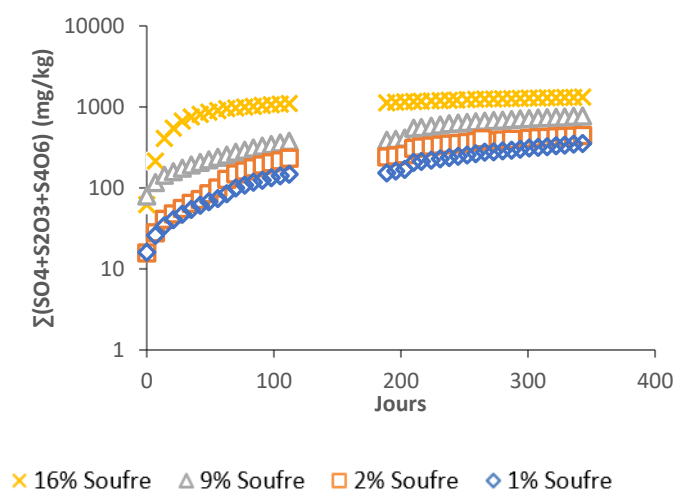


Figure 8.2 Charges ponctuelles normalisées de l'espèce soufre calculée à partir des thiosels

Tableau 8.2 Différents taux de lixiviation de l'espèce soufre sur toute la période de l'essai en cellule humide

Matériaux	Taux de lixiviation de soufre jours 1 à 35 (mg/kg/j)	Taux de lixiviation de soufre sur 70 jours après le point d'inflexion (mg/kg/j)	Taux de lixiviation de soufre 70 derniers jours (mg/kg/j)	Taux de lixiviation global de soufre (mg/kg/j)
E5617399 (16%S)	20,23	4,01	0,95	2,28
E5615107 (9%S)	3,08	2,46	1,34	1,96
E5614859 (2%S)	1,37	2,35	0,70	1,23
E5616099 (1%S)	1,07	1,31	1,07	0,93

Cations métalliques des minéraux neutralisants en cellule humide

La figure 8.3 montre la production des traceurs des minéraux neutralisants et permet de comprendre pourquoi les réactions dans le matériau 2 % en soufre présentent des valeurs des paramètres physicochimiques plus proches d'un DMA que celui de 9 % soufre. Ces diagrammes permettent d'apprécier la quantité de Ca, Mg et Mn présent dans le matériau initial et dans la quantité totale lixiviée durant les essais en cellules humides.

Tableau 8.3 Quantités initiales de Ca, Mg et Mn dans 1 kg de matériel en cellule humide

Matériaux	Ca (mg)	Mg (mg)	Mn (mg)	Ca+Mg+Mn (mg)
E5617399 (16%S)	7000	6100	2609	15709
E5615107 (9%S)	37500	33600	7723	78823
E5614859 (2%S)	16200	15900	568	32668
E5616099 (1%S)	56100	31100	8225	95425

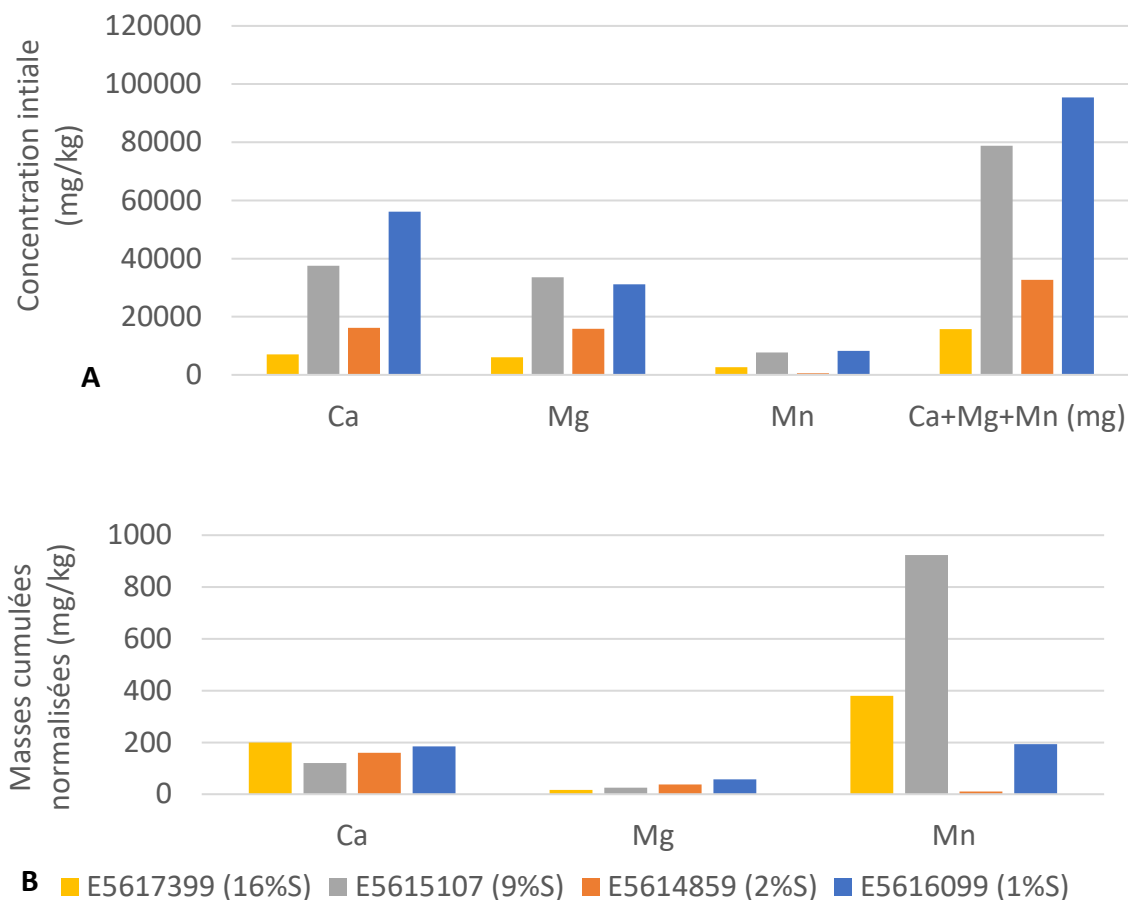


Figure 8.3 Quantité initiale de Ca, Mg et Mn (A) et masses cumulées normalisées lixiviées durant la période d'essai (B) en cellule humide

Le matériau 9 % semble lixivier le Mn plus que tous les autres échantillons. Les pH des lixiviats de l'échantillon 9 % soufre étaient supérieurs à ceux de l'échantillon 2 % soufre. En considérant la quantité de Mn produite dans le 9% soufre, il se peut que les minéraux neutralisants riches en manganèse aient contribué à cette amélioration de pH. Selon les résultats des cations représentant les minéraux neutralisants, qui montrent que le Mn du matériau 9 % soufre est de loin supérieur au Mn produit dans les autres matériaux et son pH est à la fois supérieur à celui de 2 % soufre. Les minéraux neutralisants riches en manganèse dans le matériau 9 % pourraient bien être le facteur. Ces minéraux peuvent être de la rhodochrosite, qui a été détectée dans les matériaux 9 % soufre et 1 % soufre respectivement de l'ordre de 0,03 % et 1,16 %, et probablement certains silicates tels que la trémolite, qui a été détectée à grande proportion dans l'échantillon 9 % soufre. La trémolite peut contenir des traces de manganèse. Les analyses ABA ont montré que l'échantillon 9 % soufre

avait un PN supérieur à celui de 2 % soufre qui avait un PN pratiquement nul. La cinétique d'oxydation et de neutralisation informe donc que pour le temps des essais (343 jours), les lixiviats de 9 % soufre sont de meilleures qualités que les lixiviats 2 % soufre qui ne contiennent aucun pouvoir neutralisant. Du sulfure de Mn a aussi été détecté dans le 9% soufre et pourrait avoir contribué aux charges de Mn lixiviées.

8.2.2 Colonnes de laboratoire

Espèce soufre

Ce point présente l'évolution de certains paramètres impliqués dans les processus d'oxydation et de neutralisation. La figure 8.4 présente l'évolution des charges cumulées normalisées de l'espèce soufre plutôt que du SO_4^{2-} . Le choix d'utiliser le soufre au détriment du SO_4^{2-} viens principalement du fait que la pyrrhotite s'oxyde, mais de manière incomplète.

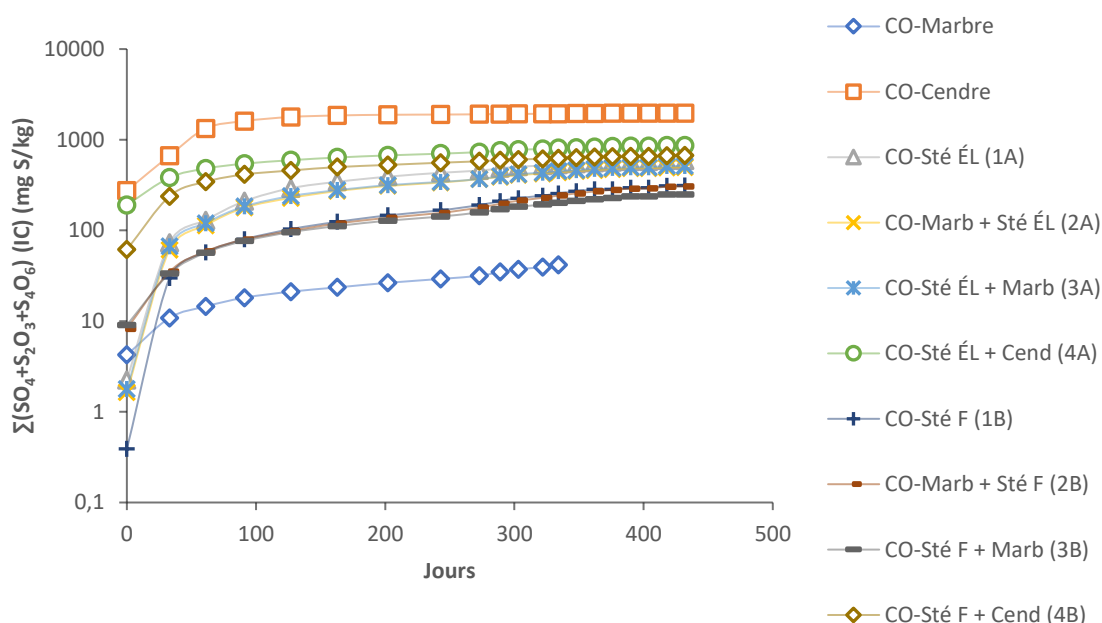


Figure 8.4 Charges cumulées normalisées de l'espèce soufre dans les colonnes de laboratoire

Le tableau 8.4 présente les résultats de calcul de taux de lixiviation de l'espèce soufre. Le premier constat fait est lié au taux de lixiviation élevé du soufre provenant des cendres utilisées pour l'amendement. Cela est constaté dans la colonne de cendre qui libère une grande quantité de soufre dès les premières semaines de rinçage atteignant une valeur de 15,4 mg/kg/j de cendre. Les

colonnes ayant pour amendement la cendre ont un taux de lixiviation plus élevé que les autres colonnes. La production du soufre par la cendre ne permet pas de connaître le soufre produit par les stériles dans les colonnes amendées à la cendre.

Tableau 8.4 Résultats de calcul du taux de lixiviation de l'espèce soufre à différentes périodes des essais en laboratoire

Matériaux	Taux de lixiviation de soufre 91 premiers jours (mg/kg/j)	Taux de lixiviation de soufre du 92 ^e au 243 ^e jour (mg/kg/j)	Taux de lixiviation de soufre du 377 ^e au 432 ^e jour (mg/kg/j)	Taux de lixiviation global de soufre (mg/kg/j)
CO-Marbre	0,15	0,07	0,00	0,10
CO-Cendre	15,4	0,94	0,09	2,66
CO-Sté ÉL (1A)	2,26	1,21	0,34	1,32
CO-Marb + Sté ÉL (2A)	1,93	0,94	0,31	1,11
CO-Sté ÉL + Marb (3A)	1,99	0,90	0,42	1,14
CO-Sté ÉL + Cend (4A)	3,87	0,92	0,41	1,27
CO-Sté F (1B)	0,88	0,55	0,47	0,73
CO-Marb + Sté F (2B)	0,79	0,49	0,47	0,70
CO-Sté F + Marb (3B)	0,75	0,40	0,33	0,55
CO-Sté F + Cend (4B)	3,89	0,85	0,44	1,10

Le taux de lixiviation de soufre est plus élevé dans les 91 premiers jours des essais. Les taux de lixiviation de soufre sont plus importants dans les colonnes de stérile non amendé tant pour les stériles soufre élevé que pour les stériles soufre faible. Les taux de lixiviation de soufre pour les colonnes avec le marbre en dessous étaient faibles par rapport aux colonnes amendées avec le marbre au-dessus.

Cations métalliques des minéraux neutralisants en colonnes de laboratoire

Le Mn est majoritairement produit dans les lixiviats des stériles de la future mine de Lac Guéret, pouvant provenir de certains sulfures, particulièrement dans le stérile soufre élevé. Cependant, très peu de Mn est produit dans les lixiviats de stérile soufre faible avec plutôt une plus grande quantité de Ca produit. Le traçage des courbes d'oxydation et de neutralisation admettent au préalable que tout le Ca, Mg, Mn proviennent des minéraux neutralisants et sont à la fois représentatifs du potentiel de neutralisation (principalement les minéraux carbonatés) (Benzaazoua et al., 2004), ce qui n'est probablement pas le cas dans le stérile de la future mine de Lac Guéret. Les analyses

minéralogiques au QEMSCAN ont d'ailleurs détecté du sulfure de manganèse dans les composites de soufre élevés et de soufre faible. La figure 8.5 illustre l'évolution des concentrations cumulées normalisées des cations métalliques, traceurs des minéraux neutralisants. Le tableau 8.5 quant à lui donne le taux de lixiviation des différents cations métalliques (Ca, Mg et Mn).

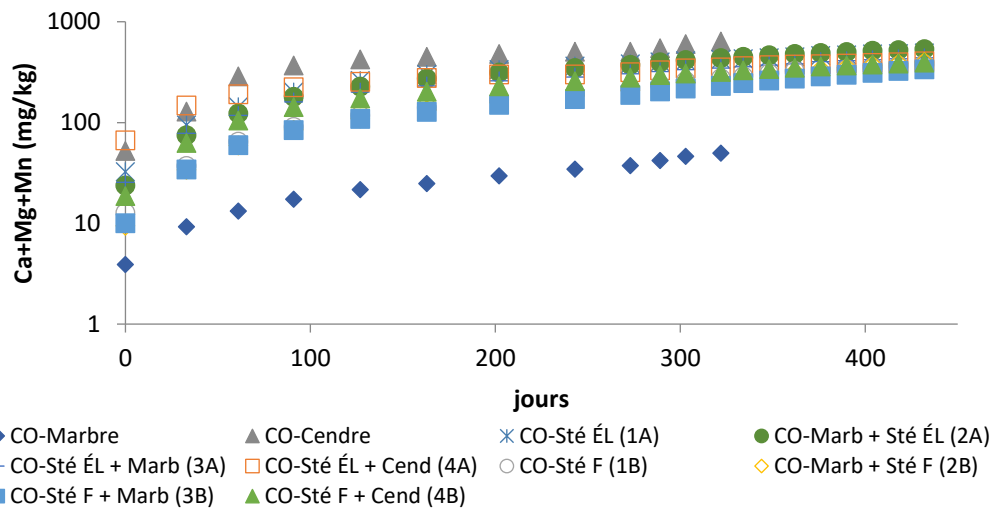


Figure 8.5 Charges cumulées normalisées des traceurs des minéraux neutralisants

Tableau 8.5 Taux de lixiviation de Ca, Mg et Mn dans le stérile élevé et faible

	Taux de lixiviation par élément (mg/kg/j)		
	Ca	Mg	Mn
Stérile élevé	0,24	0,05	0,68
Stérile faible	0,76	0,06	0,015

8.2.3 Colonnes de terrain

La figure 8.6 présente en (A) les charges cumulées normalisées de l'espèce soufre calculé à partir de la production des thiosels. Le taux de lixiviation de soufre est plus important dans les colonnes à forte concentration en pyrrhotite (voir tableau 8.6). La figure 8.6 présente en (B) les charges cumulées de Ca+Mg+Mn des colonnes de stériles avec et sans amendement. La production de Ca+Mg+Mn semble être proportionnelle à la production de soufre. La production de Mn confirme le constat effectué dans les colonnes de laboratoire, à savoir que les stériles riches en pyrrhotite ont

tendance à produire plus de Mn et produisent moins de Ca et de Mg. Les taux de production des éléments représentant le potentiel des minéraux neutralisant (Ca, Mg et Mn) sont donnés dans le tableau 8.7.

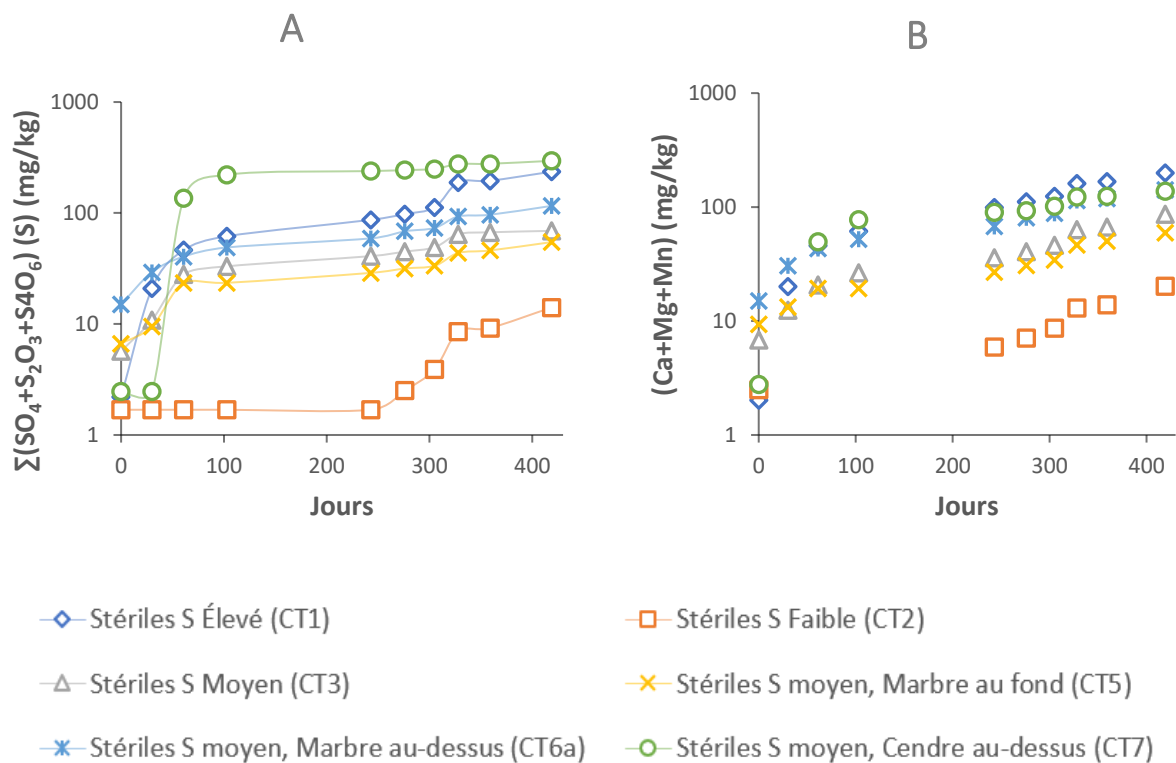


Figure 8.6 Charges cumulées normalisées de soufre (A) et de Ca+Mg+Mn (B)

Tableau 8.6 Taux de lixiviation de l'espèce soufre dans les colonnes de terrain

Matériaux	Taux de lixiviation de soufre 103 premiers jours (mg/kg/j)	Taux de lixiviation de soufre du 104 ^e au 305 ^e jour (mg/kg/j)	Taux de lixiviation de soufre 91 derniers jours (mg/kg/j)	Taux de lixiviation global de soufre (mg/kg/j)
Stérile S Élevé (CT1)	0,59	0,41	0,53	0,49
Stérile S Faible (CT2)	0,00	0,04	0,06	0,02
Stérile S Moyen (CT3)	0,29	0,13	0,05	0,14
Marbre (CT4)	0,14	0,01	0,01	0,03
Stérile S moyen, Marbre au fond (CT5)	0,18	0,07	0,12	0,10
Stérile S moyen, Marbre au-dessus (CT6a)	0,33	0,23	0,26	0,20
Stérile S moyen, Cendre au-dessus (CT7)	2,34	0,18	0,22	0,65

Tableau 8.7 Taux de lixiviation de Ca, Mg et Mn dans les différents composites de stérile en colonne terrain

Matériaux	Taux lixiviation (mg/kg/j)		
	Ca	Mg	Mn
Stériles S Élevé (CT1)	0,10	0,025	0,31
Stériles S Faible (CT2)	0,03	0,004	0,01
Stériles S Moyen (CT3)	0,07	0,017	0,07

8.2.4 Discussion sur le phénomène d'oxydation et de neutralisation des essais

Le point 8.2.1, 8.2.2 et 8.2.3 ont fait état de la lixiviation de soufre et des cations représentants des minéraux neutralisants. L'un des premiers constats est la production de tétrathionates et de thiosulfates en concentrations considérablement plus élevées dans les cellules humides que dans les autres essais. Contrairement à ce qui a été observé dans les cellules humides, la production des thiosels n'a eu lieu que dans les colonnes de stérile soufre élevé de laboratoire pendant les trois premiers rinçages. Il a été constaté que la colonne soufre élevé amendée avec la cendre a, quant à elle, produit des thiosels tout au long de l'essai. Les thiosels n'ont pas été produits à des

concentrations remarquables dans les colonnes de terrain. Plusieurs travaux décrivent les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation de la surface de la pyrrhotite. De nombreuses études ont démontré un enrichissement progressif de la surface en soufre lorsque la pyrrhotite est oxydée (Belzile et al., 2004). Tel est le phénomène observé pour les échantillons post-démantèlement des colonnes de laboratoire (voir figure 6.4 présentée dans la section 6.2) avec un pourcentage de 92 à 83 % de soufre sur les contours des grains observés au MEB. Des analyses effectuées au DRX ont montré la formation du soufre natif jusqu'à 6 %, essentiellement dans les échantillons soufre élevé du post-démantèlement.

Buckley et Woods (1985) ont détecté la présence de soufre élémentaire ainsi que du sulfate et des sulfures déficients en fer lorsque le peroxyde d'hydrogène était utilisé comme oxydant de la pyrrhotite. Ils émettent l'hypothèse que l'oxydation de la pyrrhotite passe par une série de sulfures déficients en fer et de polysulfures jusqu'au soufre élémentaire.

Steger et Desjardins (1978) ont quant à eux relevé la présence d'intermédiaires métastables de sulfates. Le polythionate et le tétrathionate ont également été signalés (Mikhlin et al., 2002). La présence de ces intermédiaires est probablement liée aux conditions d'oxydation (Belzile et al., 2004). La présence de soufre élémentaire est détectée par certains travaux comme ceux de Kalinkin et al. (2000). Il convient donc de dire que l'oxydation de la pyrrhotite n'est pas comme celle de la pyrite qui s'oxyde et produit essentiellement du SO_4^{2-} . Il ne conviendrait donc pas de tracer une courbe d'oxydation et de neutralisation, car les concentrations de soufre et de sulfate analysées dans les lixiviats ne sont pas les vraies quantités produites durant l'oxydation de la pyrrhotite.

Les conditions qui favorisent la génération des thiosels demeurent incomprises. Les conditions géochimiques (cycle de mouillage-séchage, température, oxygène, humidité, facteurs biotiques et production du fer ferrique) exercent une influence sur les processus oxydatifs. La présence bactérienne est particulièrement nécessaire pour oxyder les intermédiaires du soufre jusqu'au sulfate, mais cette dynamique reste incomprise. Le constat de ce phénomène, présent à différentes intensités dans les différents essais utilisés dans ce travail, illustre la grande complexité de la dynamique des thiosels (et du cycle du soufre en général). Les bactéries sulfo-oxydantes ont peut-être été plus actives dans les cellules humides, ou encore la granulométrie plus fine des essais en cellule humide par rapport aux colonnes pourrait être aussi un facteur. Les travaux de Lord (2021) sur les résidus (granulométrie fine) riche en pyrrhotite ont produit des thiosels de concentrations

non négligeables dans les lixiviats d'essais en colonnes. Des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses et mieux comprendre la dynamique de ces phénomènes.

8.2.5 Taux de lixiviation des métaux dans les différents essais

Dans cette section, le taux de lixiviation des métaux est présenté pour les colonnes de laboratoire et pour les colonnes de terrain. Ces taux ne sont pas sujets à comparaison directe, car les teneurs en soufre dans les différentes échelles ne sont pas les mêmes. Ces résultats permettent d'apprécier les teneurs susceptibles d'être produites. Le taux de lixiviation des métaux est la pente de la courbe des charges cumulées normalisées par rapport au temps. Les concentrations ponctuelles des métaux ont été comparées avec la norme sur le critère d'eau de consommation et le critère de résurgence dans l'eau de surface. Elles ont aussi été comparées avec la Directive 019 ainsi que la réglementation sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMMD). Le Mn n'a pas fait l'objet de comparaison avec la norme de la Directive 019, car elle ne renseigne pas sur la limite admise. Dans les descriptions qui suivent, l'accent est mis sur la comparaison avec la Directive 019 plus que tout autre critère.

Comparaison des concentrations des métaux avec la réglementation

Il y a 6 métaux qui ont suscité une attention (Fe, Zn, Ni, Mn, Pb, Cu). Durant les essais, les concentrations ponctuelles de ces métaux étaient au-dessus de la Directive 019 sinon très voisines des limites. Cette comparaison est illustrée dans les figures 8.7 et 8.8 respectivement pour les essais en colonne de laboratoire et les essais en colonne de terrain.

Dans les essais en colonnes de laboratoire, les colonnes de stérile soufre élevé avaient des concentrations en fer au-dessus du critère de la Directive 019 (3 mg/l) tout au long des essais, par contre celles du stérile faible étaient en dessous. Les concentrations en cuivre étaient en dessous de la Directive 019 (0,3 mg/l) excepté les deux premiers lixiviats de la colonne de stérile soufre élevé amendée à la cendre. Sinon, les concentrations en cuivre étaient au-dessus du critère de resurgence dans l'eau de surface. Les concentrations en zinc dans les colonnes de laboratoire étaient au-dessus du critère de la Directive 019 (0,5 mg/l) pour les colonnes de stérile élevé sur presque toute la durée de l'essai. Les concentrations en zinc étaient au-dessus du critère de la Directive 019 pour les colonnes de stérile élevé jusqu'au jour 350. La tendance de lixiviation du Zn était néanmoins à la baisse.

Les concentrations de nickel produites dans les colonnes de stériles élevés ont été au-dessus de la Directive 019 (0,5 mg/l) pour le premier et deuxième rinçage. Les concentrations en nickel des colonnes de stériles faibles variaient entre 0,07 et 0,1 mg/l dans les lixiviats générés, juste en dessous de la limite du critère de la Directive 019 .

Les phénomènes de lixiviation décrits dans les colonnes de laboratoire sont similaires à ceux observés dans les colonnes de terrain. Il a aussi été observé des concentrations en plomb produites par les stériles soufre élevé, dépassant la Directive 019 (0,2 mg/l). Des concentrations en nickel ont été supérieures à la Directive 019 dans toutes les colonnes de terrain.

Les concentrations présentées dans cette section et comparées aux normes environnementales sont juste à titre indicatif. Cela ne permet pas de tirer une conclusion définitive quant au comportement géochimique des stériles de la future mine de Lac Guéret. Ces résultats sont des références pour des surveillances qui pourront être menées lors de la phase de production des stériles.

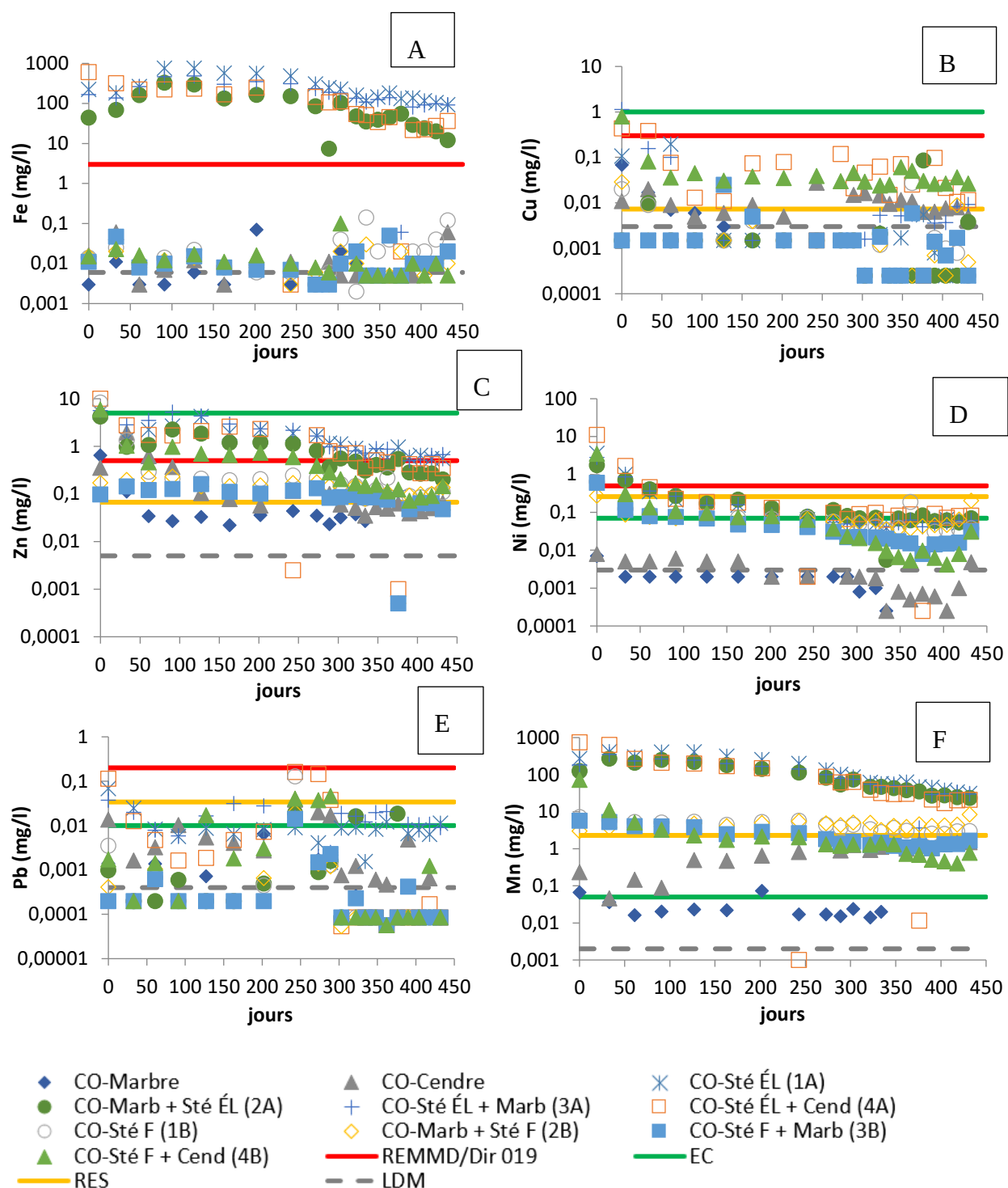


Figure 8.7 Représentation des charges ponctuelles VS normes des essais en colonnes de laboratoire : (A) fer, (B) cuivre, (C) zinc, (D) nickel, (E) plomb, (F) manganèse

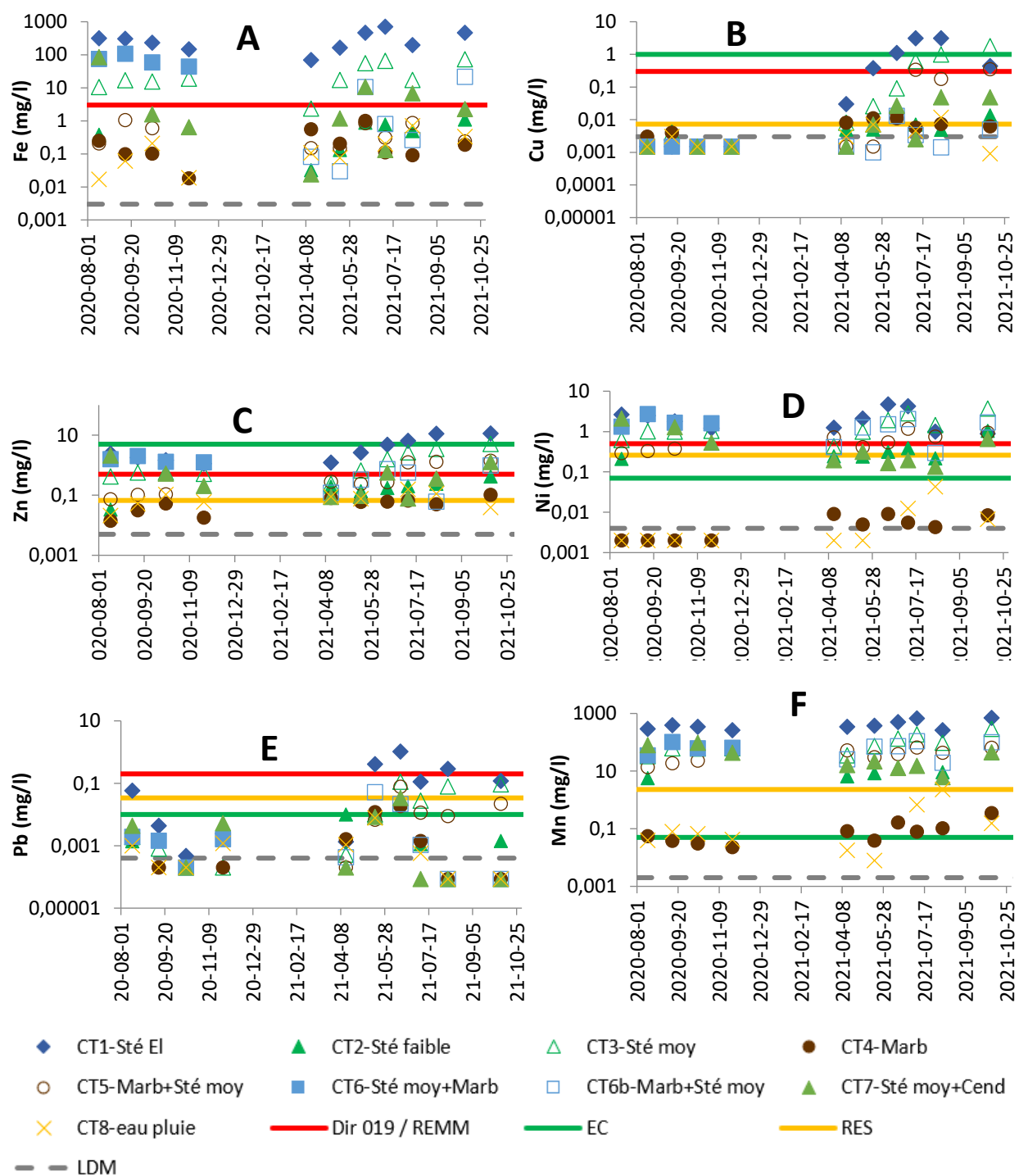


Figure 8.8 Représentation des charges ponctuelles VS normes des essais en colonnes de terrain : (A) fer, (B) cuivre, (C) zinc, (D) nickel, (E) plomb, (F) manganèse

Taux de lixiviation des métaux dans les essais en colonnes de laboratoire et de terrain

Le tableau 8.8 présente les taux de lixiviation des principaux métaux dans les colonnes de laboratoire. La lixiviation des métaux dans les colonnes de laboratoires est favorisée dans les matériaux à soufre élevé. Dans le point 8.4.1 une étude statistique est faite sur les concentrations ponctuelles normalisées de quelques-uns de ces métaux pour illustrer dans quelle colonne la réduction de la lixiviation des métaux est favorable. Il est aussi présenté dans cette section, l'impact des amendements sur le taux de lixiviation calculé sur toute la durée de l'essai. Il est possible de constater que les amendements ont diminué le taux de lixiviation de certains métaux et augmenté le taux de lixiviation d'autres métaux (voir le tableau 8.8).

Le tableau 8.9 présente les taux de lixiviation en colonne de terrain. Comme pour les colonnes de laboratoire, le taux de lixiviation des métaux est plus élevé dans les matériaux à forte concentration en soufre. Il est donc possible de constater que les taux de lixiviation des métaux dans le soufre élevé sont supérieurs aux taux de lixiviation des métaux du soufre moyen, eux-mêmes supérieurs aux taux de lixiviation soufre faible. Ceci est sûrement lié à une plus grande intensité d'oxydation des stériles plus concentrés en soufre. Toujours dans le tableau 8.9, il a été calculé le ratio de baisse ou d'augmentation de la production des métaux des colonnes amendées par rapport à la colonne non amendée. Le ratio de baisse ou d'augmentation a été calculé en faisant la différence entre la charge du métal lixivié dans la colonne amendée et celle non amendée. Ensuite cette différence est divisée par la charge du métal dans la colonne non amendée et exprimée en %. Le constat suivant est fait : l'amendement avec le marbre en dessous a entraîné une baisse de production de métaux dans les lixiviats en moyenne de 61 % par rapport à la production des métaux dans la colonne sans amendements, exception faite du fer qui a enregistré une baisse de 99 %.

De plus, l'impact des amendements sur le taux de lixiviation de ces métaux est perceptible à travers les résultats présentés dans ces différents tableaux. Le tableau 8.10 permet de certifier que la présence de marbre au-dessus des stériles n'avait pas un grand impact, car le tableau présente le taux de lixiviation des métaux lorsque le marbre est disposé au-dessus, en suite le taux de lixiviation des métaux quand l'amendement est disposé en dessous avec réduction de la granulométrie du marbre dolomitique. L'un des constats est l'augmentation du taux de lixiviation du cuivre après remaniement de la colonne. Les figures 8.9 et 8.10 présentent respectivement les charges cumulées normalisées en colonnes de laboratoire et en colonnes de terrain.

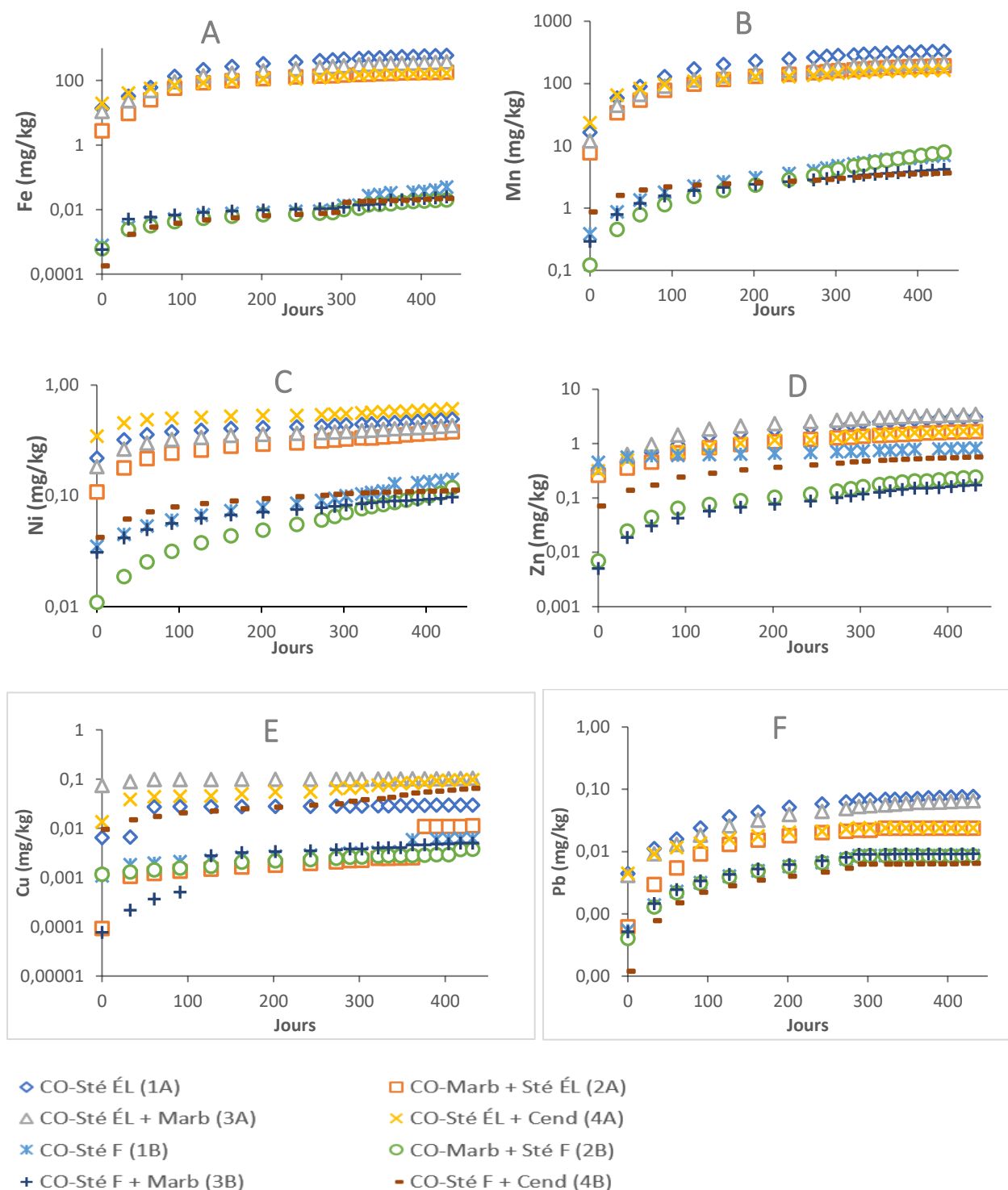


Figure 8.9 Représentations des charges cumulées normalisées des essais en colonnes de laboratoire (A) fer, (B) manganèse, (C) nickel, (D) zinc, (E) cuivre, (F) plomb

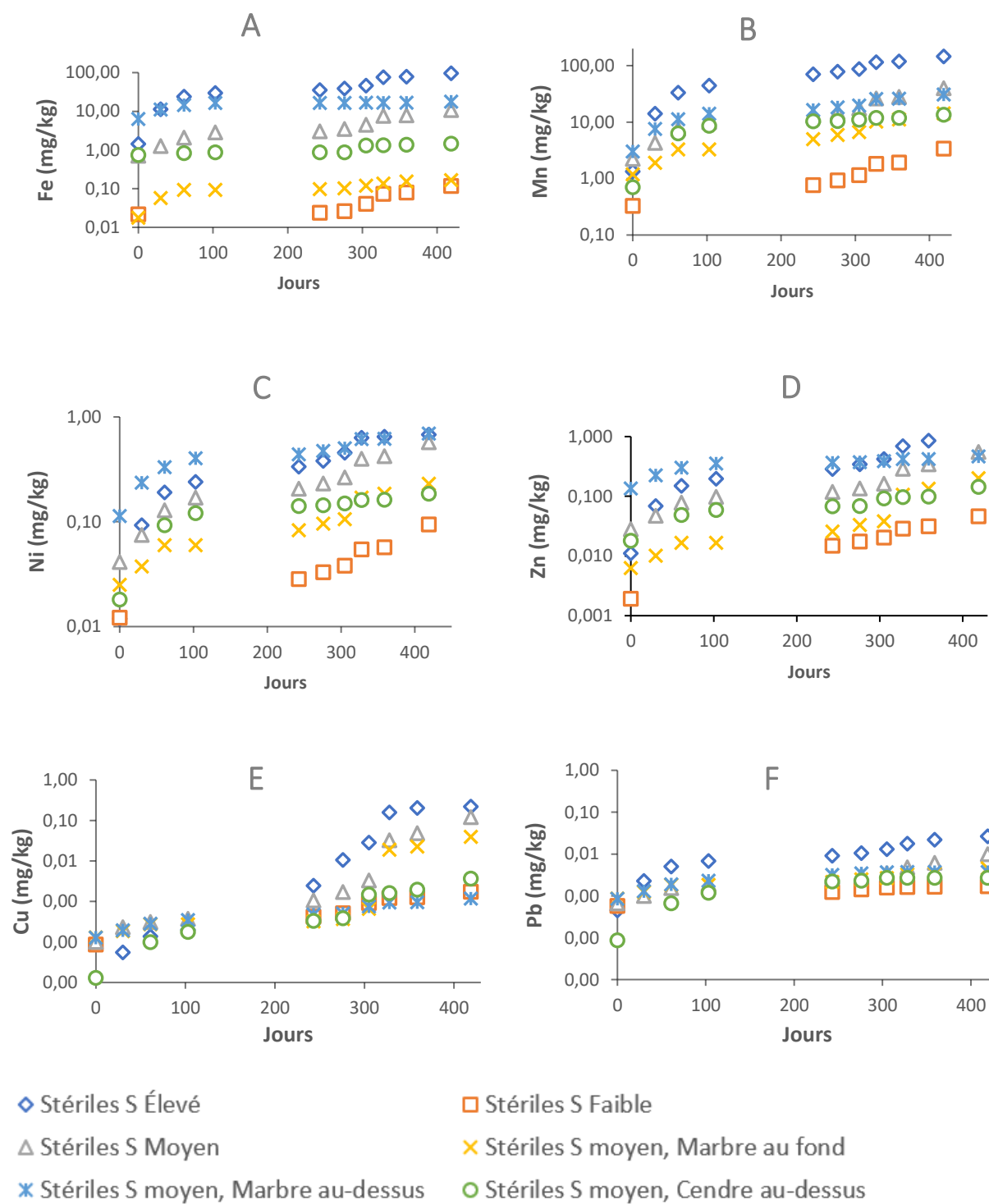


Figure 8.10 Représentation des charges cumulées normalisées dans les essais en colonnes de terrain : (A) fer, (B) manganèse, (C) nickel, (D) zinc, (E) cuivre, (F) plomb

Tableau 8.8 Taux de lixiviation des métaux dans les colonnes de laboratoire.

	Taux de lixiviation (mg/kg/j)					
	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
CO-Sté ÉL (1A)	3,43E-05	1,4	6,84E-01	4,38E-04	1,71E-04	6,52E-03
CO-Marb + Sté ÉL (2A)	2,22E-05	4,11E-01	3,98E-01	4,96E-04	5,41E-05	3,26E-03
CO-Sté ÉL + Marb (3A)	3,37E-05	8,68E-01	4,44E-01	4,14E-04	1,48E-04	6,87E-03
CO-Sté ÉL + Cend (4A)	1,63E-04	3,25E-01	2,62E-01	4,09E-04	4,07E-05	3,16E-03
CO-Sté F (1B)	1,08E-05	9,48E-05	1,53E-02	2,35E-04	2,00E-05	7,10E-04
CO-Marb + Sté F (2B)	5,19E-06	4,21E-05	1,76E-02	2,23E-04	1,99E-05	5,33E-04
CO-Sté F + Marb (3B)	1,18E-05	4,61E-05	8,26E-03	1,37E-04	2,10E-05	3,86E-04
CO-Sté F + Cend (4B)	1,21E-04	5,37E-05	5,37E-03	1,31E-04	1,53E-05	1,12E-03
Baisse ou augmentation du taux de lixiviation						
(2A) par rapport à (1A)	-35%	-71%	-42%	13%	-68%	-50%
(3A) par rapport à (1A)	-2%	-38%	-35%	-5%	-13%	5%
(4A) par rapport à (1A)	375%	-77%	-62%	-7%	-76%	-52%
(2B) par rapport à (1B)	-52%	-56%	15%	-5%	-1%	-25%
(3B) par rapport à (1B)	9%	-51%	-46%	-42%	5%	-46%
(4B) par rapport à (1B)	1020%	-43%	-65%	-44%	-24%	58%

Tableau 8.9 Taux de lixiviation des métaux dans les colonnes de terrain

	Taux lixiviation (mg/kg/j)					
	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Stérile S Élevé	4,73E-04	1,88E-01	3,09E-01	1,52E-03	5,31E-05	2,33E-03
Stérile S Faible	3,79E-06	2,00E-04	6,09E-03	1,66E-04	2,89E-06	9,55E-05
Stérile S Moyen (CT3)	1,77E-04	1,94E-02	7,22E-02	1,03E-03	1,63E-05	9,17E-04
Stérile S moyen, Marbre au fond (CT5)	6,71E-05	2,65E-04	2,67E-02	4,15E-04	6,86E-06	3,53E-04
Stérile S moyen, Marbre au-dessus (CT6)	2,29E-06	1,83E-02	5,52E-02	1,14E-03	7,06E-06	6,00E-04
Stérile S moyen, Cendre au-dessus (CT7)	7,01E-06	1,68E-03	2,47E-02	3,16E-04	6,78E-06	2,30E-04
Baisse ou augmentation du taux de lixiviation						
CT5 par rapport à CT3	-62%	-99%	-63%	-60%	-58%	-62%
CT6 par rapport à CT3	-99%	-6%	-24%	11%	-57%	-35%
CT7 par rapport à CT3	-96%	-91%	-66%	-69%	-58%	-75%

Tableau 8.10 Taux de lixiviation avant et après remaniement de la colonne 6 terrain et pourcentage de baisse ou d'augmentation.

	Taux lixiviation (mg/kg/j)					
	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Stérile S moyen, Marbre au-dessus (avant remaniement)	2,18E-06	9,69E-02	1,07E-01	2,79E-03	1,45E-05	2,12E-03
Stériles S moyen, Marbre en dessous (après remaniement)	4,32E-06	6,61E-03	8,52E-02	1,54E-03	2,76E-06	5,83E-04
Différence	2,13E-06	-9,03E-02	-2,14E-02	-1,25E-03	-1,18E-05	-1,53E-03
Baisse/augmentation	98%	-93%	-20%	-45%	-81%	-72%

8.3 Calculs thermodynamiques sur Visual MINTEQ

Ce point présente les résultats des calculs thermodynamiques qui ont été réalisés à l'aide du logiciel Visual MINTEQ 3.1. Il a permis de modéliser l'évolution des indices de saturation des espèces dans les lixiviats produits. À travers ces indices de saturation, il est possible d'estimer les espèces susceptibles de précipiter. Les résultats obtenus à travers les calculs thermodynamiques ont montré qu'il y a des minéraux secondaires généralement rencontrés dans les DMA qui sont susceptibles de se former. Quelques-uns de ces minéraux sont présentés dans les sous-points dédiés aux différents essais. Globalement les minéraux ayant le potentiel de se former étaient majoritairement la goethite, l'épidocrocoite, la ferrihydrite, l'hématite, la maghémite, la magnésioferrite, la gibbsite, le gypse et les K- et Na-jarosités.

La capacité d'un minéral à précipiter ou à se dissoudre est renseignée par son indice de saturation, calculée à partir de l'activité des ions constitutifs de l'espèce minérale. Afin d'apprécier le potentiel de précipitation de certaines espèces énumérées dans le paragraphe précédent, l'activité des ions de ces minéraux a été calculée afin de trouver la relation liant les espèces ioniques produites dans

les réactions de solubilité et le produit de solubilité (Kps) associé au système réactionnel donné dans la base de Visual MINTEQ 3.1. Cela a permis de tracer l'évolution des activités ioniques par rapport à la droite de Kps. Toutes les informations et les équations sont renseignées dans le tableau 8.11. Le calcul de la droite de Kps dans le cas de la gibbsite est une illustration de ce qui a été fait dans cette approche.

L'équation 8-4 présente le système de dissolution et de précipitation de la gibbsite qui permet de recenser les réactifs et les produits du système.



Le Kps de la réaction ci-dessus est exprimé par l'équation 8-5.

$$K_{ps} = \frac{[\text{Al}^{3+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}^+]^3 \times [\text{Al(OH)}_3(s)]} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = 10^{7,74} \quad (8-5)$$

Les activités de ($[\text{Al}^{3+}]$) sont données lors du calcul thermodynamique sur Visual MINTEQ et les activités de l'ion hydrogène ($[\text{H}^+]$) est calculé à partir des valeurs de pH d'où l'équation 8-6.

$$[\text{H}^+] = 10^{-pH} \quad (8-6)$$

L'équation 8-5 est réarrangée sous forme logarithmique pour donner l'équation 8-6.

$$\text{Log } [\text{Al}^{3+}] = 7,74 - 3pH \quad (8-7)$$

Les activités de Al^{3+} sont donc obtenus par l'équation 8-7

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{(\text{logKps} - 3pH)} \quad (8-8)$$

En utilisant le Kps du minéral donné dans la base de Visual MINTEQ, et en choisissant des pH, l'équation précédente permet d'avoir des activités de Al^{3+} correspondantes et la droite de Kps est ainsi constituée.

Tableau 8.11 Récapitulatif sur les systèmes réactionnels des minéraux secondaires et sur le calcul des droites de Kps

Nom	Formule chimique	Réaction de dissolution	Log (Kps)	Kps	Relation Kps et activités des ions
Goethite	$\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$	$\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,49	3,1	$\text{Kps} = [\text{Fe}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 10^{0,49}$ $0,49 = \log [\text{Fe}^{3+}] - 3\text{pH}$
Lépidocrocite	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,37	23,4	$\text{Kps} = [\text{Fe}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 10^{1,37}$ $1,37 = \log [\text{Fe}^{3+}] - 3\text{pH}$
ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,20	1,59E03	$\text{Kps} = [\text{Fe}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 10^{3,2}$ $3,2 = \log [\text{Fe}^{3+}] - 3\text{pH}$
Gibbsite (C)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	7,74	5,5E07	$\text{Kps} = [\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 10^{7,74}$ $7,74 = \log [\text{Al}^{3+}] - 3\text{pH}$
Gypse	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,61	2,45E-05	$\text{Kps} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-4,61}$ $-4,61 = \log [\text{Al}^{3+}] - \log [\text{SO}_4^{-2}]$

8.3.1 Thermodynamique des réactions en cellules humides

Les schémas dans la figure 8.11 présentent l'évolution des indices de saturation des différents minéraux secondaires dans chaque cellule humide et pour chaque rinçage. La figure 8.12 quant à elle présente la distribution des activités des ions constitutifs des minéraux secondaires par rapport à sa droite de Kps. Les minéraux néoformés sont ceux constitués en majeure partie de l'ion fer. Les indices de saturations des minéraux secondaires sont d'autant plus élevés que le matériau a subi une oxydation intense.

Les minéraux secondaires constitués du fer étaient majoritairement précipités dans les calculs thermodynamiques et leur indice de saturation était généralement élevé dans le 16 % soufre. Cependant, les minéraux sulfatés sont peu présents dans les calculs thermodynamiques. Le gypse est sous-saturé dans tous les essais en cellule humide, la formation de ce minéral n'est donc pas favorisée. L'évolution de la gibbsite quant à elle est favorable dans les matériaux 9 % et 1 % soufre.

Il a été constaté aussi que l'indice de saturation des minéraux secondaires riches en fer était presque similaire dans le matériau 9 % soufre et 2 % soufre. L'indice de saturation des minéraux secondaires dans le matériau 2 % soufre était même parfois supérieur.

Les indices de saturation des minéraux secondaires demeuraient constants dans le matériau 1 % soufre. Ce matériau enregistrait des indices de saturation de minéraux secondaires généralement faible par rapport aux autres matériaux.

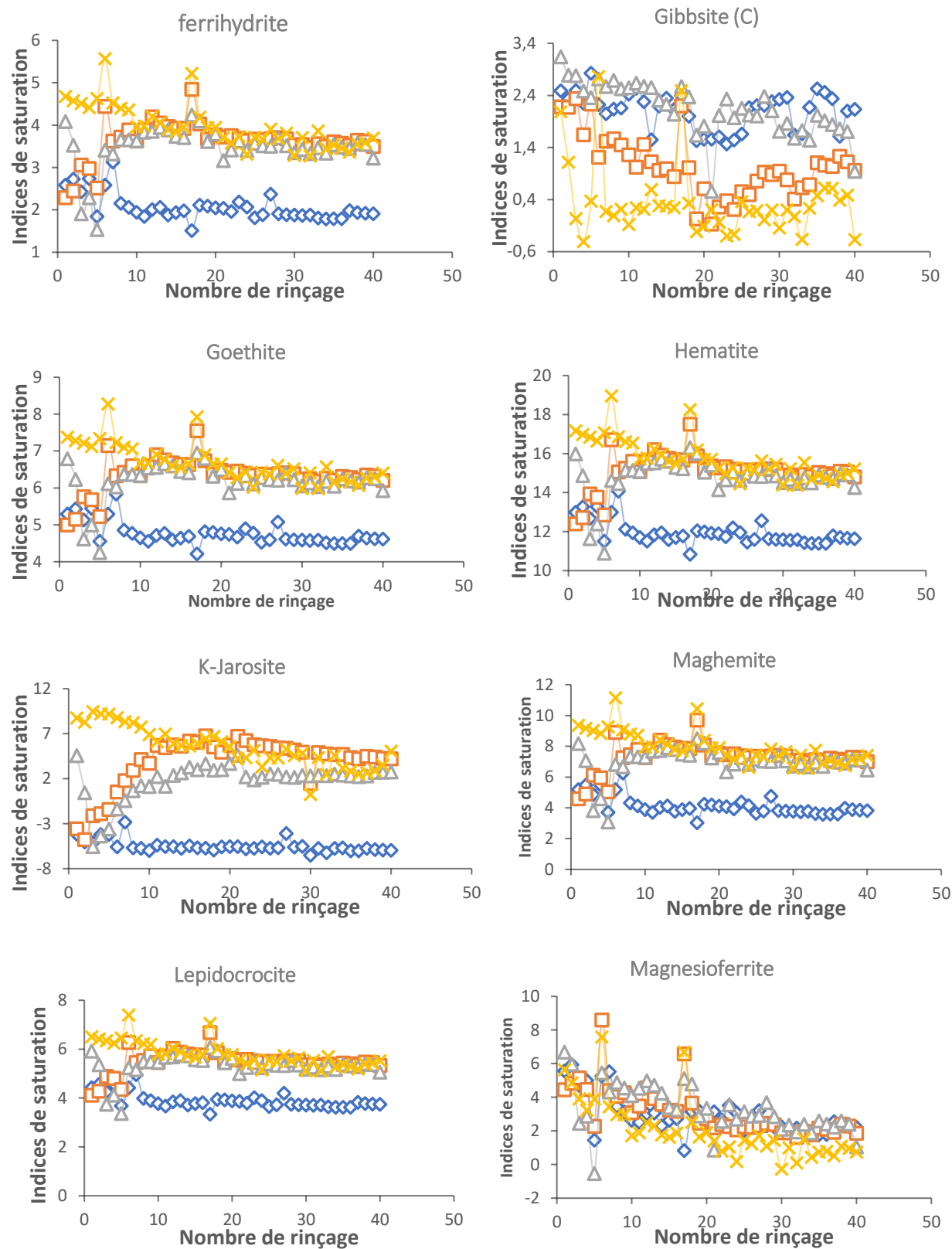


Figure 8.11 des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain

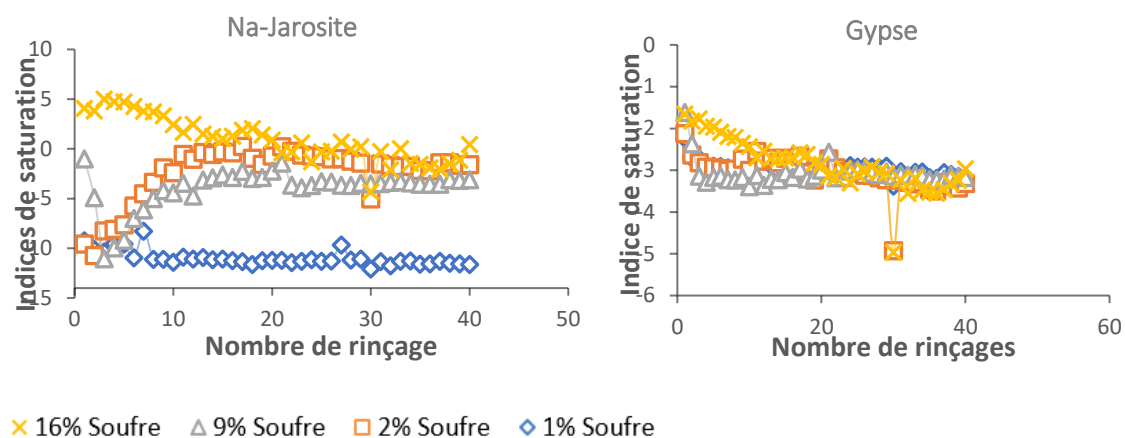


Figure 8.12 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain (suite)

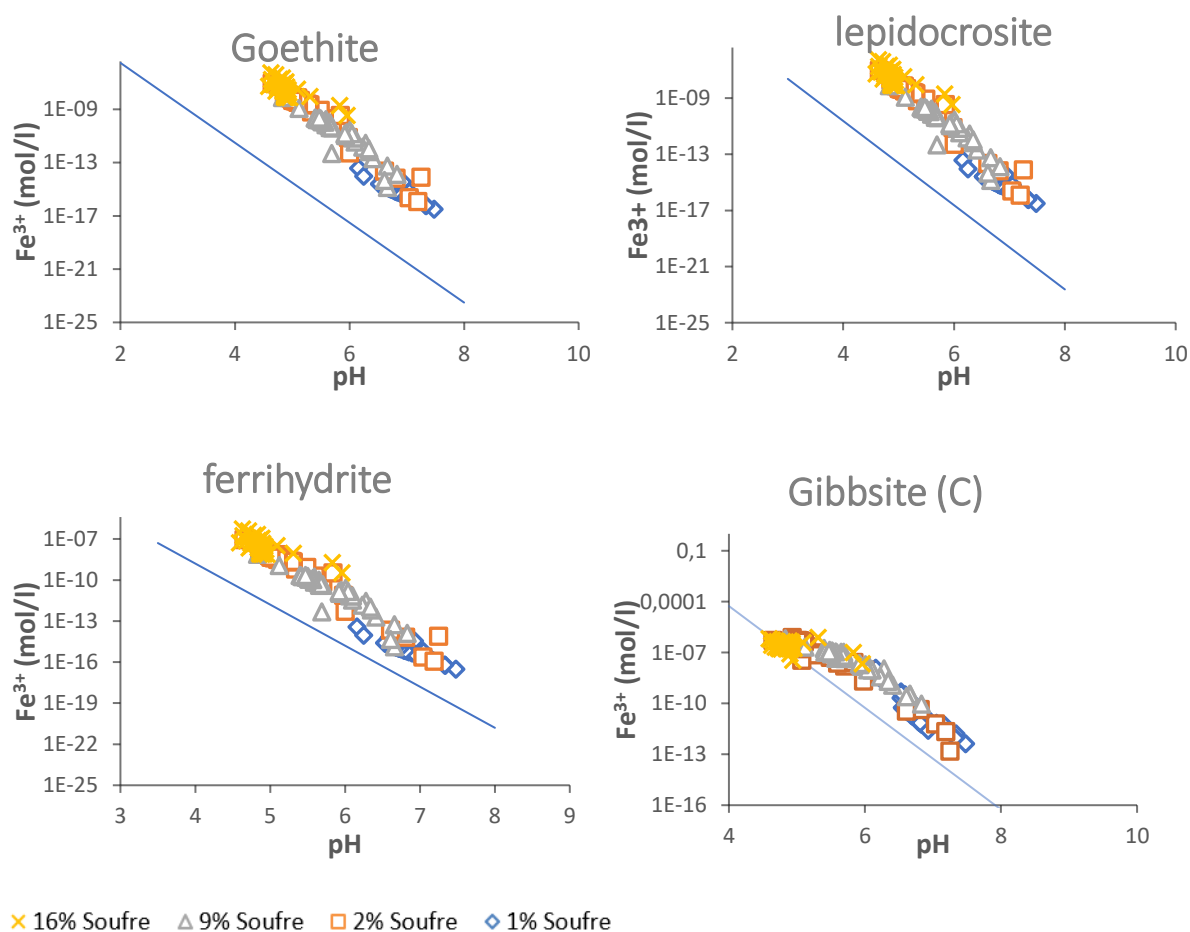


Figure 8.13 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en cellules humides.

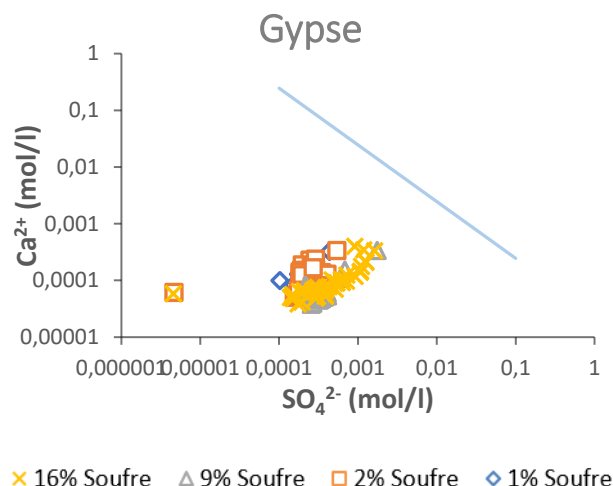


Figure 8.14 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de K_{ps} des minéraux secondaires en cellules humides (suite).

Les points sous la courbe sont insaturés, et ceux au-dessus de la courbe sont sursaturés.

8.3.2 Thermodynamique des réactions en colonnes de laboratoire

Les schémas dans la figure 8.13 présentent l'évolution des indices de saturation des différents minéraux secondaires dans chaque colonne et pour chaque rinçage. La figure 8.14 quant à elle présente la distribution des activités des ions constitutifs des minéraux secondaires par rapport à sa droite de K_{ps} . Les minéraux néoformés sont ceux constitués en majeure partie de l'ion fer. Les indices de saturations des minéraux secondaires sont d'autant plus élevés que le matériau a subi une oxydation intense. L'observation au MEB des échantillons post-démantèlement a montré des dépôts ou des précipités essentiellement riches en fer et en oxygène sur la surface de certains grains, probablement des oxydes de fer, ce phénomène était plus prononcé dans les colonnes de stériles à soufre élevé.

Les minéraux secondaires constitués du fer étaient majoritairement précipités dans les calculs thermodynamiques. Les minéraux sulfatés sont peu présents dans les calculs thermodynamiques. L'évolution de la gibbsite quant à elle était constante dans toutes les colonnes durant la période d'essai. Les minéraux secondaires riches en fer ont eu un profil de courbe d'indice de saturation similaire tout au long de l'essai.

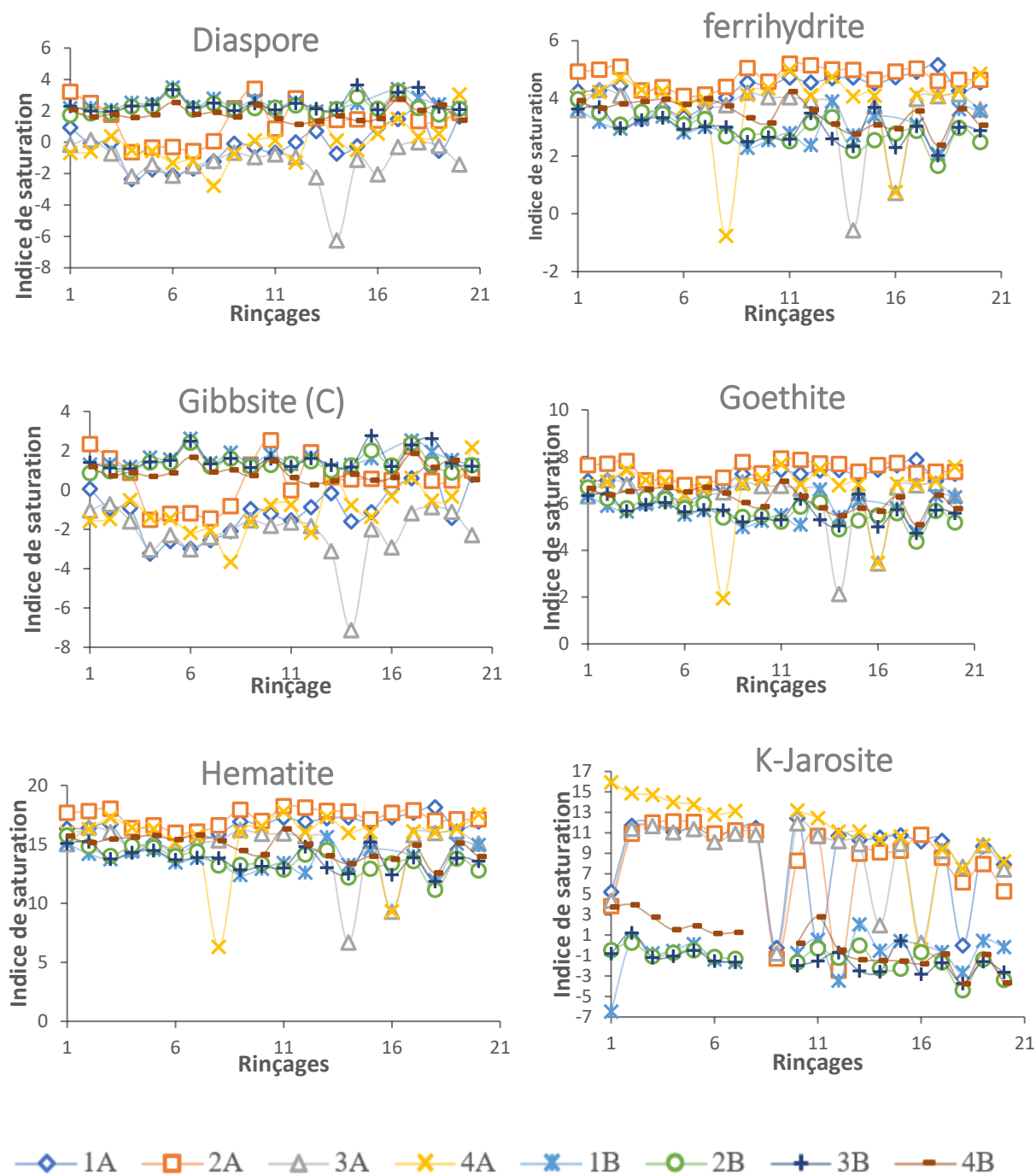


Figure 8.15 I.S. des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de laboratoire

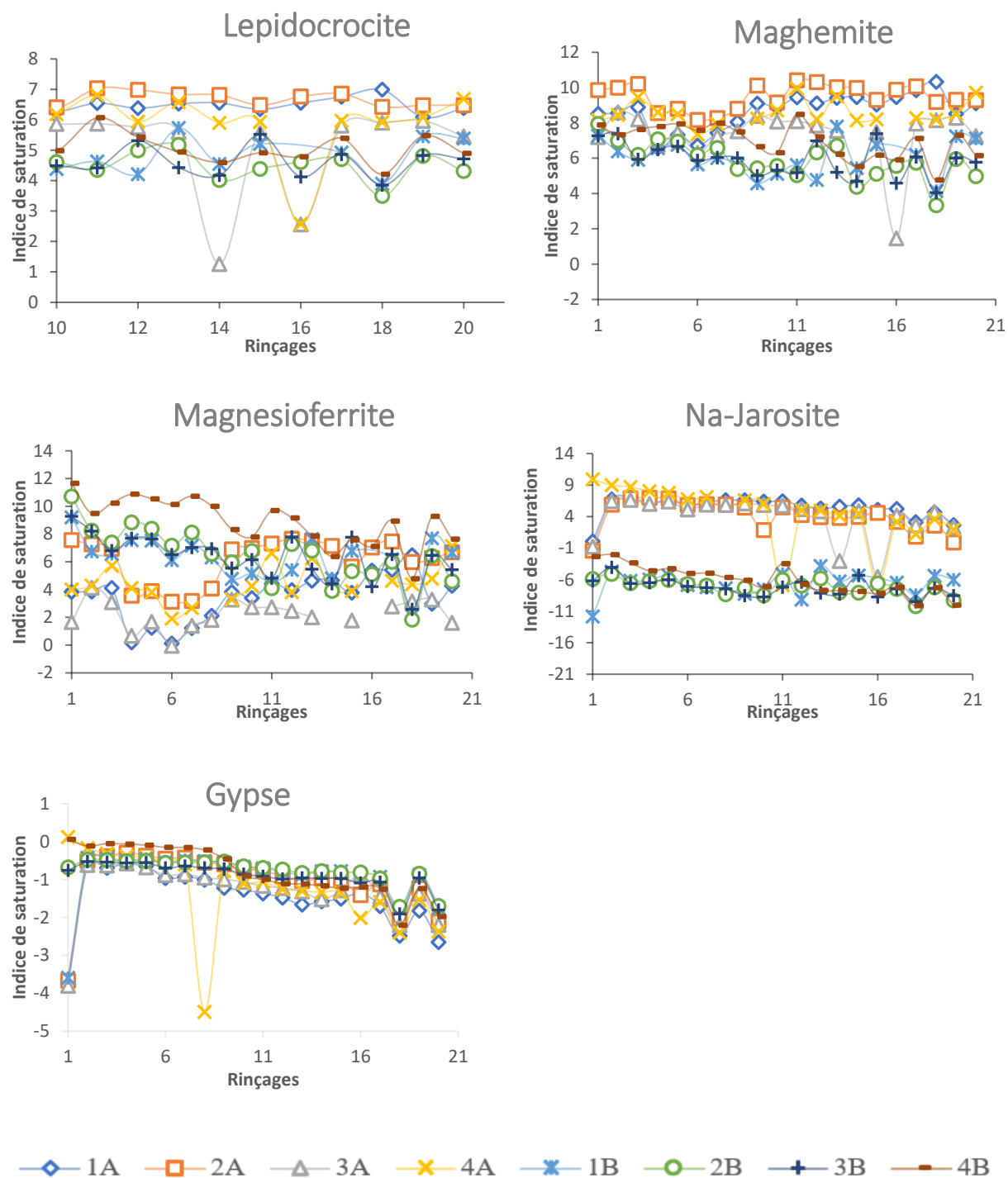


Figure 8.16 I.S. des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de laboratoire (suite)

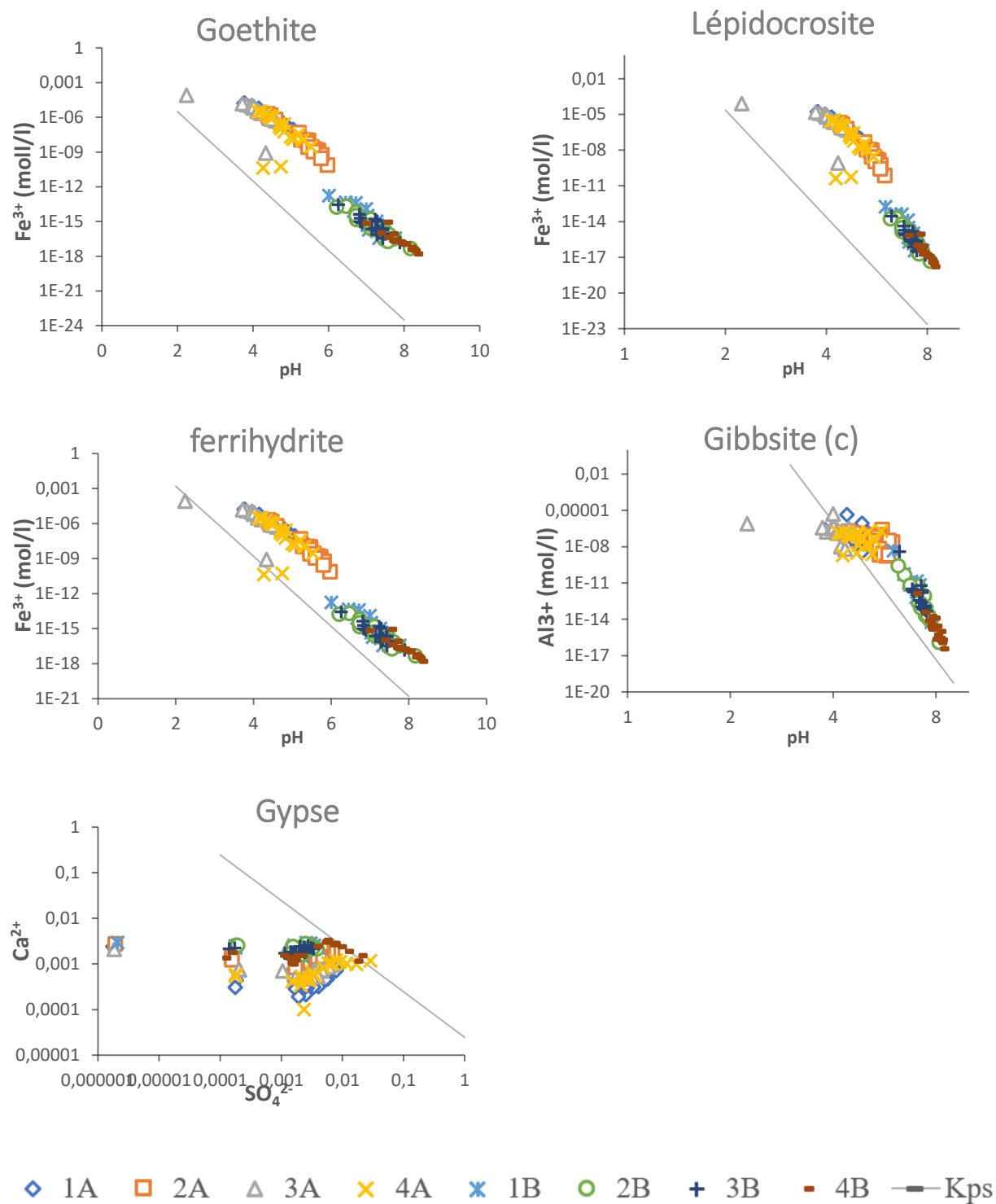


Figure 8.17 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en colonnes de laboratoire. Les points sous la courbe sont insaturés, et ceux au-dessus de la courbe sont sursaturés.

8.3.3 Thermodynamiques des réactions en colonnes de terrain

Pour rappel, dans cette section, le CT1 correspond à la colonne de stérile soufre élevé, le CT2 à la colonne de soufre faible, et le CT3 à la colonne de soufre moyen. Le CT5, CT6 et CT7 correspondent aux colonnes de stérile moyen amendé respectivement avec du marbre en dessous, avec du marbre au-dessus qui a été remanié, enfin la CT7 est la colonne amendée à la cendre.

L'analyse des calculs thermodynamiques avec Visual MINTEQ permet de voir que les minéraux secondaires qui sont susceptibles de se former d'après la qualité d'eau des essais en colonnes de terrain sont les mêmes pour la qualité d'eau des essais en colonne de laboratoire. Les indices de saturation des minéraux secondaires dans les colonnes de terrain étaient généralement faibles relativement aux indices de saturation des minéraux en colonnes de laboratoire. Les variations entre les indices de saturation consécutifs d'un minéral dans les essais en colonne de terrain sont plus importantes. Cela est probablement dû à la variation des débits d'eau de rinçage en colonne de terrain qui pouvait faire varier considérablement les activités des ions dans les lixiviats obtenus.

L'indication de la présence d'un grand nombre de minéraux secondaires obtenu par calcul peut expliquer les faibles concentrations ponctuelles du fer dans les lixiviats des stériles de la future mine du lac Guéret.

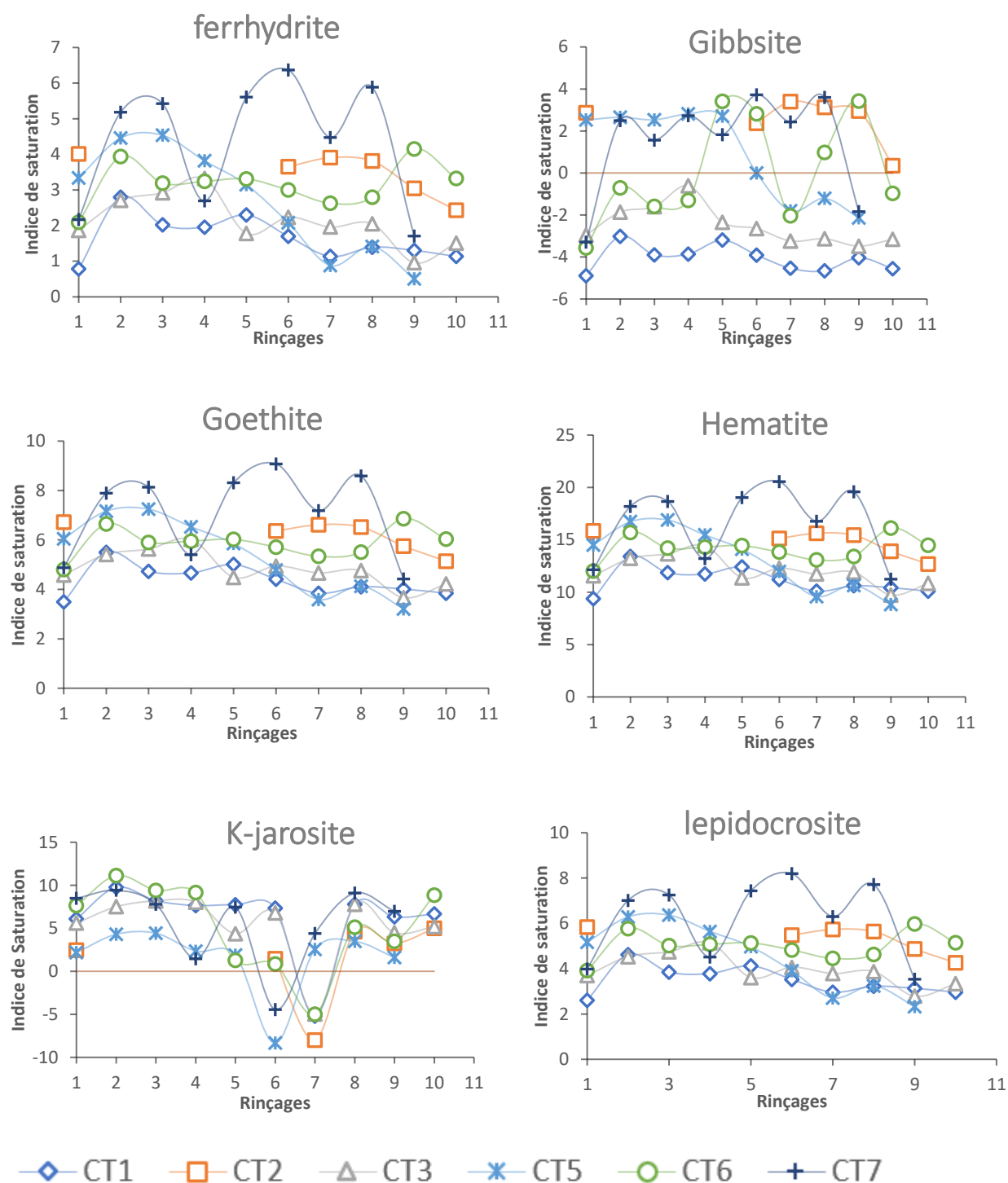


Figure 8.18 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain

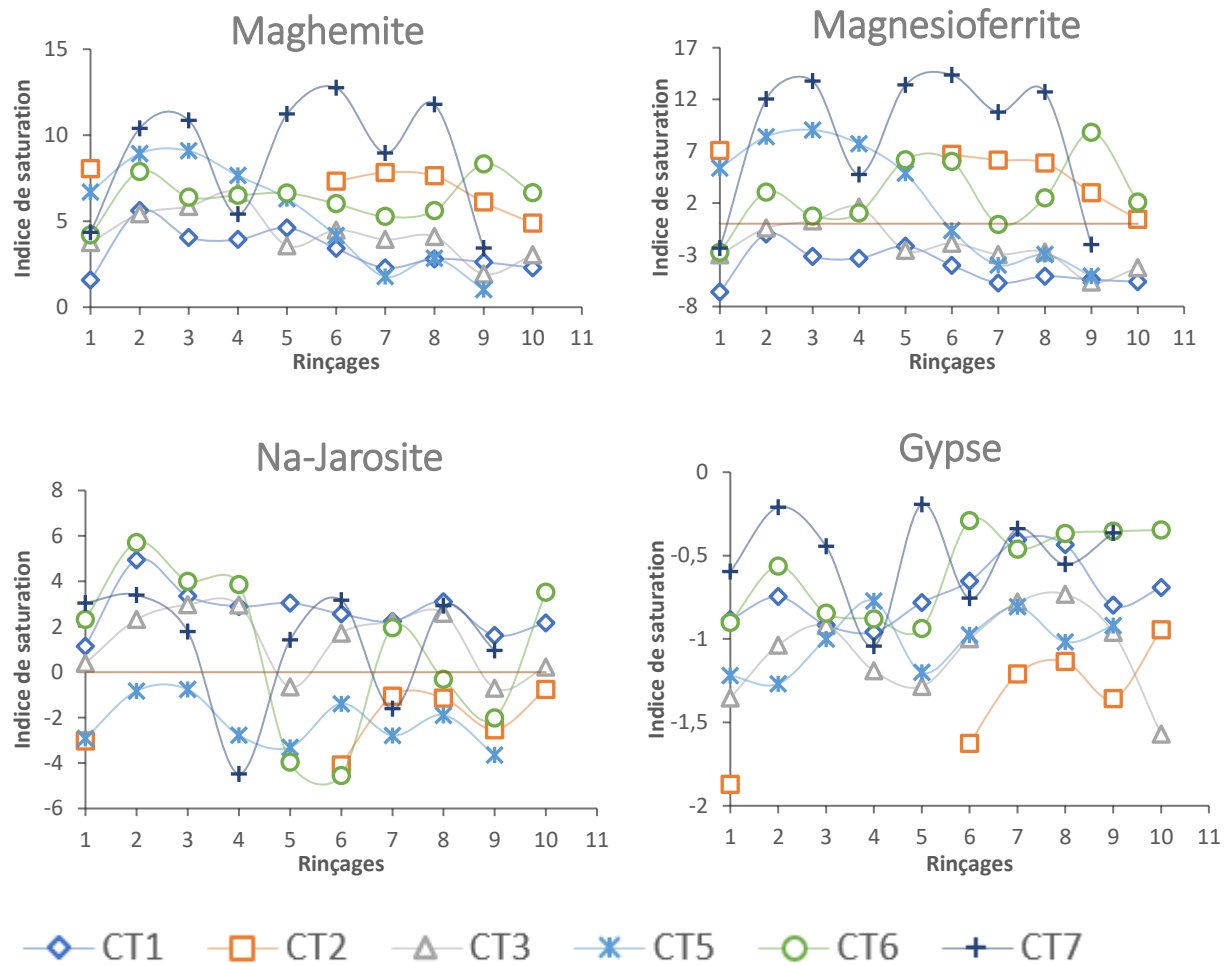


Figure 8.19 I.S des minéraux secondaires dans les essais en colonnes de terrain (suite)

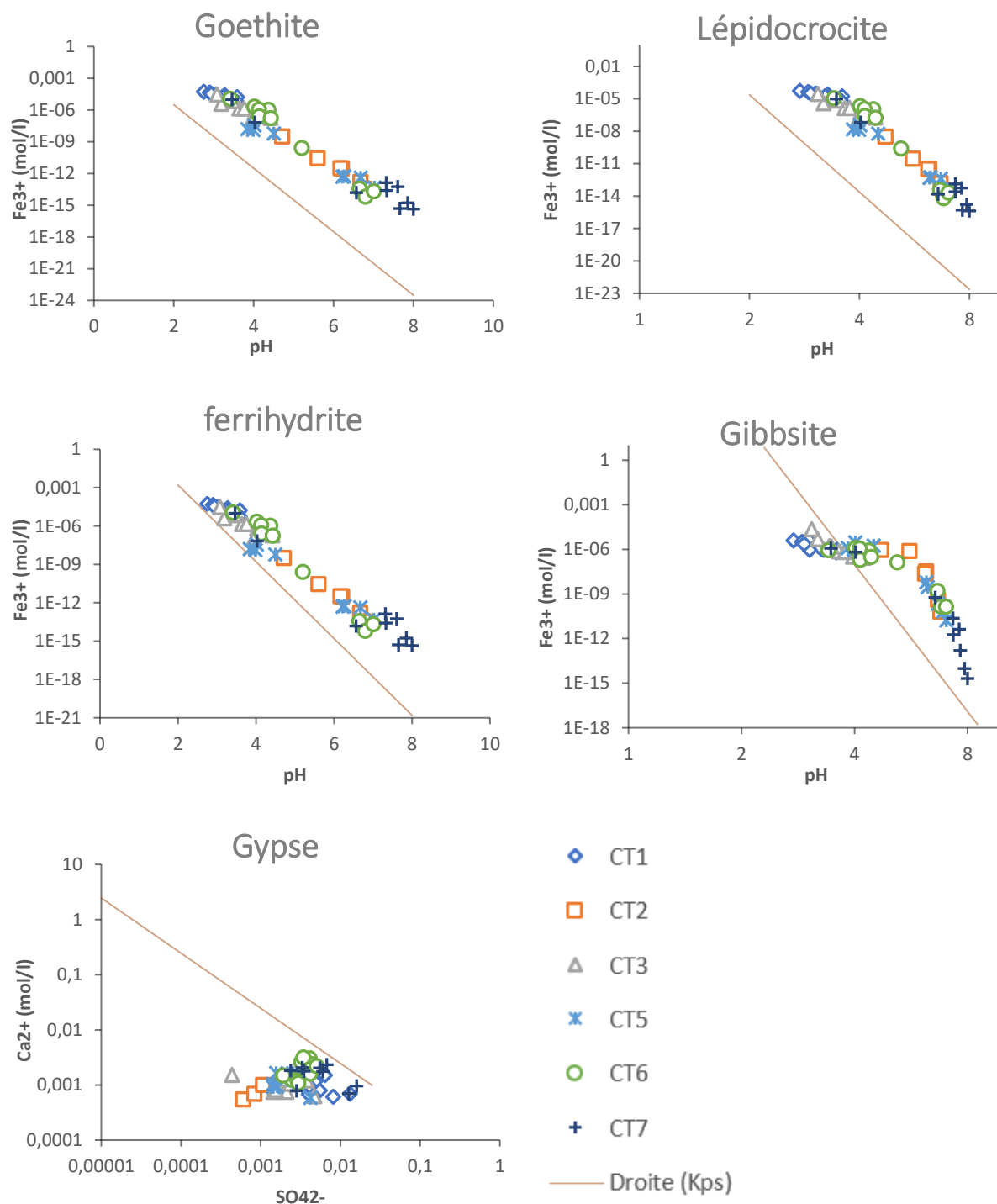


Figure 8.20 Comparaison des activités des espèces par rapport à la droite de Kps des minéraux secondaires en colonnes de terrain. Les points sous la courbe sont insaturés, et ceux au-dessus de la courbe sont sursaturés.

8.4 Impact des amendements sur la production de DMA d'un point de vue statistique

L'analyse statistique à l'aide des boîtes de moustache sur les charges ponctuelles normalisées permet d'apprécier l'impact des amendements sur les paramètres géochimiques analysés durant les essais. L'appréciation de l'impact des amendements est faite en visualisant le minimum, le maximum, les quartiles, les médianes et l'écart interquartile des charges ponctuelles normalisées dans chaque essai et chaque colonne.

8.4.1 Colonnes de laboratoire

La figure 8.17 permet de voir l'impact qu'ont eu les amendements sur les stériles. Les valeurs de pH en stérile élevé seul sont en retrait (pH plus bas) par rapport aux colonnes amendées par le marbre en dessous et celle amendée par la cendre, ce qui n'est pas le cas pour le marbre au-dessus. De façon générale, la présence de marbre en dessous est efficace dans une certaine mesure de même que la cendre. L'amendement au marbre n'a eu qu'un léger effet sur le relargage des métaux, que ce soit dans le stérile soufre élevé que dans le stérile soufre faible.

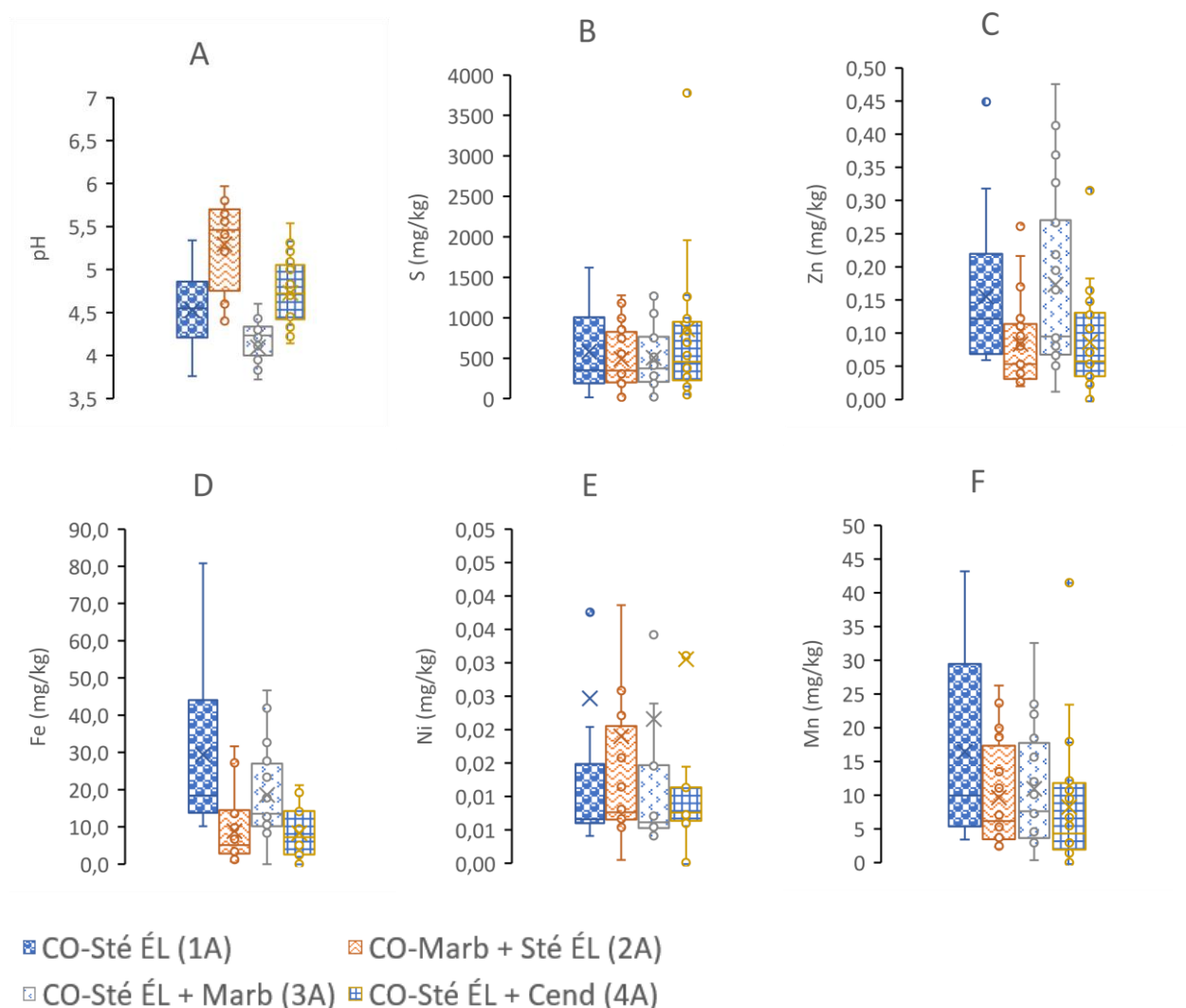


Figure 8.21 Comparaisons statistiques des paramètres du lixiviat des colonnes stériles élevé en laboratoire : les graphes de distribution sont (A) pH, (B) soufre, (C) zinc, (D) fer, (E) nickel, (F) manganèse

L'action de la cendre est distincte, car, la quantité de Fe, Mn, Ni et Zn produite dans la colonne amendée par de la cendre montre des valeurs statistiques plus en retrait et plus basses que les autres colonnes. La cendre aurait un potentiel de défavoriser le relargage des métaux. Les teneurs des différents métaux présentés dans la figure 8.18 ont eu des teneurs les plus basses dans les colonnes amendées par la cendre. Ce même phénomène est observé pour les colonnes de terrain décrit au point 8.4.2 sauf l'effet sur la lixiviation du zinc (Zn) qui semble ne pas correspondre avec le constat fait sur les colonnes de terrain. Les charges de S libérées n'ont pas significativement changé dans les colonnes amendées par rapport aux colonnes non amendées.

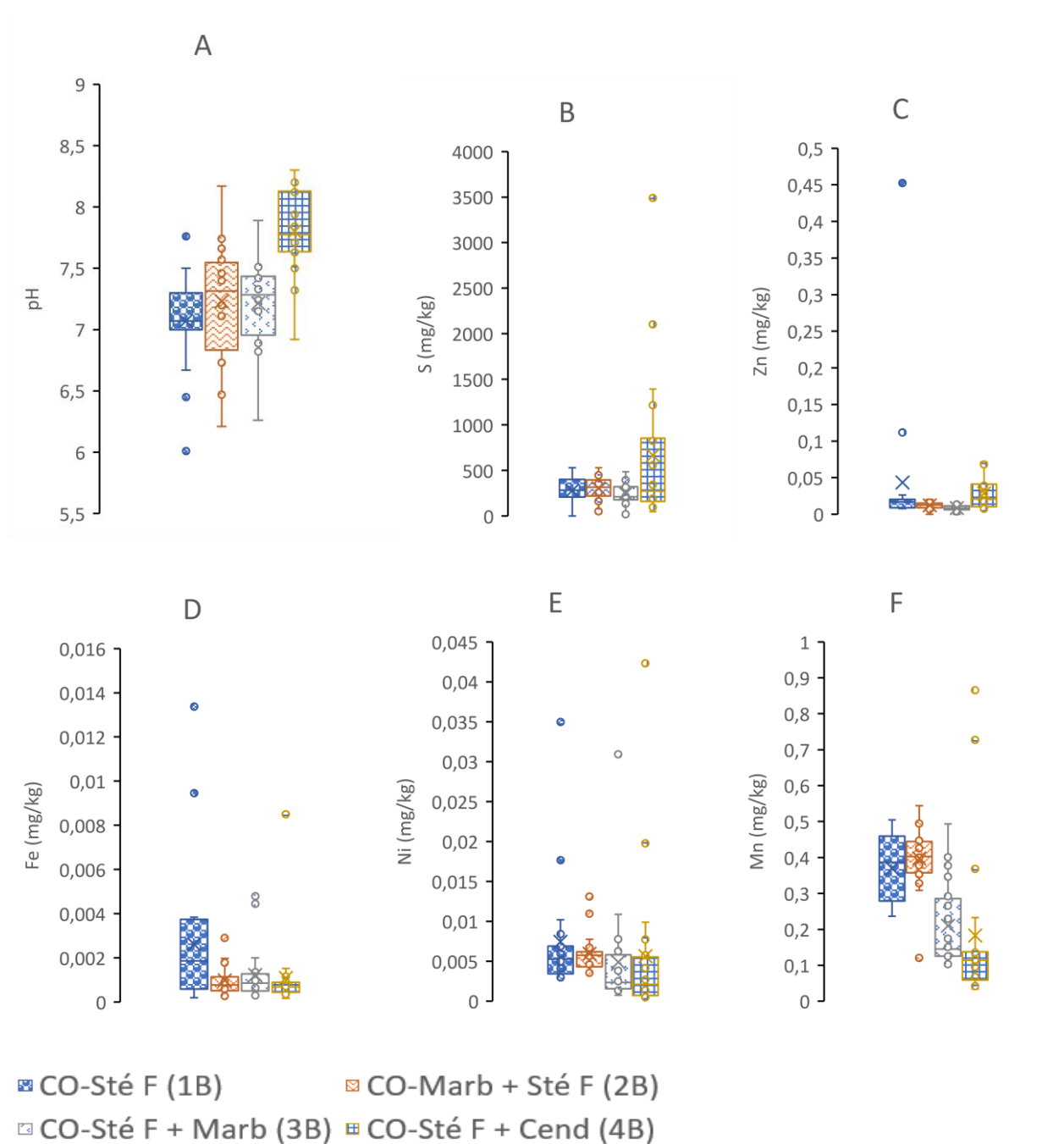
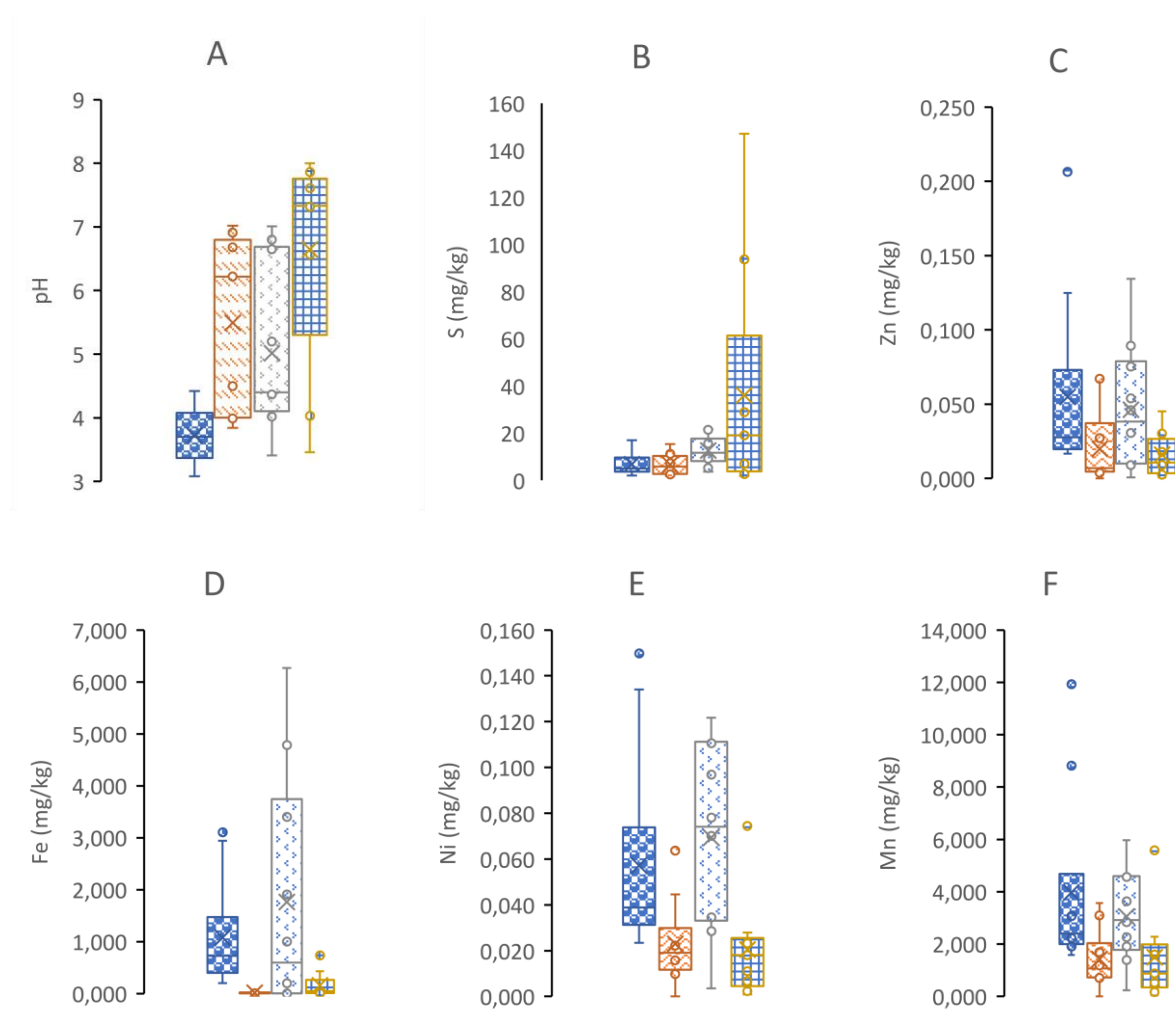


Figure 8.22 Comparaisons statistiques des paramètres du lixiviat des colonnes stériles faibles en laboratoire : les graphes de distribution sont (A) pH, (B) soufre, (C) zinc, (D) fer, (E) nickel, (F) manganèse

8.4.2 Colonnes de terrain

La figure 8.19 montre qu'en colonne de terrain, la présence de marbre en dessous montre une amélioration au niveau du pH, mais pas d'amélioration au niveau de la lixiviation globale de S comme constaté en colonne de laboratoire.

La boîte à moustache de stérile + marbre au-dessus (remanié) semble avoir amélioré le pH, mais 50 % des valeurs de pH dans cette colonne étaient inférieures à 4,37, contre 6,22 pour la colonne où le marbre est demeuré en dessous tout au long de l'essai. Ce phénomène s'explique par le fait que la série statistique de la colonne remaniée dans un premier temps avait des valeurs de pH aussi acides que pour la colonne non amendée. Ce phénomène est aussi constaté dans la mesure des charges des espèces dissoutes. D'un point de vue statistique, la colonne de stérile moyen amendé avec les cendres sur le terrain semble avoir le plus amélioré les paramètres caractéristiques du DMA. La médiane et le 3^e quartile sont les plus améliorés pour la colonne de cendre. Les statistiques sur les charges ponctuelles normalisées sont aussi en nette amélioration pour la colonne amendée à la cendre sauf pour le soufre, car la cendre libère significativement.



- Stériles S Moyen
- Stériles S moyen, Marbre au fond
- Stériles S moyen, Marbre au-dessus
- Stériles S moyen, Cendre au-dessus

Figure 8.23 Comparaisons statistiques des paramètres de lixiviat des colonnes stériles moyens de terrain : les graphes de distribution sont (A) pH, (B) soufre, (C) zinc, (D) fer, (E) nickel, (F) manganèse

CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

9.1 Conclusion

Le projet PARIDM-Mason consistait à étudier le contrôle de la survenue du DMA dans les futurs stériles du gisement de graphite du lac Guéret. Cette étude avait donc pour objectif d'évaluer le comportement géochimique des stériles et la qualité des eaux de drainage minier. Il avait aussi pour objectif d'évaluer l'impact des amendements alcalins (marbre dolomitique et cendres de bois) sur la qualité des eaux qui percoleront dans les futurs stériles de la mine du Lac Guéret (retarder le DMA). Pour atteindre ses objectifs, des caractérisations minéralogiques ainsi que des essais statiques sur les stériles et les amendements ont été réalisés. Des essais géochimiques en trois phases ont été menés, à savoir en cellule humide, en colonnes de laboratoire et en colonnes de terrain.

Les essais cinétiques en cellules humides ont été réalisés sur 4 échantillons de composite de stérile à 16 % soufre, à 9 % soufre, à 2 % soufre et à 1 % soufre. Les essais ont été effectués sur 40 semaines en raison de 1 rinçage par semaine selon la norme ASTM D5744-96. Les essais en cellules humides ont pour objectif de vérifier le potentiel de génération d'acide par des rejets miniers. Il en ressortait que les pH variaient entre 4,59 et 5,96 pour l'échantillon à 16 % soufre, alors que les pH de l'échantillon 1 % soufre, qui était le moins générateur d'acide, variaient entre 6,16 et 7,48. Les conductivités électriques moyennes étaient de 0,23; 0,16; 0,1 et 0,09 mS/cm, respectivement pour les pourcentages de soufre décroissants. Le constat de décroissance sur le potentiel d'oxydoréduction par rapport au pourcentage en soufre était similaire à celui de la conductivité (E_h 16 % S > E_h 9 % S > E_h 2 % S > E_h 1 % S). Les principaux métaux qui ont été lixiviés durant les essais en cellules humides étaient le fer, le zinc et le nickel. La production de sulfate était elle aussi proportionnelle à la quantité de soufre présent dans les échantillons. Il a été constaté lors des essais en cellules humides que des quantités non négligeables de thiosels (principalement le thiosulfate) ont été produites majoritairement dans les échantillons 16 % soufre. Jusqu'au rinçage numéro 16, les concentrations de thiosulfates étaient particulièrement élevées avant de commencer à produire de plus faibles concentrations dans les lixiviats (en dessous du mg/l). Les concentrations en thiosulfates étaient aussi d'autant plus grandes que l'échantillon contenait de soufre. Quant au tétrathionate, il a été particulièrement relevé dans l'échantillon 16%

soufre avec des concentrations similaires à celles du thiosulfate. Un constat pour le moins surprenant était le fait que les pH des lixiviats du matériau 9 % soufre soient au-dessus de ceux de 2 % soufre. L'acidité de l'échantillon 2 % soufre a été supérieure à celui de 9 % soufre, tout comme les concentrations de fer dans les lixiviats de 2 % soufre étaient supérieures à celles dans le 9% soufre. À la fin des essais en cellule humide, des analyses post-démantèlement ont été effectuées. Ces analyses révèlent que l'oxydation des grains était prononcée dans le matériel 16 % soufre et que le matériel 1 % soufre présentait des grains peu oxydés. De manière générale, la fraction altérée des grains de pyrrhotite était d'autant plus importante que l'échantillon contenait de la pyrrhotite.

Les essais en colonnes de laboratoire sont utilisés pour tenter de prédire le plus justement possible le comportement géochimique des stériles miniers et la qualité des lixiviats avec et sans amendements. Cet essai consistait en la réalisation d'essais cinétiques dans des colonnes en Plexiglas en effectuant des cycles de mouillage-séchage au laboratoire et sur le terrain. Un total de 10 colonnes a été monté, deux colonnes de stériles seuls (soufre élevé et soufre faible), une colonne de cendres, et une colonne de marbre. Les 6 autres colonnes étaient les colonnes des deux types de stériles avec différents amendements. Un total de 20 rinçages a été réalisé avec un temps d'arrêt durant la période COVID. Les 10 premiers rinçages ont été faits sur une fréquence d'une fois par mois, ensuite les 10 autres rinçages se sont faits toutes les deux semaines. La colonne de marbre n'a subi que 13 rinçages et a été arrêtée pour des raisons de stabilité de ses paramètres. Les deux colonnes des composites des stériles seuls ont servi de colonnes témoins par rapport aux effets des amendements appliqués sur les autres. Pour la colonne de stérile soufre élevé, le pH du premier rinçage était en dessous de 4,5. Durant les essais, le minimum de pH enregistré a été de 3,8 et le maximum était de 5,3 avec une moyenne de 4,6. Les valeurs de pH ont oscillé autour de la moyenne durant tout l'essai. Les faibles pH enregistrés dès le début sont une assertion sur la capacité de la pyrrhotite à s'oxyder rapidement et produire du DMA. La faible concentration de minéraux neutralisants (et leur faible efficacité) dans les stériles du gisement de graphite du lac Guéret a sûrement contribué à la baisse rapide de pH. La moyenne de concentrations de fer lixivié était de 274 mg/l et celle du sulfate était de 897 mg/l de sulfate. Les concentrations des métaux lixiviés durant les essais ont été comparées au critère de la Directive 019. De cette comparaison, il ressortait que les métaux qui ont dépassé le critère de la Directive 019 ont été qualifiés de problématiques à savoir : le zinc, le fer, le cuivre, le plomb et le nickel.

L'impact des amendements pour le composite soufre élevé a été testé suivant trois scénarios (marbre en dessous du stérile, marbre au-dessus du stérile et cendres par-dessus). Le composite avec une couche de marbre en dessous a provoqué une augmentation de pH et une baisse de taux de lixiviation des métaux par rapport à la colonne témoin, sauf pour les concentrations en nickel qui ont augmenté par rapport à la colonne témoin. La cendre par-dessus à quant à elle aussi été efficace surtout au niveau de la réduction du taux de lixiviation des principaux métaux problématiques. Bien que la cendre ait la capacité de réduire le taux de lixiviation du fer, du manganèse, du plomb et du zinc, elle produisait aussi des métaux; la cendre seule lixivait tels du bore, du baryum, du chlore, du cuivre, du molybdène et du strontium. Il n'a pas été relevé des concentrations en thiosulfates ou en tétrathionates dans les colonnes de laboratoire comme ce qui a été constaté dans les cellules humides, sauf durant les trois premiers rinçages.

En ce qui concerne les essais sur les échantillons de composite soufre faible, la colonne témoin a enregistré un minimum de pH de 5,51 et un maximum de 7,76 pour une moyenne de 6,95. Les concentrations en fer étaient de 0,04 mg/l, le sulfate a été produit avec une moyenne de 490 mg/l. Les amendements n'ont pas agi de façon significative sur le lixiviat du composite stérile faible, déjà que son pH témoin est dans des valeurs proches de la neutralité. Néanmoins, une baisse du taux de lixiviation du fer a été relevée et le meilleur scénario a été toujours le marbre en dessous. La cendre par-dessus a quasiment eu le même comportement que celui observé dans le composite de stérile soufre élevé. Il y a eu production des métaux provenant de la cendre et réduction peu significative des métaux problématiques produits par les stériles.

L'essai de consommation d'oxygène mené sur les deux colonnes témoins a permis d'estimer le flux d'oxygène des deux composites de stériles afin d'apprécier la réactivité de la pyrrhotite. Il en ressortait que le flux est de $7,10 \times 10^{-07}$ mol/m²/s dans les colonnes de stérile faible et de $2,53 \times 10^{-06}$ mol/m²/s dans les colonnes de stérile élevé.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués avec le logiciel Visual MINTEQ afin de connaître les minéraux secondaires susceptibles de se former (précipiter). Il en ressort que les oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite, goethite, lépidocrocite, maghémite, magnésioferrite, hematite) sont les minéraux secondaires les plus susceptibles de se former. Le minéral secondaire détecté au DRX sur les échantillons post-démantèlement a été particulièrement de la lepidocrocite. Les analyses

DRX post-démantèlement ont fourni des teneurs en soufre natif de l'ordre de 6,4 %. La lepidocrocite et le soufre natif ont été détectés uniquement dans les échantillons post-démantèlement de soufre élevé. Les analyses du MEB ont permis de voir un enrichissement important du soufre sur la surface des grains de pyrrhotite. Des oxydes de fer ont été aussi observés à la surface des grains de pyrrhotite. Des grains montraient une structure de pyrrhotite fraîche au cœur du grain et des oxydes de fer à l'extérieur du grain.

Les essais en colonnes de terrain avaient pour objectif de reproduire les essais effectués en laboratoire, mais soumis à rinçage au gré des pluies et aux températures ambiantes climatiques. Le montage des essais de terrain s'est fait avec des colonnes en PVC de 30 cm de diamètre. Un total de 8 colonnes a été monté parmi lesquelles 3 colonnes témoins contenant chacune un composite de stérile fonction de la teneur en soufre : colonne soufre élevée (13,1 % S) (CT1), soufre faible (0,46 % S) (CT2) et soufre moyen (1,26 % S) (CT3). Trois colonnes ont été montées pour étudier l'impact des amendements, à savoir le scénario de marbre en dessous (CT5), marbre au-dessus (CT6) et de la cendre (CT7) sur les stériles soufre moyen. Les deux dernières colonnes étaient une colonne de marbre (CT4) et une colonne pour recueillir l'eau de pluie (CT8). La granulométrie des stériles dans les colonnes terrain était de 5 cm maximum avec peu de fines (le matériau avait une granulométrie assez serrée). La récolte des eaux de lixiviats s'est faite mensuellement pour les analyses sur une période d'un an. Il ressort de cet essai que les valeurs de pH ont oscillé autour d'une moyenne de 3,16 pour CT1 (soufre élevé), de 6,02 pour CT2 (soufre faible) et de 3,72 pour CT3 (soufre moyen). La moyenne de concentration de sulfate produit était de 2102 mg/l, 231 mg/l et de 510 mg/l respectivement pour CT1, CT2 et CT3. En comparant les concentrations avec les limites de la Directive 019, il se trouve que les principaux métaux lixiviés ont été le fer, le cuivre, le zinc, le plomb et le nickel. Les concentrations étaient plus élevées dans les colonnes de stérile élevé.

Les amendements effectués sur le composite de stérile soufre moyen ont particulièrement été efficaces dans le scénario où le marbre était en dessous. Le scénario du marbre au-dessus ne donnait pas de bons résultats. De ce fait, elle a été reconfigurée au cours de l'essai. Le marbre a été mis en dessous avec diminution de la granulométrie du marbre pour la rendre inférieure à la taille initiale de 5 cm. Les analyses des résultats sur les charges ponctuelles normalisées ont permis de voir clairement l'impact des amendements sur la lixiviation des métaux. Le marbre en dessous (CT5) a

eu un impact de 60 % en moyenne de réduction de la lixiviation des métaux par rapport aux charges observées dans la colonne de stérile moyen (CT3). Le pH dans le CT5 était en moyenne de 5,49. La cendre au-dessus a quant à elle eu un impact de 75,83 % en moyenne de réduction de la lixiviation des métaux par rapport à CT3 des métaux dépassant la norme de la Directive 019. La cendre a aussi beaucoup amélioré le pH des lixiviats par rapport à CT3. La moyenne des pH dans le CT7 était de 6,65. Tout ceci montre une nette amélioration de qualité d'eau par rapport à la colonne témoin de soufre moyen.

Les calculs thermodynamiques sur la qualité des eaux ont permis de constater que les minéraux secondaires qui sont susceptibles de précipiter sont les mêmes que ceux des colonnes laboratoire avec des indices de saturation relativement plus faibles que ceux du laboratoire.

Grosso modo, les essais menés ont clairement montré la capacité des amendements à diminuer l'intensité du DMA et à retarder son développement. Les analyses faites sur les pH, le taux de lixiviation de certains métaux et l'acidité ont montré que le DMA a été amoindri par les amendements.

9.2 Limites et recommandations

L'objectif de ce travail de recherche était de faire une étude du comportement géochimique des futurs stériles riches en pyrrhotite du gisement de graphite du lac Guéret, et d'étudier le contrôle de DMA à l'aide d'amendements alcalins tels que le marbre dolomitique et les cendres de bois.

Les essais étaient en eux même limités initialement par la quantité de matériau nécessaire à leur réalisation. Le gisement n'étant pas encore en exploitation, il a fallu se fier aux carottes de forage récoltées durant la campagne d'exploration. Malgré toutes les précautions prises lors de l'échantillonnage, il est possible que les stériles produits lors de l'exploitation soient différents des échantillons utilisés dans cette étude.

L'utilisation des techniques d'amendement permettrait de retarder la survenue de DMA et donnerait donc un gain de temps à l'entreprise exploitante pour commencer à déployer son plan de restauration. Il ressort de cette étude les recommandations suivantes :

- Le marbre dolomitique employé nécessite une meilleure caractérisation, car les échantillons récoltés ne sont pas assez représentatifs de toute la carrière de marbre, car elle aussi n'est pas en exploitation;
- Il serait bon de faire des études supplémentaires et un suivi du comportement géochimique des stériles sur une parcelle expérimentale, y compris les scénarios d'amendement, car les résultats géochimiques (particulièrement le pH) obtenus dans les colonnes de terrain sont différents de ceux en laboratoire;
- Il serait souhaitable de faire des essais en colonne (ou en parcelle de terrain) avec une granulométrie de marbre dolomitique plus fine que celle utilisée dans les essais en colonnes;
- Investiguer le processus qui contribue à la formation des thiosels durant le processus d'oxydation de la pyrrhotite et identifier les facteurs qui favorisent la production de thiosulfate et de tétrathionate;
- Durant ce mémoire, des phénomènes géochimiques qui ont eu cours ont sûrement joué un rôle prépondérant dans l'oxydation du soufre et la formation des thiosels. Il serait donc important lors des prochaines études du comportement géochimique stériles du gisement de Lac Guéret en phase de production de faire une étude d'impact des bactéries sulf-oxydantes;
- Exploiter le gisement de sorte à constituer des bancs de stérile à concentration de soufre moyen dans les haldes à stériles (éviter des bancs de concentration de soufre élevé dans les haldes) peut aider ou faciliter le contrôle du DMA. Car d'autant plus qu'une tranche de stérile à soufre élevé est constituée dans la halde à stérile, cela peut accroître la charge de métaux qui peut être difficilement traitée par la couche de marbre qui fait office de neutralisation.

Les travaux de cette recherche ont donné des résultats de promoteurs sur l'utilisation du marbre dolomitique pour le contrôle du DMA. Bien que la granulométrie n'ait pas été optimale dans le cadre de ce projet et qu'il s'agit d'essais à petite échelle, l'utilisation de couches du marbre sous les stériles a clairement montré son potentiel d'amélioration de la qualité de l'eau.

RÉFÉRENCES

- Abreu, A. T. d., Faria, E. M. d., Guimarães, J. A. C., Leite, A. d. L. et Lena, J. C. d. (2012). Laboratory evaluation of the use of alkaline covers to prevent acid mine drainage. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 36, 787-802.
- Al, T. A., Martin, C. J. et Blowes, D. W. (2000). Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23), 3933-3948.
- Amar, H., Benzaazoua, M., Edahbi, M., Villeneuve, M., Joly, M.-A. et Elghali, A. (2021). Reprocessing feasibility of polymetallic waste rock for cleaner and sustainable mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106683.
- Amar, H., Benzaazoua, M., Elghali, A., Bussière, B. et Duclos, M. (2020). Upstream environmental desulphurisation and valorisation of waste rocks as a sustainable AMD management approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 215, 106555.
- Amar, H., Elghali, A. et Benzaazoua, M. (2021). Geochemical behaviour of benign desulphurised waste rocks for mine drainage control and sustainable management. *Journal of Geochemical Exploration*, 225, 106767.
- ASTM. (1996). Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell.
- ASTM. (2018). Standar Test Methods for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell (ASTM D5744). ASTM International.
- ASTM, D. (1994). Standard test method for specific gravity of soil solids by gas pycnometer. *Annual book of standards*, 4, 376-379.
- Aubertin, M., Bussière, B. et Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des rejets miniers: Manuel sur cédérom*. Presses Internationales Polytechnique.
- Aubertin, M., Fala, O., Bussière, B., Martin, V., Campos, D., Gamache-Rochette, A., Chouteau, M. et Chapuis, R. (2002). Analyse des écoulements de l'eau en conditions non saturées dans les haldes à stériles. Dans. Défis et perspectives: Symposium.
- Aubertin, M., Fala, O., Molson, J., Gamache-Rochette, A., Lahmira, B., Martin, V., Lefebvre, R., Bussière, B., Chapuis, R. P. et Chouteau, M. (2005). Évaluation du comportement hydrogéologique et géochimique des haldes à stériles. Dans. Proceedings of the Symposium sur l'Environnement et les Mines, Rouyn-Noranda, CD-Rom, CIM.
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Cai, M.-F. et Li, Y. (2004). A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(2), 65-76.
- Benzaazoua, M., Bouzazhah, H., Taha, Y., Kormos, L., Kabombo, D., Lessard, F., Bussière, B., Demers, I. et Kongolo, M. (2017). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 1 challenges of desulphurization process and reactivity prediction. *Journal of cleaner production*, 162, 86-95.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M. et Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101.

- Benzaazoua, M., Bussière, B. et Dagenais, A. (2001). Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. Dans *Tailings and Mine Waste'01* (p. 263-272). CRC Press.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É. et 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.
- Bhatti, T. M., Bigham, J. M., Carlson, L. et Tuovinen, O. H. (1993). Mineral products of pyrrhotite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(6), 1984-1990.
- Blowes, D. et Ptacek, C. (1994). *Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings*. National Water Research Institute.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D. et Johnson, D. B. (2014). The geochemistry of acid mine drainage. In *Treatise on geochemistry*, 2nd ed., ed. K. Turekian and H. Holland. 131-190.
- Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L. et 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.
- Bonijoly, M., Oberlin, M. et Oberlin, A. (1982). A possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology*, 1(4), 283-312.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Plante, B. (2014a). Recommandations sur l'utilisation des outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et Techniques*, 68, 4-14.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Plante, B. (2014b). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et techniques*, 66, 14-31.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Plante, B. et 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.
- Bowell, R., Sapsford, D. J., Dey, M. et Williams, K. P. (2006). Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic tests. *Proceedings of 7th ICARD, St Louis, MO, USA*, 247-270.
- Breton, M. H. E. B. (2008). Recyclage agricole des cendres de bois au Québec-État de la situation, impacts et bonnes pratiques agro-environnementales.
- Buckley, A. et Woods, R. (1985). X-ray photoelectron spectroscopy of oxidised pyrrhotite surfaces. *Applications of surface science*, 20(4), 472-480.
- Burt, R. A. et Caruccio, F. T. (1986). The effect of limestone treatments on the rate of acid generation from pyritic mine gangue. *Environmental geochemistry and health*, 8(3), 71-78.

- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R. et Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Dans. *Proceedings of the Symposium*.
- Bussière, B. et Guittonny, M. (2020). *Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage*. CRC press.
- Calugaru, I. L. (2014). *Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et application à la rétention des métaux du drainage minier* [École Polytechnique de Montréal].
- Cassoff, J., Grandillo, A., Piciacchia, L., Fortier, S., Duplessis, C. et Rachidi, M. (2018). *Feasibility Study Update – Lac Guéret Graphite Project*.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2013). Détermination du carbone et du soufre: méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge.
- Chapuis, R. P. et Aubertin, M. (2003). On the use of the Kozeny Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(3), 616-628.
- Chapuis, R. P. et Legare, P.-P. (1992). A simple method for determining the surface area of fine aggregates and fillers in bituminous mixtures.
- Chauvel, J.-J. et Dimroth, E. (1974). Facies types and depositional environment of the Sokoman Iron Formation, central Labrador trough, Quebec, Canada. *Journal of Sedimentary Research*, 44(2).
- Chtaini, A., Bellaloui, A., Ballivy, G. et Narasiah, S. (2001). Field investigation of controlling acid mine drainage using alkaline paper mill waste. *Water, air, and soil pollution*, 125(1), 357-374.
- Chtaini, A., Bellaloui, A., Ballivy, G., Narasiah, S., Lalancette, J. et Bilodeau, C. (1996). Étude sur le terrain du contrôle de drainage minier acide à l'aide des boues alcalines des usines de pâtes et papiers. Dans. NEDEM 1996, colloque sur le programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier.
- Chung, D. D. L. (2016). A review of exfoliated graphite. *Journal of Materials Science*, 51(1), 554-568. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
- Coastech Research Inc. (1989). Investigation of prediction techniques for acid mine drainage. MEND Project 1.16.1 a Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Energy, Mines and resources Canada, 61p.
- Coulombe, V. (2012). *Performance de recouvrements isolants partiels pour contrôler l'oxydation de résidus miniers sulfureux* [Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Cravotta III, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations. *Applied Geochemistry*, 23(2), 203-226.
- Day, S. J. (1994). Acid Rock Drainage. Dans. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage: Mine drainage.

- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M. et Aubertin, M. (2011). Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 219(1), 113-128.
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M. et 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., Bussière, B., Mbonimpa, M. et Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(4), 454-469.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Aubertin, M. (2009). Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface: Cas des dépôts en pâte. *Déchets Sciences et techniques*, 54, 19-30.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. et Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*, 7(2).
- Dimech, A., Chouteau, M., Aubertin, M., Bussière, B., Martin, V. et Plante, B. (2019). Three-dimensional time-lapse geoelectrical monitoring of water infiltration in an experimental mine waste rock pile. *Vadose Zone Journal*, 18(1), 1-19.
- Doye, I. (2005). Évaluation de la capacité de matériaux industriels alcalins à neutraliser des résidus et stériles miniers acides. Thèse de doctorat de l'université Laval.
- Dubuc, J., Pabst, T. et Aubertin, M. (2017). An assessment of the hydrogeological response of the flow control layer installed on the experimental waste rock pile at the Lac Tio mine. Dans. *Proceedings of the 70th Canadian Geotechnical Society Conference*.
- Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E. et 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., Abdelmoula, M., Dynes, J. J. et Jamieson, H. E. (2021). Role of secondary minerals in the acid generating potential of weathered mine tailings: Crystal-chemistry characterization and closed mine site management involvement. *Science of the Total Environment*, 784, 147105.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Bussière, B. et Villarraga-Gómez, H. (2018). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part I: Mineralogical approach. *Applied Geochemistry*, 99, 31-41.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Genty, T. (2019). In situ effectiveness of alkaline and cementitious amendments to stabilize oxidized acid-generating tailings. *Minerals*, 9(5), 314.
- Éthier, M.-P. (2011). *Évaluation du comportement géochimique en conditions normale et froides de différents stériles présents sur le site de la mine Raglan* [École Polytechnique de Montréal].

- Evans, J. (1978). Geological mapping of the dyke Lake-Astray lake area *Report of Activities-Mineral Development Division*, 78(1), 16.
- Fala, O. et Molson, J. (2005). Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles. *Mine Water and the Environment*, 24(4), 172-185.
- G., R. (2008). « Contrôle stratigraphique et qualité minéralurgique des gîtes de graphite des lacs Guéret et Guinecourt, Terrane de Gagnon, Province de Grenville » Masters thesis. Montréal (Québec, Canada), Université du Québec à Montréal, Maîtrise en sciences de la Terre.
- Galvez-Cloutier, R. et Lefrançois, P. (2005). Les sols contaminés par des métaux lourds: Distribution géochimique et techniques de restauration (Première partie). *Vecteur environnement*, 38(3), 30-38.
- Gazea, B., Adam, K. et Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 9(1), 23-42.
- Gazette officielle du Québec. (2018). Décret 608-2018 concernant la délivrance d'une autorisation à Mason Graphite inc. pour le projet d'exploitation d'un gisement de graphite naturel du lac Guéret sur le territoire de la municipalité régionale de comté de Manicouagan., 150^e année(n° 23), 3808-3813.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M. et Zagury, G. J. (2012). Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: assessment of retention mechanism. *Mine Water and the Environment*, 31(4), 273.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R. et Benzaazoua, M. (2008). Neutralization of acid mine drainage in anoxic limestone drains: a laboratory study. *Proceeding Post-Mining*.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M. et Zagury, G. J. (2012). Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environmental earth sciences*, 66, 2387-2401.
- Gustafsson, J. P. (2011). Visual MINTEQ 3.0 user guide. *KTH, Department of Land and Water Resources, Stockholm, Sweden*.
- HATCH. (2015). Mason Graphite Inc. - Exploitation du gisement de graphite naturel du lac Guéret Étude d'impact sur l'environnement. 1: *Rapport principal*, 645
- Heviánková, S., Bestová, I. et Kyncl, M. (2014). The application of wood ash as a reagent in acid mine drainage treatment. *Minerals engineering*, 56, 109-111.
- Jacques, D. et Engel, N. (2010). Au coeur des minéraux.
- Jambor, J. et Blowes, D. (1994). Mineralogy of sul de rich tailings and their oxidation products. *e environmental geochemistry of sul de mine wastes: Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, 22, p103-132.
- Jambor, J., Dutrizac, J., Raudsepp, M. et Groat, L. (2003). Effect of Peroxide on Neutralization-Potential Values of Siderite and Other Carbonate Minerals. *Journal of environmental quality*, 32(6), 2373-2378.

- Jambor, J. et Weisener, C. (2005). The geochemistry of acid mine drainage. *Environmental geochemistry*, 9, 149.
- Janzen, M. P. (1996). *Role of ferric iron, trace metal content, and crystal structure on pyrrhotite oxidation* [University of Waterloo].
- Janzen, M. P., Nicholson, R. V. et Scharer, J. M. (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1511-1522.
- Kalinkin, A. M., Forsling, W., Makarov, D. V. et Makarov, V. N. (2000). Surface oxidation of synthetic pyrrhotite during wetting-drying treatment. *Environmental engineering science*, 17(6), 329-335.
- Kalonji Kabambi, A., Bussière, B. et Demers, I. (2017). Hydrogeological behaviour of covers with capillary barrier effects made of mining materials. *Geotechnical and Geological Engineering*, 35(3), 1199-1220.
- Kleinmann, R. L. P. (1979). *The biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation*. Princeton University.
- Konrad, J.-M. et Gabezas, F. A. V. (2008). Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Dans *Report GCT-2008-01. Presented to: Ministère des Transports du Québec. CREIG phase II Industrial chair*. Université Laval Quebec, Canada.
- Krauss, U. H., Helmut, W. S., Harold, A. T. et David, M. S. (1988). *International Strategic Minerals Inventory Summary Report: Natural graphite*. Department of the Interior, US Geological Survey.
- Kwong, E. C. M. (1995). *Abiotic and biotic pyrrhotite dissolution* [University of Waterloo].
- Lamont, I. (2020). Sélection des échantillons de roches stériles pour essais en colonne.
- Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental. *Geochemistry Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ*, 600.
- Lanoix, M.-L. B., Pabst, T. et Aubertin, M. (2017). Characterization of the Hydrogeological Properties of a Sand Layer Placed on an Experimental Waste Rock Pile. Dans. GeoOttawa 2017-70th Canadian Geotechnical Conference.
- Lapakko, K. A. (1994). Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. Dans. Proceeding: of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, April.
- Lapakko, K. A., Antonson, D. A. et Wagner, J. (1997). Mixing of limestone with finely-crushed acid-producing rock. Dans. Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage.
- Lawrence, R. et Marchant, P. (1991). Acid rock drainage prediction manual. *MEND/NEDEM Report*, 1.

- Lawrence, R., Marchant, P. et Poling, G. (1989). *Investigation of prediction techniques for acid mine drainage*. Coastech Research Incorporated.
- Lawrence, R. et Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. Dans. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC.
- Lawrence, R. W. et Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32(2), 100-106.
- Li, J., Qin, Y., Chen, Y., Song, Y. et Wang, Z. (2022). HRTEM observation of morphological and structural evolution of aromatic fringes during the transition from coal to graphite. *Carbon*, 187, 133-144.
- Lord, V. (2021). Étude du comportement hydrogéochimique des rejets d'une mine de graphite, . [Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Lu, Z. et Cai, M. (2012). Disposal methods on solid wastes from mines in transition from open-pit to underground mining. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 715-721.
- Luoma, S. N. et Rainbow, P. S. (2008). *Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management*. Cambridge university press.
- Luque, F., Huizenga, J., Crespo-Feo, E., Wada, H., Ortega, L. et Barrenechea, J. (2014). Vein graphite deposits: geological settings, origin, and economic significance. *Mineralium Deposita*, 49(2), 261-277.
- Lyons, E., Baril, F. et Duplessis, C. (2019a). Mineral resource estimate.
- Lyons, E., Baril, F. et Duplessis, C. (2019b). Mineral resource estimate. *NI 43-101 TECHNICAL REPORT*.
- Martin, V., Pabst, T., Bussière, B., Plante, B. et Aubertin, M. (2019). A new approach to control contaminated mine drainage generation from waste rock piles: Lessons learned after 4 years of field monitoring. Dans. Proceedings of the 18th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering.
- Matheus, P. (2018). Les techniques et conditions d'exploitation des mines aurifères. *Annales des Mines-Réalités*.
- Matos C.T, C., L; Godoy León, M.F.; Lundhaug, M.; Dewulf, J.; Müller, D.B.; Georgitzikis, K.; Wittmer, D.; Mathieux, F. (2020). Material System Analysis of five battery-related raw materials: Cobalt, Lithium, Manganese, Natural Graphite, Nickel. <https://doi.org/10.2760/519827>
- 10.2760/755440
- Mehling, P., Day, S. et Sexsmith, K. (1997). Blending and layering waste rock to delay, mitigate or prevent acid generation: a case review study. Dans. Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage.
- MELCC. (2020). Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai, Québec, 52 p.

- MEND. (1997). Evaluation of techniques or preventing acidic rock drainage final report MEND project 2.35.2b.
- MEND. (2009). *Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulfidic Geology* (Rapport n° 1.20.1).
- MERN. (2020). Plan québécois pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2020-2025. Gouvernement du Québec.
- Michaud, M. L. (2016). *Développement d'une méthode de prédiction cinétique du drainage neutre contaminé avec agent complexant: application au projet Minier BlackRock*. Mémoire de maîtrise en sciences appliquées. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
- Michaud, M. L. et Lamontagne, A. (2020). Projet de recherche et de développement – Phase 1. Essais statiques Projet lac Guéret, Québec, Canada.
- Michaud, M. L. et Lamontagne, A. (2022). Projet Lac Guéret – Caractérisation d'échantillons d'amendements alcalins (marbre et cendres). 128.
- Mikhlin, Y. L., Kuklinskiy, A., Pavlenko, N., Varnek, V., Asanov, I., Okotrub, A., Selyutin, G. et Solovyev, L. (2002). Spectroscopic and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(23), 4057-4067.
- Morin, K. A. et Hutt, N. M. (1998). Kinetic tests and risk assessment for ARD. Dans. 5th annual BC metal leaching and ARD workshop.
- Morin, K. A. et Hutt, N. M. (2001). *Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies, Digital Edition*. MDAG Publishing (www. mdag. com), Surrey, British Columbia.
- Nicholson, R. et Scharer, J. (1994). Laboratory Studies of Pyrrhotite Oxidation Kinetics, Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, Alpers, CN, Blowes, DW. Dans. Am. Chem. Soc. Symp.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W. et Reardon, E. J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1077-1085.
- Nicholson, R. V., Scharer, J. M., Kwong, E. et Janzen, M. (1998). Laboratory studies of pyrrhotite oxidation. *MEND project*, 1(2), 1998.
- NMG. (2022). Résultats positifs de son évaluation économique préliminaire pour le Projet minier Uatnan.
- 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., Blowes, D. W. et Ptacek, C. J. (2015, 6//). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- O'kane, M., Wilson, G. et Barbour, S. (1998). Instrumentation and monitoring of an engineered soil cover system for mine waste rock. *Canadian Geotechnical Journal*, 35(5), 828-846.

- Oberlin, A. (1984). Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22(6), 521-541.
- Orlova, T., Stupnikov, V. et Krestan, A. (1988). Mechanism of oxidative dissolution of sulfides. *Journal of applied chemistry of the USSR*, 61(10), 1989-1993.
- Paktunc, A. (1999). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39(2), 103-112.
- Pascoe, R., Power, M. et Simpson, B. (2007). QEMSCAN analysis as a tool for improved understanding of gravity separator performance. *Minerals engineering*, 20(5), 487-495.
- Pierson, H. (1993). 5-Molded Graphite: Processing, Properties, and Applications. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes; Pierson, HO, Ed*, 87-121.
- Plante, B. (2004). *Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide. Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées*. École Polytechnique de Montréal.
- Plante, B. (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- Plante, B. (2021). Cours d'hydrogéochimie environnementale dans un contexte minier, Séance 1.
- Plante, B. (2022). Cours Environnement minier et restauration des sites miniers, Séances 2 et 3 – Essais statiques de prédiction.
- Plante, B., Benzaazoua, M. et Bussière, B. (2011). Kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells to characterize the potential to generate contaminated neutral drainage. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 22-37.
- Plante, B., Bruno Bussière, Hassan Bouzahzah, Mostafa Benzaazoua, Isabelle Demers et Kandji, E.-H. B. (2015). Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minéral.
- Plante, B., Bussière, B. et 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. et Benzaazoua, M. (2014). Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration*, 137, 37-47.
- Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M. et Bouzahzah, H. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Environnement, Ingénierie & Développement*.
- Plante, B., Schudel, G. et Benzaazoua, M. (2020). Prediction of Acid Mine Drainage. *Hard Rock Mine Reclamation*. CRC Press, Boca Raton, 21-46.
- Plante, B., Schudel, G. et Benzaazoua, M. (2021). Generation of acid mine drainage. *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage*, 1-20.
- Plante, B. et Villeneuve, M. (2021). Paridm – Mason Graphite, note technique – Suivi des travaux en cours.

- Poulard F., Daupley X., Didier C., Pokryska Z., D'Hugues P., Charles N., Dupuy J.-J. et M., S. (2017). Exploitation minière et traitement des minerais. Collection « La mine en France ». Tome 6, 77 p., 43.
- Pratt, A., Nesbitt, H. et Mycroft, J. (1996). The increased reactivity of pyrrhotite and magnetite phases in sulphide mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 56(1), 1-11.
- Price, W. (2010). Acid base accounting criteria used in prediction of drainage chemistry. Dans. International Mine Water Association (IMWA) 2010 Symposium, Sydney, Nova Scotia, September.
- Rao, C., Sahuquillo, A. et Lopez Sanchez, J. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, air, and soil pollution*, 189(1), 291-333.
- Rioux, G. (2008). Contrôle stratigraphique et qualité minéralurgique des gites de graphite des lacs Guéret et Guinecourt, Terrane de Gagnon, Province de Grenville.
- Rose, A. W. et Daub, G. A. (1994). Simulated weathering of pyritic shale with added limestone and lime. Dans. Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage'. Pittsburgh, PA.
- Schulz, K. J., DeYoung, J. H., Seal, R. R. et Bradley, D. C. (2017). *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. J1-J24, <https://doi.org/10.3133/pp1802J>.
- SGS. (2022). *Analyses qemscan*. <https://www.sgs.ca/en/mining/metallurgy-and-process-design/high-definition-mineralogy/qemscan>
- Sheoran, A. et Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. *Minerals engineering*, 19(2), 105-116.
- Skoog, D. A. et Leary, J. J. (1992). Principles of instrumental analysis, 1992. *Chapter 24, University Saunders College Publishing*.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. et Hellier, W. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. *National Mine Land Reclamation Center, Morgantown*, 131.
- Skousen, J., Simmons, J., McDonald, L. et Ziemkiewicz, P. (2002). Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *Journal of environmental quality*, 31(6), 2034-2044.
- Sobek, A., Schuller, W., Freeman, J. et Smith, R. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoil. Final report, January 1975--December 1976*.
- Steger, H. (1982). Oxidation of sulfide minerals: VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chemical Geology*, 35(3-4), 281-295.
- Steger, H. et Desjardins, L. (1978). Oxidation of sulfide minerals, 4. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. *Chemical geology*, 23(1-4), 225-237.

- Stumm, W., Morgan, J. J. et Drever, J. I. (1996). Aquatic chemistry. *Journal of environmental quality*, 25(5), 1162.
- Taylor, J., Pape, S. et Murphy, N. (2005). A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). Dans. Proceedings of the 5th Australian workshop on acid drainage.
- Tessier, A., Campbell, P. G. et Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tessier, A. et Turner, D. R. (1995). *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Wiley Chichester.
- Thomas, J. E., Skinner, W. M. et Smart, R. S. C. (2001). A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 1-12.
- U.S.G.S. (2015). Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, . 196 p. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/70140094>
- U.S.G.S. (2022). Mineral Commodity Summaries 2022: U.S. Geological Survey, . 2 p.
- Vaughan, D. J. (1978). Mineral chemistry of metal sulfides. *Cambridge Earth Sci. Ser., Cambridge*, 493.
- Villeneuve, M. (2004). Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques, maîtrise ès sciences appliquées (génie minéral) École Polytechnique de Montréal.
- Walkley, A. et Black, C. (2003). Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec et Ministère de l'agriculture, des pêcheries et de l'alimentation du Québec. *Détermination de la matière organique par dosage du carbone organique dans les sols agricoles: méthode Walkley-Black modifiée, MA*.
- Weeks, B. et Wilson, G. W. (2005). Variations in moisture content for a soil cover over a 10 year period. *Canadian Geotechnical Journal*, 42(6), 1615-1630.
- Wilhelm, H.-A. et L'Heureux, J. (2006). Graphites naturels et synthétiques pulvérulents. *l'actualité chimique*, (295-296), 19.
- WSP. (2019). Projet du Lac Guéret – Mason Graphite – Demande de modification de Décret. Rapport préparé pour Mason Graphite. 39 pages + annexes.
- Yanful, E. K. et Orlandea, M. P. (2000). Controlling acid drainage in a pyritic mine waste rock. Part II: Geochemistry of drainage. *Water, air, and soil pollution*, 124(3), 259-283.
- Zhang, H., Yang, Y., Ren, D., Wang, L. et He, X. (2021). Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*, 36, 147-170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>

ANNEXES

Les annexes sont contenues dans une clé USB.

**ANNEXE A ANALYSES GÉOCHIMIQUES DES ESSAIS EN CELLULES
HUMIDES**

**ANNEXE B ANALYSES GÉOCHIMIQUES DES ESSAIS EN COLONNES
DE LABORATOIRE**

**ANNEXE C ANALYSES GÉOCHIMIQUES DES ESSAIS EN COLONNES
DE TERRAIN**

**ANNEXE D PHOTOS DÉMANTÈLEMENT COLONNES DE
LABORATOIRE**

ANNEXE E PHOTOS DÉMANTÈLEMENT COLONNES DE TERRAIN

**ANNEXE F ANALYSES QEMSCAN SUR LES ÉCHANTILLONS DE
CELLULES HUMIDES, COLONNES LABORATOIRE ET COLONNES
TERRAIN**

**ANNEXE G RAPPORT ANALYSES MEB SUR LES ÉCHANTILLONS DE
CELLULES HUMIDES POST-DÉMANTÈLEMENT ET ÉCHANTILLONS
DE COLONNES TERRAIN**