POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Accélération de l'oxydation et passivation de sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé

VALÉRIE ROY

Département de génie civil, géologique et des mines

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

Génie Minéral

Novembre 2019

© Valérie Roy, 2019.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Accélération de l'oxydation et passivation de sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé

Présenté par **Valérie ROY**

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

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

Gérald ZAGURY, président
Isabelle DEMERS, membre et directrice de recherche
Benoît PLANTE, membre et codirecteur de recherche
Thomas PABST, membre

DÉDICACE

À mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes études

REMERCIEMENTS

Je voudrais commencer par remercier ma directrice de recherche, Isabelle Demers, de m'avoir donné ma chance avec ce projet. Merci pour le support et la disponibilité. Je voudrais aussi remercier mon codirecteur de recherche, Benoît Plante, pour son aide et son savoir lorsque je me sentais perdue dans la géochimie.

Merci à toute l'équipe de l'URSTM pour avoir participé de près ou de loin à mon projet :

Merci particulièrement à Pierre-Alain Jacques d'avoir si gentiment accepté de m'accompagner à Havre-Saint-Pierre. C'est un long trajet!

Mélanie Bélanger et Mélinda Gervais pour les multiples analyses.

Marc Paquin pour l'analyse des résultats pas toujours évidente.

Alain Perreault pour avoir monté mes mini-cellules et colonnes avec moi.

Sans oublier Mathieu Villeneuve, Yvan Poirier, Patrick Bernèche, Sylvette Awoh et Joël Beauregard.

Merci également à Denis Bois et Jovette Godbout pour leur soutient et leur disponibilité pour tous les membres de l'IRME.

Je voudrais également remercier Pablo Seco Tirado et l'équipe du CIRAIG pour avoir pris le temps de m'accueillir dans vos bureaux et réaliser une analyse de cycle de vie avec moi.

Merci aussi à l'équipe de Rio Tinto Fer et Titane mine Tio qui a permis la réalisation de ce projet.

Finalement, merci à ma famille et mon copain de toujours m'avoir soutenu jusqu'au bout dans mes études.

RÉSUMÉ

L'exploitation minière génère beaucoup de rejets. Ces rejets sont divisés en deux catégories : les résidus, qui sont générés à la suite du traitement du minerai, et les stériles, qui sont générés lors de l'extraction pour atteindre le minéral d'intérêt. Ces rejets sont généralement entreposés en surface et exposés aux conditions ambiantes et climatiques, plus particulièrement à l'oxygène de l'air et l'eau de pluie. Les stériles sont particulièrement problématiques, notamment en raison de leur granulométrie étalée. Ceux-ci sont entreposés en halde pouvant couvrir plusieurs dizaines d'hectares et mesurer plusieurs centaines de mètres de hauteur.

Les matériaux miniers sont susceptibles de contenir des minéraux réactifs, comme par exemple des sulfures. Ces sulfures s'oxydent en présence d'eau et d'oxygène et affectent la qualité des eaux de drainage, c'est-à-dire les eaux s'écoulant au travers de la halde et rejetées à l'environnement. Ces réactions chimiques peuvent mener à l'acidification de l'eau, pour certains sulfures, comme la pyrite, et sa contamination en métaux, phénomène nommé drainage minier acide (DMA). Lorsqu'il y a présence de minéraux neutralisant en quantité suffisante pour conserver le pH neutre, mais qu'il y a présence de métaux, ce phénomène est alors nommé drainage neutre contaminé (DNC). Le DNC est la conséquence, notamment, de la solubilité élevée de métaux à pH près de la neutralité, par exemple le nickel, le cobalt et le cuivre.

L'objectif de ce projet est d'étudier la possibilité d'utiliser l'oxydation forcée et la passivation afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé d'un stérile faiblement sulfureux. Ce projet a été réalisé en partenariat avec la mine Lac Tio, propriété de Rio Tinto Fer et Titane. Cette mine est située sur la Côte-Nord du Québec, Canada, à 43 km au nord-est d'Havre-Saint-Pierre. Cette mine à ciel ouvert est en opération depuis 1950. Rio Tinto Fer et Titane y exploite le plus gros gisement d'ilménite massive au monde avec un tonnage annuel d'environ 86 Mt et une superficie d'exploitation d'environ 2,51 Mm^2.

À la mine Lac Tio, des concentrations en nickel sporadiquement supérieures à la limite de la Directive 019 sont observées à l'effluent non traité. La Directive 019 permet d'établir une limite de concentration des contaminants dans les eaux minières, entre autres (MELCC, 2012). Cette limite est établie à 0,5 mg/L de nickel extractible en moyenne mensuelle (MELCC, 2012). Le stérile ayant été déterminé comme non générateur acide par de nombreuses études antérieures, les eaux de drainage font l'objet d'un DNC en nickel. De plus, un phénomène de sorption du nickel sur le

plagioclase et l'ilménite cause un délai du relargage du nickel dans les eaux de drainage de dizaines d'années. Ainsi, les eaux environnantes pourraient faire l'objet d'une contamination en nickel des dizaines, voire des centaines d'années suite à la fermeture de la mine. Suite à une caractérisation, il a été déterminé que le stérile utilisé pour les essais de laboratoire contient environ 15% d'un plagioclase d'une composition semblable à la labradorite, 16% d'hématite, 52% d'ilménite et des traces de pyrite. L'ilménite est la phase contenant les sulfures qui seraient à l'origine du DNC.

Afin d'empêcher l'oxydation des sulfures, il faut éliminer l'un des réactifs, soit l'oxygène ou l'eau. Dans un climat humide comme celui du Québec, il est plus avantageux de limiter les interactions avec l'oxygène. Diverses méthodes ont été développées pour contrer le phénomène de DMA. Par contre, des études antérieures, notamment sur le stérile Tio, ont montré que les méthodes de restauration et de gestion des rejets miniers utilisées pour le DMA ne sont pas toujours applicables au DNC.

Ainsi, au cours de ce projet, la possibilité de forcer l'oxydation des sulfures et de passiver les surfaces afin de réduire à la source le potentiel de génération de DNC à long terme en diminuant la réactivité des sulfures par une couche de passivation sur la surface des minéraux sulfureux a été étudiée. De nombreuses études montrent qu'il est possible d'utiliser une solution oxydante et/ou passivante afin de précipiter les oxy-hydroxydes de fer et créer une couche de passivation. Ces études ont été produites sur des sulfures purs fins ou du matériel à fine granulométrie à forte teneur en sulfures. Ainsi, lors de l'étude ici-présentée, il était question de montrer si un tel traitement pourrait être efficace sur un matériel grossier à faible teneur en sulfure. Pour ce faire, l'utilisation d'une solution de traitement sur le stérile a été étudiée en essais cinétiques en laboratoire. Huit différentes solutions ont été testées en mini-cellules de 400g. Le peroxyde d'hydrogène, le silicate de sodium et le phosphate de potassium sont les principaux agents testés en mini-cellules, en combinaison ou non avec un agent tampon, le carbonate de sodium. Les résultats ont montré que les solutions de peroxyde tamponné (I), de silicate de sodium (II) et de silicate accompagné de peroxyde et de carbonate (III) sont potentiellement des traitements efficaces.

Par la suite, les trois solutions montrant les meilleurs résultats ont été testées en colonnes de 70kg. Lors de ces essais, la solution de peroxyde tamponné a montré les meilleurs résultats quant à la diminution du potentiel de génération de DNC à long terme. Le taux de lixiviation du nickel a été

diminué de $1,4x10^{-3}$ mg/kg/jour (non traité) à $4,0x10^{-5}$ mg/kg/jour (traité), ce qui représente une diminution de 97%. De plus, la lixiviation du soufre a diminué de moitié.

Finalement, la solution montrant les meilleurs résultats en termes de diminution du DNC en colonnes, soit le peroxyde d'hydrogène tamponné, a été testé en cellule expérimentale de 64 tonnes afin de déterminer la possibilité d'utiliser un tel traitement sur le terrain. Les résultats de cet essai préliminaire de terrain ont relevé le potentiel de cette approche, mais des essais supplémentaires sont nécessaire pour confirmer l'applicabilité.

Pour conclure, une analyse de cycle de vie (ACV) a permis de quantifier et déterminer les impacts potentiels sur la santé humaine et la qualité des écosystèmes d'un tel traitement. L'utilisation d'une solution de peroxyde tamponné sur une cellule expérimentale a été étudiée, dans le cadre d'une analyse de cycle de vie, en comparaison avec la situation actuelle, où l'effluent est traité à l'aide d'un coagulant pour retirer le nickel. Le logiciel Simapro 8.4 a été utilisé, ainsi que la méthode IMPACT World+ et la base de données ecoinvent version 3.4 afin de modéliser cette étude en 2019 au Québec pour une période de 100 ans. Les impacts sur la santé humaine et la qualité des écosystèmes seraient diminués à environ 15% de ce qu'ils représentent pour le scénario actuel selon les résultats de l'ACV.

Pour terminer, il est important de mentionner que ce projet porte sur le cas particulier de la mine Lac Tio. Afin d'appliquer un tel traitement à d'autres matériels, il serait important d'effectuer d'autres tests. Par contre, cette étude a permis de montrer l'efficacité d'une nouvelle approche de réduction du potentiel de génération de DNC provenant de stériles faiblement sulfureux. En effet, suite à un traitement au peroxyde tamponné au carbonate de sodium en colonnes de laboratoire, une couche de passivation a été observée. De plus, le taux de lixiviation du nickel a diminué de deux ordres de grandeur. Finalement, une analyse de cycle de vie montre qu'un tel traitement pourraient possiblement diminuer à 15% les impacts environnementaux possible du traitement du drainage neutre contaminé.

ABSTRACT

Mine exploitation generates large amounts of solid wastes, which are divided into tailings, produced by the mineral processing, and waste rock, produced from the excavation to reach the ore of interest. These residues are piled at the surface, exposed to ambient and seasonal conditions, especially the oxygen from air and rainwater. Waste rock are the most problematic, particularly for their wide spread particle size distribution. These are piled in waste rock piles of tens of hectares and measuring hundreds of meters in height.

Solid wastes may contain minerals that are reactive to oxygen and water, for example sulfides. Sulfides oxidize when in contact with water and oxygen and affect the drainage water quality i.e. the water that flows trough the waste rock pile and are rejected to the environment. These reactions can lead to water acidification, for some sulfides such as pyrite, and high metal concentrations. This phenomenon is called acid mine drainage (AMD). When enough neutralizing material is present to keep a near neutral pH but water still shows high concentrations of metals, it is called contaminated neutral drainage (CND). Contaminated neutral drainage is the consequence, for instance, of the high solubility of metals at near neutral pH, like nickel, cobalt and copper.

The objective of this project was to study the possibility to use forced oxidation and passivation to reduce the contaminated neutral drainage generation potential from low sulfide waste rock. This project was realized in partnership with the Lac Tio mine, property of Rio Tinto Iron and Titanium. This mine is located in the Côte-Nord region of Quebec, Canada, 43 km north-east from Havre-Saint-Pierre. This open pit mine is in operation since 1950. Rio Tinto Iron and Titanium exploits at Lac Tio mine the world's biggest massive ilmenite deposit. With an annual extraction of 86 Mt and an area of 2.51 Mm^2, huge waste rock piles overlook the field.

At Lac Tio mine, nickel concentrations sporadically higher than the environmental limit are observed at the untreated mine effluent. The limit is established by the Directive 019 at a monthly mean of 0.5 mg/L of extractible nickel (MELCC, 2012). The material has been determined as non-acid generating by numerous previous studies. The drainage water is submitted to nickel CND. Sorption phenomenon of nickel on plagioclase and ilmenite causes a delay in nickel release of tens of years. Indeed, surrounding waters will be submitted to nickel contamination for tens, maybe even hundreds of years after mine closure. Following characterization, the material used in the laboratory tests was determined to be composed of 15% plagioclase of composition close to

labradorite, 16% hematite, 52% ilmenite, and traces of pyrite. Ilmenite is the sulfide bearing phase that is the source of nickel CND.

To prevent sulfide oxidation, one of its reactive component, either oxygen or water, needs to be limited. In a humid climate like Quebec, it is more advantageous to limit oxygen. Multiple methods have been developed to limit AMD. Although these are effective for AMD, they are not always applicable to CND.

In this project, the possibility to force sulfide oxidation or to passivate sulfide surfaces to reduce, at the source, the CND generation potential was studied in a long-term view by limiting sulfides reactivity by creating a passivation layer on sulphides surfaces. Numerous studies show that it is possible to use an oxidant and/or passivating solution to force iron oxy-hydroxide precipitation on sulfides surfaces. These tests were done on pure fine sulfides or on fine grained, high sulfides composition, residues. In the present study, the possibility to use this kind of treatment on a coarse, low sulfide, waste rock was studied. To do so, the use of a treatment solution on the waste rock was studied in kinetic tests on a laboratory scale. Eight different solutions were tested in 400g weathering cells. Hydrogen peroxide, sodium silicate and potassium phosphate were the main product tested in weathering cells, in combination or not with a buffer, sodium carbonate. Results showed that the solutions of buffered peroxide (I), sodium silicate (II) and silicate with carbonate and peroxide (III) could be potential effective treatments.

Then, the three solutions that showed the best results were tested in 70kg columns. For these tests, the buffered peroxide solution showed the best results in term of reduction of the nickel CND generation potential. The nickel release rate was reduced from $14x10^{-4}$ mg/kg/day (untreated) to $4x10^{-5}$ mg/kg/day (treated), which represent a reduction of 97%. In addition, sulfur release rate was reduced by half.

Finally, the solution that showed the best results, the buffered peroxide, was tested on a 64 tons experimental field cell to determine if it is possible to use this kind of solution to treat waste rock. The results of this preliminary field showed the potential of this approach, but further tests are necessary to confirm the applicability.

To conclude, a life cycle assessment was made to quantify and compare the potential impacts on human health and ecosystem quality of this kind of treatment. The use of a buffered peroxide solution on an experimental cell was studied trough a life cycle assessment, comparing it to the

actual scenario, where the effluent is treated with a coagulant to remove nickel. Simapro 8.4 software, the IIMPACT World+ method and the ecoinvent 3.4 version database were used for modeling the study in Quebec for 100 years. Results showed that treating the waste rock could reduce the time needed for treating the effluent. In addition, the impact on human health and ecosystem quality were reduced to 15% of the actual scenario impacts.

To conclude, it is important to mention that this project was tested on Lac Tio mine waste rock. To use this kind of treatment on another material, it is important to proceed to more tests. Nonetheless, the study showed the efficiency of a new approach to reduce the CND generation potential from low sulfide waste rock. Following waste rock treatment with a peroxide and carbonate solution in laboratory columns, a passivation layer was observed on pyrite surfaces. In addition, the nickel lixiviation rate was reduced by two order of magnitude. Finally, a life cycle assessment showed that this kind of treatment could possibly lower to 15% the possible environmental impacts of CND treatment.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VIII

TABLE DES MATIÈRES XI

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XX

LISTE DES ANNEXES XXII

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION 1

1.1 Contexte du projet 1

1.2 Problématique du projet 4

1.3 Présentation du projet 5

1.4 Objectifs 6

1.4.1 Objectif principal 6

1.4.2 Objectifs spécifiques 6

1.5 Hypothèses de recherche 6

1.6 Structure du mémoire 7

CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE 9

2.1 Chimie des sulfures 9

2.2 Neutralisation du DMA et drainage neutre contaminé (DNC) 10

2.3 Précipitation des minéraux secondaires 11

2.3.1 Solubilité des métaux 11

2.4 Passivation de la pyrite 13

2.5 Accélération de l'oxydation des sulfures 19

2.6 Modèle du noyau réactif (shrinking core model) 20

2.6.1 Modèle du noyau réactif appliqué à l'oxydation des sulfures 20

2.6.2 Appliqué à la passivation des sulfures 22

2.6.3 Diffusion de l'oxygène à travers la couche de passivation 24

2.7 Études précédentes sur le stérile de la mine Tio 25

2.7.1 Composition du stérile 25

2.7.2 Potentiel de génération d'acide 26

2.7.3 Sorption du nickel 27

CHAPITRE 3 : MATÉRIEL ET MÉTHODE 29

3.1 Préparation du matériel 29

3.2 Caractérisation 29

3.2.1 Caractérisation du stérile 29

3.2.2 Caractérisation des lixiviats 30

3.3 Solutions de traitement utilisées 31

3.4 Essais cinétiques 32

3.4.1 Colonnes de laboratoire 34

3.4.2 Cellule expérimentale de terrain 37

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 - KINETIC TESTING FOR OXIDATION ACCELERATION AND PASSIVATION OF SULFIDES IN WASTE ROCK PILES TO REDUCE CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE GENERATION POTENTIAL 40

4.1 Préambule 40

4.2 Abstract 40

4.3 Introduction 41

4.4 Literature Background 42
4.5 Materials and Methods 47
4.5.1 Characterization Methods 47
4.5.2 Kinetic Prediction Procedure 47
4.5.3 Treatment Solutions Tested 50
4.6 Results 51
4.6.1 Characterization Results 51
4.6.2 Column Tests 53
4.6.3 In Situ Experimental Cell 58
4.7 Discussion 60
4.8 Conclusion 68
4.9 References 69
CHAPITRE 5 : ARTICLE 2 : LIFE CYCLE ASSESSMENT OF TWO APPROACHES TO MITIGATE CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE FROM MINE WASTE ROCK 73
5.1 Préambule 73
5.2 Abstract 73
5.3 Introduction 74
5.4 Methodology 77
5.4.1 Scenario definition 77
5.4.2 Objective of this study 78
5.4.3 System boundaries 78
5.4.4 Life cycle inventory (LCI) 79
5.4.5 Life cycle impact assessment 82
5.5 Results and discussion 82
5.5.1 Inventory analysis 82

5.5.2 Impact evaluation analysis 84

5.5.3 Results discussion 97

5.6 Conclusion 98

5.7 References 99

5.8 Complimentary work 101

CHAPITRE 6 : DISCUSSION GÉNÉRALE 106

CHAPITRE 7 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 109

LISTE DES RÉFÉRENCES 113

ANNEXES 120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Études pertinentes sur la passivation de sulfures 14

Tableau 2-2 : Bilan des essais statiques de prédiction du DMA adapté de Demers *et al.* (2012) .. 26

Tableau 3-1 : Concentrations des solutions de traitement utilisées 31

Tableau 3-2 : Avantages et inconvénients des essais cinétiques (Plante *et al.*, 2018) 33

Tableau 3-3 Avantages et inconvénients des essais cinétiques (suite) 34

Tableau 3-4 : Étapes d'extractions séquentielles 36

Tableau 6-1 : Comparaison de quelques caractéristiques des différentes échelles comparées (Plante, 2010) 107

Table 4-1 : Relevant literature regarding previous work on passivation 44

Table 4-2 : Sequential extractions steps adapted from (Plante et al., 2011b) 49

Table 4-3: Solution used for forced oxidation and passivation 50

Table 4-4 : Selected chemical characterization of waste rock (in ppm) and particle size distribution 52

Table 4-5 : Mineralogical characterization 53

Table 4-6 : Ni distribution in columns following sequential extractions 57

Table 4-7 : S and Ni release rates* in column tests 63

Table 5-1: Scenarios management approaches and definition reduce the CND generation potential 77

Table 5-2: Main data and assumptions 81

Table 5-3: Inventory for the waste rock (71.7 tons) treatment for 100 years 83

Table 5-4: Inventory for the effluent treatment for 100 years 84

Table 5-5: Percentages of the substances with a major impact on midpoint indicators for scenario 1 87

Table 5-6: Percentages of the substances with a major impact on midpoint categories for scenario 2 89

Table 5-7 : Sensibility analyzes results 96

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Représentation schématique des éléments de la structure interne d'une halde construite sur un terrain plat, en deux bancs principaux; on y voit les couches densifiées par la machinerie, et les plans inclinés avec ségrégation des particules le long des pentes de déposition (Aubertin *et al.*, 2005) 2

Figure 1-2: Position géographique de la mine Lac Tio, Québec, Canada.....4

Figure 2-1 : Solubilité de quelques hydroxydes métalliques en fonction du pH (Plante (2010) tiré de Cravotta, 2008).....12

Figure 2-2: Spéciation aqueuse du Ni pour un pH entre 5 et 9 (Demers *et al.*, 2011a) 13

Figure 2-3 : Diagramme de Pourbaix du fer et de la silice en présence d'eau.....19

Figure 2-4 : Schéma du modèle du cœur rétrécissant 23

Figure 3-1 : Schéma du montage des colonnes de laboratoire.....35

Figure 3-2: Schéma de la cellule expérimentale construite à la mine Lac Tio (Demers *et al.*, 2013) 38

Figure 3-3 : Photo du montage de la cellule expérimentale.....39

Fig. 4-1 : Schematic of a column assembly 48

Fig. 4-2 : Experimental cell on mine Tio site, with automatic sampler (in yellow) 50

Fig. 4-3 : a) pH, , b) cumulative Fe in leachates as function of time 55

Fig. 4-4 : a) Cumulative S, b) cumulative Ca+Mg+Mn in function of time in leachates 55

Fig. 4-5 : a) Ni concentrations, b) Co concentrations, c) Cumulative Ni, d) Cumulative Co in leachates as function of time 56

Fig. 4-6 : Evolution of Ni concentrations in leachates and leachate flowrate for the in situ experimental cell. Notice the log scale for time. 59

Fig. 4-7 : Ca+Mg+Mn and S concentrations for the in situ experimental cell leachate.....60

Fig. 4-8 : A pyrite particle passivated with a silica-iron coating (Py: pyrite; SiFeO: silica-iron oxide).....62

Fig. 4-9 : Thermodynamic equilibrium represented by the saturation indices calculated by VMinteq 65

Fig. 5-1: Scenarios and boundaries 79

Fig. 5-2: Results of midpoint indicators (IMPACT World+). Comparison between scenarios.....85

Fig. 5-3: Results of midpoint indicators (IMPACT World+). Contribution analysis. Scenario 1. 86

Fig. 5-4: Results of midpoint indicators (IMPACT World_). Contribution analysis. Scenario 2. 88

Fig. 5-5: Results of endpoint indicators (IMPACT World+). Comparison between scenarios. 90

Fig. 5-6: Results of endpoint indicators (IMPACT World+). Contribution analysis. A) Scenario 1; b) Scenario 2.....91

Fig. 5-7: Results of the midpoint indicators (IMPACT 2002+) Contribution analysis. Scenario 1 92

Fig. 5-8: Results of the endpoint indicators (IMPACT 2002+). Contribution analysis. Scenario 1 93

Fig. 5-9: Results of the midpoint indicators (IMPACT 2002+). Contribution analysis. Scenario 2 93

Fig. 5-10: Results of the endpoint indicators (IMPACT 2002+). Contribution analysis. Scenario 2 94

Fig. 5-11: Results of the midpoint indicators (IMPACT 2002+). Comparison between scenarios 94

Fig. 5-12: Results of the endpoint indicators (IMPACT 2002+). Comparison between scenarios95

Fig. 5-13: Results for midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analysis. Sodium sulfide quantity used for scenario 2 compared to scenario 1 minimum case.....101

Fig. 5-14: Results for the midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analyses. Sodium hydroxide quantity used for scenario 2 compared to scenario 1 minimum case.....102

Fig. 5-15: Results for the midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analysis. Waste rock treatment solution used for scenario 2 compared to scenario 1 base case 103

Fig. 5-16: Results for the midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analysis. Pump power for scenario 2 104

Fig. 5-17: Results for the midpoint indicator (IMPACT 2002+). Sensibility analysis. Hydrogen sulfide quantity emitted for scenario 2 compared to scenario 1 base case.....105

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACV	Analyse de cycle de vie
Al	Aluminium
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ba	Baryum
Bi	Bismuth
Ca	Calcium
Cp	Chalcopyrite
Cr	Chrome
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction des Rayons-X
Fe	Fer
HI	Hémo-ilménite
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
K	Potassium
LCA	Life Cycle Assessment
Li	Lithium
MEB	Microscope électronique à balayage
MELCC	Ministère de l'Environnement et des Changements Climatiques
MERN	Ministère de l'Environnement et des Ressources Naturelles
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
MO	Microscope optique

Na	Sodium
Ni	Nickel
PN	Potentiel de neutralisation
PNN	Potentiel net de neutralisation
Pr	Pyrrhotite
Py	Pyrite
S	Soufre
Si	Silice
Ti	Titane

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Article 3 : Oxidation Acceleration and Passivation of Sulfides in Waste Rock to Reduce Contaminated Neutral Drainage 120

Annexe B – Résultats des colonnes de laboratoire 205

Annexe C – Résultats de la cellule expérimentale 238

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 Contexte du projet

En 2011, les activités minières génèrent plus de 250 M$ en revenu au gouvernement du Québec (MERN, 2015). En 2017, le secteur minier représente 1,99% du PIB du Québec et 58 995 emplois (MERN, 2017). Le secteur minier représente donc une part importante de l'économie du Québec. Cependant, ce secteur comporte également des désavantages, tels que la génération de déchets. L'exploitation minière génère d'importantes quantités de déchets liquides, solides et gazeux. Parmi les rejets solides sont retrouvés les stériles et les rejets de concentrateur ou résidus. Le stérile provient de l'extraction de la roche afin d'atteindre le minéral d'intérêt et ne possède pas de valeur pour la minière. Celui-ci est souvent de granulométrie étalée, passant du bloc à la poussière. Le résidu provient du traitement du minerai. Celui-ci est retrouvé sous forme de pulpe de fine granulométrie. Le traitement du minerai comporte de nombreuses étapes, soit généralement un concassage suivi d'un broyage afin de réduire les blocs de roche en fines particules, suivi d'un procédé d'extraction des métaux d'intérêt pour finir par la récupération de ces métaux. Les procédés d'extraction et de récupération sont fonction du type de métaux ou minéraux d'intérêt, ainsi qu'en fonction du gisement. Le résidu est donc le rejet qui n'a plus de valeur obtenu en fin de traitement du minerai.

L'emphase de ce projet sera portée sur les stériles. Les stériles sont entreposés en surface dans des empilements nommés haldes à stérile. Ces haldes, souvent de très grande dimension (parfois d'une hauteur de plus de 100 m et aire de plus de 100 ha) et peuvent être construites de différentes manières, selon la topographie et l'espace disponible (Aubertin *et al.*, 2005; Blowes, 1997; EPA, 1995).

En employant ces méthodes, une ségrégation des particules se crée à l'intérieur des haldes. Aussi, le passage de machinerie lourde crée une couche dense de matériaux à la surface. Cette ségrégation affecte l'écoulement des eaux à travers la halde, ce qui engendre un écoulement préférentiel de l'eau. La Figure 1-1 représente la ségrégation retrouvée dans une halde à stérile (Aubertin *et al.*, 2005; Blowes, 1997).

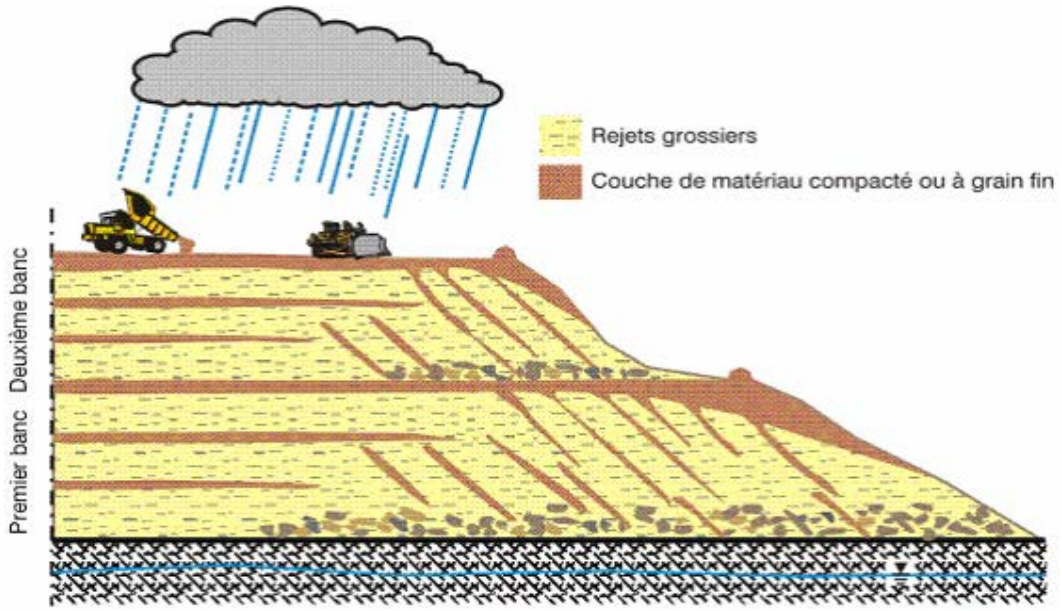


Figure 1-1: Représentation schématique des éléments de la structure interne d'une halde construite sur un terrain plat, en deux bancs principaux; on y voit les couches densifiées par la machinerie, et les plans inclinés avec ségrégation des particules le long des pentes de déposition (Aubertin *et al.*, 2005)

Les haldes à stérile, étant disposées en surface, sont sujettes aux conditions climatiques. Le comportement de la halde à stériles est également influencé par la composition minéralogique de celle-ci. Certains minéraux peuvent réagir avec l'eau et l'air et ainsi altérer la qualité de l'eau de percolation, comme par exemple les sulfures, telle la pyrite, minéral retrouvé dans le stérile à l'étude dans ce projet. Ceux-ci s'oxydent et peuvent produire du drainage minier acide (DMA) ou du drainage neutre contaminé, lorsque les eaux de lixiviat sont neutres (Akcil & Koldas, 2006; Aubertin *et al.*, 2005; Blowes, 1997; Jacobs *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015).

Les stériles peuvent contenir des sulfures et représentent un risque potentiel pour la qualité des eaux. Ces sulfures contiennent souvent des quantités significatives de cuivre, nickel, zinc, plomb et autres métaux. L'oxydation des sulfures dans les stériles peut générer une eau de faible qualité. En effet, en plus d'affecter le pH, cette eau peut contenir des concentrations élevées de SO_4, Fe et métal(loïdes). L'acide généré durant cette réaction peut être partiellement ou complètement neutralisé par la dissolution de carbonates, oxy-hydroxydes et silicates (Lindsay *et al.*, 2015).

Cette oxydation des sulfures, combinée avec la neutralisation de l'acidité, peut mener à la présence de drainage neutre contaminé (DNC). Il y a présence de DNC lorsqu'il y a lixiviation d'éléments solubles à des pH près de la neutralité en raison de la réactivité de certains minéraux avec l'eau et l'oxygène (Blowes, 1997; Jacobs *et al.*, 2014; Plante *et al.*, 2011b). Certains minéraux, comme la sphalérite, peuvent également lixivier des métaux solubles sans générer d'acide. Le pH d'un DNC est d'environ 6 à 10. La qualité de l'eau et sa concentration en métaux dépend du pH. Le pH contrôle la solubilité des ions métalliques et leur mobilité (Blowes, 1997; Jacobs *et al.*, 2014; Plante *et al.*, 2011b).

Le transport des produits de la réaction d'oxydation des minéraux sulfurés de même que leur atténuation sont influencés par les réactions de précipitation/dissolution, sorption/désorption ainsi que d'oxydoréduction de l'environnement des sulfures (Lindsay *et al.*, 2015). Cet effet de sorption est également influencé par le pH.

Diverses méthodes ont été développées afin de prévenir la formation de DMA, telles que la couverture à effet de barrière capillaire (CEBC), la nappe d'eau surélevée, l'ennoiement des rejets et le recouvrement par géomembrane. Ces méthodes permettent de prévenir le contact des rejets avec l'eau ou l'oxygène. Elles sont généralement appliquées aux résidus. En effet, il est difficile de recouvrir les haldes à stériles, notamment parce la restauration est très complexe souvent par manque de matériel aux propriétés adéquates. De plus, le recouvrement de halde est fastidieux en raison des dimensions des haldes et de l'hétérogénéité des stériles. Lors de l'opération, les minières se penchent vers un traitement de l'effluent. Ce traitement consiste généralement en un ajout d'alcalinité pour augmenter le pH, retirer les métaux lourds par précipitation ou l'ajout de calcium pour retirer les sulfates (Akcil & Koldas, 2006). Ces traitements doivent cependant être appliqués à perpétuité si aucune méthode de prévention à long terme n'est appliquée. Ainsi, de nouvelles méthodes de prévention du DMA et du DNC applicables aux haldes sont recherchées. Une méthode émergente est la passivation, ou encapsulation du matériel, par un minéral non réactif. Ceci permet de limiter la réaction des sulfures avec l'oxygène et ainsi diminuer le potentiel de génération d'acide ou de drainage neutre contaminé (Evangelou, 1995b; Evangelou, 2001b; Kang *et al.*, 2015; Kollias *et al.*, 2014; Kollias *et al.*, 2018; Qian *et al.*, 2017; Seta & Evangelou, 1996; Vandiviere & Evangelou, 1998).

Cette étude est en partenariat avec la mine Lac Tio, propriété de Rio Tinto Fer et Titane, située sur la Côte-Nord du Québec (Figure 1-2). Cette mine à ciel ouvert est en opération depuis 1950 et exploite le plus grand gisement d'ilménite massive au monde (Bussière *et al.*, 2011a). Les stériles sont composés d'anorthosite, d'hémo-ilménite, ainsi que d'une faible quantité de pyrite enrichie en nickel (Plante *et al.*, 2014). La teneur de coupure, concentration minimale du minéral d'intérêt dans la roche à laquelle elle est considérée comme du minerai et non du stérile, donc exploitable, étant de 70-80%, le stérile contient beaucoup d'hémo-ilménite. Une grande quantité de stérile est produite par la mine.

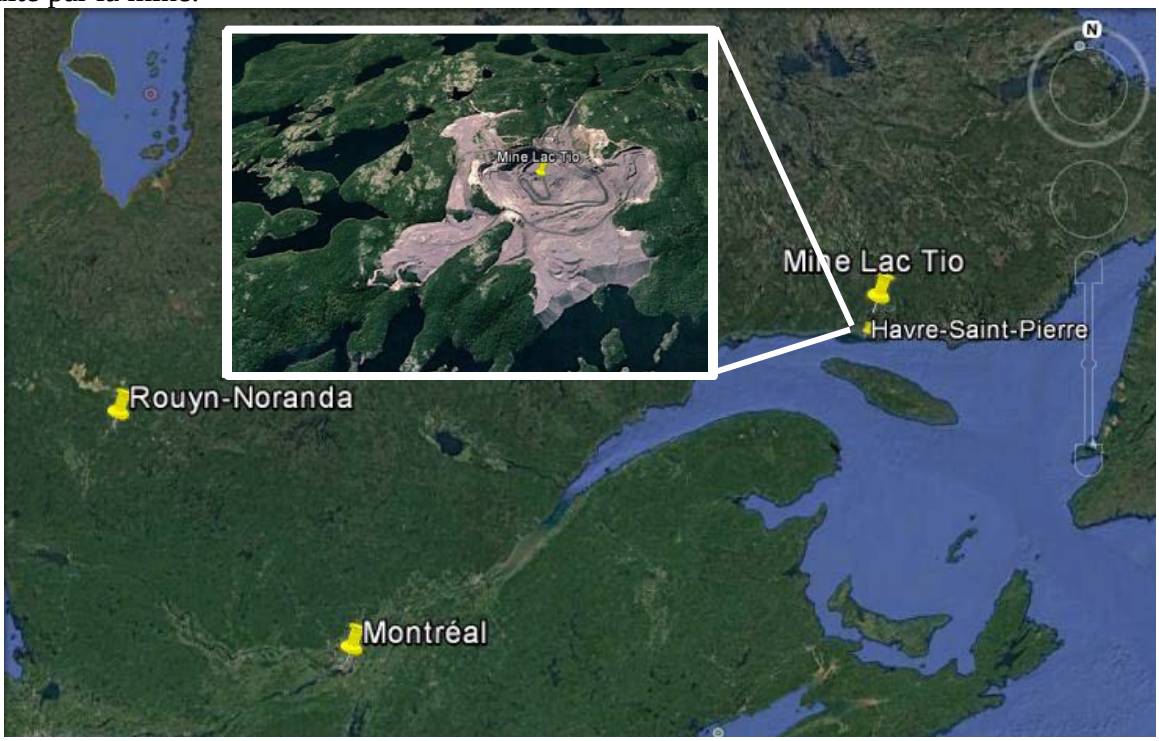


Figure 1-2: Position géographique de la mine Lac Tio, Québec, Canada

Le minerai est extrait puis concassé. Celui-ci est ensuite acheminé au port d'Havre-Saint-Pierre par train, puis par navire au complexe minéralurgique de Sorel-Tracy où il sera transformé. La teneur de coupure a été modifiée de 72% à 82% en 2008 (Plante, 2010). Les stériles sont entreposés en surface et dans les lacs environnants en quatre haldes (Bussière *et al.*, 2011a; Plante, 2010).

1.2 Problématique du projet

Le stérile à l'étude n'est pas potentiellement générateur de DMA (Bussière *et al.*, 2011a; Demers *et al.*, 2011b; Demers *et al.*, 2012; Demers *et al.*, 2013; Plante *et al.*, 2011b; Plante *et al.*, 2010b). Cependant, la percolation de l'eau de pluie au travers de la halde cause une libération du nickel

suite à l'oxydation des sulfures (Plante *et al.*, 2010a). Il est alors question de DNC. Les concentrations de nickel à l'effluent dépassent parfois les normes en vigueur, avant son traitement pour le retrait du nickel (Plante *et al.*, 2010a). Cette norme est définie pour le nickel extractible comme étant 0,5 mg/L pour l'effluent final par la Directive 019 (MELCC, 2012). Étant retardé de quelques dizaines d'années par un effet de sorption par l'hémo-ilménite et le plagioclase, le DNC fait l'objet d'un traitement de l'effluent (Plante *et al.*, 2010a). Par contre, cela pose un problème au niveau temporel dans le sens où, lorsque la mine fermera, les stériles continueront de produire du DNC pendant des dizaines, voire peut-être même des centaines d'années.

Une autre approche peut donc être envisagée, celle de l'oxydation forcée ou de la passivation (micro encapsulation) des surfaces de la pyrite. La passivation permet, à l'aide d'un produit, de réduire la réactivité de la pyrite en limitant le contact entre les surfaces de la pyrite avec l'air et l'eau en enveloppant la particule d'une couche non réactive d'oxy-hydroxydes de fer (Evangelou, 2001b).

1.3 Présentation du projet

Ce présent mémoire présente une expérience conduite en colonnes de laboratoire et en cellule expérimentale afin d'évaluer le potentiel d'oxydation et de passivation de quelques produits sur les stériles de la mine Lac Tio. Des essais préalables en mini-cellules ont été montés dans le cadre d'un stage et sont présentés en annexe A. Le peroxyde d'hydrogène a été testé comme agent oxydant, en présence ou non de carbonate de sodium, agent tampon. Également, le silicate de sodium a été testé comme agent passivant, en présence ou non de carbonate de sodium, agent tampon, et de peroxyde d'hydrogène, agent oxydant. Le principe est tel que le peroxyde oxyde les sulfures et des ions Fe^{2+} sont relâchés en solution. Par la suite, ces ions Fe^{2+} s'oxydent avec l'aide du H_2O_2 en Fe^{3+}. Le pH étant contrôlé, notamment par l'ajout de carbonate, les ions Fe^{3+} précipitent en oxydes $Fe(OH)_3$. Finalement, les ions phosphate ou silicate en solution réagissent avec le $Fe(OH)_3$ et créent une couche de passivation (Bousquet, 2000; Evangelou, 1995a; Evangelou, 1996; Seta & Evangelou, 1996). En colonnes de laboratoire, le peroxyde d'hydrogène a été testé en présence de carbonate de sodium et le silicate de sodium en présence ou non de carbonate de sodium et de peroxyde d'hydrogène. Ces produits avaient été déterminés, parmi une série de huit, comme les plus efficaces en mini-cellules d'altération.

Suite aux essais en colonnes, le produit ayant démontré la meilleure efficacité à réduire le potentiel de génération de DNC, soit le peroxyde tamponné, a été testé en cellule expérimentale sur le site de la mine Lac Tio. Les résultats ont par la suite été analysés. Les taux de lixiviation du nickel en mg/kg/jour ont été utilisés afin de comparer l'efficacité des traitements entre eux.

Finalement, les impacts environnementaux d'un tel traitement comparativement à la situation actuelle sur l'écotoxicité ont été étudié par l'entremise d'une analyse de cycle de vie, appliquée à une cellule expérimentale.

1.4 Objectifs

1.4.1 Objectif principal

L'objectif principal de ce projet est d'évaluer le potentiel d'utilisation de l'oxydation forcée et la passivation afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé de stériles miniers.

1.4.2 Objectifs spécifiques

- Des sous-objectifs découlent également de l'objectif principal;
- Évaluer les taux de relargage du nickel et du soufre des stériles suite au traitement avec différentes solutions;
- Déterminer s'il y a présence d'une couche de passivation sur les particules de sulfures et évaluer la stabilité de cette couche de passivation;
- Valider que l'effluent produit par la percolation de l'eau à travers les stériles traités répond aux normes environnementales;
- Montrer le potentiel d'utilisation du concept d'analyse de cycle de vie afin de quantifier et comparer les impacts d'un processus de passivation en comparaison avec la situation actuelle.

1.5 Hypothèses de recherche

Diverses hypothèses peuvent être émises préalablement aux essais en laboratoire :

- Il est possible de limiter la réactivité des sulfures contenus dans une roche stérile avec l'oxygène par la passivation des surfaces des grains;
- La faible quantité de sulfures dans les stériles de la mine Tio pourrait être la cause d'une inefficacité des produits oxydants/passivants testés;
- Les petites particules de sulfures exposés seront les plus attaquées par les agents passivants/oxydants, alors queles sulfures inclus dans les grains d'hémo-ilménite ne seront pas sujets aux traitements;
- Les ions métalliques seront précipités et/ou sorbés avec la couche de passivation d'oxy-hydroxydes de fer.

Certaines de ces hypothèses ont été confirmées ou infirmées durant le projet de recherche.

1.6 Structure du mémoire

Les prochaines sections présentent la revue de la littérature ayant permis de mener à terme ce projet, suivi du matériel et des méthodes utilisées. Ensuite, un article est présenté, accepté avec correction au journal *Mine Water and Environment*, faisant office de résultats. De plus, un deuxième article est présenté au Chapitre 5, soumis au journal *Journal of Cleaner Production*. Finalement, le mémoire présente les conclusions pouvant être tirées suite à ce projet de recherche, de même que les recommandations fournies.

Pour terminer, cette étude présente une nouvelle approche permettant de réduire le potentiel de génération de DNC provenant de stérile faiblement sulfureux. Jusqu'à présent, les études retrouvées dans la littérature portaient majoritairement sur la passivation de petites quantités d'un matériel fin à haute teneur en sulfure ou sulfures purs afin de réduire le potentiel de génération de DMA. La réduction du potentiel de génération du DNC peut être plus fastidieuse qu'un DMA en raison de phénomènes jouant un rôle important dans le DNC, notamment la sorption et la précipitation des minéraux secondaires. Aussi, limiter le contact entre les sulfures et l'oxygène est peut être fastidieux, plus particulièrement lorsqu'il est question de haldes à stériles où un couvert tel qu'utilisé sur les parcs à résidus est difficile à mettre en place. Ce présent mémoire étudie donc une nouvelle approche de diminution du potentiel de génération de DNC pour un stérile faiblement sulfureux en utilisant des essais cinétiques sur une plus grande quantité de matériel grossier que ce

qui est retrouvé dans la littérature, tout en utilisant des traitements s'étant avéré efficaces sur des sulfures purs.

CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Chimie des sulfures

Les rejets d'une exploitation minière comprenant des sulfures, lorsqu'exposés aux conditions atmosphériques, soient l'oxygène et l'eau, peuvent engendrer un drainage minier acide ou un drainage neutre contaminé. Ceci contamine les eaux de percolation qui, par la suite, contaminent les eaux de surface et souterraines (Blowes, 1997; Jacobs *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015).

La pyrite, qui est l'un des minéraux sulfureux les plus commun, en s'oxydant, cause la formation de drainage minier.

La réaction d'oxydation de la pyrite est la suivante :

1- La pyrite (FeS_2) s'oxyde en présence d'air et d'eau.

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \text{ (Lottermoser, 2010)} \qquad 2\text{-}1$$

2- Les ions Fe^{2+} formés s'oxydent en Fe^{3+} avec l'oxygène.

$$Fe^{2+} + \left(\frac{1}{4}\right)O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \left(\frac{1}{2}\right)H_2O \text{ (Lottermoser, 2010)} \qquad 2\text{-}2$$

3- La pyrite peut également être oxydée par les ions ferriques.

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \text{ (Lottermoser, 2010)} \qquad 2\text{-}3$$

Tel que montré dans les équations précédentes, l'oxydation de la pyrite est exothermique, dû au dégagement d'énergie sous forme de chaleur. Également, il est possible de remarquer qu'il y a production d'ions H^+, ce qui rend l'effluent acide. Aussi, lorsque la pyrite est oxydée par les ions ferriques, il y a reformation d'ions ferreux, qui eux peuvent s'oxyder en ions ferriques et oxyder la pyrite (étape 3).

Finalement, à pH de plus de 3, les ions Fe^{3+} précipitent en $Fe(OH)_3$ et en oxy-hydroxydes (Lottermoser, 2010).

$$Fe_{aq}^{3+} + 3H_2O_l \leftrightarrow Fe(OH)_{3_s} + 3H_{aq}^{+} \quad 2\text{-}4$$

$$Fe_{aq}^{3+} + 2H_2O_l \leftrightarrow FeOOH_s + 3H_{aq}^{+} \quad 2\text{-}5$$

Cette réaction se nomme hydrolyse. Cela génère beaucoup d'ions H^+, ce qui génère également de l'acidité. Cela va donc permettre la réaction d'oxydation de la pyrite par les ions ferriques si le pH diminue (Lottermoser, 2010).

La réaction globale d'oxydation de la pyrite est la suivante (Plante, 2010):

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H_2SO_4 \quad 2\text{-}6$$

L'oxydation de la pyrite continue indéfiniment ou jusqu'à ce que l'un des constituants de l'oxydation soit limité, soit les ions ferriques, l'oxygène, l'eau ou la pyrite (Lottermoser, 2010).

L'oxydation de la pyrite est influencée par la taille des particules de pyrite, la porosité et la surface spécifique, la cristallographie de la pyrite, la présence d'autres éléments traces, la température, l'activité microbiologique, la concentration d'oxygène et de dioxyde de carbone et le pH (Akcil & Koldas, 2006; Johnson & Hallberg, 2005).

2.2 Neutralisation du DMA et drainage neutre contaminé (DNC)

La dissolution des minéraux neutralisants représente le contrôle principal de l'eau des pores et du pH du drainage (Lindsay *et al.*, 2015). Les minéraux neutralisants les plus réactifs sont les carbonates, tels la calcite et la dolomite (Blowes, 1997). La dissolution des carbonates libère des ions hydroxydes (OH^-), associés aux ions calcium, magnésium et manganèse, par exemple, qui augmentent l'alcalinité de l'eau (Blowes, 1997). Lorsque les carbonates sont épuisés, s'ensuit la dissolution des hydroxydes d'aluminium et des oxy-hydroxydes de fer (Blowes, 1997). La présence de tels minéraux dans les rejets permet de conserver un pH neutre, grâce à leur dissolution. Les silicates peuvent également agir comme tampon, mais leur taux de dissolution est plus faible que celui des carbonates (Alakangas *et al.*, 2012).

Ainsi, lorsqu'il y a présence d'assez de minéraux neutralisant dans le stérile pour conserver un pH neutre, il est alors question de drainage neutre. S'il y a présence d'un lixiviat à pH neutre avec une

charge significative en métaux, il s'agit alors de drainage neutre contaminé (DNC). Le pH d'un DNC se situe entre 6 et 10 (Cravotta III, 2008).

La dissolution du plagioclase calcique, apparenté à la labradorite, génère des ions OH^- qui permettent de neutraliser les ions H^+ produits par l'oxydation de la pyrite suivant une relation apparentée à la suivante pour l'anorthite (Lottermoser, 2010):

$$CaAl_2Si_2O_{8_s} + 2H^+_{aq} + H_2O_l \rightarrow Ca^{2+}_{aq} + Al_2Si_2O_5(OH)_{4_s} \qquad 2\text{-}7$$

2.3 Précipitation des minéraux secondaires

La formation de minéraux secondaires dans les rejets, par exemple les oxy-hydroxydes de fer à pH neutre, contrôle le transport des produits de la réaction d'oxydation des minéraux sulfureux. Ceux-ci permettent d'atténuer la présence des métaux dans les eaux de drainage (Alakangas *et al.*, 2012; Lindsay *et al.*, 2015).

2.3.1 Solubilité des métaux

2.3.1.1 Hydroxydes

De plus, d'autres métaux, tels le nickel, le zinc, le cuivre et le cobalt sont présents sous forme d'hydroxydes dans les stériles et sont solubles à des pH neutres, d'où la présence de métaux dans les lixiviats lors d'un drainage neutre contaminé. La Figure 2-1 présente la solubilité de certains hydroxydes en fonction du pH. La zone ombragée représente le pH correspondant au DNC, c'est-à-dire 6 à 10 (Plante, 2010).

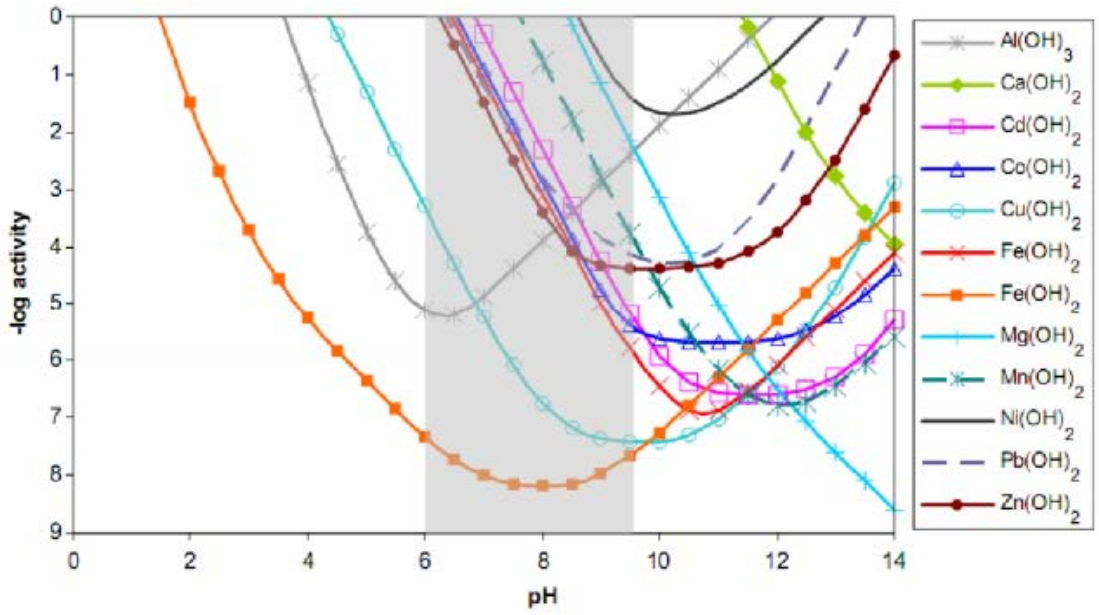


Figure 2-1 : Solubilité de quelques hydroxydes métalliques en fonction du pH (Plante (2010) tiré de Cravotta, 2008)

De nombreux hydroxydes de métaux sont solubles à des pH près de la neutralité, tels le nickel, magnésium, manganèse, cadmium, cobalt, zinc et aluminium, qui ont leur minimum de solubilité respectivement à pH d'environ 10, 14, 12, 11,5, 11, 10 et 6. Le nickel et le cobalt sont, entre autres, deux des métaux retrouvés dans les stériles Tio.

2.3.1.2 Cas spécifique du nickel

À pH inférieur à 9, le nickel demeure sous forme d'ions. La Figure 2-2 montre la spéciation aqueuse du nickel. Ainsi, il est possible de remarquer que le nickel, à pH neutre, est retrouvé en majorité sous forme de Ni^{2+}. L'effluent de la mine Tio étant à pH neutre, celui-ci demeure en dehors de la plage du minimum de solubilité du nickel (9,5 à 10,5), ce qui cause une libération du nickel sous forme d'ions, i.e. un drainage neutre contaminé. Également, comme le Ni est sous forme de Ni^{2+} au pH de l'effluent, celui-ci est favorable à la sorption sur le plagioclase (Demers *et al.*, 2011b; Plante *et al.*, 2010b). Ce phénomène, retrouvé à la mine Lac Tio, est décrit à la section 2.7.3 .

Cependant, en augmentant le pH à plus de 9, le Ni commence à précipiter sous forme d'hydroxydes, en lien avec la Figure 2-1 où il était possible de remarquer que le minimum de solubilité des hydroxydes de nickel est à pH d'environ 10.

$Ni^{2+} + 2H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + 2H^+$ (Plante, 2010) 2-8

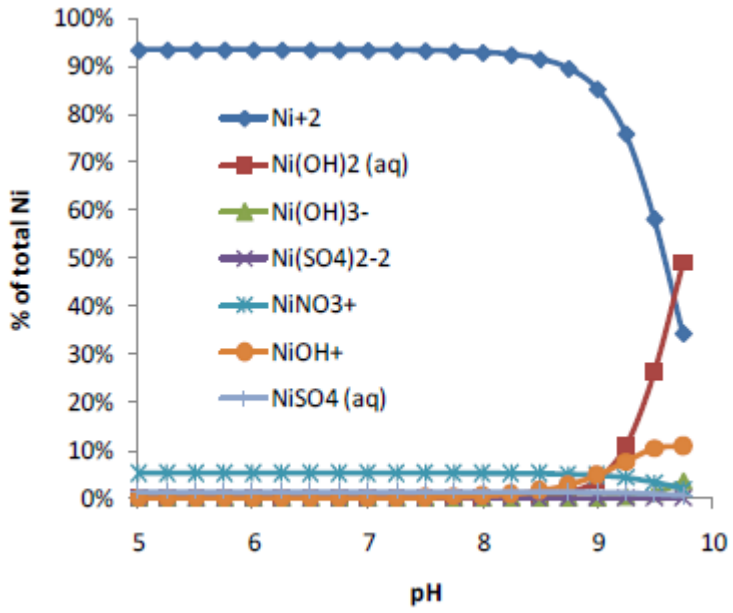


Figure 2-2: Spéciation aqueuse du Ni pour un pH entre 5 et 9 (Demers *et al.*, 2011a)

2.4 Passivation de la pyrite

La passivation est un phénomène naturel se produisant suite à l'oxydation des sulfures de fer. Tel que mentionné à la section 2.1, les oxy-hydroxydes de fer sont un produit de l'oxydation de la pyrite, qui peuvent ensuite précipiter. Cette précipitation du fer à la surface de la pyrite, par exemple, se produit à pH près de la neutralité ou en condition légèrement alcaline (Chandra & Gerson, 2010).

De nombreuses études portent sur la passivation de la pyrite afin d'éviter le drainage minier acide. Le Tableau 2-1 présente des études portant sur la passivation de sulfures.

Tableau 2-1 : Études pertinentes sur la passivation de sulfures

Auteurs	Solution de passivation	Résultats
(Evangelou & Huang, 1994)	KH_2PO_4 10^{-3}M; 0,1% agent oxydant (H_2O_2)	Précipitation d'une couche de phosphate de fer.
	pH 5-7; température 25-40˚C	Le pH ne devrait pas être supérieur à 7 parce que les hydroxydes de fer précipiteraient et ils sont plus solubles et mois résistants à l'acide que les phosphates de fer.
(Evangelou, 1995a; Evangelou, 1995b)	Tests sur des résidus de charbon	NaOAC utilisé comme un tampon pH pour inhiber l'affet acide des ions H^+.
	0,01 M NaOAc; 0,106 M H_2O_2; 0,001 M KH_2PO_4	
(Evangelou, 1996; Seta & Evangelou, 1996)	Tests sur de la pyrite	Les hydroxydes de fer précipitent à la surface de la pyrite alors que le silicate réagit avec les hydroxydes de fer pour former des hydroxydes de fer silicatés.
	$Na_2SiO_3(H_2O)_5$, 0,01 M NaOAC; 0,145 M H_2O_2	

Auteurs	Solution de passivation	Résultats
(Vandiviere & Evangelou, 1998)	Pré-oxydation de la pyrite avec une solution de H_2O_2 et NaOAC à pH 5 et ensuite forcer la passivation avec une solution de KH_2PO_4 Tests avec une solution de silicate à pH 4-6	Précipitation de phosphates de fer. Cette couche de passivation était efficace à inhiber l'oxydation de la pyrite. Une couche de passivation de silicate était plus résistante aux pH extrêmement acides qu'une couche de passivation de phosphates.
(Belzile *et al.*, 1997)	Tests sur de la pyrite pure de la mine Kidd Creek, Ontario, et une pyrite issue de marcassite de la mine Nanisivik, Territoire du Nord-Ouest. Préoxydation avec du H_2O_2 9% v/v pendant 60 minutes. pH ajusté entre 8 et 10 avec NaOH 50% (p/v). Passivation avec une solution de silicate 35 g/L pendant 40 minutes. Oxydation avec H_2O_2 pendant 24h	Réduction de l'oxydation au peroxyde de 55% pour la pyrite pure et 42% de réduction pour la pyrite issue de marcasite.

Auteurs	Solution de passivation	Résultats
(Evangelou, 2001a)	0,106 M H_2O_2, 0,001 M KH_2PO_4 et 0,01 M NaAc 1,07 mM Si, 0,01 M NaAc et 0,035 M H_2O_2	Lorsque les résidus sont traités avec une solution composée d'un agent passivant et d'un agent oxydant, les ions Fe^{3+} émis par l'oxydation de la pyrite réagissent avec les silicates ou phosphates et forment une couche de passivation. 99% du fer libéré par la pyrite a précipité en phosphate de fer. Sous un pH de 4, la couche de phosphate de fer commence à se dissoudre.
(Fytas & Bousquet, 2002)	Tests sur les résidus de la mine Bouchard-Hébert, au Québec	La passivation est une méthode efficace afin de prévenir le drainage minier acide en inhibant l'oxydation de la pyrite par l'oxygène ou les ions Fe^{3+}.
(Huminicki & Rimstidt, 2009)	Essais sur 5 g de pyrite de granulométrie 250-420 µm 0,3 M de H_2O_2 et 0,1 M de $NaHCO_3$ à un pH d'environ 8,5 dans un lit à garnissage à l'aide d'un débit d'environ 0,5 g/s	37% du fer qui avait été libéré avait précipité sur le réacteur et 3% sur la pyrite. Enveloppe de goethite à 10% de porosité

Auteurs	Solution de passivation	Résultats
(Kollias *et al.*, 2014)	0,1 M H_2O_2 et 50 mM SiO_2, en tests batchs	Formation d'une bicouche de passivation, une couche interne d'oxy-hydroxydes de fer et une couche externe d'hydroxydes de silice.
(Kollias *et al.*, 2018)	Tests sur les résidus pyritiques de la mine Kassandra, Chalkidiki peninsula, Grèce SiO_4^{-4} oxyanions et 0,1 M peroxyde d'hydrogène, ajusté à pH 6 avec CH_3COONa, à une concentration de 0,1 mM Si à partir de $Na_2SiO_3(H_2O)_5$ Granulométrie utilisée était de 2 à 0,074 mm	Réduction de la lixiviation de sulfates de 84% et observation de la formation d'une couche de passivation d'hydroxydes de fer et de silicate adsorbé. La couche de passivation la plus efficace est observé lorsqu'il est utilisé une concentration de Si plus faible (0,1M à comparer de 5M).
(Kang *et al.*, 2015)	0,1 M CH_3COONa, 0,1 M H_2O_2, 0., M Na_2SiO_3 Tests sur des stériles contenant 50% massique de soufre et 13% massique de calcaire	Réduction des de la concentration en ions Fe^{2+} de 99,93% et par 98% la concentration en SO_4^{2-} ions dans le lixiviat.

Auteurs	Solution de passivation	Résultats
(Qian *et al.*, 2017)		Une couche de passivation d'oxy-hydroxydes de fer amorphes stabilisé par des silicates se forme sur les particules de pyrite lorsque le pH est maintenu au-dessus de 6 et que les eaux environnantes contiennent des silicates dissouts. Cette réaction pourrait diminuer de 50% à 95% la vitesse de réaction d'oxydation de la pyrite. La présence de silicate inhibe la cristallisation the la couche de passivation en goethite.

Également, selon le diagramme de Pourbaix du fer et de la silice en présence d'eau, ceux-ci ont tendance à précipiter en milieu légèrement oxydant en $FeSiO_3$ (ferrosilite, de la famille des pyroxènes), ce qui est attendu pour une passivation à l'aide de silicates.

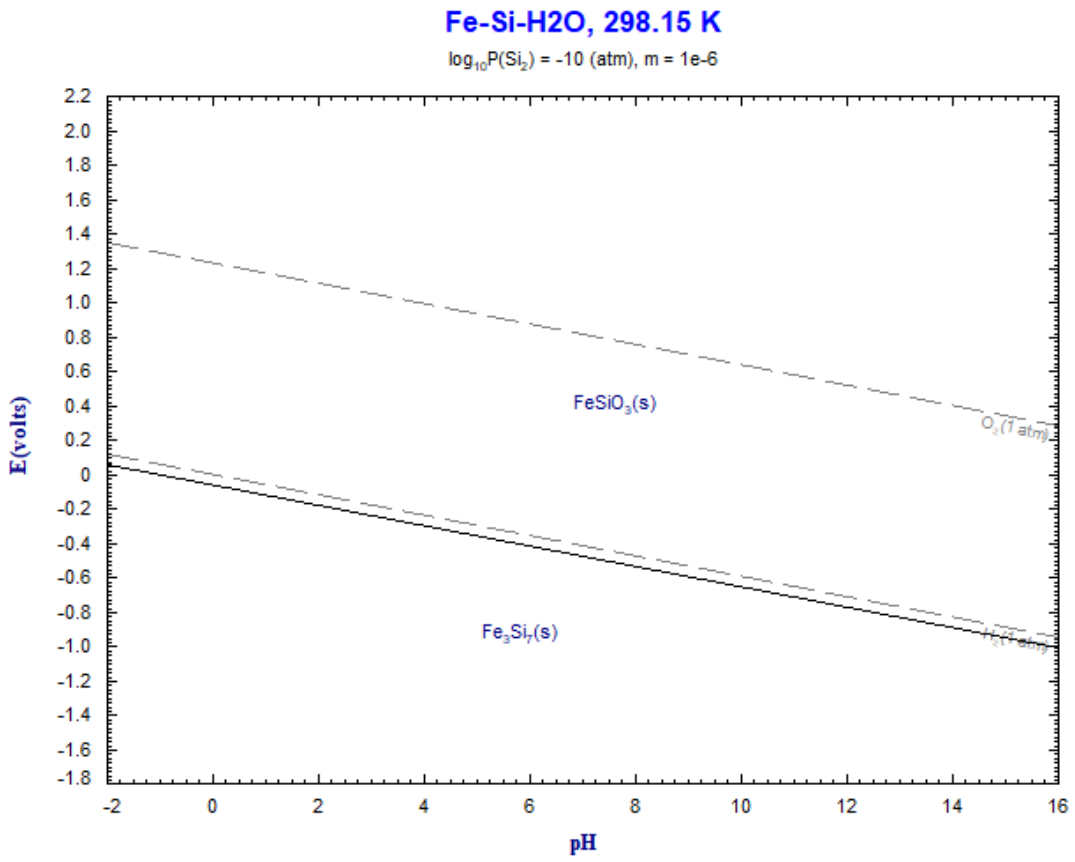


Figure 2-3 : Diagramme de Pourbaix du fer et de la silice en présence d'eau

2.5 Accélération de l'oxydation des sulfures

Certaines études précédentes ont démontré que la passivation des surfaces de la pyrite nécessite d'abord l'oxydation de ces surfaces (Belzile *et al.*, 1997; Evangelou, 2001a). Le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé comme agent oxydant. La réaction d'oxydation de la pyrite avec le peroxyde d'hydrogène est la suivante :

$$FeS_2 + \frac{15}{2}H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2SO4^{2-} + 7H_2O + H^+ \text{ (Carrillo-Pedrosa } et\ al.\text{, 2012)} \qquad 2\text{-}9$$

Richardson *et al.* (2000) ont montré que l'ion bicarbonate est un activateur efficace pour l'oxydation des sulfures à l'aide de peroxyde d'hydrogène à 25°C et à pH près de la neutralité

En effet, la réaction du peroxyde d'hydrogène et du bicarbonate forme du HCO_4^- selon l'équation 2-10 (Richardson *et al.*, 2000):

$$HCO_3^- + H_2O_2 \leftrightarrow HCO_4^- + H_2O \qquad 2\text{-}10$$

L'oxydation des sulfures est 300 fois plus élevée avec l'utilisation de HCO_4^- qu'avec du H_2O_2 (Richardson *et al.*, 2000). Ainsi, utiliser une solution contenant du H_2O_2, combiné à un carbonate, permettrait d'accélérer l'oxydation de la pyrite de manière plus efficace qu'avec seulement une solution de H_2O_2. De plus, augmenter la quantité d'eau à 80%, i.e. augmenter la dilution, dans le solvant augmente également le taux d'oxydation. Aussi, ajouter un alcool comme co-solvant favoriserait la formation de l'ion peroxymonocarbonate. Ce mécanisme d'oxydation serait une méthode de décontamination simple, efficace, à faible coût et non toxique (Richardson *et al.*, 2000).

Donc, tel que montré par les différentes études précédemment présentées portant sur la passivation, celle-ci est favorisée en présence d'un élément oxydant et un élément neutralisant, combinés à l'élément passivant, soit le silicate ou le phosphate. La production d'ions HCO_4^- lorsqu'il y a réaction du H_2O_2 avec l'ion bicarbonate est la raison pourquoi la réaction de passivation en présence d'une telle solution est efficace. L'oxydation rapide des sulfures par l'ion HCO_4^- permet donc d'oxyder rapidement les sulfures et libérer les ions Fe^{3+}. Ceux-ci précipitent par la suite en oxy-hydroxydes de fer, stabilisés par la présence notamment de Si dans la couche de passivation.

2.6 Modèle du noyau réactif (shrinking core model)

2.6.1 Modèle du noyau réactif appliqué à l'oxydation des sulfures

Le taux d'oxydation des particules de sulfures est souvent limité par le taux auquel l'oxygène de la surface diffuse dans les rejets. De plus, les particules s'oxydent ce qui crée une couche de matériel oxydé à la surface des particules non-oxydées. Cette couche ralentie la diffusion de l'oxygène. Ce modèle d'oxydation de la pyrite dans une halde à stérile, proposé par Davis and Ritchie (1986), basé sur les travaux de Levenspiel, assume que les particules sont sphériques et de grosseur uniforme. De plus, il est posé comme hypothèse que les sulfures sont distribués de manière homogène et que le taux de réaction d'oxydation est restreint par la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère au front d'oxydation, ainsi que par le taux de diffusion au travers des minéraux

secondaires précipités à la surface des sulfures de fer jusqu'au cœur non-oxydé. De plus, il est supposé que l'oxygène diffuse au travers des pores de la roche grâce au gradient de concentration en oxygène entre la surface et le cœur de la particule. Le facteur limitant est ainsi la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactionnels (Alakangas *et al.*, 2012; Davis & Ritchie, 1986).

L'équation 2-11 ci-dessous (adimensionnelle) représente la diffusion de l'oxygène dans les rejets et dans le cœur rétrécissant de la particule qui s'oxyde. L'équation 2-12 , également adimensionnelle, représente la vitesse à laquelle le cœur de la particule diminue. Cela représente ainsi également la vitesse à laquelle l'oxygène est consommé (Alakangas *et al.*, 2012; Davis & Ritchie, 1986).

$$\phi_a(X)\left(\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t}\right) = D_1(X)\left(\frac{\partial^2 C_0(x,t)}{L^2 \partial X^2}\right) - \left(\frac{3(1-\phi(X))D_2}{r^3}\right)\left(\frac{r_c(x,t)}{1-r_c(x,t)}\right) C_{aq}(x,t)$$ (Alakangas *et al.*, 2012) 2-11

$$\frac{dr_c}{dt} = \left(\frac{D_2(1-\phi)C_0}{\rho_s r^2 \varepsilon}\right)\left(\frac{1}{r_c(x)-r_c(x)^2}\right) C_{aq}(x,t)$$ (Alakangas *et al.*, 2012) 2-12

C_{aq}= concentration de l'oxygène dans la phase aqueuse environnant la particule (kg/m^3)

C_0= concentration de l'oxygène à la frontière atmosphère-rejet (kg/m^3)

D_1= coefficient de diffusion dans les rejets (m^2/s)

D_2= coefficient de diffusion au travers l'anneau entourant le cœur (m^2/s)

ε=masse d'oxygène consonné par unité de masse de sulfure oxydé

L= épaisseur de la zone non-saturée dans les rejets (m)

ρ_s=concentration des sulfures dans les rejets (kg/m^3)

r=rayon d'une particule de résidus non-altérée (m)

r_c= rayon du cœur non-réagi de la particule (en fonction du temps) (m)

t= temps (s)

ϕ= porosité des rejets

ϕ_a= porosité remplie d'air des résidus

x=profondeur de résidus au temps t

Où

$$D_1 = 3{,}98 \times 10^{-9} \left[\frac{\phi - 0{,}05}{0{,}95}\right]^{1{,}7} \times T^{1{,}5} \text{ (Alakangas } et\ al.\text{, 2012)} \qquad 2\text{-}13$$

Où T est la température en Kelvin.

Finalement, en diminuant le taux de diffusion dans 2-12, la vitesse à laquelle le cœur de la particule rapetisse diminue.

Plus de détails concernant les dérivées sont présentés dans Davis and Ritchie (1986) et Wunderly *et al.* (1996)

2.6.2 Appliqué à la passivation des sulfures

Carrillo-Pedrosa *et al.* (2012) ont proposé d'appliquer le modèle du noyau réactif pour représenter la passivation d'une particule et la diffusion d'O_2 au travers la couche de passivation (Figure 2-4). Ainsi, le taux de réaction apparent, k, est régit selon l'équation 2-14 :

$$kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}} \text{ (Carrillo-Pedrosa } et\ al.\text{, 2012)} \qquad 2\text{-}14$$

Où t est le temps et x, la fraction de fer qui a réagi, calculé selon l'équation :

$$x = \frac{C}{C_o} \text{ (Carrillo-Pedrosa } et\ al.\text{, 2012)} \qquad 2\text{-}15$$

Avec C étant la concentration au temps t et C_0 la concentration initiale en fer.

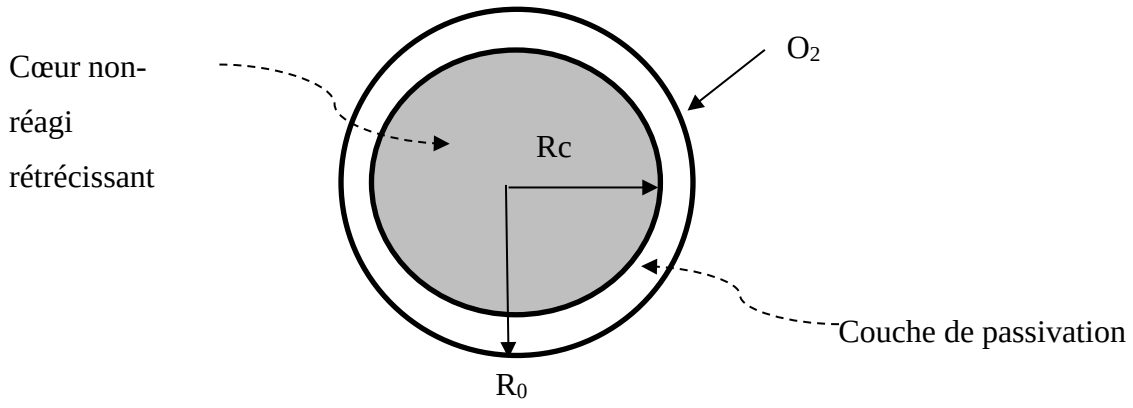


Figure 2-4 : Schéma du modèle du cœur rétrécissant

Où Rc est le rayon du cœur et R_0 le rayon de la particule (cœur et couche de passivation) qui n'a pas encore réagi avec l'oxygène (en fonction du temps).

Lorsqu'il est question du modèle du noyau réactif appliqué seulement à un sulfure, la couche entourant le cœur de la particule est une couche d'oxydation (sulfure ayant réagi avec l'oxygène). Plus le temps avance, plus la particule s'oxyde et plus Rc diminue, puisqu'il s'oxyde (Rc étant la partie de la particule qui n'a pas réagie avec l'oxygène). Par contre, lorsqu'il est question de passivation, la couche autour de la particule de sulfure n'est pas une couche d'oxydation. Ce serait une couche de passivation non réactive avec l'oxygène. Selon les conditions du milieu, plus les particules non-passivées vont s'oxyder et produire des ions Fe^{3+} en solution, plus les hydroxydes de fer pourraient précipiter à la surface des particules.

En intégrant la loi de Fick portant sur la diffusion, k, le taux de réaction apparent, peut également être calculé à l'aide de l'équation 2-16 (Carrillo-Pedrosa *et al.*, 2012):

$$k = \frac{2DC_A}{R_0^2\rho} \qquad 2\text{-}16$$

Où D est le coefficient de diffusion de l'espère ferrique, ρ, la densité de la pyrite, R_0, le rayon de la particule n'ayant pas réagi (en fonction du temps) et C_A, la concentration réactive dans la solution (Carrillo-Pedrosa *et al.*, 2012).

Donc, en augmentant ce rayon par une couche de passivation, et en diminuant le coefficient de diffusion en ajoutant une couche d'oxy-hydroxydes de fer autour de la particule de pyrite, le taux

de réaction est grandement diminué avec l'ajout de $Fe(OH)_3$ par rapport à la pyrite seule, puisque cette couche agit comme une barrière à l'oxygène.

Le modèle du noyau réactif régi par les réactions chimiques permettrait également de déterminer la vitesse à laquelle une couche de passivation se désintègrerait, ou à l'inverse, augmenterait, en y intégrant les vitesses de réaction de précipitation (ou de désintégration) des oxy-hydroxydes de fer selon le pH. Ce modèle permet aussi de calculer la vitesse d'oxydation d'une particule de sulfure avec l'oxygène et l'eau et de calculer le temps que prendrait une particule à se dissoudre complètement (Carrillo-Pedrosa *et al.*, 2012).

2.6.3 Diffusion de l'oxygène à travers la couche de passivation

La diffusion de l'oxygène à travers une couche de passivation peut également être représenté selon :

$$k_C = \frac{D_{AB}}{\delta} \text{ (Fogler, 2006)} \qquad 2\text{-}17$$

Où k_C est le coefficient de transfert de masse de l'oxygène, D_{AB}, le coefficient de diffusion à travers la couche de passivation et δ, l'épaisseur de la couche. Ainsi, plus δ est grand, plus le coefficient de transfert de masse de l'oxygène est petit (Fogler, 2006).

Le flux molaire de l'oxygène au travers de la couche de passivation peut être calculé comme suit :

$$W_{O_2} = -\frac{D_e C_{A0}}{\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R_0}\right)r^2} \text{ (Fogler, 2006)} \qquad 2\text{-}18$$

Où r est la distance à partir du centre de la particule à un temps t et D_e, le coefficient de diffusion effectif à travers la couche de passivation (Fogler, 2006).

Ainsi, plus R_0 est grand, moins le flux molaire d'oxygène est grand.

2.7 Études précédentes sur le stérile de la mine Tio

2.7.1 Composition du stérile

Pendant de nombreuses années, les effluents de la mine Tio respectaient les normes environnementales. Cependant, plus récemment, les effluents non traités des stériles de la mine Tio montrent une concentration en nickel sporadiquement supérieure à la Directive 019 de 0,5 mg/L, plus particulièrement provenant des haldes plus altérées (plus vieilles) (Bussière *et al.*, 2005; Bussière *et al.*, 2011a; Demers *et al.*, 2013). Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées depuis 2005 afin de caractériser le phénomène de DNC à la mine Lac Tio et proposer des solutions de restauration (Bussière *et al.*, 2005; Bussière *et al.*, 2011a; Demers *et al.*, 2011a; Demers *et al.*, 2011b; Demers *et al.*, 2012; Demers *et al.*, 2013; Martin *et al.*, 2017; Martin *et al.*, 2019; Pepin, 2009; Plante, 2010; Plante *et al.*, 2011a; Plante *et al.*, 2011b; Plante *et al.*, 2010b; Plante *et al.*, 2014; Poaty *et al.*, 2018; Roy *et al.*, 2019b).

Le stérile de la mine Tio est composé de 0,14-0,76% p/p de soufre (Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2011a; Plante *et al.*, 2011b). Également, la teneur en nickel varie de 200 à 500 mg/kg (Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2011a; Plante *et al.*, 2011b), celle de titane de 6,0 à 17,6% p/p (Bussière *et al.*, 2011b) et celle en fer varie de 12,8 à 33,7% p/p (Bussière *et al.*, 2011b). Des études minéralogiques plus poussées ont montré la présence d'un plagioclase apparenté à la labradorite, de formule approximative $Na_{0,4}Ca_{0,6}Al_{1,6}Si_{2,4}O_8$, d'ilménite, d'hématite ainsi que de faibles quantités de pyrite, de mica, de spinelle, de pyroxène, de biotite et de chlorite (Plante, 2010). Le nickel proviendrait de traces de millérite dans la pyrite et de pyrite nickélifère (Plante *et al.*, 2010b). Le stérile Tio contient également des traces de cobalt, suivant les mêmes tendances et associations minéralogiques que le nickel.

Des analyses en mini-cellules d'altération sur le plagioclase pur ont montré que les sulfures inclus dans le plagioclase ont un taux d'oxydation trop faible pour produire des concentrations en soufre détectables dans les lixiviats. Ainsi, seuls les sulfures provenant de l'ilménite sont pris en compte (Plante *et al.*, 2011a). Également, elles ont montré que les sulfures sont responsables de la présence de nickel, cuivre, cobalt et zinc dans les stériles de Tio (Bussière *et al.*, 2005) et que le plagioclase est altéré suite aux rinçages (Plante *et al.*, 2011a). Ceci montre qu'il pourrait y avoir précipitation

d'illite et de kaolinite à la surface du plagioclase (Plante *et al.*, 2011a). Également, en étudiant la fraction d'hémo-ilménite, les auteurs ont montré qu'il y a formation de pseudo-rutile (Plante *et al.*, 2011a).

Les travaux de Pepin ont aussi montré la présence de bactéries sulfooxydantes neutrophiles et acidophiles, mais pas de bactéries ferooxidantes acidophiles, ce qui pourrait également accélérer l'oxydation des sulfures (Pepin, 2009).

2.7.2 Potentiel de génération d'acide

Des essais statiques ont été réalisés lors d'une étude menée par Demers *et al.* (2012) sur différentes phases du stérile Tio. Les essais statiques permettent de faire des bilans des espèces ayant un potentiel de génération d'acide et de neutralisation (Lawrence & Wang, 1996). Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour un stérile frais et altéré riche en ilménite.

Tableau 2-2 : Bilan des essais statiques de prédiction du DMA adapté de Demers *et al.* (2012)

Paramètres	**Stérile frais riche en ilménite**	**Stérile altéré riche en ilménite**
S_{total} (% p/p)	0,40	0,11
$S_{sulfates}$ (% p/p)	0,004	0,007
$S_{sulfures}$ (% p/p)	0,396	0,103
Potentiel de génération d'acide	12, kg$CaCO_3$/t	3,2 kg$CaCO_3$/t
Potentiel de neutralisation	4,9 kg$CaCO_3$/t	6,1 kg$CaCO_3$/t
Potentiel net de neutralisation	-7, kg$CaCO_3$/t	2,9 kg$CaCO_3$/t

Pour un %$S_{sulfure}$ plus grand que 0,3%, d'autres critères sont à vérifier pour déterminer le pouvoir acidogène du matériel, alors que pour un %$S_{sulfure}$ plus petit que 0,3%, le matériel est caractérisé de non-acidogène selon la Directive 019 (MELCC, 2012). Ainsi, le stérile altéré serait non-acidogène. Le critère pour le PNN est que pour un PNN entre -20 kg$CaCO_3$/t et 20 kg$CaCO_3$/t, le potentiel de génération d'acide du matériel est incertain (Lawrence & Wang, 1996). C'est le cas du stérile ici étudié. Cependant, leurs études de terrain ont démontré que le stérile a un potentiel de génération

d'acide négligeable. Finalement, les auteurs ont démontré dans cette étude que l'ennoiement du stérile permet de prévenir l'oxydation des sulfures et la génération de nickel (Demers *et al.*, 2012).

Aussi, en étudiant le stérile Tio en cellules humides, Plante *et al.* (2011b) ont montré que celui-ci ne contient pas de carbonate. Donc, la neutralisation de l'acide produite par l'oxydation des sulfures serait faite par les silicates, dont le plagioclase calcique, et les pyroxènes, ainsi que faiblement par les autres minéraux de gangue (Plante *et al.*, 2011b). En effet, une autre étude montre que le calcium relâché par le plagioclase provient de la neutralisation des sulfures et non d'une lixiviation naturelle (Plante *et al.*, 2011a). De plus, une étude en cellule humide réalisée par Bussière *et al.* (2005) a montré que les silicates se dissolvent pour neutraliser l'acide générée par l'oxydation des sulfures, tel que démontré par les concentrations en Ca, Si et K dans les lixiviats qui sont libérés suite à la dissolution des silicates pour générer des ions OH^-, qui neutralisent l'acide.

2.7.3 Sorption du nickel

Selon ces études, le nickel serait associé aux sulfures et en traces aux silicates (Plante *et al.*, 2011b; Plante *et al.*, 2010b). Également, les sulfures de ce stérile sont majoritairement associés à l'hémo-ilménite et le nickel contenu dans la gangue ne serait pas lixiviable (Plante *et al.*, 2011a; Plante *et al.*, 2011b). Aussi, il y aurait plus de soufre sulfure dans les échantillons frais que dans les échantillons altérés par le temps et les conditions météorologiques. De plus, en lien avec la génération de nickel, les eaux de lixiviation de stériles frais contenaient une plus faible teneur en nickel que celles des stériles altérés (Demers *et al.*, 2011b). Les stériles frais pourraient donc retenir par adsorption le nickel, majoritairement par le plagioclase. Cela crée un délai d'apparition du nickel dans les eaux de lixiviation (Plante *et al.*, 2010b). En effet, la capacité de rétention de nickel des stériles se sature graduellement lors de la génération du nickel par l'oxydation des sulfures (Bussière *et al.*, 2011b).

De plus, en arrosant des parcelles expérimentales de la mine Tio avec de l'eau contenant du nickel, Demers *et al.* (2011b) ont démontré que le stérile frais retient presque tout le nickel par sorption alors que le stérile altéré retenait peu ou pas le nickel. Ainsi, la sorption du nickel est un facteur important dans la génération de drainage neutre contaminé à cette mine (Demers *et al.*, 2011a; Plante *et al.*, 2011a; Plante *et al.*, 2011b; Plante *et al.*, 2010b).

Aussi, les minéraux secondaires produits par la dissolution de nombreuses phases présentes dans le stérile Tio joueraient un rôle significatif dans la sorption du nickel sur les stériles altérés (Plante *et al.*, 2011b). En effet, les minéraux secondaires de fer qui peuvent précipiter en condition de DNC contrôlent la lixiviation des métaux par la sorption et la co-précipitation (Alpers *et al.*, 1994). Des extractions séquentielles ont montré qu'une portion significative du nickel était associée avec les phases réductibles d'oxy-hydroxydes de fer (Plante *et al.*, 2010b). Également, Plante, par une analyse XPS, a montré que le nickel était sorbé sous forme d'hydroxyde, $Ni(OH)_2$ (Plante, 2010).

De plus, Plante *et al.* (2011a), dans une étude en mini-cellules d'altération, ont montré que les phases de nickel et de cobalt sorbées sur le stérile frais sont stables lorsqu'elles sont lixiviés avec de l'eau déionisée.

Également, (Demers *et al.*, 2013) ont modélisé numériquement la libération du nickel dans l'effluent, lorsque les sites de sorption sont saturés, par la dissolution de la millérite par le modèle du noyau réactif. Dans cette étude de modélisation, ils ont également montré qu'il n'y a aucun changement dans le procédé d'oxydation-neutralisation du stérile Tio pendant 50 ans. Le nickel dans les eaux de lixiviation était très faible au début et a commencé à augmenter après 30 ans. Ainsi, l'effet de sorption ne peut pas conserver le nickel à basse concentration après 30 ans (Demers *et al.*, 2013).

Ces caractérisations ont montré que la source de Ni est les sulfures. Plutôt que de traiter l'effluent une fois la contamination démarrée, il serait intéressant de trouver des avenues de prévention à la source. La passivation mérite d'être évaluée dans le cas des stériles de Tio.

CHAPITRE 3 : MATÉRIEL ET MÉTHODE

3.1 Préparation du matériel

Le stérile a préalablement été prélevé lors de la construction de la halde expérimentale au site de la mine Lac Tio. Celui-ci avait déjà été tamisé à une granulométrie d'environ 5 cm pour un autre projet de recherche de l'IRME. Le stérile utilisé était sec avant la mise en préparation. Ainsi, préalablement à la caractérisation, celui-ci a été homogénéisé en utilisant la méthode des quatre coins. Le stérile est déposé sur un papier brun puis mélangé en rapportant les coins du papier, l'un après l'autre, vers le centre du papier, 10 fois chacun. Ensuite, les échantillons sont récoltés en prenant des petites cuillères de stérile en s'assurant de couvrir toutes les sections du stérile homogénéisé, tant sur le dessus qu'en dessous. Par la suite, celui-ci a été concassé à l'aide d'un concasseur à mâchoire à la granulométrie désirée, puis passé au tamis afin de vérifier la granulométrie la plus grossière. Finalement, le stérile a été homogénéisé en utilisant la même méthode qu'initialement puis séparé en petits sachets pour les étapes de caractérisation subséquentes. Afin de procéder à la caractérisation, un échantillon a été broyé à l'aide d'une pulvérisette planétaire.

3.2 Caractérisation

3.2.1 Caractérisation du stérile

Des analyses chimiques (3) ont été réalisées sur les stériles par ICP-AES, suite à une digestion complète par $HNO_3/Br_2/HF/HCl$ d'un échantillon de stérile broyé, afin de déterminer les différents éléments composants le stérile (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Ti, Zn). La limite de détection de l'appareil est différente pour chaque élément. Puisque la silice est partiellement évaporée lors de la digestion, une analyse par fluorescence des rayons X a été utilisée pour le stérile utilisé en colonne afin de connaitre la concentration en silice. La précision de l'appareil est 0,1% massique. Les analyses de soufre total et carbone total ont été procédées sur un échantillon de stérile broyé à l'aide d'une fournaise à induction Eltra CS2000 (ASTM E1019). La limite de détection de l'appareil est 0,05% p/p pour le carbone et 0,009% p/p pour le soufre. La densité relative a été déterminée par pycnomètre à hydrogène (ASTM D854).

Également, une analyse par diffraction des rayons X sur un échantillon de stérile broyé, à l'aide d'un Bruker A.S. Advance D8 équipé d'une cathode de cuivre, a permis de déterminer de manière semi-quantitative les différentes phases cristallisées du stérile. La limite de détection est de 0,5% et les phases minérales amorphes ne sont pas détectées. Le logiciel TOPAS a été utilisé pour la quantification minéralogique. Des sections polies de résine d'époxy et de carbone ont été produites. Cela permet de les analyser en microscopie. Des analyses au microscope optique (MO) (Bruker A.X.S) et au microscope électronique à balayage (MEB) (Hitachi S-3500N) sur ces sections polies viennent appuyer les résultats de quantification minéralogique. Les analyses au microscope optique ont été procédées en réflexion de la lumière, étant donné la nature opaque des minéraux du stérile Tio. Une analyse chimique a également été faite sur quelques grains spécifiques au MEB afin de valider les observations au microscope optique. Les résultats des caractérisations chimiques et minéralogiques ont été compilés afin de procéder à une réconciliation minéralogique pour déterminer la composition des échantillons. Finalement, la distribution granulométrique (ASTM D422) a été réalisée à l'aide d'un tamisage sec pour la fraction comprise entre 2 mm et 325 µm (ASTM E 11-87) et d'un granulomètre laser Malvern Instruments Mastersizer S pour la granulométrie plus fine que 325 µm. Cette méthode a été répétée pour les deux échelles utilisée, soient la colonne de laboratoire et la cellule expérimentale de terrain.

3.2.2 Caractérisation des lixiviats

Le pH des lixiviats a été analysé à l'aide d'une sonde Thermo (limite de détection de 0,01), la conductivité avec une sonde OAKTON (limite de détection de 0,5 µS/cm) et le Eh avec une sonde VWR (limite de détection de 1 mV). L'acidité et l'alcalinité ont également été analysées avec un titreur automatique Metrohm 848 Titrino Plus. La précision est de 0,01 mg$CaCO_3$/L. L'analyse chimique a été obtenue par ICP-AES, suite à l'acidification des échantillons à 2% avec de l'acide nitrique (HNO_3).

Il est à noter que l'alcalinité et l'acidité n'ont pas pu être déterminées pour les échantillons de la cellule expérimentales, puisque la caractérisation géochimique des échantillons de lixiviats étaient réalisée directement sur place.

Les concentrations ont été mesurées puis transformées en charges (mg/kg). Finalement, les taux de lixiviation ont été calculés en prenant la pente de la courbe de la concentration cumulée d'un élément dans les lixiviats selon l'équation générique 3-1.

$$R = (Cc_2 - Cc_1)/(t_2 - t_1) \qquad 3\text{-}1$$

Où R est le taux de lixiviation (mg/kg/jour), Cc_2 et Cc_1 les concentrations cumulées (mg/kg) aux temps 2 et 1 (jours). Ces taux de lixiviation ont été utilisés afin de comparer les traitements entre eux afin de déterminer le plus efficace en terme de diminution de la lixiviation de nickel et de soufre i.e. la diminution de l'oxydation des sulfures.

3.3 Solutions de traitement utilisées

Le tableau suivant présente les concentrations utilisées pour la préparation des solutions de traitement.

Tableau 3-1 : Concentrations des solutions de traitement utilisées

	Peroxyde d'hydrogène	**Carbonate de sodium**	**Silicate de sodium**	**Colonnes de laboratoire**	**Cellule expérimentale**
1 (Contrôle)				X	
2	0,3 M	0,1 M		X	X
3			0,2 M	X	
4	0,1 M	0,1 M	0,2 M	X	

Les essais en mini-cellules ont servi d'étape préliminaire aux essais en colonnes et sur le terrain. Ces essais ont été débutés dans le cadre d'un stage et poursuivis au début de la maîtrise. Ainsi, les résultats sont complémentaires au projet de maîtrise et sont présentés en annexe A, sous forme

d'article de conférence présenté au Séminaire Geo-Environmental Engineering 2019 à Montréal en mai 2019.

3.4 Essais cinétiques

Les essais cinétiques permettent entre autres d'évaluer la performance d'un agent oxydant/passivant à l'aide de l'évolution de la qualité des eaux de drainage dans le temps. Ils sont couramment utilisés afin d'évaluer la nature génératrice d'acide et la capacité de neutralisation d'un rejet minier (Bouzahzah *et al.*, 2014b).

Selon Bouzahzah et al,

> Les essais cinétiques simulent une altération naturelle et accélérée des rejets miniers dans des conditions contrôlées en laboratoire. Ils apportent plus d'informations que les tests statiques renseignant ainsi sur la qualité du drainage du matériau, sur les taux des réactions d'oxydation des sulfures et de la neutralisation qui s'en suit, et permettent éventuellement d'évaluer les phénomènes de précipitation secondaire qui peuvent avoir lieu pendant l'essai cinétique et qui ont une incidence directe sur la qualité des eaux. (Bouzahzah *et al.*, 2014b)

Les essais cinétiques permettent, par des cycles de mouillage/séchage, d'imiter le comportement d'un matériel soumis aux conditions météorologiques naturelles soient pression atmosphérique, température ambiante et pluie (Bouzahzah *et al.*, 2014a).

Il s'agit donc du type de test le plus approprié pour cette étude. Au cours de ce projet, différents essaies cinétiques ont été mis en place, notamment les colonnes en laboratoire et la cellule expérimentale de terrain. Les lixiviats ont été récoltés lors de chaque essai afin d'en évaluer les propriétés chimiques. Finalement, les concentrations en différents ions dans les lixiviats ont été déterminées.

Par contre, chacune des échelles d'essais cinétiques comportent ses avantages et inconvénients. Le Tableau 3-2 en résume quelque uns.

Tableau 3-2 : Avantages et inconvénients des essais cinétiques (Plante *et al.*, 2018)

Essais cinétique	**Avantages**	**Inconvénients**
Mini-cellule d'altération	• Facile à mettre en place • Temps d'essais plus court • Nécessite peu de matériel • Permet de tester plusieurs scénarios	• Ne prend pas en compte la variation de la réactivité des sulfures en fonction de la température (température environ 25°C) • Trop grand rapport L/S par rapport au terrain • Favorise la dissolution des minéraux • Ne favorise pas la précipitation des minéraux secondaires
Colonnes de laboratoire	• Conditions plus réalistes : rapport L/S se rapprochant des précipitations, précipitation des minéraux secondaires semblable au terrain, indices de vide et porosité plus semblables	• Ne prend pas en compte la variation de réactivité des sulfures en fonction de la température (température environ 25°C) • Mise en place plus complexe que les mini-cellules • Durée plus longue

Tableau 3-3 Avantages et inconvénients des essais cinétiques (suite)

Essais cinétique	Avantages	Inconvénients
Cellules expérimentales de terrain	• Conditions réalistes se rapprochant plus de la halde • Soumis aux conditions ambiantes et saisonnières (température, précipitations)	• Temps d'essais plus long • Coût plus élevé

3.4.1 Colonnes de laboratoire

3.4.1.1 Traitement du stérile

Le traitement a été fait sur du stérile d'une grosseur maximale approximative de 5 cm, préalablement tamisé et homogénéisé.

Il a été choisi d'ennoyer complètement le stérile par le bas de la colonne lors du traitement afin d'obtenir une réactivité maximale du traitement. Le stérile a été ennoyé dans les solutions de traitement pendant 24h. Un test a été fait sur 4,8 kg de stérile. La quantité d'eau à ajouter pour que le stérile soit ennoyé a été calculée à 890 mL. Pour 70 kg, il faut donc ajouter 13,17 L de solution de traitement pour ennoyer le stérile. Les solutions de peroxyde d'hydrogène + carbonate de calcium (solution 2); de silicate de sodium (solution 3); de silicate de sodium+ carbonate de calcium + peroxyde d'hydrogène (solution 4) décrites au chapitre 3.3 ont été retenues pour les colonnes de laboratoire suite aux résultats prometteurs obtenus en mini-cellules.

Suite à ces traitements, les solutions ont été vidées des colonnes. Une colonne de contrôle n'ayant pas été traitée a également été montée. Les solutions de traitement ont ensuite été analysées pour en connaitre la chimie par ICP-AES.

3.4.1.2 Essais en colonnes

Des colonnes de 30 cm de diamètre et 80 cm de hauteur ont été utilisées. 70 kg de stériles sont placés par colonne. Quatre colonnes ont été montées : trois avec stériles traités et une colonne contrôle. Ces colonnes contenaient deux géotextiles afin d'empêcher les particules fines d'être perdues dans le lixiviat, ainsi que le stérile, placé dans les colonnes à la pelle de manière la plus homogène possible.

Les colonnes ont subi un arrosage de 5,8 L d'eau déionisée aux deux semaines pendant 30 semaines, donc ont subi 15 cycles de mouillage/séchage. Les lixiviats ont ensuite été obtenus environ 16 heures suivant l'arrosage. Finalement, les valeurs de pH, ORP, conductivité, alcalinité et acidité ainsi que la composition chimique issue de l'ICP-AES ont été obtenues à chaque cycle de mouillage/séchage. La masse d'eau recueillie a également été mesurée afin de calculer la masse cumulée des éléments dans les lixiviats.

Les colonnes ont été montées selon le schéma présenté à la Figure 3-1.

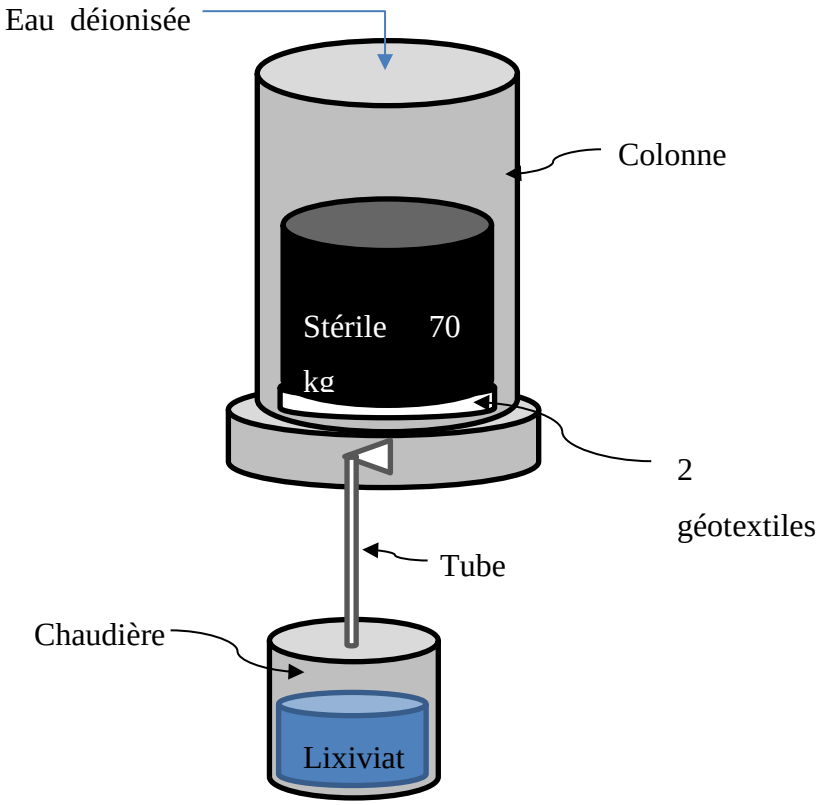


Figure 3-1 : Schéma du montage des colonnes de laboratoire

Les colonnes ont été démantelées en sections de 10 cm, donnant quatre sections par colonnes (le stérile faisant environ 35 cm de hauteur). Suite au démantèlement, la granulométrie a été obtenue par tamisage sec sur la section du haut et celle du bas des colonnes afin d'observer le déplacement des particules. Des sections polies de résine d'époxy et de carbone ont été faites sur les stériles traités après le démantèlement des colonnes, donc suite à 15 rinçages, pour la première et polie la dernière section des colonnes, afin d'observer l'effet de la saturation du matériel vs un matériel drainé et sec. Deux sections polies par colonne ont donc été produites, une pour la section du haut de la colonne et une pour la section du bas de la colonne. Ces sections polies ont été utilisées pour l'observation au microscope optique du stérile Tio et ainsi qu'à l'analyse au microscope électronique à balayage. La composition chimique a également pu être vérifiée pour certains points au MEB grâce à une sonde EDS. Il est à noter que cette composition ne représente pas la composition chimique globale du stérile.

3.4.1.3 Extractions séquentielles

Aussi, des extractions séquentielles ont été faites sur le stérile post-démantèlement. L'objectif était de comparer l'influence des différents traitements sur la distribution du nickel après les cycles de lixiviation en colonne. Les étapes des extractions séquentielles faite lors de ce projet sont résumées dans le Tableau 3-4. Chacune des étapes d'extraction a été faite sur deux échantillons de 1 g d'une granulométrie de moins de 2 mm par couche de colonne (duplicatas). La première étape utilisait une solution de $MgCl_2$ afin d'extraire le nickel associé aux phases solubles et échangeables. Ce sont les phases faiblement adsorbées en surface du matériel. La deuxième étape utilisait une solution de $CH_4CH_2CO_2Na$ afin d'extraire le nickel associé aux phases solubles dans un acide faible ou liées aux carbonates. Finalement, la troisième étape utilisait une solution de NH_2OH-HCl et CH_3COOH afin d'extraire le nickel associé aux phases réductibles, soient les hydroxydes de fer et de manganèse. Finalement, la digestion totale finale n'a pas été faite, puisque ce sont les phases disponibles en surface qui étaient étudiées (réactives avec l'oxygène et à la passivation) (Plante *et al*., 2010b).

Tableau 3-4 : Étapes d'extractions séquentielles

Étapes d'extraction	Conditions	Ratio Liquide/Solide

Solubles/échangeables	$MgCl_2$ 0,5 M, pH 7, 1 h	24/1
Solubles dans l'acide	$CH_4CH_2CO_2Na$ 1 M, pH 5, 5 h	24/1
Phases réductibles (hydroxydes de Fe et Mn)	NH_2OH-HCl 0,04 M dans CH_3COOH 25% (96 ±3°C), 6 h	36/1

3.4.1.4 Modélisation de l'équilibre thermodynamique

Pour terminer l'étape des colonnes, les lixiviats ont été analysés afin de déterminer quel traitement a été le plus efficace en termes de diminution de la concentration de nickel dans les eaux de lixiviation. Les résultats des analyses géochimiques des lixiviats ont été utilisés afin de modéliser les équilibres thermodynamiques avec le logiciel Visual MINTEQ. Cette modélisation a permis d'obtenir les indices de saturation, ce qui exprime les phases possiblement présentent sous forme dissoute et sous forme précipitée dans les lixiviats.

3.4.2 Cellule expérimentale de terrain

3.4.2.1 Construction de la cellule expérimentale

La cellule expérimentale en place sur le site de la mine Tio utilisée pour ce projet (cellule 3) contient 26,1 m^3 de stériles et a été construite en 2006 avec du stérile frais, à ce moment-là, à haute teneur en hémo-ilménite, soit environ 65%, provenant de la Fosse Nord-Ouest (Pepin, 2009). La porosité est de 0,35 (Demers *et al.*, 2013). Selon la classification USCS, le stérile est qualifié de gravier grossier, avec une bonne dispersion des particules, contenant des cailloux et des rochers (Demers *et al.*, 2013).

Une géomembrane est placée sous la cellule et celle-ci est protégée par 20 cm de sable. Un système de drainage a également été installé pour collecter les eaux de lixiviation. Le stérile contenu dans la cellule a été tamisé à une fraction <50 cm (Bussière *et al.*, 2011a). De plus, la densité relative de

la fraction <6,3 mm dans cette cellule a été déterminée comme étant de 3,76 (Bussière *et al.*, 2011a). La construction de la cellule est illustrée à la figure 3-2.

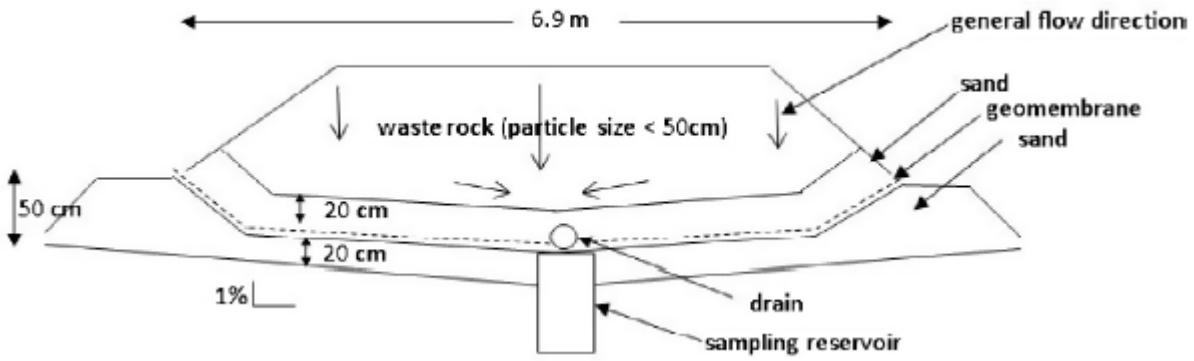


Figure 3-2: Schéma de la cellule expérimentale construite à la mine Lac Tio (Demers *et al.*, 2013)

3.4.2.2 Essais cinétiques

Un arrosoir à jardin ainsi qu'un boyau ont été utilisés afin d'arroser la cellule expérimentale. Ceux-ci étaient relié à un contenant de 1m^3 à l'aide d'une pompe. 2400 L de solution de traitement de peroxyde tamponné ont été arrosés en deux jours, en trois fois. La disponibilité de l'eau ainsi que la grosseur du contenant ont limité la quantité de solution pouvant être arrosée par jour. Une géomembrane est installée sous la cellule expérimentale, ce qui permet de récolter le lixiviat par un tuyau. Des échantillons de lixiviat ainsi que le débit ont été récoltés avec un cylindre gradué tout au long du processus de mouillage-séchage. Ceux-ci ont été pris à chaque 15 minutes lorsque le débit changeait et lorsque présents sur le site de la mine, et aux heures lorsque le débit était constant et lorsqu'absents du site. Un échantillonneur automatique a été utilisé pour récolter les échantillons lorsqu'absents. Ensuite, le matériel a séché pendant une journée. Par la suite, 1975 L d'eau ont été arrosés en une seule journée, en deux fois, afin d'équivaloir la quantité de pluie tombée en un mois à la mine Tio, en tenant compte de l'évaporation d'environ 45%. Encore une fois, des échantillons de lixiviat et le débit ont été récoltés de la même manière que pour l'arrosage avec la solution de traitement. La prise d'échantillons a continué pendant les jours de séchage. Ainsi, deux cycles de mouillage/séchage ont eu lieu, soit un premier pour l'arrosage de la solution de traitement puis un deuxième pour l'arrosage de l'eau. Au total, cet essai a duré 5 jours. Une analyse ICP-AES a été effectuée sur les échantillons de lixiviat afin d'en connaître la composition

chimique. Des échantillons de stérile non-traité et traité ont également été récoltés et analysés pour la chimie et la minéralogie soit par ICP-AES, FRX, diffraction des rayons-X, densité relative (ASTM D854-91) et composition soufre-carbone. Des sections polies de résine d'époxy et de carbone ont été préparés avec les stériles traités et non-traités afin d'observer l'effet du traitement sur le stérile. Ces sections polies ont été utilisées pour l'observation au microscope optique du stérile Tio et ainsi qu'à l'analyse au microscope électronique à balayage.

La Figure 3-3 montre le montage de la cellule expérimentale, ainsi que le système d'arrosage utilisé et l'échantillonneur automatique.

Figure 3-3 : Photo du montage de la cellule expérimentale

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 - KINETIC TESTING FOR OXIDATION ACCELERATION AND PASSIVATION OF SULFIDES IN WASTE ROCK PILES TO REDUCE CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE GENERATION POTENTIAL

4.1 Préambule

L'article présenté ci-dessous, portant le titre Kinetic Testing for Oxidation Acceleration and Passivation of Sulfides in Waste Rock Piles to Reduce Contaminated Neutral Drainage Generation Potential, accepté avec corrections au Journal Mine Water and Environment, présente le matériel et les méthodes utilisées pour les essais en colonnes et en cellule expérimentale de terrain, de même que la discussion des résultats obtenus. Les résultats d'analyse pour la caractérisation du stérile et des lixiviats sont présentés aux annexes B et C. Les co-auteurs sont Isabelle Demers et Benoît Plante, de l'IRME et Martin Thériault, de Rio Tinto Fer et Titane Mine Lac Tio. L,article a été soumis le 16 septembre 2019.

Roy Valérie[a], Demers Isabelle[a,b*], Plante Benoît[a], Theriault Martin[c]

[a]*Research Institute on Mines and Environment UQAT-Polytechnique (RIME), University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Quebec, J9X 5E4, Canada*

[b]*Canada Research Chair on Integration of the Environment in the Mine Life Cycle*

[c]*Rio Tinto Iron and Titanium, Havre-Saint-Pierre, Quebec, G0G 1P0, Canada*

* *Corresponding author. Tel.: +1 819 762 0971 x 2343; fax: 819 797 6672.*

Email address: isabelle.demers@uqat.ca

4.2 Abstract

Contaminated neutral drainage (CND), generated when metals are leached and enough neutralizing minerals are present to keep a near neutral pH, is a growing environmental concern related to mine waste management. There is a need to find ways to reduce CND generation potential from mine waste to prevent perpetual treatment of effluents. In this project, different treatment solutions were

applied on Lac Tio mine waste rock samples to attempt to reduce nickel CND generation potential by forcing sulfide oxidation and/or passivation. Nickel concentrations at the Lac Tio mine effluent, before nickel removal treatment, have been sporadically higher than provincial environmental standards. Laboratory work consisted of applying a treatment solution to waste rock, followed by kinetic tests to determine the reduction in sulfide oxidation and nickel leaching. Three solutions were tested in 70 kg waste rock columns. Hydrogen peroxide and sodium silicate were the main products tested, alone or in combination with a sodium carbonate buffer. Buffered hydrogen peroxide showed the best potential to reduce CND generation, with a reduction of nickel release rate from 1.4×10^{-3} mg/kg/day (untreated) to 4.0×10^{-5} mg/kg/day (treated) and near neutral pH values. This treatment also reduced the sulfur release rate by more than half of the untreated release rate as a result of passivation. This treatment solution was therefore studied in an experimental cell on the Lac Tio mine site. Optical and scanning electron microscopy observations supported the laboratory and field results. To conclude, this research project proposes a new approach to reduce the CND generation potential for low sulfide waste rock.

Keywords Contaminated neutral drainage · Passivation · Oxidation · Nickel · Mine waste rock

4.3 Introduction

Mining activities generate large quantities of solid wastes. These wastes consist mainly of tailings (slurried fine particles from mineral processing) and waste rock (coarse particles from extraction). Open pit mines produce large quantities of waste rock that are deposited in waste rock piles, which are exposed to ambient and seasonal conditions. Waste rock can contain sulfides that include metals like zinc, nickel, lead and copper. When rainwater passes through a waste rock pile, it produces poor water (leachate/drainage water) quality that goes into the environment. Indeed, some sulfides, such as pyrite and pyrrhotite (mostly present in orebodies as gangue minerals), oxidize when in contact with air and water. This reaction generates acid and metal ions in leachate; a phenomenon called acid mine drainage (AMD). Minerals, such as carbonates, silicates and iron hydroxides, may be present in waste rock to neutralize the acidity produced by sulfide oxidation, yielding a neutral effluent. However, metal concentrations in the leachate may remain higher than regulation and in that case, the effluent is termed contaminated neutral drainage (CND) (Plante *et al.*, 2011a). Pyrite (FeS_2) is one of the main sulfide minerals responsible for AMD in hard rock mines. Pyrite oxidation

can lead to acidic pH if there is insufficient neutralizing minerals in the waste rock, or if the neutralizing minerals have been depleted. Pyrite oxidizes and forms sulfuric acid and precipitation of iron oxy-hydroxide at near neutral pH as shown in Equation 4-1 (Johnson & Hallberg, 2005).

$$FeS_2+15/4\ O_2+7/2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+2H_2SO_4 \qquad 4\text{-}1$$

Numerous metal ions show high solubility at near neutral pH, such as Co, Mg, Mn, Ni, Cd, Fe, Zn and Al (Cravotta III, 2008). Their concentration in a neutral effluent is dependant on the relationship between solubility and pH. Water quality is expected to decrease at high metal solubility (Cravotta III, 2008). For example, the minimum solubility of nickel is between pH 9.5 to 10.5, while typical CND pH ranges from 6 to 9.5 (Plante, 2010).

Typical AMD prevention and remediation techniques involve limitation of contact between oxygen and/or water and sulfide minerals (Johnson & Hallberg, 2005). Similar approaches may be used for CND, but adaptations are required to account for the lower reaction rates of CND (Plante *et al.*, 2011b). This research project, in partnership with Rio Tinto Iron and Titanium's Lac Tio mine, studied the possibility to reduce CND generation potential by using forced oxidation and passivation, a method that has yet to be applied on low sulfide waste rock. Tests were made in three kinetic tests scales: weathering cells, columns and field experimental cell. This paper presents the column test experiments and the related characterization.

4.4 Literature Background

Rio Tinto Iron and Titanium exploits a hemo-ilmenite deposit at the Lac Tio open pit mine, near Havre-Saint-Pierre, Quebec, Canada, since the early 1950's. The gangue is composed of a calcic plagioclase mineral of an approximate formula close to labradorite ($Na_{0.4}Ca_{0.6}Al_{1.6}Si_{2.4}O_8$), and small amounts of chlorite, spinel, enstatite and muscovite (Plante, 2010). The hemo-ilmenite phase also contains traces of sulfides in exsolution, including pyrite, nickel-bearing pyrite, and millerite (Demers *et al.*, 2012). Numerous studies have shown that the waste rock is non-acid generating (Bussière *et al.*, 2011a; Demers *et al.*, 2011b; Demers *et al.*, 2012; Demers *et al.*, 2013; Plante *et al.*, 2011b; Plante *et al.*, 2010b). The effluents from Tio waste rock are maintained at near neutral pH but show concentrations in nickel sometimes higher than those allowed by the regulatory limit, which is 0.5 mg/L (MELCC, 2012), before its nickel removal treatment.

Plante *et al.* (2010b) showed that Ni in Tio waste rock was adsorbed on the plagioclase and ilmenite surfaces or transformed into nickel hydroxide, $Ni(OH)_2$ when the pH was higher than 9. Sorption caused retention of Ni and Co on waste rock and a delay was observed before Ni and Co were released in drainage water (Plante, 2010). Demers *et al.* (2011b) demonstrated that fresh waste rock exhibited better sorption capacity than altered waste rock, which means that altered waste rock is saturated and releases more Ni than fresh waste rock (Demers *et al.*, 2011b). Another research by Demers *et al.* (2013) showed by numerical modeling that Ni concentration in Tio waste rock had tendencies to increase after 30 years of waste rock deposition and that sorption ceased, caused by saturation of sorption sites (Demers *et al.*, 2013).

Secondary mineral precipitation controls the transport of sulfide oxidation reaction products, such as aluminum and iron oxy-hydroxides. It can reduce metal concentrations in drainage water by sorption or co-precipitation, such as nickel and cobalt for the Tio waste rock (Lindsay *et al.*, 2015). Secondary phases are known as sorption sites for Ni. Plante *et al.* (2011b) showed, by sequential extractions, that Ni was associated with iron oxy-hydroxides reducible phases. Reducibility is the tendency of an oxide to lose Y oxygen atoms or to donate it to an adsorbed species, such as Co or Ni. It changes the composition of the oxide from MO_x to MO_{x-y} (Puigdollers *et al.*, 2017). An XPS analysis showed that Ni was adsorbed as hydroxide ($Ni(OH)_2$) (Plante *et al.*, 2011b). These observations suggested that a controlled oxidation to release Ni from sulfides and precipitation of secondary phases, to passivate the sulfides, may be potential mechanisms to reduce Ni leaching from the waste rock.

Passivation can be used as a way to limit contact between oxygen and sulfides. By creating an inert coating over sulfides, oxidation of sulfides by oxygen is reduced. Passivation is a natural phenomenon that happens when sulfides are oxidized. At near neutral or alkaline pH, iron oxy-hydroxide, an oxidation product, precipitates on the sulfides surfaces, and forms a coating that protects against oxygen and Fe^{3+} ions (Chandra & Gerson, 2010).

Table 4-1 presents past studies on sulfide passivation.

Table 4-1 : Relevant literature regarding previous work on passivation

Authors	Passivation solution	Results
(Evangelou & Huang, 1994)	KH_2PO_4 10^{-3}M; 0.1% oxidizing agent (H_2O_2)	Precipitation of iron phosphate coating
	pH 5-7; temperature 25-40˚C	pH should not be higher than 7 because iron hydroxide would precipitate instead, and is more soluble and less acid resistant than iron phosphate
(Evangelou, 1995a; Evangelou, 1995b)	Tests on coal waste	NaOAC used as a pH buffer to inhibit the acid effect of H^+ ions
	0.01 M NaOAc; 0.106 M H_2O_2; 0.001 M KH_2PO_4	
(Evangelou, 1996; Seta & Evangelou, 1996)	Tests on pyrite	Iron hydroxide precipitated on pyrite surfaces while silicate reacted with iron hydroxide to form an iron silicate hydroxide
	$Na_2SiO_3(H_2O)_5$, 0.01 M NaOAC; 0.145 M H_2O_2	
(Vandiviere & Evangelou, 1998)	Pre-oxidizing pyrite with a solution of H_2O_2 and NaOAC at pH 5 and then forcing a coating with a KH_2PO_4 solution	Precipitated iron phosphates and was an effective way to inhibit pyrite oxidation
	Tests with a silicate solution at pH 4-6	A silicate coating was more resistant to extreme acid pH than a phosphate coating

Authors	Passivation solution	Results
(Fytas & Bousquet, 2002)	Tests on Bouchard-Hébert tailings, Québec Solution of H_2O_2, Na_2SiO_3 and a buffer	Effective to prevent acid mine drainage by inhibiting pyrite oxidation by oxygen or Fe^{3+} ions.
(Kollias *et al.*, 2014)	0.1 M H_2O_2 and 50 mM SiO_2, in batch tests	Bi-coating; an iron oxy-hydroxide internal coat and a silica hydroxide external coating
(Kollias *et al.*, 2018)	Tests on pyritic tailings from Kassandra mines, Chalkidiki peninsula, Greece SiO_4^{-4} oxyanions and 0.1 M hydrogen peroxide, adjusted to pH 6 with CH_3COONa, at a concentration of 0.1 mM Si from $Na_2SiO_3(H_2O)_5$	Reduction of sulfate release of 84% and observed the formation of a coating consisting of Fe hydroxides and adsorbed silicate species The most efficient coating was observed when a smaller Si concentration (0.1 M) was used (compared to 1 and 5 M).
(Kang *et al.*, 2015)	0.1 M CH_3COONa, 0.1 M H_2O_2; 0.2 M Na_2SiO_3 Tests on waste rock containing 50 wt% S, 13 wt% Fe and limestone	Reduced by 99.93% Fe^{2+} ions concentrations and by 98% SO_4^{2-} ions in leachate

Authors	Passivation solution	Results
(Qian *et al.*, 2017)		An amorphous iron oxy-hydroxide passivation coating stabilized by silicate forms on pyrite particles when pH was maintained above 6 and surrounding water contained dissolved silicates. This reaction could reduce by 50% to 95% the pyrite oxidation reaction rate. Presence of silicate in coating inhibited crystallization of the coating into goethite

Most of the studies used hydrogen peroxide as oxidizing agent. Using bicarbonate ions can accelerate the oxidation reaction by activating the hydrogen peroxide (Richardson *et al.*, 2000) (Huminicki & Rimstidt, 2009). The reaction of the bicarbonate ion with hydrogen peroxide is as follow (Richardson *et al.*, 2000):

$$HCO_3^- + H_2O_2 \leftrightarrow HCO_4^- + H_2O \qquad 4\text{-}2$$

These studies were made either on waste containing high concentrations of sulfides, or on pure sulfides, to reduce AMD generation. Very little work, to the author's knowledge, has been performed on low sulfide mine waste, or with the objective of reducing not only acid production but also metal leaching. This project aimed to determine the feasibility of passivating sulfide minerals in a low sulfide, coarse waste rock, in order to reduce the nickel release rate and maintain an effluent whose Ni concentration meets the regulatory target. This paper presents the laboratory experiments performed to reach that objective, followed by preliminary field experiments.

4.5 Materials and Methods

4.5.1 Characterization Methods

Waste rock samples characterization The samples come from the waste rock used in the construction of an experimental waste rock pile, at Lac Tio mine site (Martin *et al.*, 2017). The grain size distribution (ASTM D422) was determined by dry sieving for the fractions between 2 mm and 325 µm (ASTM E 11-87). A laser diffraction grain size analyser (Malvern Instruments Mastersizer S) was used for the fraction smaller than 325 µm. A Micromeritics helium pycnometer (ASTM D854) was used to determine the specific gravity of samples. The chemical analysis was performed using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) following acid digestion by HNO_3-Br_2-HF-HCl. Because Si is partially evaporated during digestion, X-ray fluorescence analysis was performed to determine the Si concentration. Total S and C were determined using an Eltra CS2000 induction oven (ASTM E1019). The mineralogical characterization was done by X-ray diffraction using a Bruker A.S. Advance D8 equipped with a copper cathode. TOPAS software was used for mineralogical quantification. This method has a detection limit of approximately 1 wt% and amorphous minerals are not identified (Jouini *et al.*, 2019). Polished sections were made with an epoxy resin and carbon powder for optical and scanning electron microscopy. A Bruker A.X.S optical microscope and a Hitachi S-3500N scanning electron microscope were used to determine the mineralogical and chemical composition of specific particles.

4.5.2 Kinetic Prediction Procedure

4.5.2.1 Column Tests

Sieved waste rock to less than 5 cm was used for the column tests. Four columns with 70 kg waste rock each were built, with two geotextiles at the bottom to prevent the loss of fine particles, as shown in Fig. 4-1. Three of the columns were flooded by the bottom with treatment solutions for 24h to force oxidation and/or passivate sulfide surfaces, then were flushed. Filling the solution from the bottom of the column ensures that all the pores are filled with solution, instead of creating preferential pathways and trapping air when filled from the top. A control column was left

untreated. After treatment, the typical kinetic test procedure was followed. Every 2 weeks, 5.8 L deionized water was added (representing annual precipitation over the test period) to the top of each column and was left in contact with the waste rock for 4 hours. Free drainage was then allowed by keeping an outlet valve opened at the bottom of the column. The leachates were analysed for geochemical parameters. The pH was determined using a Thermo pH probe. VWR and OAKTON probes were used to determine Eh and conductivity respectively. Alkalinity and acidity were determined using a Metrohm 848 Titrino Plus automatic titrator. Samples were filtered to 0.45 µm, acidified at 2 vol% HNO_3 and analyzed for chemical composition using ICP-AES. The test was performed for 15 flushes which corresponds to 204 days. Saturation indices of mineral phases were calculated using thermodynamic equilibrium modeling (Visual MINTEQ 3.1 software and thermo database). Optical and scanning electron microscopy observations were used to analyse mineralogical changes following leaching in columns. Representative samples were obtained by homogenization and sieving to < 2mm for four depth sections. Sequential extractions were used to evaluate the Ni speciation and stability in treated waste rock at the different depths. Three steps of extractions were done on samples, as described in Table 4-2.

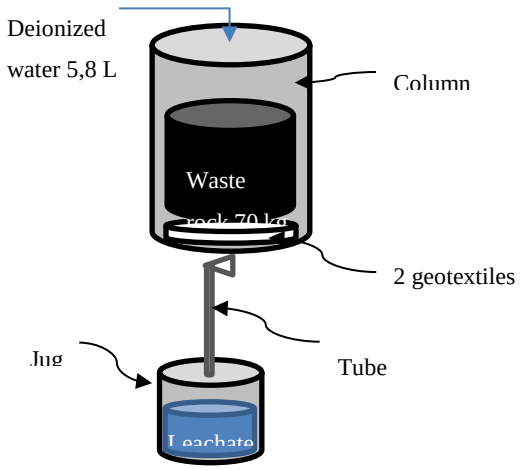


Fig. 4-1 : Schematic of a column assembly

Table 4-2 : Sequential extractions steps adapted from (Plante et al., 2011b)

Extraction step	Conditions	Liquid/solid ratio
Soluble/exchangeable	0.5 M $MgCl_2$, pH 7, 1 h at ambient temperature	24/1
Acid soluble	1 M $CH_4CH_2CO_2Na$ pH 5, 5 h at ambient temperature	24/1
Reducible phases (Fe and Mn oxy-hydroxides)	0.04 M NH_2OH-HCl in 25% CH_3COOH 6 h at 96 ±3°C,	36/1

4.5.2.2 In Situ Experimental Cell

The experimental cell used was built in 2006 on a section of the mine Tio waste rock pile. It contained 26.1 m^3 of fresh waste rock, at the time, with a hemo-ilmenite content of approximatively 83%, sieved to less than 50 cm (Pepin, 2009). Fig. 4-2 shows a photo of the cell. Porosity was 0.35 and the waste rock was classified as coarse gravel (Demers *et al.*, 2013). The cell was first treated with 2400 L of the treatment solution in Fall 2018. A garden sprinkler and hose were used to sprinkle the solution on the experimental cell from the top of the cell. The availability of water at the mine and the volume of the tank dictated watering over 3 days. Subsequently, one day without liquid addition was allowed to let the waste rock dry, followed by one day of flushing with 1975 L of water, using the same technique as for the treatment solution. This volume was equal to the monthly average precipitation considering typical evaporation. A geomembrane placed under the experimental cell allowed collection of leachate through an outlet pipe. Samples were taken every 15 minutes while the flow was changing, and when the flow was stable, samples were taken every hour with an automatic sampler. The leachates were then analysed for the same geochemical parameters as for column tests. Eh and pH values were obtained directly on site, whereas chemical composition was analysed once the samples were carried to UQAT laboratory. Optical and scanning electron microscopy observations were used to analyse mineralogical changes following treatment and leaching in the experimental cell.

Fig. 4-2 : Experimental cell on mine Tio site, with automatic sampler (in yellow)

4.5.3 Treatment Solutions Tested

The three scenarios studied in column tests were determined following previous results obtained in weathering cells. These results are presented in Roy *et al.* (2019b). Eight different treatment solutions were tested in weathering cells, based on literature background. The three solutions that showed the best results in weathering cells were tested in columns, which were hydrogen peroxide and sodium carbonate (solution 2), sodium silicate (solution 3) and sodium silicate with hydrogen peroxide and sodium carbonate (solution 3). The solution with the best results in columns was tested in an experimental cell, which was a buffered peroxide solution (number 2). All solutions were made with laboratory grade reagents.

Table 4-3: Solution used for forced oxidation and passivation

	Solutions components			pH of treatment solution
Solution number	Hydrogen peroxide H_2O_2	Sodium carbonate $NaHCO_3$	Sodium silicate $Na_2SiO_3 \cdot 5(H_2O)$	
1 (Control)				
2	0.3 M	0.1 M		8.24
3			0.2 M	13.05
4	0.1 M	0.1 M	0.2 M	12.04

4.6 Results

4.6.1 Characterization Results

Table 4-4 presents the chemical characterization and particle size distribution of the samples. Samples for the columns and experimental cell scales had similar specific gravities, 4.1 and 4.2, and chemical compositions were close to one and other, although there were small differences in nickel and cobalt concentrations. The column sample had more nickel (589 ppm) compared to the experimental cell sample (390 ppm), while cobalt showed the reverse trend, with the experimental cell sample containing more cobalt (498 ppm) than the column sample (325 ppm). Differences in chemical compositions probably come from the fact that nickel is found in pyrite and although sampling and homogenisation were performed according to standard procedures, a nugget-based effect may still be present. Table 4-5 presents the mineralogical characterization results obtained from a reconciliation of the chemical analysis and XRD analysis. Only crystallized minerals can be determined from XRD analysis and can be observed in reflection optical microscopy. The mineralogical compositions were similar for both scales. Also, the material from the experimental cell presents a composition in hemo-ilmenite greater than the column sample, with 83% hemo-ilmenite as opposed to 68% in the column sample. A chemical characterization from Plante *et al.* (2010b) was used to adjust minerals composition to assess for Co and Ni in Tio waste rock.

Table 4-4 : Selected chemical characterization of waste rock (in ppm) and particle size distribution

Elements	Column	Experimental cell
Al	25730,0	20290,0
Ca	10640,0	8491,00
Co	325,000	498,000
Fe	309300	332900
Mg	13670,0	13850,0
Ni	589,000	390,000
S	2330,00	2240,00
Si	62145,0	44400,0
Ti	163900	190900
Specific gravity	4.1	4.2
D_{10} (µm)	1000.00	780*
D_{50} (µm)	5100.00	13200*
D_{90} (µm)	37500,0	NA
C_u	7.00	52.88*

*Results obtained from Pepin (2009)

Table 4-5 : Mineralogical characterization

Mineral	Formulae	Column %	Experimental cell %
Ilmenite	$FeTiO_3$	52.3	62.9
Hematite	Fe_2O_3	15.7	20.0
Plagioclase		15.4	11.3
Spinel	$MgAl_2O_4$	3.3	0.5
Chlorite	$(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	2.3	0.4
Pigeonnite	$(Mg,Fe,Ca)_2(SiO_3)_2$	2.1	0.5
Enstatite	$Mg_2Si_2O_6$	1.6	3.5
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	1.2	1.0
Pyrite	FeS_2	0.2	0.5
Violarite	$Fe^{2+}Ni_2^{3+}S_4$	0.09	0.01
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0.01	0.01
Total		94.0	101.7

4.6.2 Column Tests

Fig. 4-3 presents pH and Fe cumulative concentrations in leachates from the column kinetic tests following waste rock treatment. Leachates pH started around 12 for the two treatments with silicate, because of the greater pH of these treatment solutions, and decreased progressively to values between 8 and 9 by the end of the test. Fe was barely released for the control and after peroxide treatment, but showed higher concentrations for the two treatments with silicate. Above a pH of approximately 8, Fe may starts to solubilise as $Fe(OH)_4^-$ (Bhattacharya, 2013). The effect of a high pH can be observed in the Fe cumulative concentration in leachates. After a silicate treatment, the concentration of Fe increased, which was caused by Fe solubilisation. This phenomenon is shown by the steep increase in Fe for the first 50 days of the test after silicate treatment. The peroxide and carbonate treatment did not cause conditions favourable to iron solubilisation.

Fig. 4-4a shows the cumulative sulfur concentration in leachates as a function of time. Fig. 4-4b shows the cumulative Ca, Mg and Mn concentrations (related to neutralizing minerals). Silicate

treatments gave rise to a smaller S release rate (slope of the curve) than peroxide and carbonate, which oxidized sulfides. The release rate was calculated using the standard slope equation, as stated below Table 4-7. In addition, all three treatments reduced the sulfur and elements from neutralizing minerals cumulative concentrations compared to the untreated material, as sulfide oxidation was reduced.

Fig. 4-5 shows the Ni and Co concentrations in leachates, as well as cumulative concentrations. They present a similar trend, since Ni and Co are both related to sulfides. These ions are liberated when sulfides were oxidized, either by peroxide or by oxygen (Equation 4-1). All three treatments reduced the Co and Ni concentrations in leachates, with the best results obtained due to the peroxide and carbonate treatment. Ni concentrations were compared to the Quebec environmental limit of 0.5 mg/L Ni (maximal monthly average) (MELCC, 2012). The concentrations in the column leachates were less than 0.5 mg/L following treatments, with Ni concentrations converging near 0.02 mg/L, compared to the control column leachates which maintained concentrations of approximately 0.3 mg/L. Cobalt concentrations are not regulated in mine effluents by Quebec regulations (MELCC, 2012).

In addition to leachate analyses, sequential extractions were carried out on post-dismantling waste rock samples from columns to determine the Ni speciation and stability. Table 4-6 shows the partition of Ni in columns following sequential extractions. As observed in Table 4-6, between 82 and 91% of the Ni was associated with reducible phases. A slight depletion in total Ni, mainly caused by depletion of the reducible phase extract, was observed in the top layer for all tests.

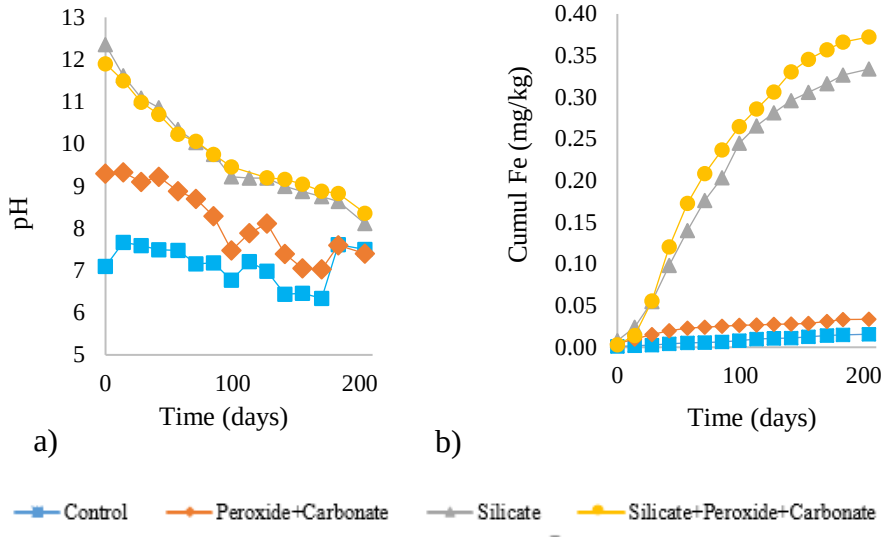


Fig. 4-3 : a) pH, , b) cumulative Fe in leachates as function of time

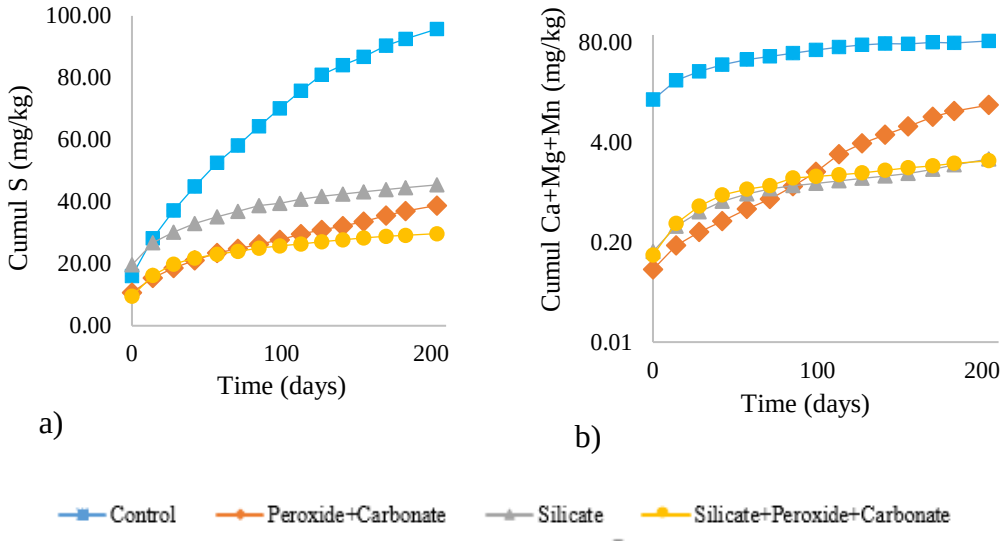


Fig. 4-4 : a) Cumulative S, b) cumulative Ca+Mg+Mn in function of time in leachates

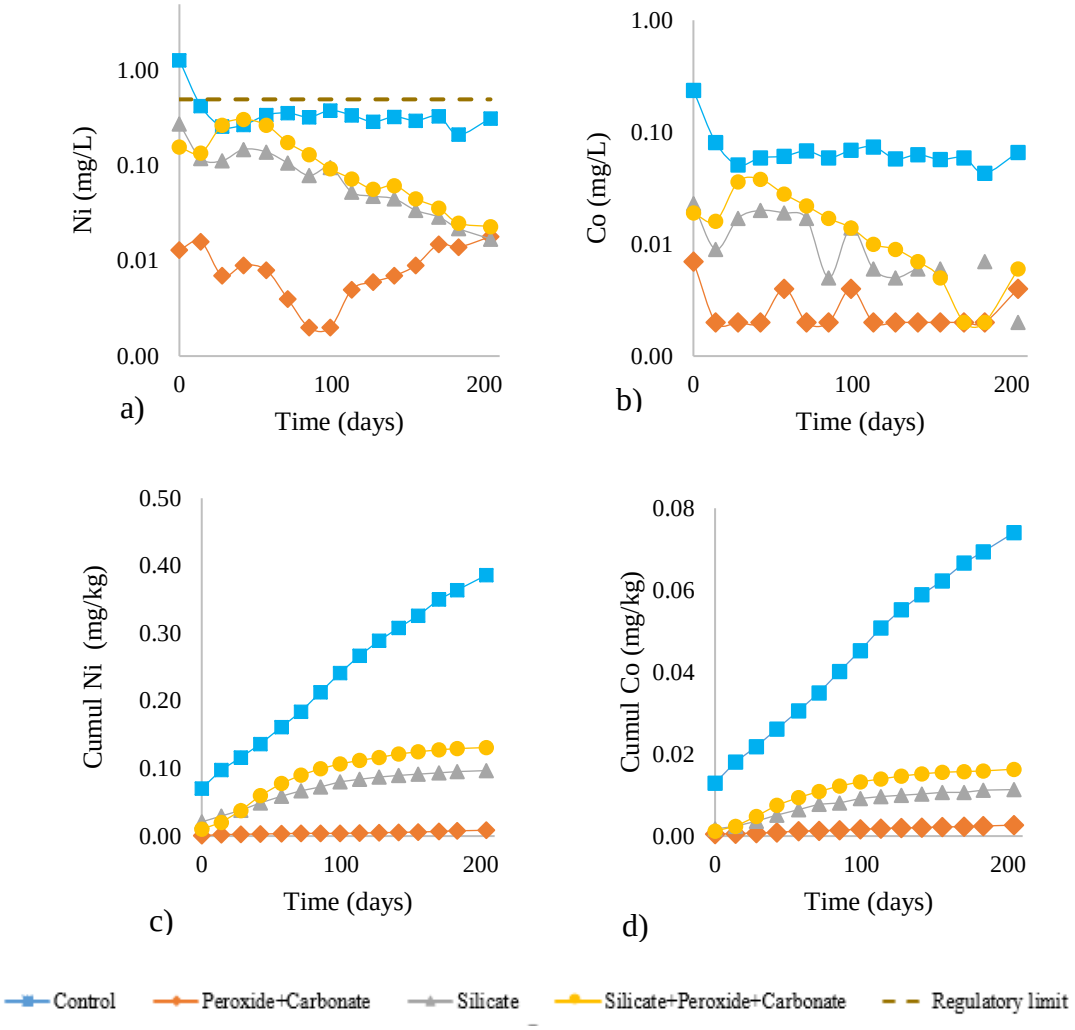


Fig. 4-5 : a) Ni concentrations, b) Co concentrations, c) Cumulative Ni, d) Cumulative Co in leachates as function of time

Table 4-6 : Ni distribution in columns following sequential extractions

Column depth	Total	Soluble/exchangeable	Acid-soluble	Reducible
	% of the initial Ni concentration	% of extracted Ni*		
		Control		
0-10cm	33.4	9.7%	8.0%	82.3%
10-20cm	50.3	6.7%	6.9%	86.5%
20-30cm	51.2	6.7%	7.2%	86.0%
30-35cm	63.9	5.1%	7.3%	87.6%
		Peroxide+Carbonate		
0-10cm	32.9	9.3%	7.2%	83.5%
10-20cm	60.3	5.0%	6.4%	88.6%
20-30cm	51.5	6.4%	7.1%	86.6%
30-35cm	49.04	5.8%	6.3%	87.9%
		Silicate		
0-10cm	27.5	10.3%	3.0%	86.8%
10-20cm	40.0	7.0%	3.4%	89.6%
20-30cm	38.5	7.2%	2.8%	90.0%
30-37cm	40.8	6.4%	2.4%	91.2%
		Silciate+Peroxide+Carbonate		
0-10cm	36.5	7.4%	2.7%	89.9%
10-20cm	45.5	6.6%	2.7%	90.7%
20-30cm	57.8	5.0%	2.7%	92.3%
30-36cm	40.8	7.3%	2.8%	89.9%

*Calculated with the following equation: $\%\text{ of extracted Ni}_{i,y} = \frac{\text{Ni}\left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)_{(i,y)}}{\left(\text{total Ni}\left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)_{y}\right)}$, where i is the extraction step and y is the column depth.

4.6.3 In Situ Experimental Cell

The peroxide and carbonate solution was tested in fall 2018 on an experimental cell at the Tio mine site. Ambient temperature was around 2°C. The treatment solution regulated the effluent pH, which stayed constant around 8. Ni concentration in leachate as a function of time and flowrate is presented in Fig. 4-6. The three orange shaded areas correspond to the peroxide and carbonate treatment periods. The two blue vertical bars correspond to the water flushing periods. The treatment solution was recovered in a wood box, trough an HDPE pipe. Mass balance could not be calculated because a portion of the solution was lost around the cell. The quantity of lost solution could not have been determined. Only concentrations, in mg/L could be determined.

Nickel concentrations increased by the end of each treatment period and also spiked after the first watering period. Flowrate variations followed the addition of treatment solution and water; a short residence time was expected because of the high porosity and coarse particle size. Low nickel concentrations were observed during high flowrate values, possibly because of dilution. Fig. 4-7 shows concentrations of S and elements from neutralizing minerals as a function of time and flowrate in the cell leachates. It can be observed that S and Ca+Mg+Mn followed the same trend, since neutralizing minerals were dissolved to compensate for acid generation from sulfide oxidation. Twenty days after the beginning of the first treatment period, the S and Ca+Mg+Mn concentrations reached values equal to or lower than the first concentrations measured at the beginning of the test.

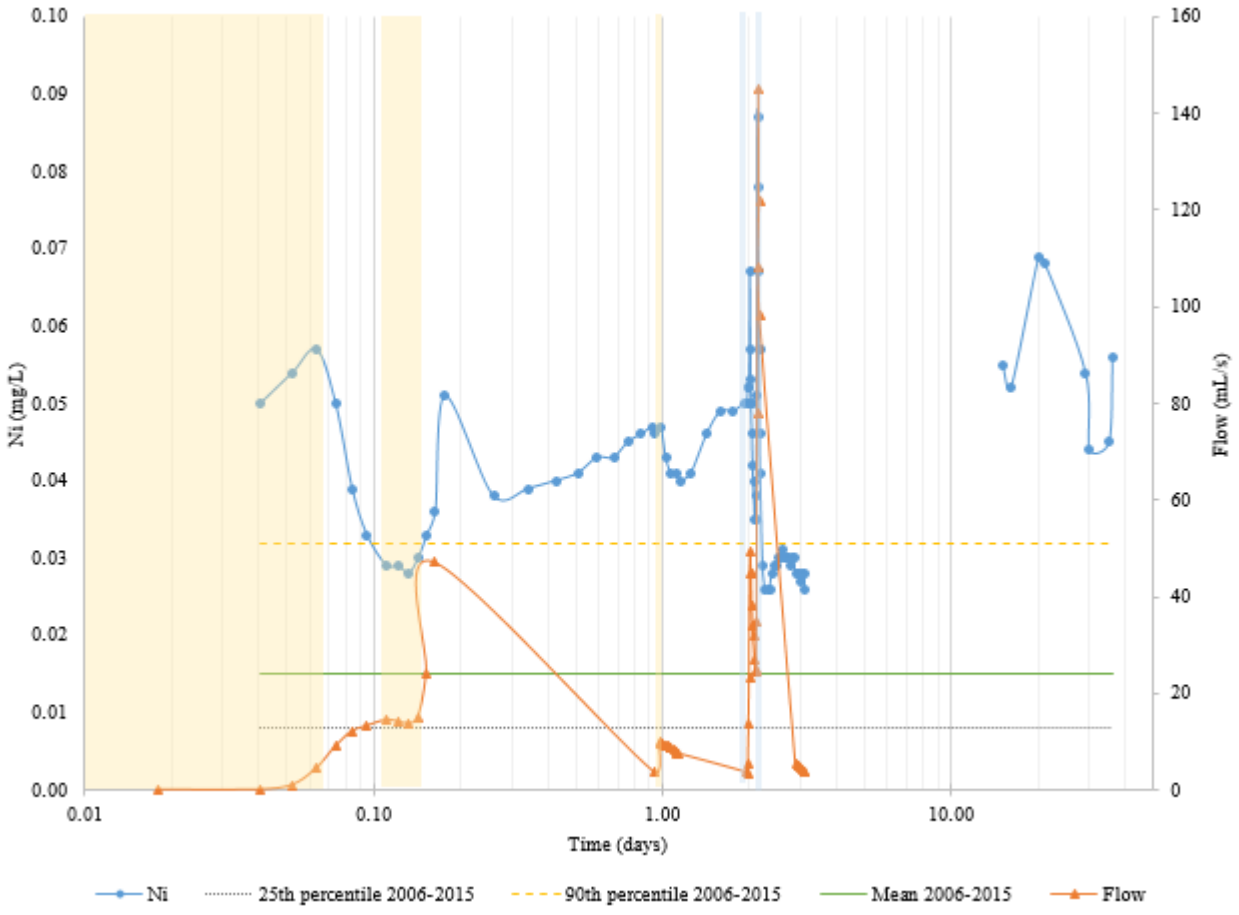


Fig. 4-6 : Evolution of Ni concentrations in leachates and leachate flowrate for the in situ experimental cell. Notice the log scale for time.

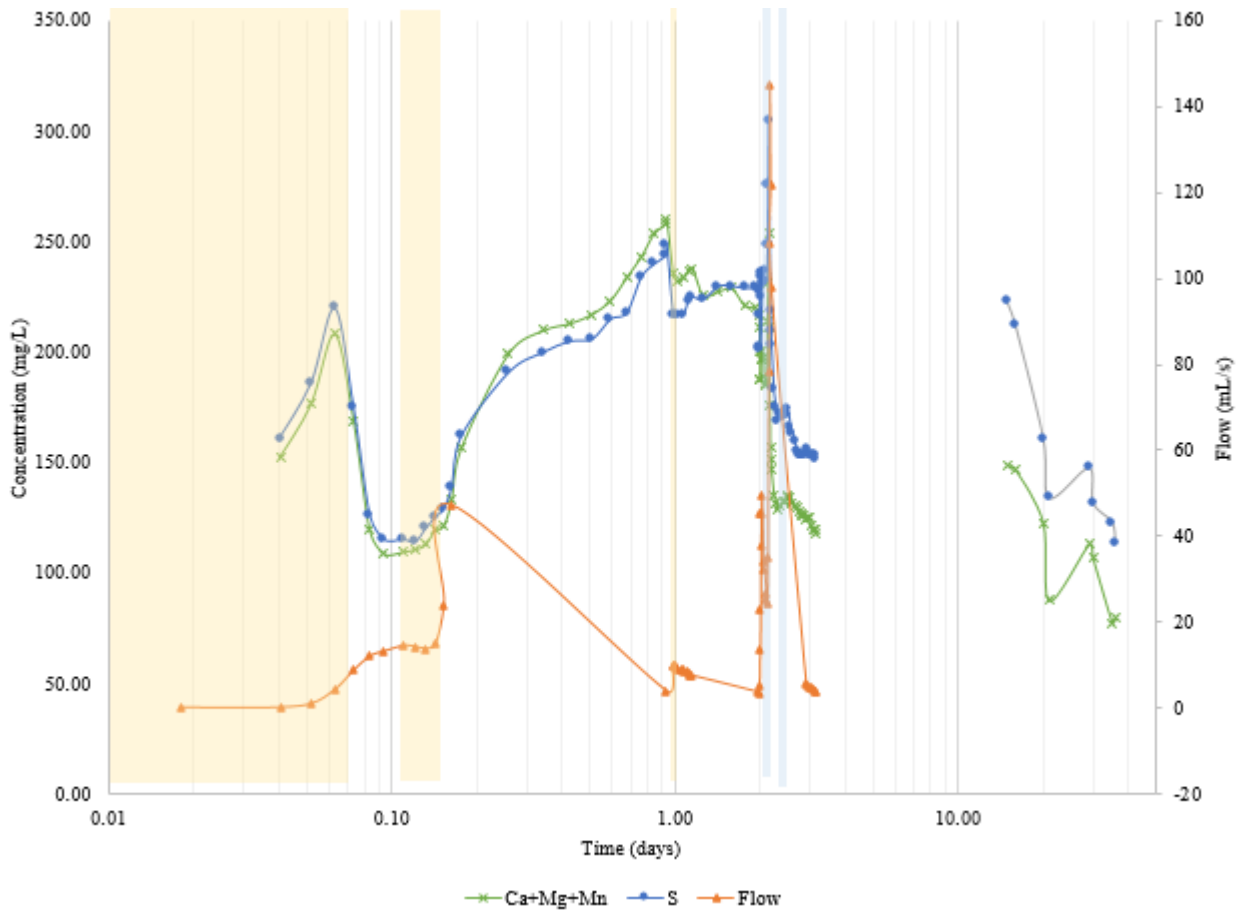


Fig. 4-7 : Ca+Mg+Mn and S concentrations for the in situ experimental cell leachate

4.7 Discussion

The waste rock is mainly composed of hemo-ilmenite and a plagioclase of composition similar to labradorite, with traces of sulfides, mainly pyrite, containing nickel and cobalt. Weathering cell tests have shown that the solutions of buffered peroxide, silicate, and silicate with a buffer and oxidant could be effective to reduce CND by reduction of sulfur and nickel release rates, suggesting passivation (Roy *et al.*, 2019b).

It is important to note that in column tests, the waste rock had not been dried before treatment. All four columns were humid before the first flush. However, flooding the waste rock with treatment solutions and then flushing it caused a lot of leaching, especially of metals, which was not the case for the untreated column. Indeed, the control column's initial flush was the first water flush, as

opposed to the treated columns which had already undergone an initial flush with treatment solutions. Therefore, the cumulative concentration graphs cannot be used directly for comparison of concentrations between cases, because the initial conditions were not necessarily identical. However, results can be used to observe the general tendencies and to compare release rates when semi-equilibrium conditions were reached. Also, because Ni and Co can be adsorbed on plagioclase and ilmenite, the sorption phenomena may have affected the release rates. However, because the pH was within a range demonstrated to promote sorption within the Lac Tio waste rocks (Plante *et al.*, 2010b) in the stable portion of the curves for all columns, i.e. day 99 to day 204, sorption phenomena can be considered to be present in an identical fashion in all cases.

As observed on Fig. 4-4 cumulative S concentrations in leachates were considerably reduced after treatment as opposed to the control column. In addition, S release rates were reduced by half for the peroxide treatment and by four-fold for the silicate treatments in comparison with the untreated waste rock when semi-equilibrium conditions were reached, as shown in Table 7. The reduction in S release rates indicates a reduction in reactivity, i.e. the oxidation of sulfides, most likely as a result of the formation of an iron oxy-hydroxides passivation layer (Alakangas *et al.*, 2012; Kang *et al.*, 2015; Qian *et al.*, 2017; Seta & Evangelou, 1996). The type of treatment solution seems to influence sulfide reactivity; peroxide-carbonate resulted in a S release rate of 0.10 mg/kg/day, while silicate yielded a S release rate of 0.06 mg/kg/day. The combination of both peroxide-carbonate and silicate gave the slowest S release rate of 0.04 mg/kg/day. The composition of the passivation layer was probably slightly different from one treatment to the other. This passivation layer was observed under optical microscopy after dismantling of the column test. Fig. 4-9 shows a photograph of a passivated particle from waste rock treated with silicate, peroxide and carbonate obtained from a SEM-EDS analysis. The sample was prepared as a polished block made of an epoxy resin and carbon powder. The pyrite particle presented no sign of alteration and its borders and fissures were covered by a silica-iron-oxide coating, defined by scanning electron microscopy (60% Fe, 38% O, 2% Si). The material was analysed under optical microscopy before its treatment and no sign of natural alteration was observed. The precipitation of an unreactive mineral encapsulating sulfides allowed isolating the pyrite particle from ambient conditions, i.e. oxygen, creating an oxygen barrier (Evangelou, 1996; Evangelou, 2001b; Kang *et al.*, 2015; Kollias *et al.*, 2014; Kollias *et al.*, 2018). It may have reduced the rate of diffusion of oxygen through this layer,

compared to pyrite being directly available for oxidation, resulting in a reduction of reactivity with oxygen (Alakangas *et al.*, 2012; Carrillo-Pedrosa *et al.*, 2012; Levenspiel, 1999). These results corroborate the findings from the literature, for example Kang *et al.* (2015) and Qian *et al.* (2017), that observed a similar silica and iron oxide coating. The augmentation of the thickness of the coating with time could be studied by adding more samples. Not enough samples were made in his study to observe this augmentation of thickness. It is important to note that precipitation of iron hydroxide does not only happen on sulfides, it also precipitates on all particles in the sample.

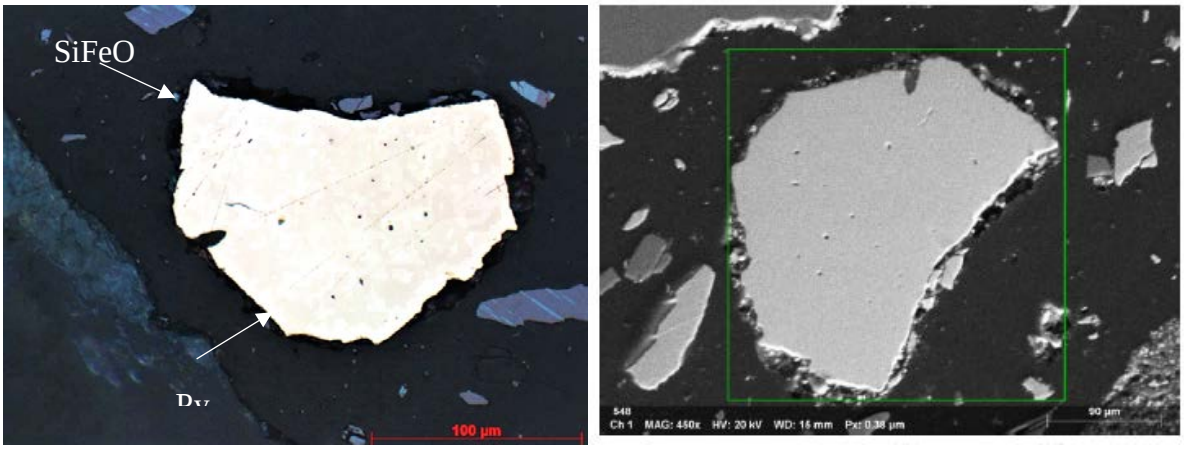


Fig. 4-8 : A pyrite particle passivated with a silica-iron coating (Py: pyrite; SiFeO: silica-iron oxide)

In addition to S, the buffered peroxide treatment solution reduced by two orders of magnitude the Ni release rate compared to the control, from 1.4 x10^{-3} mg/kg/day to 4.0 x 10^{-5} mg/kg/day, as presented in Table 4-7. Treatments that included silicates reduced the Ni release rate to 2.0 x 10^{-4} mg/kg/day. At least a portion of the reduction in release rate can be attributed to the reduction in sulfide oxidation, which was previously identified as the source of dissolved nickel in the waste rock effluent (Plante *et al.*, 2011b). Metal solubility may also explain the reduction in Ni concentration in the columns leachates. The minimum of solubility for nickel hydroxide and cobalt hydroxide is respectively at pH from 9.5 to 10.5 and from 10 to 12 (Cravotta III, 2008). The control and buffered peroxide treated columns maintained pH values less than the minimum of solubility for both metals. The two treatments with silicate started at a pH greater than the minimum of solubility, which was higher than 12, then the pH decreased, passing through the minimum

solubility range, and less than the minimum solubility range, at approximately 8.5, where nickel and cobalt hydroxides are not likely to precipitated.

Table 4-7 : S and Ni release rates* in column tests

Treatments **	Sulfur (mg/kg/day)	R^{2***}	Nickel (mg/kg/day)	R^{2***}
Control	0.2379	0.97	0.0014	0.99
Per+Car	0.1059	1.00	0.00004	0.96
Si	0.0551	0.98	0.0002	0.96
Si+Per+Car	0.0386	0.98	0.0002	0.94

*Release rates (R) were calculated using the standard slope equation $R = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ were C_2 and C_1 are the cumulative concentrations at t_2 and t_1 respectively. Only the stable part of the curves were used to calculate the release rates i.e. after 99 days.

Refer to **Table 2 for the solutions compositions (Per: hydrogen peroxide; Car: sodium carbonate; Si: sodium silicate).

*** Correlation coefficient

Saturation indices (SI) can be used to determine the likelihood of precipitation of secondary minerals. Columns leachate chemical compositions were used to calculate SI using Visual MINTEQ 3.1 software. A positive SI means possible precipitation while a negative SI means possible dissolution. A SI close to 0 means the mineral is at equilibrium. Results of leachates concentrations (mg/L), pH and alkalinity were used to define the conditions of cycle and calculate the saturation indices. As shown in Fig. 4-9, Ni was not likely precipitated as crystallized hydroxides for the peroxide treatment but may have precipitated for the two treatments with silicates from day 57 to 170. Ni hydroxides precipitation is a function of pH, as previously described, which affects its concentration in leachates, as shown in Fig. 4-5. pH, shown in Fig. 4-3, was higher for the treatments with silicate. Also, pH values were in the minimum of the solubility interval for nickel hydroxide for a short period of time, hence Ni may have precipitated during this interval. Because the SI indices are negative or decreasing for the Ni hydroxides, it could lead to believe that there are other possible Ni immobilization processes, such as mobility reduction (reduction of pyrite reactivity) or by co-precipitation with aluminum or amorphous iron oxy-hydroxides. Co-precipitation with iron oxy-hydroxides may explain the results of the sequential extractions, where nickel was associated with reducible phases. On the other hand, the

Ni concentrations in leachates were so low that even if saturation indices showed that nickel hydroxides were oversaturated for the two treatments with silicate for a portion of the tests, sequential extractions did not show a significant difference for the silicate treatments. Nickel oxides might not have precipitated. SI for cobalt showed possible oversaturation in $CoFe_2O_4$. Co saturation indices were calculated because it follows the same trend as Ni in leachates concentrations. However, because the solution was saturated in Si for the two treatments with silicate, it was impossible to calculate the saturation indices from day 2 to 57 with Visual MINTEQ 3.1 software. Al oxides might have precipitated under the column conditions. These secondary minerals were observed under scanning electron microscopy. In that case, the concentration of Al in leachates may have been a function of precipitation. In addition, the saturation indices showed that gypsum was not likely to precipitate (i.e saturation index always negative). Fe may have precipitated under multiple forms, such as $Fe_3(OH)_8$, ferrihydrite ($Fe^{3+}2O_3 \cdot 0.5(H_2O)$), goethite and lepidocrocite ($Fe^{3+}O(OH)$), Ti magnetite ($Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}O_4$) and cupric ferrite ($CuFe_2O_4$) for all the columns. These phases were probably the iron oxy-hydroxides observed under optical microscopy.

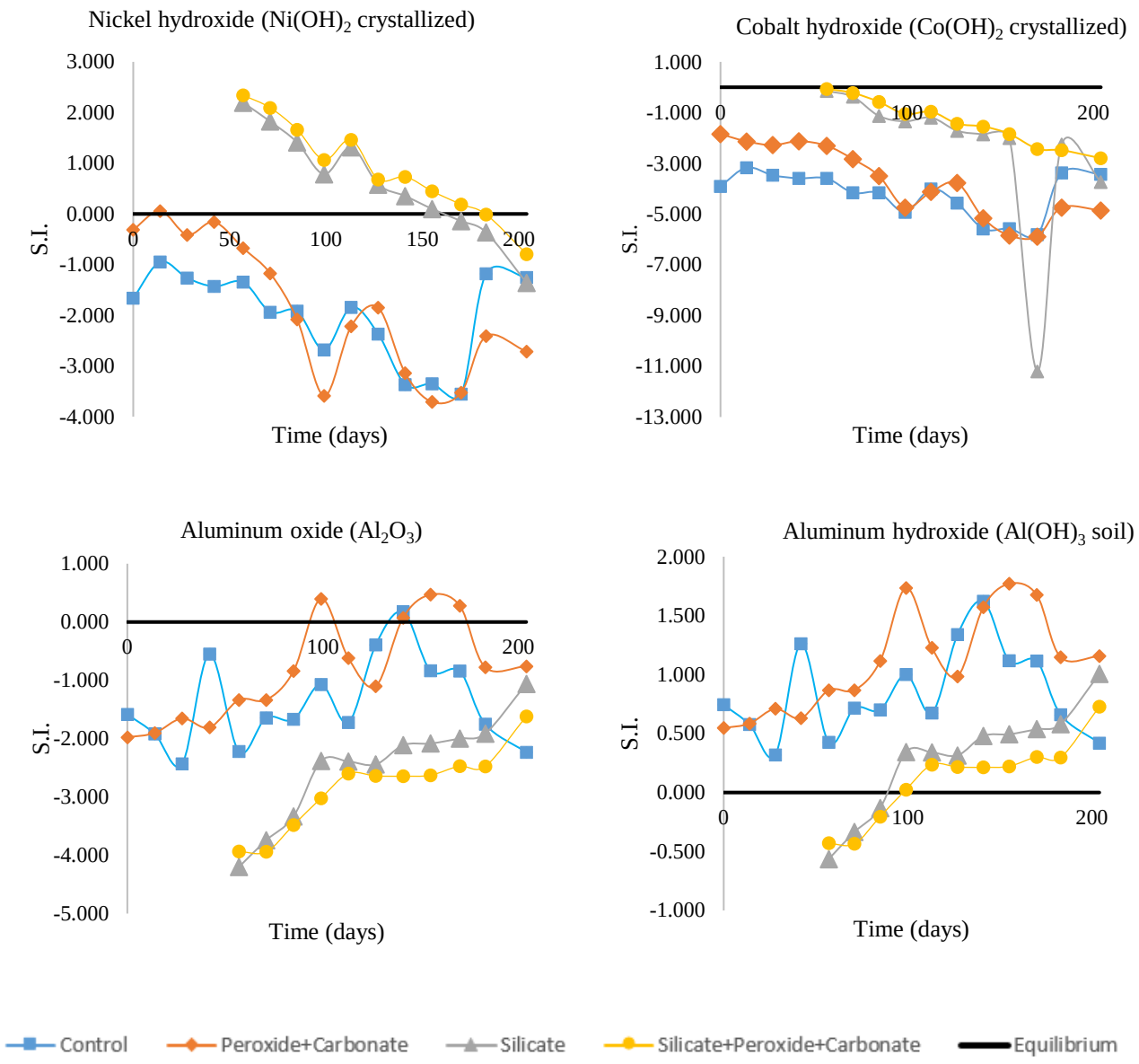


Fig. 4-9 : Thermodynamic equilibrium represented by the saturation indices calculated by VMinteq

Sequential extractions were performed to evaluate the Ni speciation and stability and observe possible differences between treatments and untreated waste rock. For all columns, most of the extracted Ni (82-92%) was extracted with the reducible phases associated with oxy-hydroxides, while the soluble/exchangeable fraction was similar for all columns (15-20%), although it was slightly lower for columns treated with silicate (15.5-16.6%) and silicate+peroxide+carbonate

(15.9-17.6%). These results suggest that most of the Ni might be retained or precipitated with oxy-hydroxides and will not be released as long as they remain stable. The phases are stable as long as the environment does not change and conditions do not become reducing. It is important to mention that the sequential extraction procedure did not involve an oxidizing step and did not remove Ni from the remaining sulfides. The waste rock initially contained approximately 600 ppm of nickel, while sequential extractions were only able to extract up to 376 ppm from the surfaces (particle size < 2 mm), illustrating that in all cases, part of the Ni sources were either not liberated nor soluble under the extraction conditions.

For all columns, less Ni was extracted from the first 10 cm, at the top of the columns (28% to 37% of the initial Ni, which is less than 200 mg/kg), than from the others layers (around 300 mg/kg). In addition, more Ni was associated with the soluble/exchangeable phases in the first 10 cm (7.4% to 10.3% of the extracted Ni) than in the other layers (5.0% to 7.3% of the extracted Ni). These results suggest that sulfides might have been oxidized at the top of the column, and nickel may have travelled and accumulated by sorption and co-precipitation lower within the columns. Less Ni was extracted from the silicate-treated column (27.7% to 57.8% of the initial Ni, which corresponds to 161-240 ppm) than from the other columns (32.9% to 63.9% of the initial Ni, which corresponds to 194-376 ppm). In addition, there was less nickel associated with the acid-soluble phases (both in extracted loading and proportion) in the columns treated with silicate and silicate+carbonate+peroxide compared to those of the untreated and carbonate+peroxide treatment. This might be explained by the coating effect created by the addition of silicate, as observed elsewhere (e.g., Evangelou (2001b); Kollias *et al.* (2014)). Another noteworthy observation about the sequential extraction results is that while the treatments involving peroxide did force the sulfides to oxidize and release their Ni content, the speciation of the extracted Ni at the end of the column tests remained somewhat similar between columns in terms of quantity and relative distribution. This observation suggests that the Ni might have been removed from the waste rocks upon peroxide treatment, i.e. was collected into the leachate, rather than being accumulated within soluble/exchangeable, acid-soluble or reducible fractions.

The sequential extraction results can be view from a waste rock management perspective. In the case of waste rock surface disposal, the waste rock would be less reactive because it suffered forced oxidation and passivation. That means that treating the waste rock may reduce, and maybe

eventually eliminate, in these particulate conditions, the effluent treatment process required to maintain the final effluent below the environmental norms. After treatment, the waste rock effluent would have concentrations of nickel that are well below the regulations.

For the in situ tests, Ni was released when high volumes of solution and water were added. Adsorbed Ni and soluble precipitated phases may have leached out during both liquid additions. During dryer seasons, soluble salts build up on waste rock surfaces (Nordstrom, 2011). When a major rainfall happens, theses salts may be solubilized and leached in effluents (Nordstrom, 2011). Also, because peroxide is an oxidant, Ni may be solubilised due to the effect of forced oxidation. Between 2.2 and 3.2 days, the Ni concentration was reduced by the dilution effect following watering. After a couple days, the Ni concentration increased because the leachate was no longer diluted. After 20 days, when the concentration of S was reduced, the reaction of sulfides with hydrogen peroxide was probably finished. Peak S values correspond to elevated Ni concentrations, suggesting the relationship between sulfide oxidation and release of Ni in the effluent. Because only a few results from the field tests could be obtained, in situ experimental cell results can only give an idea if this type of treatment and delivery system can be effective when used on a waste rock pile, but it was not possible to calculate release rates. Historical records of the field experimental cell effluent analyses revealed that Ni concentrations tended to increase with time, related to the decrease in sorption capacity of the waste rock (Demers *et al.*, 2013; Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2010b). The annual Ni average for the experimental cell used in this study was 0.008±0.005 mg/L in 2006, and rose to 0.015±0.009 mg/L in 2013. For the cell containing similar waste rock but aged approximately 25 years, annual Ni average concentrations were 0.234±0.111 mg/L in 2006 and 1.92±0.20 mg/L in 2013. Results from the present experiment showed that sulfide oxidation occurred and Ni release was greater than the 2013 annual average, up to 0.087 mg/L, although it is not possible to compare to the current average because monitoring stopped in 2013. However, the annual S concentration average was 74.4±18.3 mg/L in 2013, while much greater concentrations were recorded during the more recent test, up to 304 mg/L, indicating stronger oxidation. The return to S concentrations near 100 mg/L after 20 days hints that forced oxidation was completed. Field tests on a longer time period should be made to validate the results and provide further insight on the durability of the oxidation-passivation mechanisms.

The method used has some limits. There were multiple operational difficulties that happened while doing the on site experimental cell tests, as for example the difficulty to obtain enough clean water for the tests and the ambient conditions that were unfavorable. Also, the material used is heterogeneous and is submitted to preferential pathways. The sulfides might not have reacted as much in experimental cell as in the column tests. Finally, a particle segregation was used in the experimental cell between the fine and coarse particles. The fine particles on top of the pile could have reacted more than the bottom of the pile, which is coarser.

4.8 Conclusion

In summary, nickel CND has been observed in the Lac Tio mine waste rock pile effluent that sporadically exceeded the 0.5 mg/L regulatory limit (MELCC, 2012), before its treatment for nickel removal. The possibility to accelerate sulfides oxidation and/or passivate the waste rock surfaces was studied to attempt to reduce CND by applying a treatment solution on the waste rock. Eight different treatment solutions were previously tested in weathering cells on Lac Tio waste rock samples. The three that showed the bests results were tested in columns and are reported here: a peroxide and carbonate solution, a silicate, and a mix of silicate, carbonate and peroxide. The peroxide and carbonate solution showed the best results in term of nickel release rate, with a reduction from 1.4×10^{-3} mg/kg/day (untreated) to 4.0×10^{-5} mg/kg/day (treated). Sulfur release rates were reduced, a sign of passivation, from 0.24 mg/kg/day to 0.11 mg/kg/day for the buffered peroxide solution, and by four-fold for the silicate treatments. Results from sequential extractions and thermodynamic modelling suggested that following the treatment, Ni may have precipitated with iron hydroxides, being related to the reducible phases. Saturation indices suggested that Ni and Co did not precipitate as nickel and cobalt hydroxides when in semi-equilibrium conditions. However, sequential extractions showed that more nickel was leached at the top of the columns (opened to atmosphere), maybe as a result of greater oxidation of sulfides, and co-precipitated with iron oxy-hydroxides at the bottom of the columns. Finally, the sequential extractions results showed that the waste rock surfaces were quite clean from soluble nickel following treatments, suggesting low nickel mobility. The reduction in Ni and Co concentrations in leachates may therefore be attributed to (1) a reduction in pyrite oxidation (passivation), which was the source of Ni and Co, (2) precipitation with iron oxy-hydroxides, and (3) sorption.

To conclude, more tests and analyses should be done to apply these types of treatments to another material and customize the treatment solution. The mineralogical composition and sulfide concentration is an important factor in the success of these treatments. Also, because these tests only proceeded for six months, tests on longer time period should be made to affirm with certainty if it is a long term solution to CND and that nickel leachate concentration will not increase. More field tests should be made to assess this. In addition, only one treatment cycle was made on samples but it is unknown if more than one would be necessary in the long term. Optimizing the treatment solution concentration as well as quantity used is suggested. Finally, a Life Cycle Assessment would determine the feasibility of this kind of a treatment in relation with the impacts on the environment. An economic analysis would enable the determination of the viability of these treatments as a solution to nickel CND.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada's Collaborative Research and Development program for the financial support as well as Rio Tinto Iron and Titanium for their partnership with UQAT and making advanced research with Lac Tio mine site possible.

4.9 References

Bhattacharya P (2013) Pilot scale evaluation of soil washing for treatment of arsenic contaminated soil (PSEMA) Final report. in *Formas Research Project*).

Bussière B, Demers I, Dawood I, Plante B, Aubertain M, Peregoedova A, Pepin G, Lessard G, Intissar R, Benzaazoua M, Molson J, Chouteau M, Zagury G, Monzon M & Laflamme D (2011) Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio. in *Symposium 2011 Mines and the environment*Rouyn-Noranda, Quebec, Canada).

Chandra AP & Gerson AR (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* Volume 65:293-315.

Cravotta III CA (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.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011) Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock. in *Pan-Am CGS Geotechnical Conference, Toronto, Canada*).

Demers I, Bussière B, Plante B & Bouzahzah H (2012) Essais en colonnes sur les stériles de Havre-Saint-Pierre. (Unité de recherche et de service en technologie minérale).

Demers I, Molson J, Bussière B & Laflamme D (2013) Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Applied Geochemistry* Volume 33:346-356.

Evangelou VP (1995a) Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings. *J. Environ.Qual.* Volume 24:535-542.

Evangelou VP (1995b) *Pyrite oxidation and its control.* Boca Raton, FL

Evangelou VP (1996) *Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides.* Brevet 5,494,703 (Lesington, Kentucky) Attribué.

Evangelou VP (2001) Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potentiel field application. *Ecological Engineering* Volume 17(2-3):165-178.

Evangelou VP & Huang X (1994) *H2O2 induced oxidation proof phosphate surface coating on iron sulfides.* (États-Unis) Attribué.

Fytas F & Bousquet P (2002) Silicate micro-encapsulation of pyrite to prevent acid mine drainage. *CIM Bulletin* Volume 95(1063):96-99.

Huminicki D & Rimstidt D (2009) Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry* Volume 24:1626-1634.

Johnson DB & Hallberg KB (2005) Acid mine drainage remidiation options: a review. *Science of the Total Environment* 338:3-14.

Jouini M, Rakotonimaro TV, Neculita CM, Genty T & Benzaazoua M (2019) Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for feriferous acid mine drainage. *Environnemental Science and Pollution Research* 10.1007/s11356-019-04608-1.

Kang C-U, Jeon B-H, Park S-S, Kang J-S, Kim K-H, Kim D-K, Choi U-K & Kim S-J (2015) Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environmental Geochemistry and Health*.

Kollias K, Mylona E, Adam K, Papassiopi N & Xenidis A (2014) Supression of Pyrite Oxidation by Surface Silica Coating. *Journalof Geoscience and Environment Protection* Volume 2:37-43.

Kollias K, Mylona E, Papassiopi N & Xenidis A (2018) Development of silica protective layer on pyrite surface: a column study. *Environ Svi Pollut Res* 25:26780-26792.

Lindsay MBJ, Moncur MC, Bain JG, Jambor JL, Ptacek CJ & Blowes DW (2015) Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry* 57:157-177.

Martin V, Bussièere B, Plante B, Pabst T, Aubertin M, Medina F, M.-L. BL, Dimech A, Dubuc J & Poaty B (2017) Controlling water infiltration in waste rock piles: Design, construction, and monitoring of a large-scale in-situ pilot test pile. in *GEO Ottawa 2017*).

MELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Québec, Canada).

Nordstrom DK (2011) Hydrogeochemical processes goerning the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied gGeochemistry* 26:1777-1797.

Pepin G (2009) *Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ*. Mémoire (Université de Montréal).

Plante B (2010) *Évaluation des principaux facteurs d'nfluence sur la prédiction du drainage neutre contaminé*. Thèse (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Norandea, Québec, Canada).

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011a) Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water Environment* (30):22-37.

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011b) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water Environment* Volume 2011(30):2-21.

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC & Pratt AR (2010) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* Volume 25:1830-1844.

Puigdollers AR, Schlexer P, Tosoni S & Pacchioni G (2017) Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the formation of Oxygen Vacancies. *American Chemical Society Catalysis* 7:6493-6513.

Qian G, Schumann R, Li J, Short MD, Fan R, Li Y, Kawashima N, Zhou Y, Smart RSC & Gerson AR (2017) Strategies for Reduced Acid and Metalliferous Drainage by Pyrite Surface Passivation. *Minerals* Volume 7(42).

Richardson DE, Yao H, Franck KM & Bennet DA (2000) Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Biocarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate. *American Chemical Society Journal* Volume 122:1729-1739.

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019) Oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock to reduce contaminated neutral drainage. in *Geo-Environmental Engineering 2019*Concordia University, Montreal, Canada).

Seta AK & Evangelou VP (1996) Pyrite Microencapsulation: Potential for Abatement of Acid Mine Drainage. *America Society of MIning and Reclamation* 10,21000/JASMR96010690:690-694.

Vandiviere MM & Evangelou VP (1998) Comparative testing between conventional and microencapsulation approches incontrolling pyrite oxidation. *Journal of Geocheminal Exploration* Volume 64:161-176.

CHAPITRE 5 : ARTICLE 2 : LIFE CYCLE ASSESSMENT OF TWO APPROACHES TO MITIGATE CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE FROM MINE WASTE ROCK

5.1 Préambule

Afin de compléter l'analyse des résultats expérimentaux, l'approche de l'analyse de cycle de vie a été utilisée afin d'évaluer les impacts environnementaux de manière systématique. Puisque cette section de l'étude est originale, elle a été présentée sous forme d'un article. L'article présenté dans cette section a été soumis au journal *Journal of Cleaner Production* le 17 septembre 2019. Il présente les résultats d'une analyse de cycle de vie du traitement d'une cellule expérimentale de terrain avec une solution de peroxyde tamponné en comparaison avec le cas actuel, c'est-à-dire un traitement de l'effluent à l'aide d'un coagulant et d'hydroxyde de sodium. Les co-auteurs sont Pablo Tirado Seco, du Centre International de Référence sur le Cycle de Vie des Produits, Procédés et Services (CIRAIG Polytechnique Montréal), Isabelle Demers et Benoît Plante de l'IRME, ainsi que Jean-Philippe Cormier er Martin Theriault de Rio Tinto Fer et Titane Mine Lac Tio.

5.2 Abstract

Mine exploitation generates large quantities of waste rock. These rocks are excavated to reach the ore of interest and placed in a waste rock pile submitted to ambient conditions. When in contact with water and air, waste rock may leach metals at near neutral pH in the surrounding waters, called contaminated neutral drainage (CND). At the Lac Tio mine site, Rio Tinto exploits through an open pit a hemo-ilmenite deposit. Nickel concentrations sporadically higher than the 0.5 mg/L Ni standard (MELCC, 2012) are observed at the mine effluent, before a nickel removal treatment is applied. Laboratory works showed that treating the waste rock with a buffered peroxide solution could be an effective way to reduce nickel CND generation potential (Roy et al., 2019a). Two scenarios were compared to manage the nickel CND generation. The first scenario is the actual one, where the effluent is constantly treated for nickel removal. The second scenario consists of a buffered peroxide treatment applied to the waste rock to accelerate oxidation and Ni release and then treating the mine effluent for a short period of time, until Ni concentrations reach below the

environmental standard. The goal of the study was to draw the inventory of the two scenarios mentioned and to compare their environmental potential impacts. The potential impacts for this study were evaluated using the IMPACT World+ Life Cycle Inventory Assessment (LCIA) method (Bulle *et al.*, 2019). A Life Cycle Assessment (LCA) is a study of the potential environmental impacts of a process/product on all stages of its life, from the raw materials to its disposal. The results of the LCA showed that over 100 years, the actual scenario generates greater impacts than the waste rock treatment scenario. The use of a coagulant for nickel removal in the mine effluent treatment is the cause for the majority of the impacts of the actual scenario.

5.3 Introduction

Mine exploitation generates large amounts of solid wastes, including tailings (slurried fine particles resulting from mineral processing) and waste rock (coarse particles from mining). Tailings and waste rock can contain minerals that generates acid and metals in surrounding water by oxidation when in contact with oxygen and water, such as sulfides (Lindsay *et al.*, 2015). This phenomenon is called acid mine drainage (AMD) (Lindsay *et al.*, 2015). When enough neutralizing minerals are present in the waste to neutralize the generated acid and keep a near neutral pH, the effluent is called contaminated neutral drainage (CND) (Jacobs *et al.*, 2014). Oxidation of pyrite (FeS_2) at near neutral pH is shown in the Equation 5-1 (Johnson & Hallberg, 2005).

$$FeS_{2(s)} + \frac{15}{4}O_{2(g)} + \frac{7}{2}H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \qquad 5\text{-}1$$

Different methods are used for waste rock management to limit the transport of water or oxygen through the waste rock pile (Johnson & Hallberg, 2005). Water covers, multi-layer covers and geomembranes, to only mention a few, are popular in the mining industry. These covers are mainly composed of a low permeability layer, either natural soil or membranes, to limit water transport, or a saturated, unreactive fine material to limit oxygen transport. Although these covers can be effective methods, they can also be expensive and difficult to implement because of the unavailability of large quantities of natural soil for the cover or good quality materials, especially in the case of huge open pit mines. Cover implementation on large waste rock piles is also very difficult because of dimensions and steep slope angles.

This project is in partnership with Rio Tinto Iron and Titanium Lac Tio mine, located near Havre Saint-Pierre, in the Côte-Nord region of Quebec, Canada. Lac Tio is an open pit mine with a hemo-ilmenite deposit containing traces of sulfides, which contain small amounts of nickel. At the mine effluent, before its treatment for nickel removal, nickel concentrations sometimes higher than the 0.5 mg/L environmental standard (MELCC, 2012) have been observed. The source and geochemical behaviour of nickel was investigated by Plante *et al.* (2011b), Demers *et al.* (2011b) and Demers *et al.* (2012). Nickel is released by oxidation of nickel-bearing pyrite and appears in the effluent up to decades after oxidation due to sorption on plagioclases. The mine effluent is presently treated with sodium hydroxide and a coagulant to elevate pH and facilitate nickel hydroxide precipitation. Flocs are removed by passing the effluent through the waste rock pile. A first phase of this project studied the possibility to accelerate pyrite oxidation and to passivate its surfaces to reduce the long-term CND generation potential from the waste rock piles. Laboratory work consisted of applying a treatment solution to waste rock samples, followed by periodic rinsing with water to simulate rain fall. The tests were performed in laboratory weathering cells and columns (Roy, 2019; Roy *et al.*, 2019a; Roy *et al.*, 2019b). Several treatment solutions were tested, however a carbonate buffered peroxide solution showed the best results in terms of a rapid oxidation of sulfides and precipitation of iron oxy-hydroxides that prevented further oxidation of nickel-bearing pyrite. This treatment showed the biggest reduction of the nickel and sulfur release rates, a result of sulfides passivation. The nickel release rate in columns was reduced from 1.4×10^{-3} mg/kg/day (untreated) to 4.0×10^{-5} mg/kg/day (treated). The sulfur release rate was reduced by more than half of the untreated waste rock release rate. Preliminary testing on an experimental cell on the field was also performed and allowed confirming the potential application of oxidation/passivation to reduce CND. Treating the waste rock could potentially lead to a reduction in effluent treatment needs. However, there are questions about the environmental impacts of brining and using peroxide and carbonate on the mine site; a LCA would help identify if there are environmental gains in using this type of treatment.

IMPACT World+ (Bulle *et al.*, 2019) is the update to IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2002) and two other methods, EDIP and LUCAS, applied to European and Canadian conditions respectively. It is regionalized and takes into account the country of production and utilization of the product. It increases the discriminating power of the life cycle assessment. There are also new impact

indicators added to IMPACT World+ that were not present in IMPACT 2002+, such as water consumption impacts on human health and the long-term impacts of marine acidification on ecosystem quality. On the opposite, IMPACT 2002+ is representation of Western European conditions. The use of this method for a process in North America can give an idea of the impacts, but is not representative of the regional conditions, because it implies that all of the life cycle emissions, production and resource conditions are based in Europe. IMPACT World+ is presented the same way as IMPACT 2002+, that is midpoint level, damage level, area of protection and area of concerns viewpoints. The results are similar for the two methods. However, there are a few differences in terms of normalization factors, such as the freshwater ecotoxicity. As can be observed in the results section, the differences in these factors sometimes affect the results obtained for certain processes or products that may not have a significant impact in IMPACT World+, but can show significant impacts with IMPACT 2002+ (Bulle *et al.*, 2019).

It is important to remember that the use of a life cycle inventory assessment (LCIA) implies the application of multiple hypotheses, as can be observed in the method section below. Thus, the obtained results are not an exact study of the impacts, but in fact a representation of the potential impacts and proportions they can represent.

Life cycle assessment (LCA) was first applied to the mining industry in the late 1990's (Bulle *et al.*, 2019). They were used to carry out the life cycle inventory of metal production processes (Bulle *et al.*, 2019). Since then, LCAs have been applied to not only the operation processes, but to all life cycle stages of the mine's life to evaluate environmental impacts (Bulle *et al.*, 2019). However, one major issue was claimed by Bulle *et al.* (2019): solid wastes are considered as an emission to the environment. The waste management is often not included in the LCA (Bulle *et al.*, 2019). Application of LCA to mining waste management methods does not only assess for the impacts of the wastes on the environment, but also for the waste management technique. This paper proposes an approach to quantify the environmental impacts of two scenarios of CND management for a specific case, the Lac Tio mine site waste rock management, presented as benefits and drawbacks of both scenarios. Furthermore, it presents a methodology and solutions for the evaluation of alternatives for perpetual mine effluent treatments.

5.4 Methodology

5.4.1 Scenario definition

Two scenarios were defined as scenario 1 and scenario 2, as presented in Table 5-1.

The first scenario is the actual effluent management at Lac Tio mine. To prevent nickel concentrations from exceeding the environmental regulation, a mixture of sodium hydroxide and a sulfide polymer for coagulant is injected in the mine effluent. pH is increased and nickel hydroxides are precipitated.

For the second scenario, a waste rock treatment is applied. It consists of applying a solution containing hydrogen peroxide (H_2O_2) and sodium carbonate ($NaHCO_3$) to the waste rock pile to force sulfide oxidation to rapidly release a large quantity of nickel. This solution also increases the pH and forces iron oxy-hydroxides precipitation, creating a passivation layer around the sulfides particles. This layer protects against oxygen and inhibits the oxidation reaction, which inhibits nickel from being released (Roy, 2019; Roy *et al.*, 2019a; Roy *et al.*, 2019b). Mine effluent treatment for nickel removal would be necessary for 72h only. Indeed, as shown in Demers *et al.* (2011b), nickel takes about 24h to come out of the waste rock once contact with water has occurred for the tested waste rock configuration. Water movement is not limited by hydraulic conductivity because of the coarse particle size and porous nature of the waste rock pile. Adding a security factor of 48h, 72h would be necessary to make sure all leached nickel has been treated.

Table 5-1: Scenarios management approaches and definition reduce the CND generation potential

Scenario	Waste rock treatment	Mine effluent treatment
Scenario 1	None	Sulfide polymer coagulant and sodium hydroxide
Scenario 2	Hydrogen peroxide and sodium carbonate	Sulfide polymer coagulant and sodium hydroxide

5.4.2 Objective of this study

The objectives of this study were to assess and compare the environmental potential impacts of the two scenarios. The function of this study is to manage the waste rock and its effluent to reduce the CND generation potential. The functional unit, i.e. the reference to which all inputs and outputs are normalized, was defined as the management of a 71.7 tonnes waste rock pile and its effluent in 2019 for 100 years at the Lac Tio mine site, with annual precipitation of 23 m^3/year of rain (results from the Johan Beetz meteorological station, Environment Canada, approximately 50 km from Lac Tio mine).

5.4.3 System boundaries

Fig. 5-1 shows the studied system and the boundaries of the study. The system boundaries included the waste rock treatment and the mine effluent treatment. Also, all the materials (coagulants, chemicals and pumps), resources (freshwater from lake) and energy (diesel for the pumps, electricity) needed to fulfill the functional unit were included. The mine effluent treatment plant construction (a container) was excluded from the study because it is already on site and is exactly the same for both scenarios (Reid *et al.*, 2009).

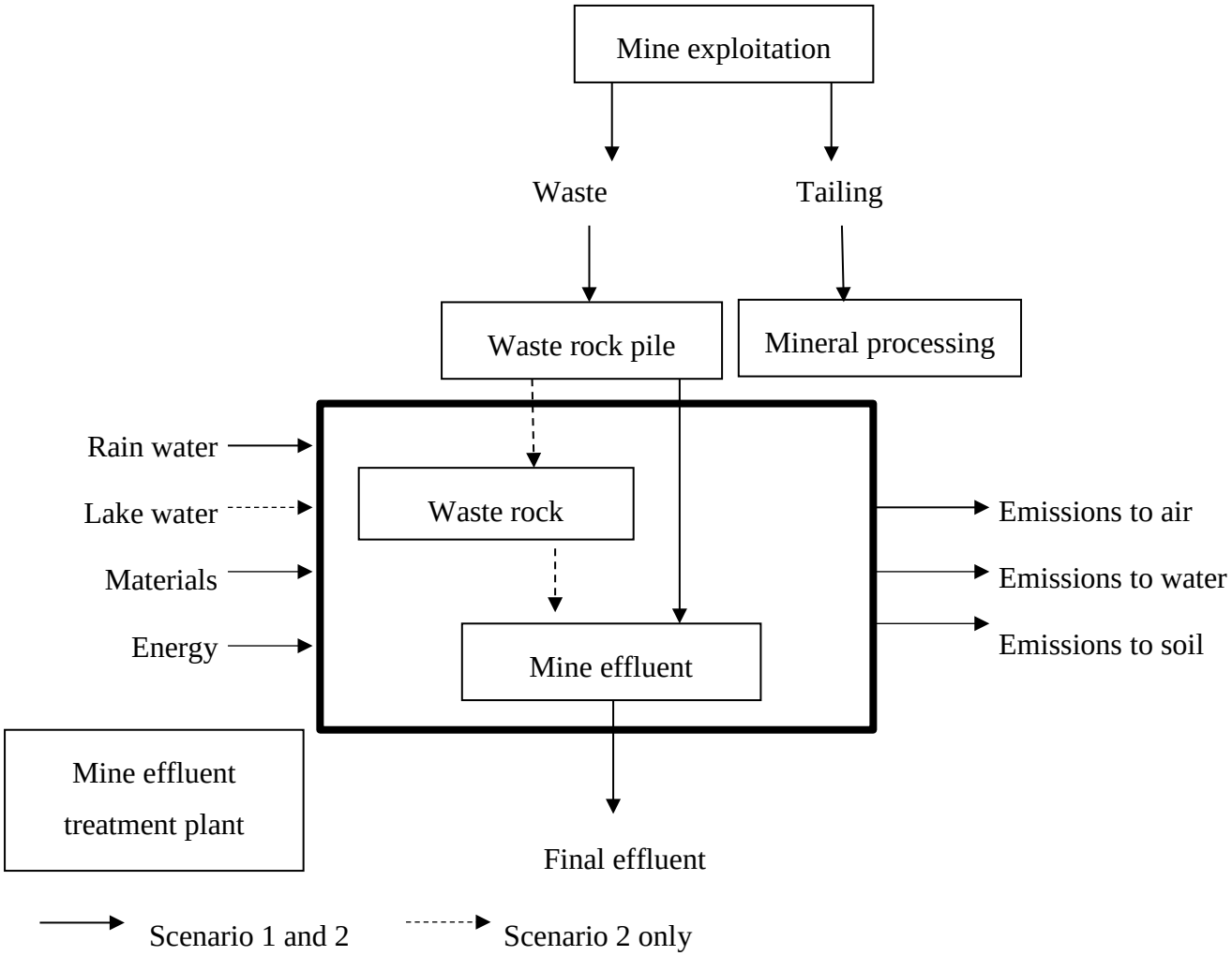


Fig. 5-1: Scenarios and boundaries

The temporal horizon considered was 100 years (arbitrary). Year 2019 was taken as an average year of the effluent treatment operation.

5.4.4 Life cycle inventory (LCI)

The modelling was performed with Simapro 8.4 software. The materials, energy and equipment were defined and calculated using primary data collected from the mining company, laboratory work and field tests. The choice of treatment solution comes from the results obtained in a previous study that showed the possibility to use a buffered peroxide solution to reduce CND generation

(Roy, 2019; Roy *et al.*, 2019a; Roy *et al.*, 2019b). The data collection was completed by assumptions and hypotheses. The main assumptions are:

- The LCA was applied to an experimental cell instead of a waste rock pile because the experimental cell is a constrained unit where data was available. Extrapolation and many assumptions would be required to apply the study on the entire waste rock pile; this could become a next step study.
- Constant nickel release rate from untreated waste rock: observation from laboratory tests (Roy *et al.*, 2019a);
- Treatment solution watering flow : 6L/min: from field tests (Demers *et al.*, 2011b);
- No scale effect on release rates : similar release rates in columns and experimental cells for Ni at Tio mine (columns results can be applied to an experimental cell) (Plante *et al.*, 2014);
- The mine effluent after Ni removal treatment meets the quality standards (MELCC, 2012);
- The mine effluent treatment plant construction was excluded from the study: it is already built on site (Cormier, personal communications). No additional building is required and the plant will not be demolished until the end of the mine life;
- No plant necessary for the waste rock peroxide treatment: only a pump using diesel, a garden sprinkler and an hose (Roy, 2019);
- The reaction of hydrogen sulfide (from peroxide oxidation) is complete and at its optimum of reactivity;
- The coagulant composition is approximated to 80% sodium sulfide and 20% sodium hydroxide. Even though it is not the correct composition, because the same coagulant is used in both scenarios, it is the difference in quantity that makes a difference in the obtained results.

The ecoinvent database (Wernet *et al.*, 2016) (cut-off by classification, 3.4 version) was used to complete the LCI and model the background processes. Because some of the needed materials were absent from the ecoinvent database, proxies were used to complete the model. Sodium carbonate

used in the waste rock treatment solution was approximated by calcium carbonate in ecoinvent. Table 5-2 presents the main data and assumptions.

Table 5-2: Main data and assumptions

Data	Values scenario 1	Values scenario 2	Sources	Estimated
Waste rock mass (experimental cell)	71667 kg	71667 kg	(Demers *et al.*, 2011a; Demers *et al.*, 2011b)	No
Waste rock porosity	0.35	0.35	(Demers *et al.*, 2011b)	No
Waste rock treatment solution quantity		9.135 m^3	(Demers *et al.*, 2011b)	Yes
Waste rock treatment solution concentrations		H_2O_2 30%: 20.1 ml/L $NaHCO_3$: 8.4 g/L	(Huminicki & Rimstidt, 2009; Roy, 2019; Roy *et al.*, 2019a; Roy *et al.*, 2019b)	No
Waste rock treatment solution watering flow		6L/min	(Demers *et al.*, 2011b)	No
Treatment solution flow trough waste rock time		24h+ security factor of 48h=72h	(Demers *et al.*, 2011b)	No
Nickel release rates	0.0014 mg/kg/day	0.0530 mg/kg/day for time≤72h 0.00004 mg/kg/day for time>72h	(Roy *et al.*, 2019a)	No
Hydrogen sulfide production		0.07 kg H_2S/kg H_2O_2		Yes
Rainfall	23 m^3/year	23 m^3/year	(Demers *et al.*, 2013)	No
Quantity of coagulant used	0.29 L/m^3	0.29 L/m^3	(Cormier, personal communications)	No
Coagulant composition approximation	80% sodium sulfide 20% sodium hydroxide	80% sodium sulfide 20% sodium hydroxide		Yes
Pump for treatment solution		5W, diesel	(moteurs, 2009)	Yes
Pump for coagulant	5W, electricity	5W, electricity	(moteurs, 2009)	Yes

5.4.5 Life cycle impact assessment

The method applied to assess the potential environmental impact was IMPACT World+ (Bulle *et al.*, 2019). Environmental performance was studied at two different levels of aggregation: two endpoint impact categories (Human health and Ecosystem quality) and several midpoints (most of them included in the two endpoints). The midpoint categories are a conversion of data from mass balance to effects on different aspects of the environment by using conversion factors included in the software. The endpoint categories are a grouping of midpoints categories in a common indicator. A midpoint can be used in more than one endpoint. The midpoint categories presented are: Climate change short term (CCST), Climate change long term (CCLT), Land occupation biodiversity (LO), Land transformation biodiversity (LT), Fossil and nuclear energy use (FNE), Mineral resources use (MRU), Water scarcity (WS), Freshwater acidification (FA), Terrestrial acidification (TA), Freshwater eutrophication (FEu), Marine eutrophication (ME), Freshwater ecotoxicity (FEc), Particulate matter formation (PMF), Photochemical oxidant formation (POF), Human toxicity cancer (HTC), Human toxicity non cancer (HTNC), Ionizing radiations (IR), Ozone layer depletion (OLD).

5.5 Results and discussion

5.5.1 Inventory analysis

The inventory showed that scenario 1 involved the largest amount of coagulant (mine effluent treatment solution). Also, because the waste rock was not treated in scenario 1, only scenario 2 involved the use of a buffered peroxide solution.

In terms of outputs, hydrogen sulfide was only emitted in scenario 2. On the opposite, scenario 1 leached more nickel than scenario 2. Emissions were larger for scenario 1 than scenario 2. Table 5-3 and Table 5-4 present the inventory for the waste rock and effluent treatments.

Table 5-3: Inventory for the waste rock (71.7 tons) treatment for 100 years

Inventory	**Scenario 1**		**Scenario 2**	
	In	Out	In	Out
Rainwater (m^3)	2300		2300	
Untreated effluent (m^3)		2300		2437.45
H_2O_2 (kg) for 25h treatment			79.87	
H_2S (kg)				5.34
Distilled water for H_2O_2 dilution (kg)			128.53	
Calcium carbonate (kg)			91.43	
Lake water for treatment solution dilution (m^3)			8.92	
Nickel (kg)		3.66		0.12
Diesel pump	5 hp		5 hp	

Table 5-4: Inventory for the effluent treatment for 100 years

Inventory	Scenario 1		Scenario 2	
	In	Out	In	Out
Untreated effluent (m^3)	2300		2437.45	
Treated effluent (m^3)		2300		2437.45
Sodium sulfide (kg)	616.54		2.48	
Sodium hydroxide (kg)	154.14		9.23	
Nickel (kg)	3.66	0.19	0.12	0.11
Diesel pump	5 hp		5 hp	

5.5.2 Impact evaluation analysis

5.5.2.1 Midpoint impact categories analysis

Midpoint impact categories results have been reported to percentages by dividing the scenario with the lowest result for a midpoint indicator by the one with the highest result. As observed on Fig. 5-2, scenario 1, which is continuing the actual effluent treatment and not applying a treatment to the waste rock (base case), had much greater impacts on all midpoint categories than the treated waste rock scenario, and represents 100% of impacts in all categories. Scenario 2, which is compared to scenario 1, represents less than 25% of the scenario 1 impacts for every studied indicator.

Each scenario can be analysed independently to assess the contribution to the total score of each process.

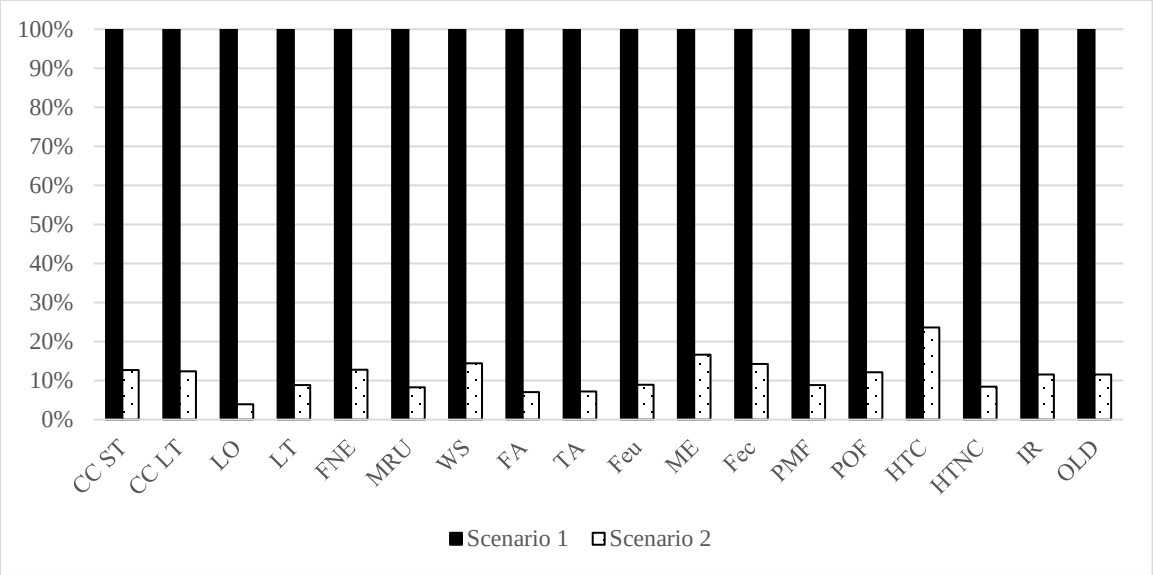


Fig. 5-2: Results of midpoint indicators (IMPACT World+). Comparison between scenarios.

Scenario 1

The production of sodium sulfide, used as a coagulant for the effluent treatment, represents the greatest contribution to the indicators, as presented on Fig. 5-3. Table 5-5 shows the main process and substance contributing to each score. Two of the categories have an elementary flow contributing to more than 100% of the total score of the category. The reason is that some processes in these categories have a positive contribution instead of a negative one (namely, water flows that are returned to the ecosystem and land transformation to more natural states).

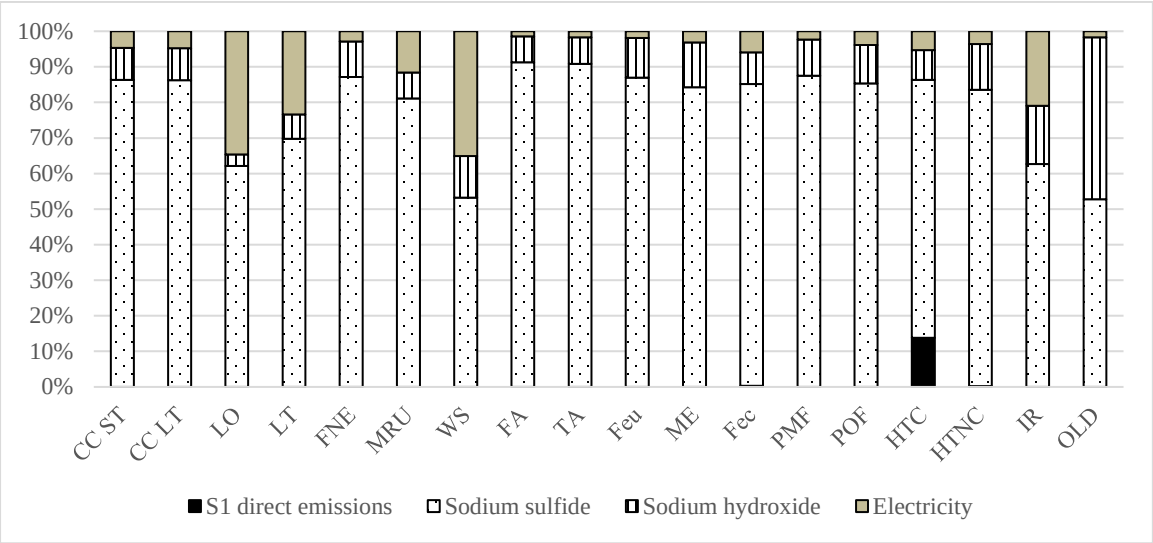


Fig. 5-3: Results of midpoint indicators (IMPACT World+). Contribution analysis. Scenario 1.

Table 5-5: Percentages of the substances with a major impact on midpoint indicators for scenario 1

Midpoint impact	Process	Substance	% of the midpoint impact
Climate change short term (CCST)	Sodium sulfide	Carbon dioxide, fossil	76.3
Climate change long term (CCLT)	Sodium sulfide	Carbon dioxide, fossil	81.9
Land occupation, biodiversity (LO)	Sodium sulfide	Occupation, forest, intensive	46.9
Land transformation, biodiversity (LT)	Sodium sulfide	Transformation to forest, intensive	112.1
Water scarcity (WS)	Sodium sulfide	Water turbine use China	3266.4
Freshwater ecotoxicity (FEc)	Sodium sulfide	Aluminum, water	75.4
Freshwater acidification (FA)	Sodium sulfide	Sulfur dioxide	64.0
Freshwater eutrophication (FEu)	Sodium sulfide	Phosphate	84.9
Marine eutrophication (ME)	Sodium sulfide	Nitrogen oxides	42.6
Terrestrial acidification (TA)	Sodium sulfide	Sulfur dioxide	61.6
Photochemical oxidant formation (POF)	Sodium sulfide	Nitrogen oxides	62.7
Human toxicity non cancer (HTNC)	Sodium sulfide	Arsenic, water	50.0
Human toxicity cancer (HTC)	Sodium sulfide	Chromiun VI	64.0
Ozone layer depletion (OLD)	Sodium hydroxide	Methane, tetrachloro, CFC-10	40.9
Fossil and nuclear energy use (FNEU)	Sodium sulfide	Coal, hard	40.2
Mineral resource use (MEU)	Sodium sulfide	Clay	50.5
Particulate matter formation (PMF)	Sodium sulfide	Sulfur dioxide	43.3
Ionizing radiations (IR)	Sodium sulfide	Radon-222	33.7

Scenario 2

Fig. 5-4 shows the results for the midpoint indicators for scenario 2. It can be observed that the production processes for hydrogen peroxide and calcium carbonate (waste rock treatment solution components) have the biggest contributions to the total score. Table 5-6 presents the contribution of the main elementary flow for each category.

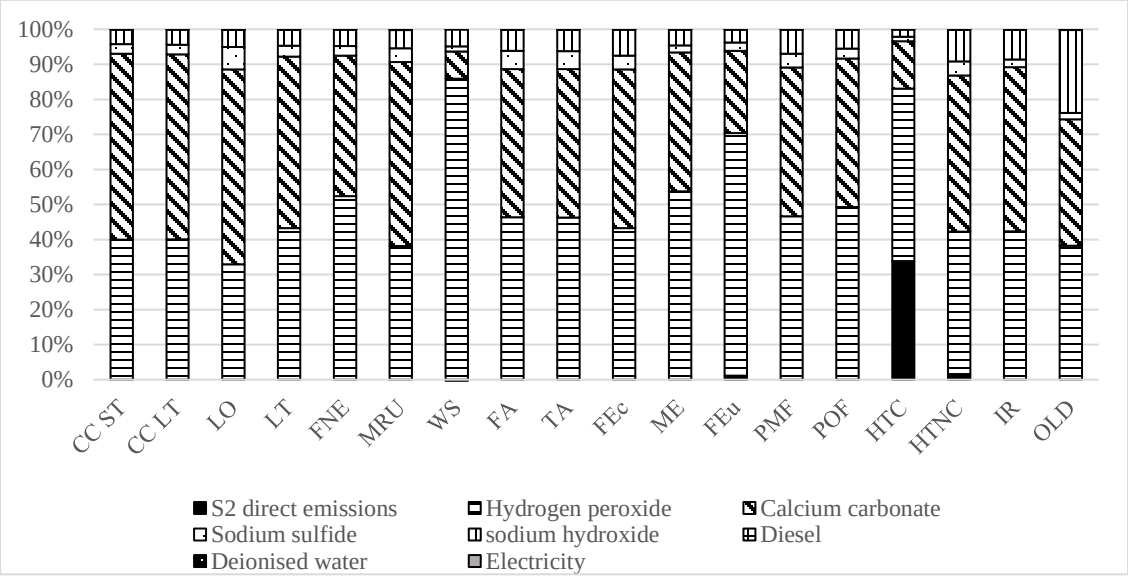


Fig. 5-4: Results of midpoint indicators (IMPACT World_). Contribution analysis. Scenario 2.

Table 5-6: Percentages of the substances with a major impact on midpoint categories for scenario 2

Midpoint impact	Process	Substance	% of the midpoint impact
Climate change short term (CCST)	Calcium carbonate	Carbon dioxide, fossil	44.3
Climate change long term (CCLT)	Calcium carbonate	Carbon dioxide, fossil	49.0
Land occupation, biodiversity (LO)	Calcium carbonate	Occupation, forest, intensive	41.0
Land transformation, biodiversity (LT)	Calcium carbonate	Transformation to forest, intensive	40.0
Water scarcity (WS)	Calcium carbonate	Water turbine use Serbie	3911.6
Freshwater ecotoxicity (FEc)	Hydrogen peroxide	Aluminum, water	63.4
Freshwater acidification (FA)	Hydrogen peroxide	Sulfur dioxide	36.1
Freshwater eutrophication (FEu)	Calcium carbonate	Phosphate	43.8
Marine eutrophication (ME)	Hydrogen peroxide	Nitrate	25.6
Terrestrial acidification (TA)	Hydrogen peroxide	Sulfur dioxide	34.3
Photochemical oxidant formation (POF)	Hydrogen peroxide	Nitrogen oxides	30.9
Human toxicity non cancer (HTNC)	Calcium carbonate	Arsenic, water	24.0
Human toxicity cancer (HTC)	Hydrogen peroxide	Chromiun VI	47.4
Ozone layer depletion (OLD)	Calcium carbonate	Methane, bromotrifluoro-, Halon-1301	25.6
Fossil and nuclear energy use (FNEU)	Hydrogen peroxide	Gas, natural/m^3	22.4
Mineral resource use (MRU)	Calcium carbonate	Clay	34.0
Particulate matter formation (PMF)	Hydrogen peroxide	Particulate, <2.5 µm	43.3
Ionizing radiations (IR)	Calcium carbonate	Radon-222	24.6

5.5.2.2 Endpoint impacts analysis

Human health endpoint contains climate change human health short term, climate change human health long term, water availability human health, particulate matter formation, photochemical oxidant formation, human toxicity cancer short term, human toxicity cancer long term, ionizing radiation human health and ozone layer depletion midpoints. Ecosystem quality endpoint contains climate change ecosystem quality short term, climate change ecosystem quality long term, marine acidification short term, marine acidification long term, land occupation biodiversity, land transformation biodiversity, water availability freshwater ecosystem, water availability terrestrial ecosystem, thermally polluted water, freshwater acidification, terrestrial acidification, freshwater eutrophication, marine eutrophication, freshwater ecotoxicity short term, freshwater ecotoxicity long term and ionizing radiation ecosystem quality midpoints.

It is possible to observe on Fig. 5-5 that scenario 2 represents only about 15% of the scenario 1 impacts for both studied endpoints.

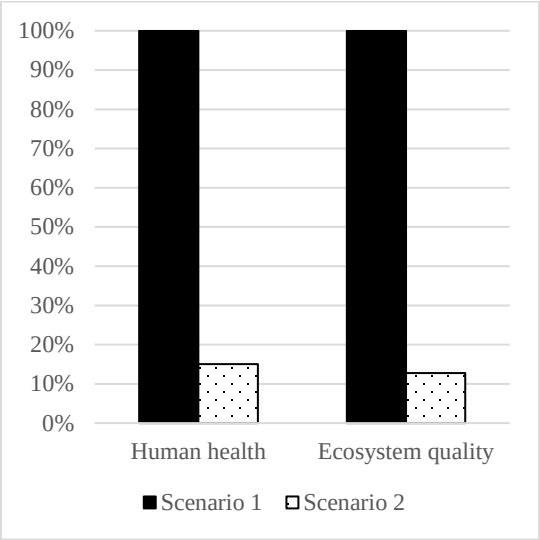


Fig. 5-5: Results of endpoint indicators (IMPACT World+). Comparison between scenarios.

Once again, the sodium sulfide (coagulant) production process has the biggest impact on both endpoint indicators for scenario 1 (84% for HH and 78% for EQ). Hydrogen peroxide has the biggest impact on both endpoints for scenario 2 (56% for HH and 65% for EQ), because very little coagulant is used, as showed in Fig. 5-6.

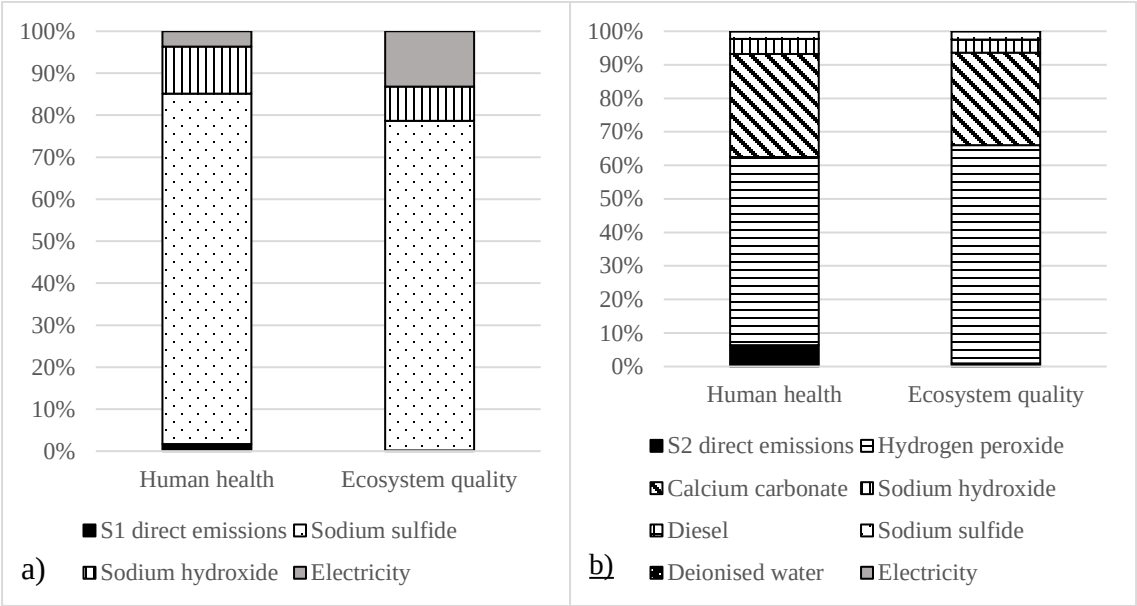


Fig. 5-6: Results of endpoint indicators (IMPACT World+). Contribution analysis. A) Scenario 1; b) Scenario 2.

5.5.2.3 Sensitivity analyses

Sensitivity analyses were performed to assess the robustness and validity of the results when some data, assumptions and hypotheses are modified.

LCIA method used

A sensitivity analysis was done by changing the LCIA method used for IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2002) instead of IMPACT World+ (Bulle *et al.*, 2019). A sensitivity analysis can assess for the different results obtained by using a different method. This proves the reliability of the results obtained and the sensitivity of a method to the different hypotheses used, such as the region of production, emissions and consumption.

Abbreviations are as followed for the midpoint indicators: Carcinogens (C), Non-carcinogens (NC), Respiratory inorganics (RI), Ionizing radiation (IR), Ozone layer depletion (OLD), Respiratory organics (RO), Aquatic ecotoxicity (AE), Terrestrial ecotoxicity (TE), Terrestrial acidification (TA), Land occupation (LO), Aquatic acidification (AA), Aquatic eutrophication (AE), Non-renewable energy (NRE), Mineral extraction (ME), Global warming (GW). The endpoint indicators are Human health, Ecosystem quality, Energy and Global warming.

For scenario 1, using IMPACT 2002+ increased considerably the contribution of the S1 direct emissions on aquatic ecotoxicity and human non-carcinogens indicators compared to previous results with IMPACT World+. Indeed, 58% of the aquatic ecotoxicity indicator comes from nickel emissions to water, as presented in Fig. 5-7. It was observed that hydrogen sulfide, produced following the reaction of hydrogen peroxide with sulfides, was not accounted for in IMPACT World+, and that the nickel impacts were increased in IMPACT 2002+. The increase in nickel impacts comes from the difference in the calculating method used between IMPACT 2002+ and IMPACT World+. Although, on a midpoint view, changing the method used changed the conclusions for some of the indicators (namely aquatic ecotoxicity and human non-carcinogens), on an endpoint view, tendencies and conclusions of the comparison remain the same for IMPACT World+ and IMPACT 2002+, as shown on Fig. 5-8.

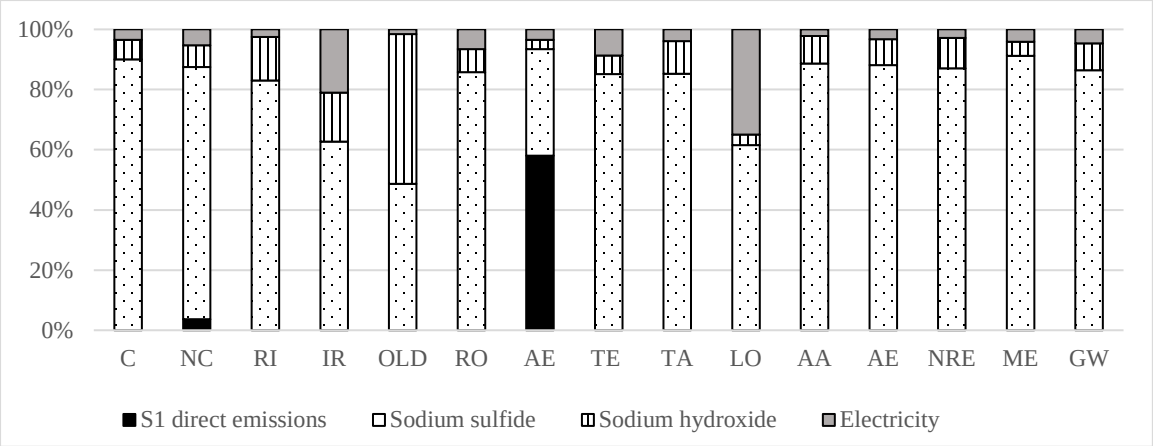


Fig. 5-7: Results of the midpoint indicators (IMPACT 2002+) Contribution analysis. Scenario 1

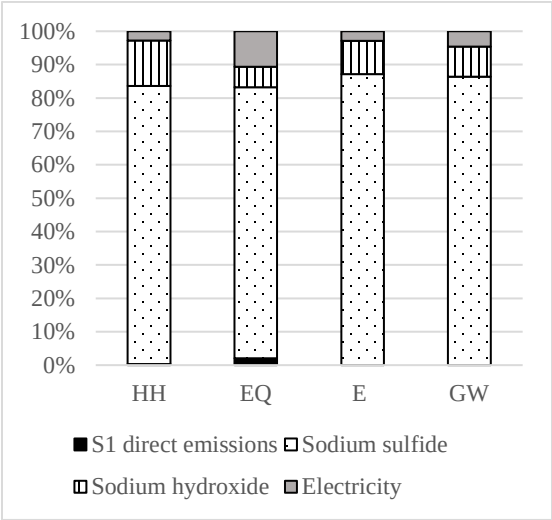


Fig. 5-8: Results of the endpoint indicators (IMPACT 2002+). Contribution analysis. Scenario 1

For scenario 2, changing the method for IMPACT 2002+ showed an increase of the contribution of the S2 direct emissions for the aquatic ecotoxicity, human non-carcinogens and aquatic acidification indicators, as presented in Fig. 5-9. This increase comes from direct nickel and hydrogen sulfide emissions in scenario 2. Indeed, nickel represents 90% of the aquatic ecotoxicity impact. Hydrogen sulfide represents 91% of the aquatic acidification impact and 24% of the human non-carcinogens impact.

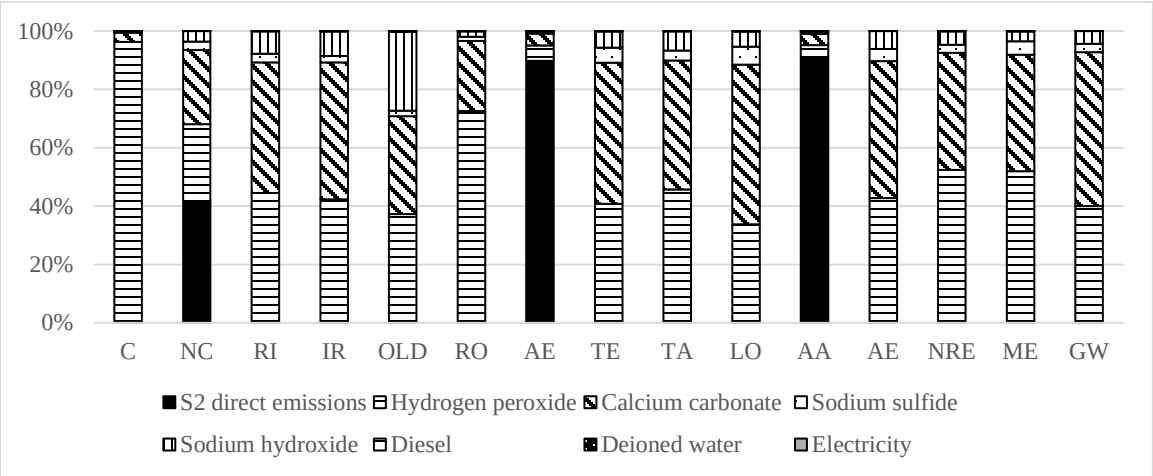


Fig. 5-9: Results of the midpoint indicators (IMPACT 2002+). Contribution analysis. Scenario 2

Results are almost the same for the two methods on an endpoint level, as shown in Fig. 5-10.

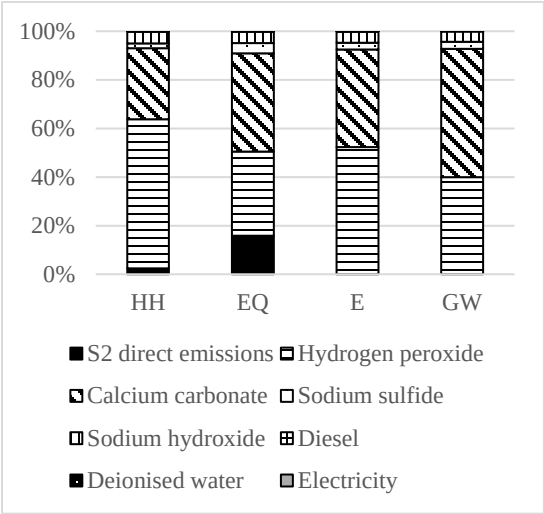


Fig. 5-10: Results of the endpoint indicators (IMPACT 2002+). Contribution analysis. Scenario 2

Finally, it is possible to compare the two scenarios with IMPACT 2002+. For the midpoint indicator, human carcinogens and aquatic acidification are higher for scenario 2 than with IMPACT World+. Even though some indicators are higher for scenario 2 with IMPACT 2002+ than IMPACT World+, the conclusion only changes for the human carcinogens indicator, as showed in Fig. 5-11. On an endpoint level, scenario 2 still only represents 15% of the scenario 1 impacts, as presented in Fig. 5-12. It was observed that nickel and hydrogen sulfide emissions were not taken into account in IMPACT World+.

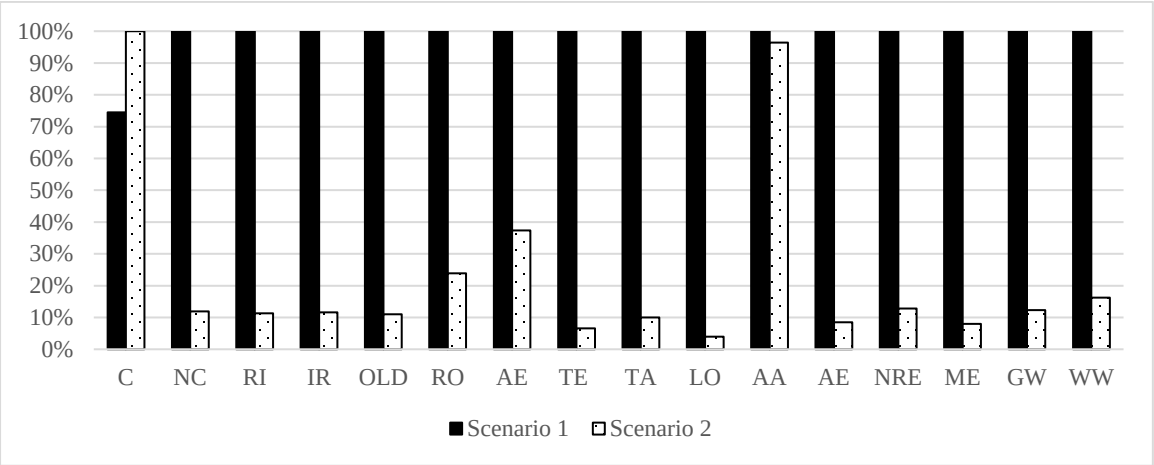


Fig. 5-11: Results of the midpoint indicators (IMPACT 2002+). Comparison between scenarios

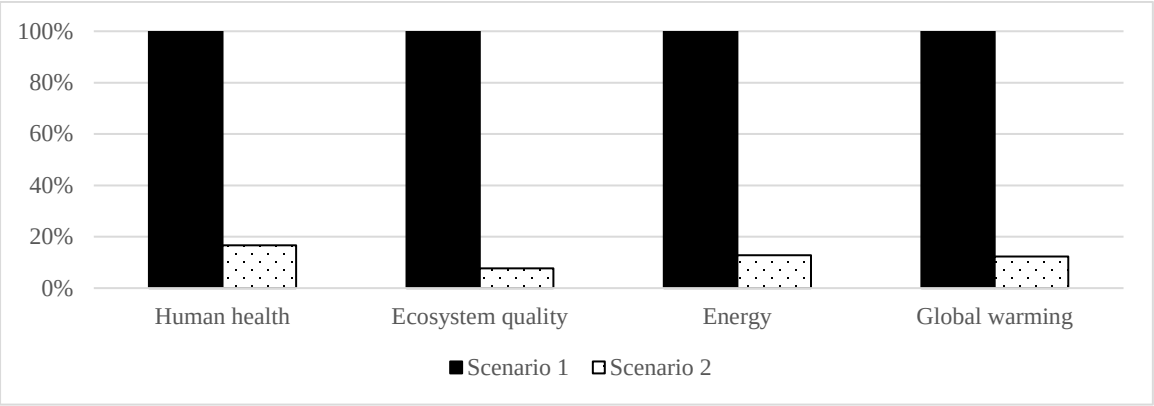


Fig. 5-12: Results of the endpoint indicators (IMPACT 2002+). Comparison between scenarios

Approximated parameters

Some parameters were estimated, either because the real value was unknown or kept confidential, or because more tests would be required to optimize these parameters. Sensitivity analyses were performed to assess the influence of these parameters with IMPACT World+ (Bulle *et al.*, 2019) and with IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2002). The base case was obtained with the initial estimated values, then a minimum case was established, where the studied parameter value was divided by approximately 2, and a maximum case was computed, where the studied parameter value was multiplied by approximately 2. Table 5-7 presents the studied parameters and their values, as well as analyses results. Figures for the sensitivity analyses are presented in complementary work.

Table 5-7 : Sensibility analyzes results

Parameter	Base case		Minimum case		Maximum case		Conclusion changed	Indicators affected
	S1	S2	S1	S2	S1	S2		
Sodium sulfide quantity (kg)	616.55	2.48	300	1.2	900	5	No, S1 has more impacts	
Sodium hydroxide quantity (kg)	154.13	9.22	75	4.5	300	18	No, S1 has more impacts	
Pump power (W)	5	5	2.5	2.5	10	10	No, only small variations in indicator results	
Waste rock treatment solution quantity	NA	H_2O_2: 79.87 kg Deionised water: 128.52 kg $CaCO_3$: 91.43 kg Lake water: 8.92 m^3	NA	H_2O_2: 39.935 kg Deionised water: 64.26 kg $CaCO_3$: 45.715 kg Lake water: 4.46 m^3	NA	H_2O_2: 159.74 kg Deionised water: 257.4 kg $CaCO_3$: 182.86 kg Lake water: 17.84 m^3	No, S1 has more impacts	
Hydrogen sulfide quantity (kg)	NA	5.34	NA	2.7	NA	10.6	Yes	Aquatic acidification: Maximum S2 higher than Base case S1

NA: Non-applicable

Conclusions only changed when changing the hydrogen sulfide emissions. This variation modified the scores of scenario 2 (hydrogen sulfide is emitted when the hydrogen peroxide in the waste rock treatment solution reacts with the sulfide) only for the three categories where hydrogen sulfide contributes: carcinogens, non-carcinogens and aquatic acidification. Even if scores changed for the

three categories, conclusions were only modified for the aquatic acidification indicator. When the hydrogen sulfide was doubled for scenario 2, the indicator result was higher than scenario 1.

For the other parameters studied by a sensitivity analysis, the conclusions were unchanged: scenario 1 had much greater impacts for all the indicators than scenario 2. Indeed, even doubling the waste rock treatment solution for scenario 2 represented less than 40% of the scenario 1 impacts.

5.5.3 Results discussion

As can be observed on the preceding figures, continuing to treat the mine effluent for 100 years like it is presently done yielded higher scores for the two endpoint indicators studied, namely human health and ecosystem quality. Treating the waste rock with a buffered peroxide solution and then only treating the mine effluent for 72h would reduce considerably the amount of coagulant and water treatment reagents used, and consequently the total score of the treatment. Indeed, the main contribution to the scores of the indicators came from the mine effluent treatment solution components: sodium sulfide and sodium hydroxide. It is although important to remember that the real solution used to treat the mine effluent is of confidential composition. Sodium sulfide and sodium hydroxide were the substances used to estimate its composition. The real contribution to the scores of the indicators of the solution currently used might be greater or lower than the ones simulated in this study. Nonetheless, it was the quantity used that made a difference between scenarios 1 and 2 because it was the same mine effluent treatment solution used in both scenarios. Also, the evaluation of the results in function of the nickel speciation was not made. The results might change in function of the nickel speciation, although it is expected to remain similar because the same nickel speciation was used in both scenarios.

The waste rock treatment solution quantity was also estimated to assess for optimum results. A smaller quantity might be enough to obtain the expected results. The quantity of solution can even be increased and still have lower impacts than scenario 1. Further tests are required at the field scale to provide a more precise figure of the treatment solution quantity that would be necessary to reduce nickel concentrations in effluent, and of the duration for which water treatment is required. However, the LCA results confirm the potential environmental benefits of an aggressive and very

short effluent treatment compared to a slightly contaminated effluent that requires long term treatment.

5.6 Conclusion

To conclude, a life cycle assessment was used to study the potential environmental impacts of two approaches to mitigate contaminated neutral drainage from a waste rock pile. The first approach, currently used at the mine site, is to perform water treatment with a pH modifier and coagulant to precipitate nickel. The second approach consists in accelerating oxidation in the waste rock and promoting passivation of mineral surfaces to reduce future nickel release from the waste rock pile. This second approach involves the use of a buffered peroxide solution to oxidize and passivate the waste rock, followed by very short term treatment of the nickel-bearing effluent. Further waste rock effluent would have nickel concentrations below the regulatory standard. This approach was validated in the laboratory, and preliminarily at the intermediate field scale. Concerns on the potential environmental impacts warranted the use of a LCA to compare both approaches. Results using the IMPACT World+ (Bulle et al., 2019) and IMPACT 2002+ (Jolliet et al., 2002) show that treating the waste rock with a buffered peroxide solution represents less than 15% of the potential impacts of the actual scenario. The sodium sulfide (coagulant) production process has the biggest impact on both endpoint indicators for scenario 1 (84% for human health (HH) and 78% for ecosystem quality (EQ)). Hydrogen peroxide has the biggest impact on both endpoints for scenario 2 (56% for HH and 65% for EQ), because very little coagulant is used. In addition, a sensitivity analysis was performed using IMPACT 2002+ (Jolliet et al., 2002), compared to IMPACT World+ (Bulle et al., 2019). The conclusions are the same for both methods, except for one indicator: human carcinogen, which is higher for scenario 2 than scenario 1 with IMPACT 2002+. Hydrogen sulfide is not taken into account in IMPACT World+, but is in IMPACT 2002+, which is the reason for the different results. Otherwise, both methods show that scenario 2 has lower environmental impacts than scenario 1. In that sense, treating the waste rock and preventing CND not only reduces the total score on the studied indicators, but also reduces considerably the quantity of mine effluent treatment reagents needed. This might not only be a bonus for the environment, but also may provide significant cost reductions. A detailed Life Cycle Costing analysis would be necessary to confirm this conclusion.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada's Collaborative Research and Development program for the financial support as well as Rio Tinto Iron and Titanium for their partnership with UQAT and making advanced research with Lac Tio mine site possible.

5.7 References

Bulle C, Margni M, Patouillard L, Boulay A-M, Bourgault G, De Bruille V, Cao V, Hauschild M, Henderson A, Humbert S, Kashef-Haghighi S, Kouinina A, Laurent A, Levasseur A, Liar G, Rosenbaum RK, Roy P-O, Shaked S, Fantke P & Jolliet O (2019) IMPACT World+: a globally regionalized life cycle impact assessment method. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 10.1007/s11367-019-01583-0.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011a) 2011 Pan-Am CGS Geotechnical Conference. *Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock.* (Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011b) Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock. in *Pan-Am CGS Geotechnical Conference, Toronto, Canada*).

Demers I, Bussière B, Plante B & Bouzahzah H (2012) Essais en colonnes sur les stériles de Havre-Saint-Pierre. (Unité de recherche et de service en technologie minérale).

Demers I, Molson J, Bussière B & Laflamme D (2013) Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Applied Geochemistry* Volume 33:346-356.

Huminicki D & Rimstidt D (2009) Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry* Volume 24:1626-1634.

Johnson DB & Hallberg KB (2005) Acid mine drainage remidiation options: a review. *Science of the Total Environment* 338:3-14.

Jolliet O, Margni M, Charles R, Humbert S, Payet J, Rebitzer G & Rosenbaum RK (2002) IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 8(6):324-330.

MDDELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Québec, Canada).

moteurs B (2009) *GMP 211-530 Groupe motopompe.*

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water Environment* Volume 2011(30):2-21.

Plante B, Bussière B & Benzaazoua M (2014) Lab to field scale effects on contaminated neural drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration* (137):37-47.

Reid C, Bécaert V, Aubertin M, Rosenbaum RK & Deschênes L (2009) Life cycle assessment of mine tailings management in Canada. *Journal of Cleaner Production* 17:471-479.

Roy V (2019) *Accélération de l'oxydation et passivation des sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de DNC (To be published)*. Master thesis (Polytechnique de Montréal, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada).

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019a) Kinetic Testing for Oxidation Acceleration and Passivation of Sulfides in Waste Rock Piles to Reduce Contaminated Neutral Drainage Generation Potential (To be published).

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019b) Oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock to reduce contaminated neutral drainage. in *Geo-Environmental Engineering 2019*Concordia University, Montreal, Canada).

Wernet G, Bauer C, Steubing B, Reinhard J, Moreno-Ruiz E & Weidema B (2016) The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 21(9):1218-1230.

5.8 Complimentary work

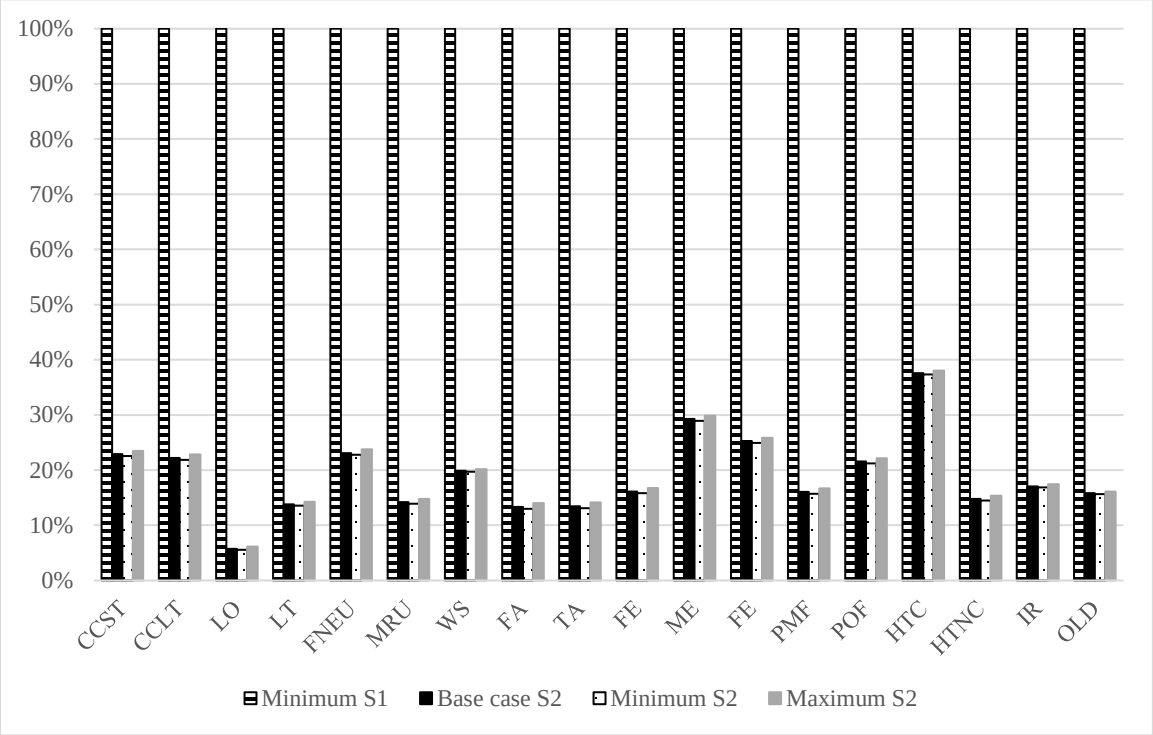


Fig. 5-13: Results for midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analysis. Sodium sulfide quantity used for scenario 2 compared to scenario 1 minimum case

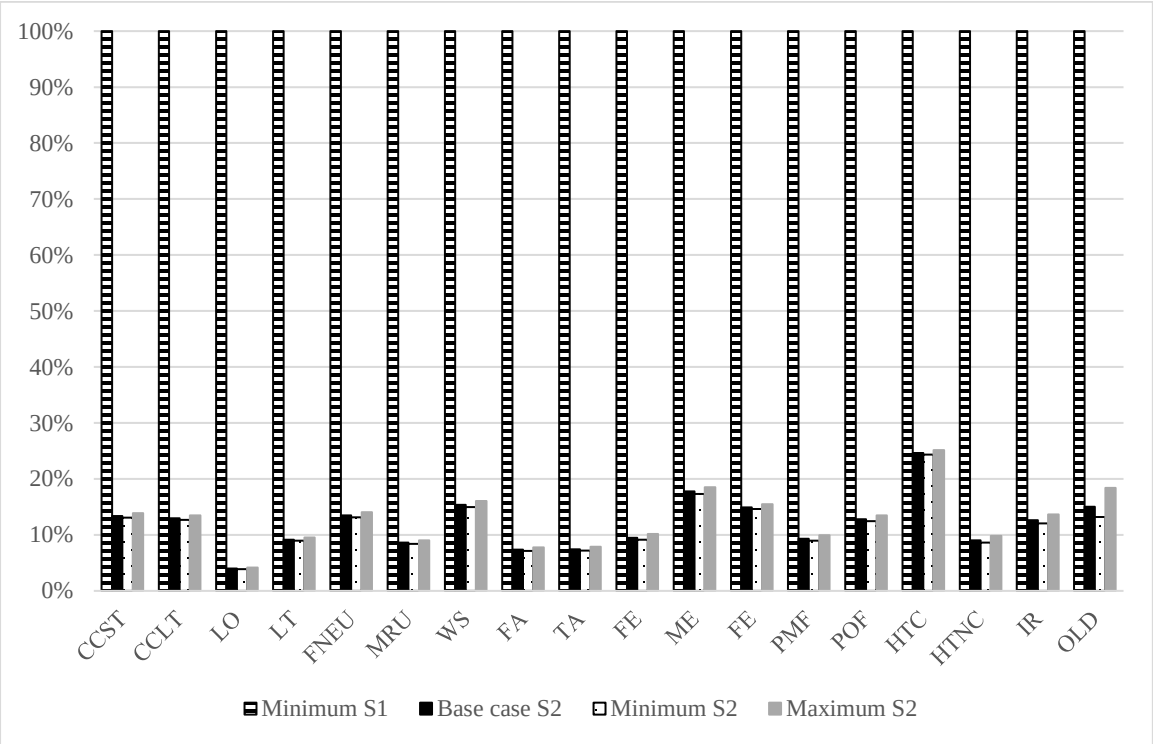


Fig. 5-14: Results for the midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analyses. Sodium hydroxide quantity used for scenario 2 compared to scenario 1 minimum case

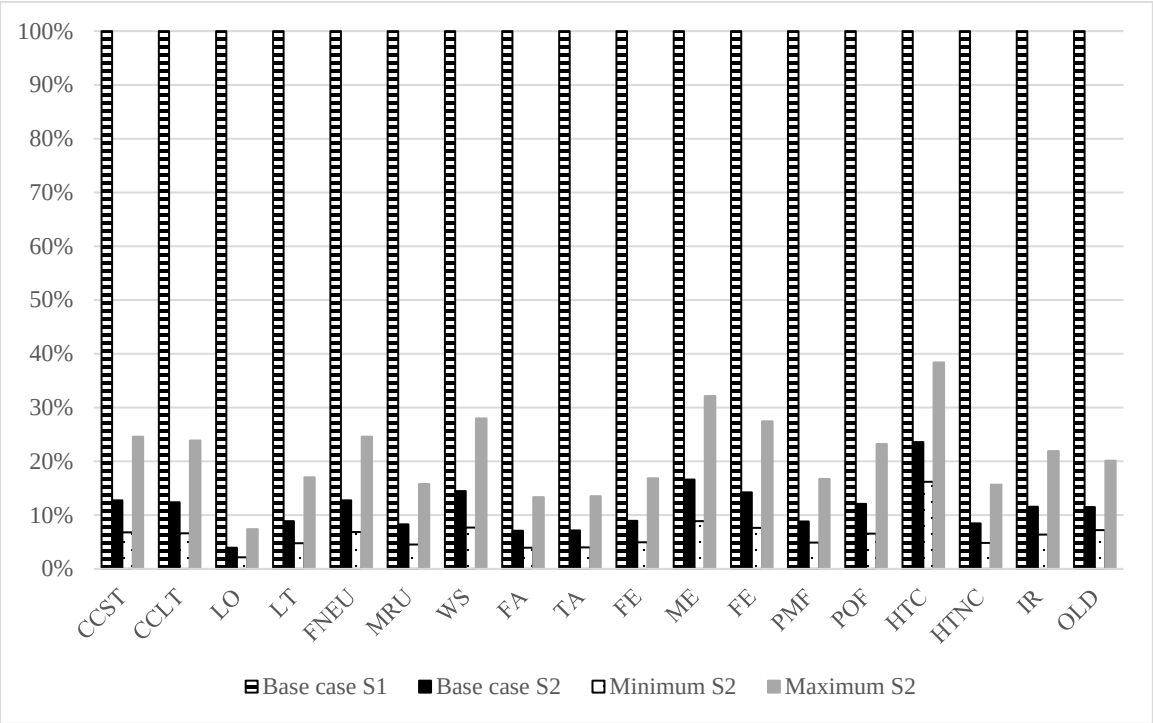


Fig. 5-15: Results for the midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analysis. Waste rock treatment solution used for scenario 2 compared to scenario 1 base case

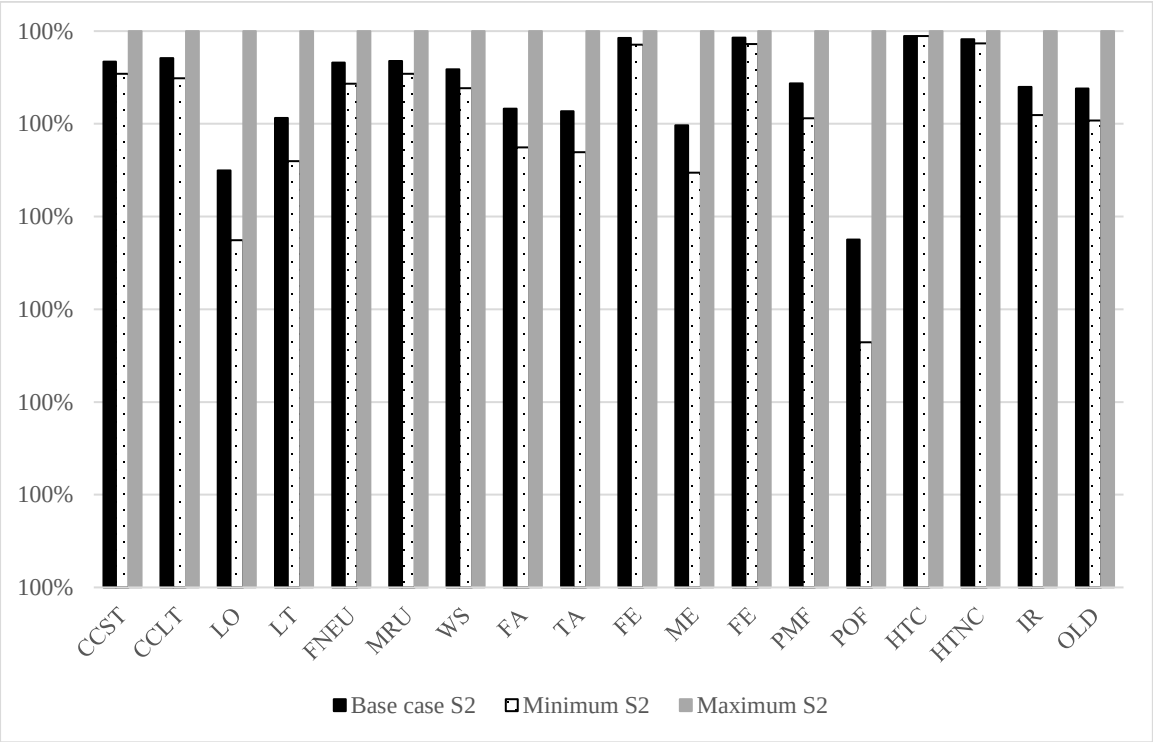


Fig. 5-16: Results for the midpoint indicators (IMPACT World+). Sensibility analysis. Pump power for scenario 2

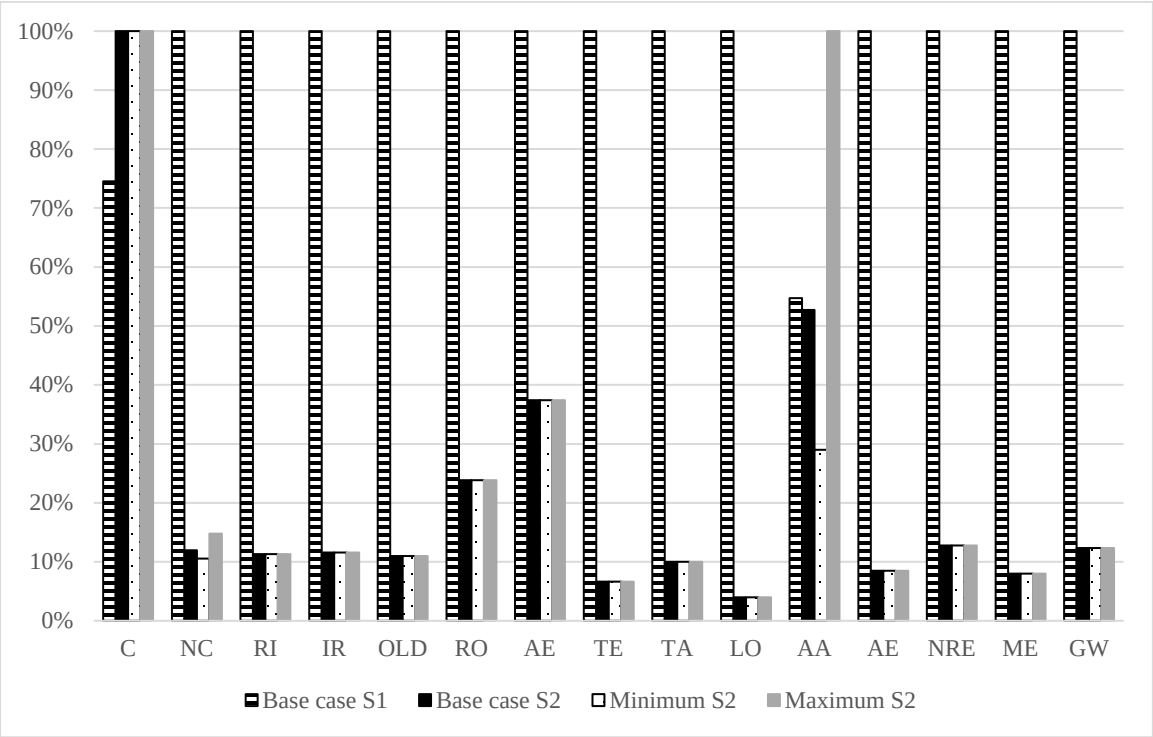


Fig. 5-17: Results for the midpoint indicator (IMPACT 2002+). Sensibility analysis. Hydrogen sulfide quantity emitted for scenario 2 compared to scenario 1 base case

CHAPITRE 6 : DISCUSSION GÉNÉRALE

Les aspects géochimiques et environnementaux des résultats obtenus de cette étude ont été discuté dans les chapitres 4 et 5. L'effet d'échelle est abordé dans ce chapitre afin de démontrer la validité d'utiliser des résultats obtenus d'essais en laboratoire et de l'appliquer à des essais de terrains.

Ci-dessous, une citation tirée de la thèse de Plante, 2010 :

> La prédiction de la pollution pouvant être générée par du drainage minier (DNC ou DMA) est régulièrement basée sur des essais de prédiction réalisés au laboratoire. Cependant, plusieurs facteurs contrôlant le taux de production d'éléments chimiques, tels que le pH, le ratio liquide/solide, la présence de minéraux secondaires, la distribution granulométrique des particules et les processus de surface y étant reliés (phénomènes de sorption et d'échange ionique) peuvent varier considérablement entre l'échelle du laboratoire et celle du terrain (Evans et al., 2006; Sapsford et al., 2009). Par conséquent, les résultats obtenus au laboratoire et in situ montrent parfois d'importantes différences, que ce soit au niveau des taux d'oxydation ou des concentrations en contaminants (Lapakko, 1994; Bennet et al., 2000; Malmstr6m et al., 2000; Banwart et al., 2002; Miller et al., 2003; Frostad et al., 2005; Ganor et al.,2007; Pepin, 2009; Sapsford et al., 2009). Tiré de Plante (2010)

Le tableau suivant montre les caractéristiques des différentes échelles analysées, soient la mini-cellule d'altération, la cellule humide la cellule de terrain et la Halde Puyjalon.

Tableau 6-1 : Comparaison de quelques caractéristiques des différentes échelles comparées (Plante, 2010)

	Mini-cellules d'altération	Cellules humides	Cellules de terrain	Halde Puyjalon
Température	22°C constante	22°C constante	température ambiante; moyenne mai-octobre 2009: 10,6°C	température ambiante; moyenne mai-octobre 2009: 10,6°C
Taille des particules	< 500 µm	< 6,3 mm	< 50 cm	du µm à quelques mètres
Quantité de solide	40-70 g; 10-20 cm^3	2 kg; 540-650 cm^3	24,5 à 28,5 m^3; environ 100 tonnes	environ 2 745 000 m^3
Surface spécifique	700-2000 m^2/kg	30-100 m^2/kg	estimée à 13,2 m^2/kg	estimée à 13,2 m^2/kg
Quantité de liquide	100 mL par semaine	1 L par semaine	eau de pluie au gré des précipitations; environ 120 L/j	eau de pluie au gré des précipitations; débits à l'effluent: 322-638 m^3/j
Rapport liquide/solide	0,005-0,01 L/cm^3/semaine; 5000-10000 L/m^3/semaine	0,002 L/cm^3/semaine; 2000 L/m^3/semaine	29,5-34,3 L/m^3/semaine	0,8-1,6 L/m^3/semaine
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	5,5 à 8,0	6,1 à 7,2
Conductivité	10-30 µS/cm	10-30 µS/cm	100-400 µS/cm	370-1400 µS/cm;
concentrations Ca	0,8-2,0 mg/L	0,8-3,0 mg/L	10-70 mg/L	non analysé
concentrations Fe	0,006-0,09 mg/L	0,005-0,09 mg/L	0,006-0,10 mg/L	non analysé
concentrations Mg	0,2-0,8 mg/L	0,2-0,6 mg/L	2,0-22 mg/L	non analysé
Concentrations Ni	<0,03 mg/L	<0,02 mg/L	0,1-3,2 mg/L	0,03-0,85 mg/L
Concentrations S	0,1-1,0 mg/L	0,1-2,3 mg/L	10-55 mg/L	non analysé
concentrations Si	10-100 mg/L	2,0-20 mg/L	3,0-10 mg/L	non analysé

Il est montré qu'il y a bien une différence entre les échelles laboratoire et terrain. En effet, il y a une différence notable, plus particulièrement aux niveaux de la conductivité et des concentrations en nickel, soufre, calcium et magnésium, qui varient de 1 ordre à 10-100 fois supérieurs pour les échelles de terrain. Ces différences pourraient provenir, entre autres, de la grande différence entre les rapports liquide/solide, qui sont bien plus élevés au laboratoire, ainsi que de la granulométrie et des conditions hydrogéologique de l'échelle. De plus, la différence de température pourrait avoir un effet sur l'oxydation des sulfures, selon la loi d'Arrhenius (Plante, 2010).

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad 6\text{-}1$$

Plante *et al.* (2014) ont étudié l'effet d'échelle sur les stériles de la mine Tio. Leurs conclusions étaient que le ratio liquide/solide a un impact important sur les résultats. La mini-cellule d'altération exagère la dissolution des minéraux neutralisants par rapport à l'oxydation des sulfures

en raison d'un ratio liquide/solide très élevé. En revanche, les colonnes de laboratoire accélèrent le taux de lixiviation alors que le ratio de neutralisation/oxydation est semblable à celui obtenu sur le terrain (Plante *et al.*, 2014).

Également, ils expliquent que les conditions retrouvées sur le terrain sont plus favorables à la précipitation des minéraux secondaires que les conditions de laboratoire, notamment par un temps de contact entre liquide et le solide beaucoup plus long sur le terrain. Également, selon leur étude, il y a 2 à 4 ordres de grandeurs de différence entre le laboratoire et le terrain pour le taux de lixiviation des éléments (Plante *et al.*, 2014).

Cependant, le taux de lixiviation en mg/m^3/jour du nickel de la colonne semble se situer au centre de l'intervalle de celui de la cellule expérimentale (Plante *et al.*, 2014). Comme les masses volumiques (en kg/m^3) mesurées pour les essais de terrain et celle pour les essais en colonnes sont semblables, il a pu être estimé que le taux de lixiviation du nickel pour une cellule expérimentale est semblable à celui d'une colonne. Ceci a permis de produire une analyse de cycle de vie pour une cellule expérimentale à l'aide des résultats de laboratoire.

Cependant, le taux de lixiviation a été impossible à calculer à l'aide des résultats sur le terrain. Les résultats à ce niveau entre les différentes échelles ne peuvent donc pas être comparés.

CHAPITRE 7 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans l'industrie minière, les sulfures présents dans la roche excavée peuvent être à la source d'un drainage minier, acide ou neutre. Afin de réduire la réactivité des sulfures face à l'oxydation, il est nécessaire de mettre en place une barrière à l'oxygène ou à l'eau. Peu de méthodes ont été développées pour l'industrie minière afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé, c'est-à-dire lorsqu'il y a lixiviation de métaux dans les eaux de drainage, à pH neutre. Les méthodes utilisées pour la prévention du drainage minier acide sont souvent difficilement applicables au DNC et surtout, aux haldes à stériles, en raison de l'hétérogénéité des matériaux, leur granulométrie grossière ainsi que la très grande superficie des haldes à stériles. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes pouvant être appliquées à des haldes à stériles. Une méthode émergente est l'utilisation de la passivation des sulfures afin de réduire la réactivité face à l'oxygène, en enveloppant les sulfures d'une couche de minéraux peu réactifs.

Pour résumer, ce projet portait sur l'oxydation forcée et la passivation de sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé. Ce projet est en partenariat avec la mine Lac Tio, propriété de Rio Tinto Fer et Titane. Cette mine est située sur la Côte-Nord du Québec, près de Havre-Saint-Pierre. Le stérile est composé majoritairement d'hémo-ilménite et d'un plagioclase de composition semblable à la labradorite. Celui-ci contient également des traces de sulfures, majoritairement de la pyrite, contenant des inclusions de nickel. Des concentrations en nickel sporadiquement supérieures à la limite de 0,5 mg/L (MELCC, 2012) sont observées à l'effluent non traité. Il y a présentement un traitement à l'aide d'un coagulant pour retirer le nickel de l'effluent.

Afin de forcer l'oxydation et de passiver les surfaces, 8 solutions de traitement différentes ont été d'abord évaluées. Le peroxyde d'hydrogène et le silicate de sodium, en présence ou non d'un agent tampon, le carbonate de sodium, sont les principaux agents testés. Trois échelles d'essais cinétiques ont été analysées, soient la mini-cellule d'altération, la colonne de laboratoire et la cellule expérimentale de terrain. Suite à ces tests, la solution de peroxyde d'hydrogène tamponnée avec du carbonate de sodium présente les meilleurs résultats. En effet, une réduction du taux de lixiviation du nickel de $1{,}4 \times 10^{-3}$ mg/kg/jour (non traité) à $4{,}0 \times 10^{-5}$ mg/kg/jour (traité) a été obtenue. L'analyse des indices de saturation a montré que le nickel n'a pas tendance à précipiter et donc,

demeure en ions. Les concentrations en nickel analysées dans les lixiviats sont donc représentatives de la lixiviation. De plus, les extractions séquentielles ont montré que le nickel est associé aux phases réductibles, soient les phases stables d'hydroxydes de fer. Également, la lixiviation du soufre a été diminuée de moitié, une démonstration de la réduction de l'oxydation des sulfures. Les sulfates n'ont également pas tendance à précipiter selon les indices de saturation. Ainsi, un tel traitement du stérile permettrait de limiter la lixiviation des métaux concernés, soit le nickel et le cobalt. Donc, le temps nécessaire à continuer le traiter l'effluent suite à la fermeture de la mine pourrait être grandement diminué.

De plus, une analyse de cycle de vie a été produite. Celle-ci étudiait les impacts, pour 100 ans, sur la santé humaine et la qualité des écosystèmes d'un traitement de l'effluent pour une cellule expérimentale tel qu'il l'est présentement, en comparaison avec un traitement du stérile avec une solution de peroxyde, permettant de diminuer à 3 jours seulement le traitement de l'effluent. Pour toutes les catégories d'impact étudiées, traiter le stérile avec une solution de peroxyde tamponné, puis ensuite traiter l'effluent 3 jours ne représente que 15% des impacts qu'un traitement de l'effluent pendant 100 ans représentent. Ainsi, un tel traitement du stérile afin de réduire le DNC permettrait de grandement diminuer les impacts sur l'environnement et la santé humaine.

Cependant, il est important de mentionner que ces tests n'ont été effectués que sur le stérile de la mine Lac Tio, faiblement sulfureux. Afin d'appliquer un tel traitement à un autre matériel, il est important d'effectuer plus de tests. En effet, ces résultats sont fonction de la granulométrie et de la composition minéralogique du matériel. Également, les résultats obtenus montrent une solution intéressante, c'est-à-dire utiliser une solution de peroxyde tamponné, sous certaines hypothèses précises. En effet, une circulation optimale de la solution de traitement au travers le stérile, c'est-à-dire dans tout le milieu a été considérée, ce qui limite les chemins préférentiels.

Il est à noter que des analyses par microscope optique en lames minces auraient dû être faites afin de montrer les minéraux transparents et amorphes, tels le plagioclase et les minéraux secondaires, car dans cette étude, uniquement les minéraux cristallisés ont été considérés.

De plus, des tests sur une plus longue période de temps seraient à effectuer pour déterminer l'efficacité à très l'un terme d'un traitement du stérile pour diminuer le potentiel de génération de DNC. Aussi, il serait bien de faire des essais de lixiviation avec une solution acide afin de

déterminer l'efficacité de la couche de passivation contre l'acide. Evangelou (2001a) avait montré que sous un pH de 4, la couche de passivation de phosphate de fer commence à se dissoudre.

Il faudrait faire plus de tests afin d'optimiser les concentrations de la solution de traitement et le ratio liquide/solide à utiliser, puisque les concentrations utilisées dans cette étude étaient basées sur la littérature. Aussi, dans les tests effectués dans cette étude, une seule étape de traitement du stérile a été fait, Cependant, à long terme, peut-être que plus qu'une étape de traitement serait nécessaire. Il serait donc important d'étudier cet aspect et déterminer le nombre de cycles de traitement du stérile qu'il serait nécessaire de faire. La toxicité de la solution devrait aussi être évaluée.

Aussi, effectuer un décompte des sulfures libérés passivés suite à un traitement permettrait de déterminer l'efficacité du traitement et le pourcentage de sulfures qui ont été passivés. La minéralogie quantitative automatisée pourrait être utilisée. Ceci pourrait se faire en parallèle d'une optimisation de la concentration et de la quantité de la solution de traitement, selon le type et l'abondance des sulfures présents dans le stérile.

Modéliser les réactions en incluant le modèle du noyau réactif permettrait de déterminer la durabilité de la couche de passivation ainsi que le taux de diffusion de l'oxygène au travers de la couche, et donc par le fait même le taux d'oxydation des sulfures suite à la passivation.

Des essais sur des stériles traités, en milieu réducteur, devraient être fait afin de déterminer les impacts d'un tel changement sur la géochimie des lixiviats.

Finalement, des essais sur des stériles traités recouverts de végétation devraient être faits afin de déterminer si un traitement avec une solution de peroxyde tamponnée affecterait la viabilité de la végétation sur les haldes.

D'un point de vue opérationnel, il serait recommandé d'instaurer les traitements du stérile directement suite à l'extraction, avant la déposition en haldes. En effet, étant donné l'ampleur des haldes présentes sur le site, il pourrait être difficile d'attendre une bonne efficacité du traitement avec un arrosage de type « lixiviation en tas ».

Par contre, cette étude montre qu'il y a un potentiel à exploiter ces résultats à plus grande échelle. En effet, même s'il semble impossible de traiter des haldes à stérile entière avec une solution de

traitement, celle-ci pourrait être appliquée à une plus petite quantité de stérile, par exemple directement suite à la déposition du stérile sur la halde par les camions, en plus petits monticules. Des essais de traitements batch pourraient être essayés, par exemple, en cellule expérimentale, ce qui permettrait de montrer la possibilité d'utiliser un traitement du stérile au fur et à mesure que celui-ci est extrait de la mine. Cependant, la méthode d'application de la solution de traitement demeure à être améliorée avant l'application à grande échelle.

Pour terminer, ce projet montre une nouvelle approche de réduction du potentiel de génération de drainage neutre contaminé provenant de stérile faiblement sulfureux qui pourrait être applicable pour des haldes à stériles, pour lesquelles les options de restauration sont limitées. Cette technique pourrait également être utilisée en complément à la restauration, comme prétraitement.

LISTE DES RÉFÉRENCES

Akcil A & Koldas S (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14:1139-1145.

Alakangas L, Lundberg A & Nason P (2012) Simulation of pyrite oxidation in fresh mine tailings under near-neutral conditions. *Journal of Environmental Monitoring* 14:2245-2253.

Alpers C, Blowes D, Nordstrom D & Jambor J (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, Short Course Handbook*, Jambor DWBEJL (Édit.)Waterloo, Ontario Vol 22.

Aubertin M, Fala O, Molson J, Gamache-Rochette A, Lahmira B, Martin V, Lefebvre R, Bussière B, Chapuis RP, Chouteau M & Wilson GW (2005) Évaluation du comportement hydrogéologique et géochimique des haldes à stériles. in *Proceedings of the Symposium sur l'Environnement et les Mines, Rouyn-Noranda, CD-Rom, CIM*).

Belzile N, Maki S, Chen Y-W & Goldsack D (1997) Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *The Science of the Total Environment* Volume 196:177-186.

Blowes DW (1997) The Environmental Effects of mine Wastes. in *Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration*, Édit Gubins AG), p 887-892.

Bousquet P (2000) *Application de silicates sur la pyrite pour prévenir le drainage minier acide*. Mémoire (Facult des études supérieures de l'Université Laval, Québec (QC)).

Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussière B & Plante B (2014) Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outilsde prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et Techniques* 66.

Bulle C, Margni M, Patouillard L, Boulay A-M, Bourgault G, De Bruille V, Cao V, Hauschild M, Henderson A, Humbert S, Kashef-Haghighi S, Kouinina A, Laurent A, Levasseur A, Liar G, Rosenbaum RK, Roy P-O, Shaked S, Fantke P & Jolliet O (2019) IMPACT World+: a globally regionalized life cycle impact assessment method. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 10.1007/s11367-019-01583-0.

Bussière B, Dagenais A-M, Villeneuve M & Plante B (2005) Caractérisation environnementale d'un échantillon de stériles de la mine Tio. (Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), Rouyn-Noranda, Québec, Canada).

Bussière B, Demers I, Dawood I, Plante B, Aubertain M, Peregoedova A, Pepin G, Lessard G, Intissar R, Benzaazoua M, Molson J, Chouteau M, Zagury G, Monzon M & Laflamme D (2011a) Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio. in *Symposium 2011 Mines and the environment*Rouyn-Noranda, Quebec, Canada).

Bussière B, Demers I, Dawood I, Plate B, Aubertain M, Peregoedova A, Pepin G, Lessard G, Intissar R, Benzaazoua M, J. M, Chouteau M, Zagury G, Monzon M & Laflamme D (2011b) Symposium 2011 Rouyn-Noranda, Mines and the environment. in *Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio*Rouyn-Noranda, Québec, Canada).

Carrillo-Pedrosa FR, Soria A, M.J., Salinas R, E., Martinez-Luevanos A, Pecina-Trevino TE & Davalos-Sanchez A (2012) Oxidative Hydrometallurgy of Sulphide Minerals. Université autonome de Coahuila, Mexico.

Chandra AP & Gerson AR (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* Volume 65:293-315.

Cornell R, Giovanoli R & Schindler P (1987) Effect of Silicate Species on the Transformation of Ferrihydrite into Goethite and Hematite in Alkaline Media. *Clays and Clays Minerals* Volume 35(1):21-28.

Cravotta III CA (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.

Cruz R, Méndez BA, Monroy M & CGonzalez I (2001) Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry* 16:1631-1640.

Davis GB & Ritchie AIM (1986) A model of oxidation in pyritic mine wastes: part 1 equations and approximate solution. *Appl. Math. Modelling* Volume 10.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011a) 2011 Pan-Am CGS Geotechnical Conference. *Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock.* (Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011b) Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock. in *Pan-Am CGS Geotechnical Conference, Toronto, Canada*).

Demers I, Bussière B, Plante B & Bouzahzah H (2012) Essais en colonnes sur les stériles de Havre-Saint-Pierre. (Unité de recherche et de service en technologie minérale).

Demers I, Molson J, Bussière B & Laflamme D (2013) Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Applied Geochemistry* Volume 33:346-356.

EPA (1995) The Design and Operation of Waste Rock Piles at Noncoal Mines. Édit Agency USEP (Office of Solid Waste, Washington, DC).

Evangelou VP (1995a) Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings. *J. Environ.Qual.* Volume 24:535-542.

Evangelou VP (1995b) *Pyrite oxidation and its control.* Boca Raton, FL

Evangelou VP (1996) *Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides.* Brevet 5,494,703 (Lesington, Kentucky) Attribué.

Evangelou VP (2001) Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potentiel field application. *Ecological Engineering* Volume 17(2-3):165-178.

Evangelou VP & Huang X (1994) *H2O2 induced oxidation proof phosphate surface coating on iron sulfides.* (États-Unis) Attribué.

Fogler HS (2006) *Elements of Chemical Reaction Engineering.* U.S. Corporate and Government Sales, Boston, États-Unis, 4e édition

Fytas F & Bousquet P (2002) Silicate micro-encapsulation of pyrite to prevent acid mine drainage. *CIM Bulletin* Volume 95(1063):96-99.

Huminicki D & Rimstidt D (2009) Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry* Volume 24:1626-1634.

Johnson DB & Hallberg KB (2005) Acid mine drainage remidiation options: a review. *Science of the Total Environment* 338:3-14.

Jolliet O, Margni M, Charles R, Humbert S, Payet J, Rebitzer G & Rosenbaum RK (2002) IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 8(6):324-330.

Kang C-U, Jeon B-H, Park S-S, Kang J-S, Kim K-H, Kim D-K, Choi U-K & Kim S-J (2015) Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environmental Geochemistry and Health*.

Kollias K, Mylona E, Adam K, Papassiopi N & Xenidis A (2014) Supression of Pyrite Oxidation by Surface Silica Coating. *Journalof Geoscience and Environment Protection* Volume 2:37-43.

Kollias K, Mylona E, Papassiopi N & Xenidis A (2018) Development of silica protective layer on pyrite surface: a column study. *Environ Svi Pollut Res* 25:26780-26792.

Lawrence RW & Wang Y (1996) Determination of Neutralization Potential for acid Rock Drainage Prediction. in *Mine Environment Neutral Drainage Program* (Department of Mining and Mienral Process Engineering, Vancouver (BC)).

Levenspiel (1999) *Chemical Reaction Engineering.* John Wiley & Sons, Departement of Cheical Engineering, Oregon State University, Third Edition

Lindsay MBJ, Moncur MC, Bain JG, Jambor JL, Ptacek CJ & Blowes DW (2015) Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry* 57:157-177.

Lottermoser BG (2010) *Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts.* Springer, Australie

Martin V, Bussièere B, Plante B, Pabst T, Aubertin M, Medina F, M.-L. BL, Dimech A, Dubuc J & Poaty B (2017) Controlling water infiltration in waste rock piles: Design, construction, and monitoring of a large-scale in-situ pilot test pile. in *GEO Ottawa 2017*).

Martin V, Pabst T, Bussièere B, Plante B & Aubertin M (2019) A new apporach to control contaminated drainage generation from waste rock piles: Lessons learned after 4 years of field monitoring. in *Geo-Environmental Engineering 2019*MOntreal (QC)).

MELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Québec, Canada).

MERN (2015) Tableau de bord sur les indicateurs de développement durable dans le secteur minier du Québec. Édit Naturelles MDLÉEDR & Mines SDQuébec (QC)).

MERN (2017) Rapport sur les activités minières au QUébec.

moteurs B (2009) *GMP 211-530 Groupe motopompe.*

Pepin G (2009) *Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ*. Mémoire (Université de Montréal).

Plante B (2010) *Évaluation des principaux facteurs d'nfluence sur la prédiction du drainage neutre contaminé*. Thèse (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Norandea, Québec, Canada).

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011a) Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water Environment* (30):22-37.

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011b) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water Environment* Volume 2011(30):2-21.

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC & Pratt AR (2010a) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* Volume 25:1830-1844.

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC & Pratt AR (2010b) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* Volume 25(12):1830-1844.

Plante B, Bussière B & Benzaazoua M (2014) Lab to field scale effects on contaminated neural drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration* (137):37-47.

Poaty B, Plante B, Bussièere B, Benzaazoua M, Pabst T, Martin V, Theriault M & Nadeau P (2018) Geochemical behavior of different waste rock configurations from the Lac Tio Mine: Comparison between column tests and experimental waste rock pile results. in *Tailings and Mine Wastes '18*Keystone (CO), USA).

Qian G, Schumann R, Li J, Short MD, Fan R, Li Y, Kawashima N, Zhou Y, Smart RSC & Gerson AR (2017) Strategies for Reduced Acid and Metalliferous Drainage by Pyrite Surface Passivation. *Minerals* Volume 7(42).

Reid C, Bécaert V, Aubertin M, Rosenbaum RK & Deschênes L (2009) Life cycle assessment of mine tailings management in Canada. *Journal of Cleaner Production* 17:471-479.

Richardson DE, Yao H, Franck KM & Bennet DA (2000) Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Biocarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate. *American Chemical Society Journal* Volume 122:1729-1739.

Roy V (2019) *Accélération de l'oxydation et passivation des sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de DNC (To be published)*. Master thesis (Polytechnique de Montréal, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada).

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019a) Kinetic Testing for Oxidation Acceleration and Passivation of Sulfides in Waste Rock Piles to Reduce Contaminated Neutral Drainage Generation Potential (To be published).

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019b) Oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock to reduce contaminated neutral drainage. in *Geo-Environmental Engineering 2019*Concordia University, Montreal, Canada).

Schumann R, Kawashima N, Li J, Miller S, Smart R & Stewart W (2009) Passivating Surface Layer Formation on Pyrite in Neutreal Rock Drainage. in *Securing the Future and 8th ICARD*Skelleftea, Suisse).

Seta AK & Evangelou VP (1996) Pyrite Microencapsulation: Potential for Abatement of Acid Mine Drainage. *America Society of MIning and Reclamation* 10,21000/JASMR96010690:690-694.

Vandiviere MM & Evangelou VP (1998) Comparative testing between conventional and microencapsulation approches incontrolling pyrite oxidation. *Journal of Geocheminal Exploration* Volume 64:161-176.

Wernet G, Bauer C, Steubing B, Reinhard J, Moreno-Ruiz E & Weidema B (2016) The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 21(9):1218-1230.

Wunderly MD, Blowes CW, Frind EO & Ptacek CJ (1996) Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water resources research* 32(10):3173-3187.

Zanbak C (2012) *Heap leaching technique in mining within the contaxt of best available techniques (BAT).*

Zeng S, Li J, Schumann R & Smart R (2013) Effets of pH and Dissolved Silicate on the Formation of Surface Passivation Layers for Reducing Pyrite Oxidation. *Computational Water, Energy, and EnvironmentalEngineering* Volume 2:50-55.

ANNEXES

ANNEXE A – ARTICLE 3 : OXIDATION ACCELERATION AND PASSIVATION OF SULFIDES IN WASTE ROCK TO REDUCE CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE

Préambule

L'article suivant, portant le titre Oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock to reduce contaminated neutral drainage, présenté lors du congrès Geo-Environmental Engineering 2019 à l'Université Concordia, présente le matériel et les méthodes utilisées pour les essais en mini-cellules d'altération, de même que la discussion des résultats obtenus. Les co-auteurs sont Isabelle Demers et Benoît Plante, de l'IRME et Martin Theriault, de Rin Tinto Fer et Titane Mine Lac Tio. Celui-ci a été soumis le 30 avril 2019.

ABSTRACT

This project, in partnership with Rio Tinto Iron and Titanium, studies the possibility to accelerate pyrite oxidation and to passivate its surfaces to reduce the long-term contaminated neutral drainage (CND) generation potential from waste rock piles. At the Lac Tio mine site, nickel concentrations sometimes higher than environmental standards have been observed at the mine effluent, if not treated for nickel removal. The waste rock is composed of hemo-ilmenite, calcium plagioclase and traces of sulfides. Laboratory work consists of applying a treatment solution to waste rock, followed by weathering cell test and column leaching with water to determine the CND reduction potential obtained with the treatment solutions. Hydrogen peroxide and sodium silicate are the main products tested, alone or in combination with a sodium carbonate buffer. Buffered hydrogen peroxide showed the best potential to reduce the CND generation potential, with a reduction of nickel release rate from 58×10^{-4} mg/kg/day (untreated) to 5×10^{-4} mg/kg/day (treated) and near neutral pH values. Therefore, this treatment solution was studied in a column kinetic test and on an experimental plot at the Lac Tio site. Optical microscopy and scanning electron microscopy observations support the laboratory and field results. Finally, this research proposes a new approach to reduce the CND generation potential for low sulfide waste rock.

Keywords: contaminated neutral drainage, passivation, oxidation, nickel

* Corresponding author. Tel.: +1 819 762 0971 x 2343; fax: 819 797 6672.

Email address: isabelle.demers@uqat.ca

Introduction

Mining activities generate large amounts of wastes. Wastes are divided into two major categories: tailings (slurried fine particles from mineral processing) and waste rock (coarse particles from extraction). Open pit mines generate large quantities of waste rock which are deposited in waste rock piles. Waste rock is then subject to ambient and seasonal conditions. As rain flows through waste rock piles, the water may become acid and contaminated in metals, particularly when waste rock contains sulfide minerals. This phenomenon is called acid mine drainage (AMD) (Johnson & Hallberg, 2005). When there are enough neutralizing minerals in the waste rock that react to neutralize acid, but metal concentrations remain higher than regulation, the effluent is named contaminated neutral drainage (CND) (Plante *et al.*, 2011a). Many AMD remediation techniques have been developed and are well known, but they cannot always be applied to CND (Plante *et al.*, 2011a). There is a need to develop specific methods to prevent CND.

This project, in partnership with Rio Tinto Iron and Titanium Lac Tio mine, studies the possibility to prevent nickel CND by forcing oxidation and/or passivation of sulfide mineral surfaces. Lac Tio mine is an open pit mine exploiting a hemo-ilmenite deposit since 1950. The cut-off grade is established around 70%. At this site, CND results from sulfides oxidation, insufficient to generate acidic conditions but sufficient to release elements soluble in neutral pH range (Plante, 2010). Sulfides are mainly pyrite containing nickel, pyrrhotite, and chalcopyrite.

Nickel concentrations in effluents are subjected to environmental standard of 0.5 mg/L (MELCC, 2012). Concentrations higher than the environmental standard have been observed in some instances at the mine effluent, if not treated. Nickel sorption phenomenon is also observable on Tio waste rock, which leads to a delay in nickel leaching in the mine effluent (Demers *et al.*, 2011b; Demers *et al.*, 2013; Plante, 2010; Plante *et al.*, 2011b).

Water quality is function of metal solubility. Numerous metals show high solubility at near neutral pH, such as nickel, cobalt, magnesium, iron and aluminum. Secondary mineral precipitation, in Tio waste rock, plays an important role in metal leaching, as some metals will co-precipitate or adsorb (Lindsay *et al.*, 2015; Plante, 2010; Plante *et al.*, 2011b).

Pyrite oxidizes with oxygen and water to produce sulfuric acid and iron oxy-hydroxide at near neutral pH, as expressed in Equation 7-1. To prevent the formation of AMD and/or CND, one of the reagents needs to be removed or blocked to impede the reaction from proceeding.

$$FeS_2+15/4O_2+7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+2H_2SO_4 \qquad 7\text{-}1$$

Preventing contact between oxygen from air or rainwater with waste rock can be very challenging. The option investigated in this project is to reduce significantly the reactivity of sulfide minerals. Many researchers have demonstrated that passivation is an effective way to prevent sulfides oxidation. Passivation consists of coating the mineral surfaces with species unreactive to oxygen and water. Solutions used are mainly composed of silicates, phosphates, peroxide and carbonate (Chandra & Gerson, 2010; Evangelou, 1995a; Evangelou, 1995b; Evangelou, 1996; Evangelou & Huang, 1994; Fytas & Bousquet, 2002; Huminicki & Rimstidt, 2009; Kang *et al.*, 2015; Kollias *et al.*, 2014; Qian *et al.*, 2017; Seta & Evangelou, 1996; Vandiviere & Evangelou, 1998).

The main objective is to determine the feasibility of passivating the sulfide surfaces in Tio waste rock to reduce nickel leaching in neutral effluents. Eight treatment solutions from literature were tested on Tio waste rock samples in weathering cells to determine an effective treatment to reduce nickel CND. Materials and methods used, as well as results and discussion are presented in this paper.

Materials and method

Characterization methods

A Micromeritics helium pycnometer was first used to determine the specific gravity of the samples. The carbon and sulfur content was determined by an Eltra CS2000 induction oven (ASTM E1019). An acid digestion by HNO_3-Br_2-HF-HCl followed by a chemical analysis by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) was made to determine the chemical

composition of the samples. Because silica is evaporated during digestion, x-ray fluorescence analysis was performed to determine the samples composition in silica. An x-ray diffraction apparatus with a Bruker A.S. Advance D8 equipped with a copper cathode was used to obtain a semi-quantitative mineralogical composition. TOPAS software was used to determine the mineralogical quantification. This method only identifies crystalized minerals. The grain size distribution was obtained by dry sieving for the fraction between 2 mm and 325 µm. A Malvern Instruments Mastersizer S laser diffraction grain size analyzer was used for the fraction inferior to 325 µm. Polished sections with an epoxy resin and carbon were made. A Bruker A.X.S optic microscope was used to observe the polished sections for changes in mineralogical composition. A Hitachi S-3500N scanning electron microscope (SEM) allowed determining the chemical composition of specific grains.

Weathering cells kinetic test procedure

Waste rock with high ilmenite content was used for the weathering cells tests. Samples were first crushed and sieved to less than 2 mm. Eight times 400 g of waste rock were treated with a treatment solution for 24h to force the oxidation and/or passivate sulfide surfaces. Treatment solutions used are presented in Table A 1.A pressure plate filter was used to separate the treated waste rock from the treatment solution.

Weathering cell tests are based on a method developed by Cruz et al. (2001) and modified by Villeneuve (2004). Nine weathering cells were set up: one for each eight different treatments and one untreated as a control. The cells are composed of a Buchner with two geotextiles at the bottom to prevent fine grains loss and an Erlenmeyer for leachate collection. Silicon grease is used to maintain the geotextiles in place. 100 mL of deionized water was added biweekly and leachates were collected after four hours on solid-liquid contact. Thirty flushes were performed for a total of 15 weeks. Leachates geochemistry was determined by a Thermo pH probe, a VWR Eh probe and an OAKTON conductivity probe. A Metrohm 848 Titrino Plus automatic titrator was used for acidity and alkalinity. Leachate chemistry composition was determined using ICP-AES following 0,45 µm filtration and 2% HNO3 2% acidification. Optical and scanning electron microscopy analyses were made pre and post dismantling to observe changes in mineralogical composition.

Table A 1: Treatment solutions used for forced oxidation/passivation

Solution number	**Hydrogen peroxide**	**Sodium carbonate**	**Sodium silicate**	**Potassium phosphate**
1 (Untreated)				
2	9% v/v (3.8M)			
3	0.3 M	0.1 M		
4			0.2 M	
5	0.1 M		0.2 M	
6		0.1 M	0.2 M	
7	0.1 M	0.1 M	0.2 M	
8		0.1 M		0.1 M
9	9% v/v (3,8M)		Followed by 0.2 M	

Results and discussions

Characterization results

Table A 2 presents the physical characterization of the initial sample for the weathering cells, while Table A 3 shows its chemical characterization. No chemical or physical characterization were made for the treated samples; only mineralogical characterization was made for the treated samples.

As observed in Table A 2, because it is a high hemo-ilmenite content waste rock, the specific gravity is leaning towards the ilmenite specific gravity more than the labradorite. In addition, the material is very brittle and tends to break in fine grains when crushed.

It can be observed in Table A 2 that this material contains elements associated to its main minerals (hematite, ilmenite and labradorite) such as Ca, Fe, K, Mn, Na and Ti. Sulfides in this waste rock sample are mainly pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite. Plante et al (2010) showed that chrome is inserted in the ilmenite phase and nickel and cobalt are mainly found in sulfides (Plante, 2010). Cobalt and nickel were detected in pyrite grains under scanning electron microscopy. Because plagioclases are a solid solution of composition between albite and anorthite, it is difficult to perfectly match the x ray diffractogram. A reconciliation with chemical and mineralogical results was made and the mineralogical characterization is presented in Table A 4. Hematite and ilmenite account for 68% of the mineralogical composition, while silicates add up to over 15%. Sulfides are present in traces (< 1%). Figure A 1 shows a typical grain in Tio waste rock, containing hemo-ilmenite with inclusions of pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite.

Table A 2: Physical characterization of the initial sample

Specific gravity	**D_{10} (µm)**	**D_{50} (µm)**	**D_{90} (µm)**	**C_u**
4.31	39.33	403.00	1237.00	13.45

Table A 3: Chemical characterization of the untreated sample for the weathering cells

Elements	**Concentration (ppm)**
Al	17960
Ca	7334
Co	340
Cr	475
Cu	47
Fe	340900
K	719
Mg	12090
Mn	700
Na	4610
Ni	193
S	3000
Si	39265
Ti	182300

Table A 4 : Mineralogical characterization of sample

Mineral	**Formulae**	**%**
Ilmenite	$FeTiO_3$	59.5
Hematite	Fe_2O_3	17.5
Plagioclase		10.0
Enstatite	$Mg_2Si_2O_6$	4.5
Spinel	$MgAl_2O_4$	0.8
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	0.7
Pyrite	FeS_2	0.4
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0.01
Total		93.5

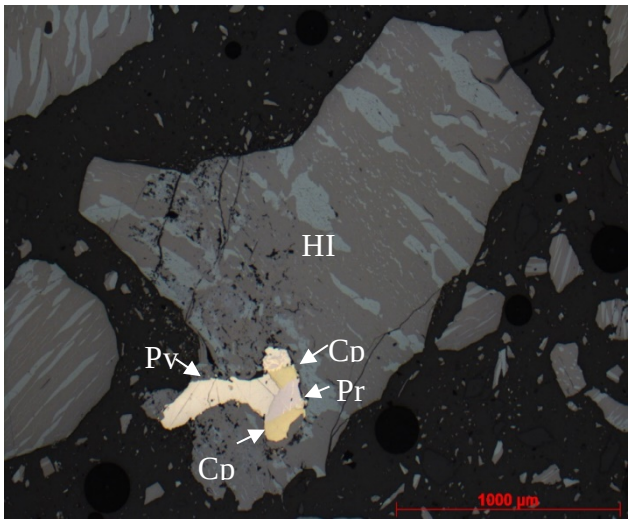


Figure A 1: A typical grain in Tio waste rock. (HI: Hemo-ilmenite; Py: Pyrrhotite; Py: Pyrite; Cp: Chalcopyrite)

Weathering cells kinetic tests results

Figure A 2 presents selected results from the weathering cell experiments, where pH of silicate-treated cells started around 11 and decreased below 8 within the first 45 days. This high pH could have solubilized iron, which would explain the high Fe concentration at the beginning of the test. Neutral pH values are observed for the other cases.

Figure A 3 shows concentrations in S and neutralizing elements. Neutralizing elements follow the same trend as S since they are released to neutralize acid produced by sulfides oxidation. It is important to note that because the untreated cell waste rock was dry before leaching and that the treated ones had been treated in a liquid/solid ratio of 2, the initial condition was different for each weathering cell. The treatment pre-oxidized, or accelerated the waste rock oxidation because it was in contact with water and in some cases with an oxidizing agent. Treating the waste rock and then flushing the solution out of the waste rock caused a lot of initial leaching, especially for metals. Therefore, the release rates obtained in the stable portion of the graphs are more appropriate to compare the geochemical behavior for each scenario. Sulfur's release rate reduction is a good demonstration of passivation. Release rates were obtain by calculating the slope between day 63 (once rates are stabilized) and the last flush. Table A 5 shows the sulfur release rate in mg/kg/day. Sulfur release rates are reduced by half when treated as opposed to the untreated case (number 1). These results suggest that passivation has occurred and sulfides oxidation is reduced.

Figure A 4 shows concentrations in metals related to sulfides: nickel, copper and cobalt. Copper is associated with chalcopyrite. Cobalt and nickel are found in pyrite. Indeed, the plots follow the same trend. The cumulated concentrations plots cannot be used to compare treatments for the same reason as explained in the previous paragraph (initial leaching). Also, the nickel concentration presented in mg/L plot shows that punctual concentrations are reduced to 100 times below the 0.5 mg/L limit. Nickel and cobalt are subjected to sorption on plagioclase and ilmenite (Plante *et al.*, 2011a). Sorption plays an important role in release rates and is a function of pH. In this study, pH is similar for all treatments tested once in stable conditions. In that case, sorption is considered similar for each weathering cell. Therefore, the sorption effect can be neglected when comparing release rates. To express the nickel leaching reduction, Table 5 shows the nickel release rate of all

treatments in mg/kg/day. Nickel release rates are reduced by 10 to 50 times with the treatments in comparison to the untreated case (number 1).

To lighten graphs, only the three treatments that showed the best results and the control (untreated) weathering cell are presented in Figure A 2 toFigure A 4, but all tests are shown in Table A 5. In summary, the treatment with peroxide (number 2) reduced pH to around 5. A neutral pH needs to be maintained at the final effluent, therefore this treatment was eliminated for further tests. Using silicate as a single reagent (number 4) has benefits in terms of low costs and low complexity. Also, the solution of silicate, peroxide and carbonate (number 7) seemed to be the best in the literature. Both treatments showed good results at reducing nickel and sulfur release rates in weathering cells. Therefore, these two treatments were chosen to be tested in larger scale tests, i.e. in 70 kg columns. Solutions 8 and 9 kept a neutral pH and reduced concentration of nickel in leachates in comparison with untreated waste rock, but solution 8 contains phosphate that can cause water eutrophication and solution 9 is a two-step treatment instead of a single-step process. That is why 5, 6, 8 and 9 were eliminated.

Finally, an iron-silica oxy-hydroxide passivation layer was observed under optical and scanning electron microscopy on treated waste rock. shows a small passivated pyrite grain obtained following a silicate treatment. Nickel zonation in pyrite grain can also be observed on Figure 5 where darker zones are pyrite that contains Ni.

Table A 5: Sulfur and nickel release rates in weathering cells

	Release rates (mg/kg/day)			
Treatment	**Sulfur**	**R^2**	**Nickel**	**R^2**
1 (control)	0.2481	0.92	0.0058	0.97
2	0.2976	0.92	0.0111	0.93
3	0.1116	0.96	0.0005	0.96
4	0.1332	0.93	0.0004	0.97
5	0.1372	0.99	0.0002	0.94
6	0.1597	0.98	0.0002	0.98
7	0.1017	0.96	0.0004	0.98
8	0.0955	0.95	0.0012	1.00
9	0.0643	0.94	0.0001	0.96

*Refer to Table A 1 for the solutions compositions

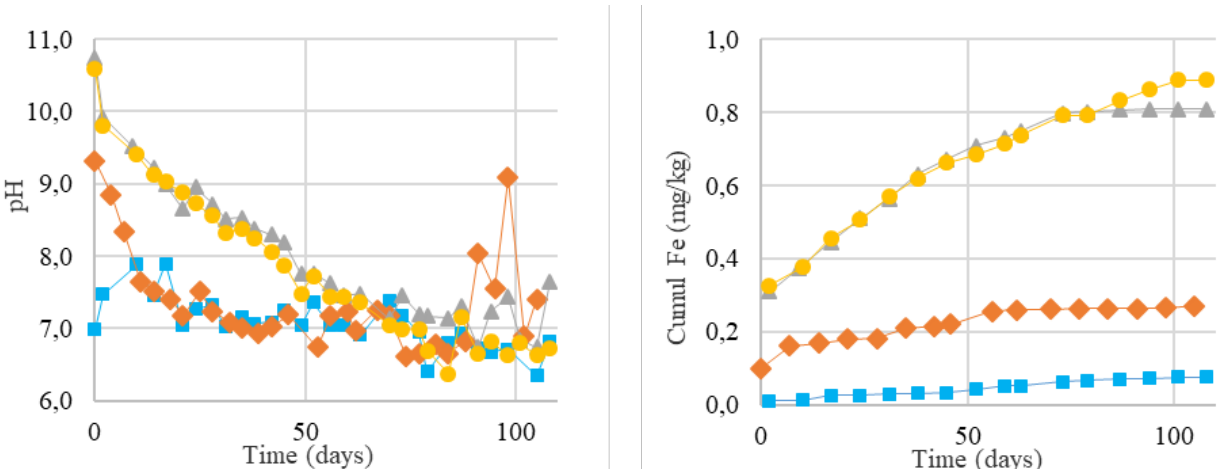


Figure A 2: pH and cumulated concentrations of Fe in leachates in function of time

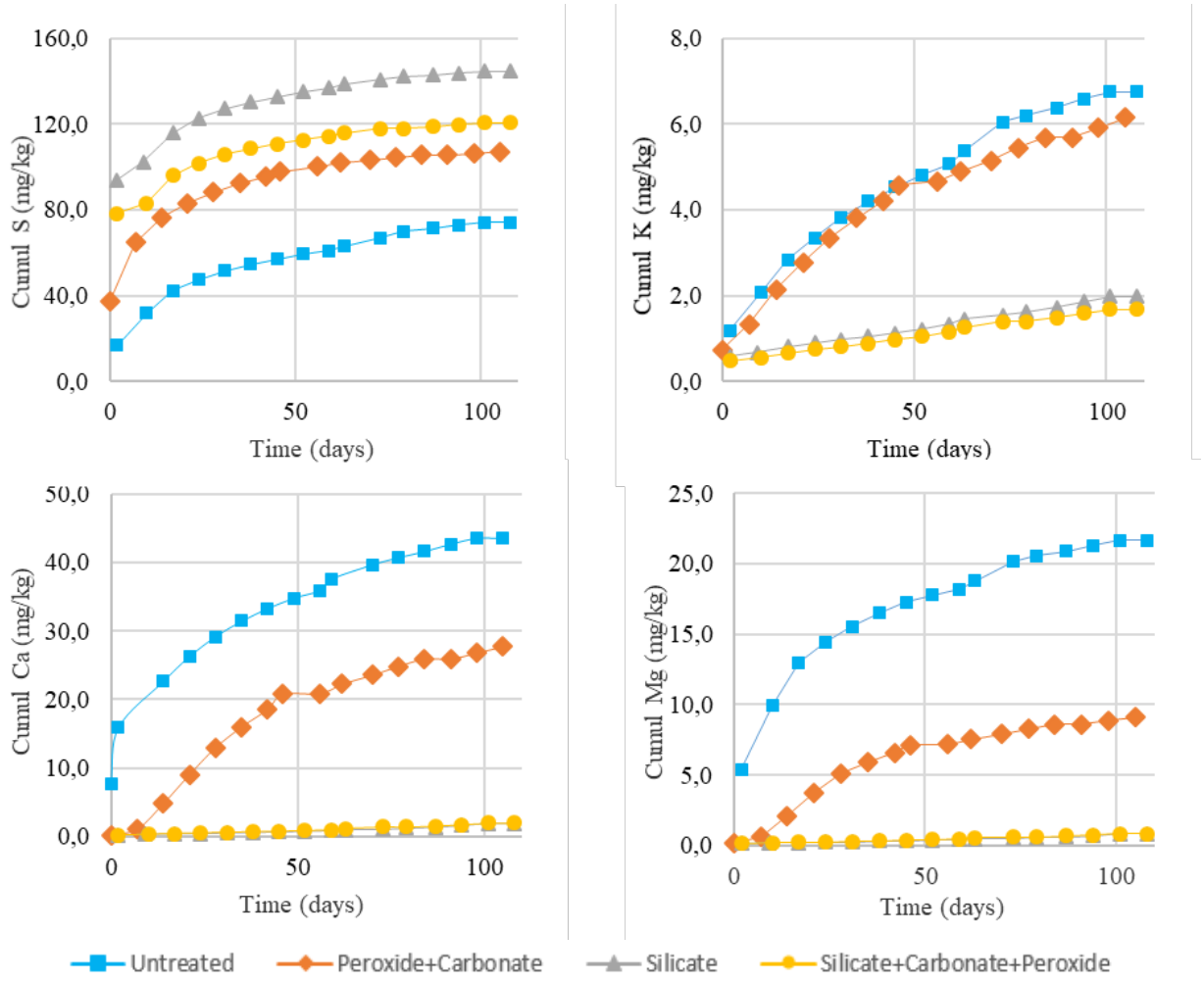


Figure A 3: Cumulated concentrations in S and neutralizing elements in leachates in function of time

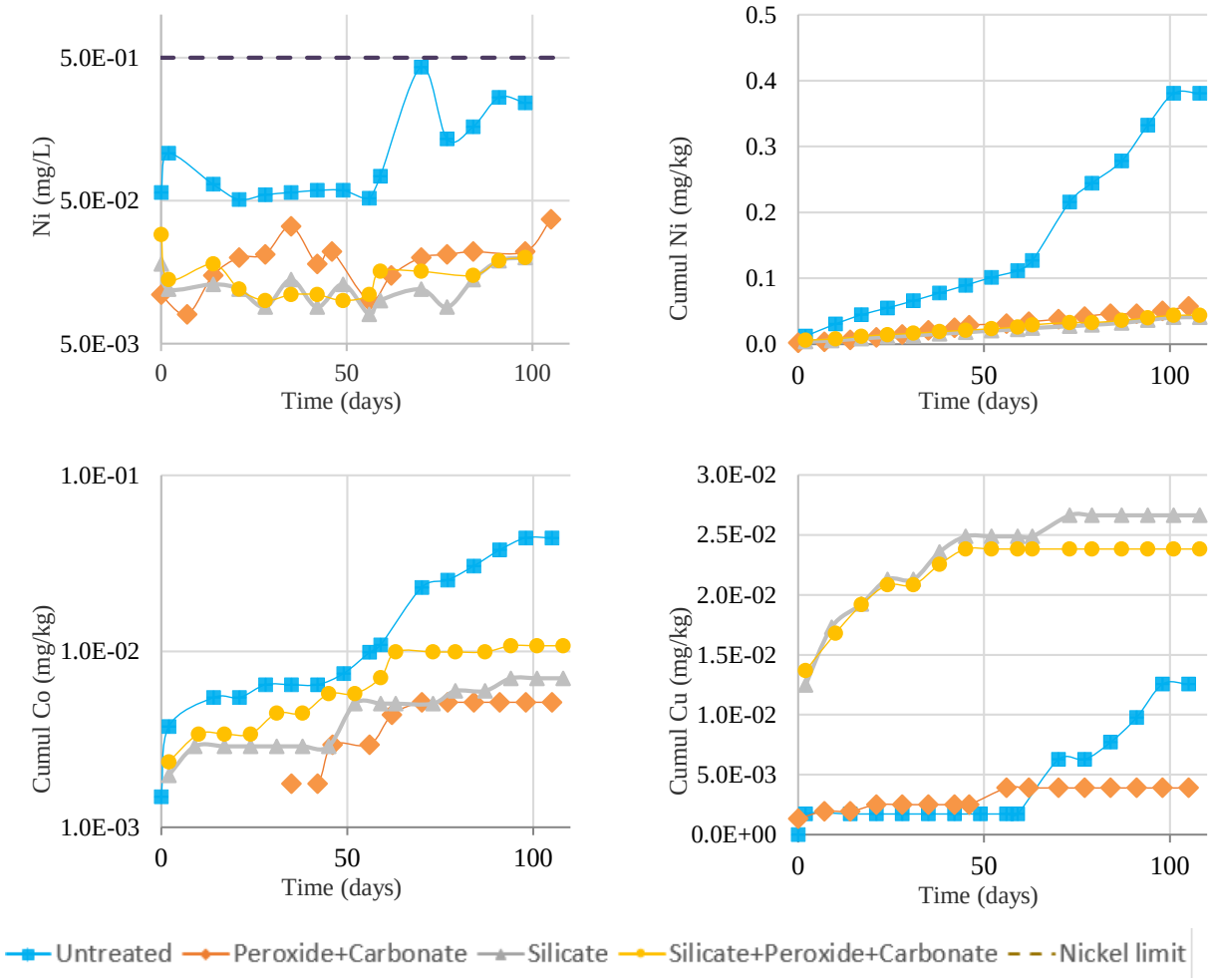


Figure A 4: Concentrations in trace metals related to sulfides (nickel, cobalt and copper) as function of time. (Note the log scale for nickel in mg/L)

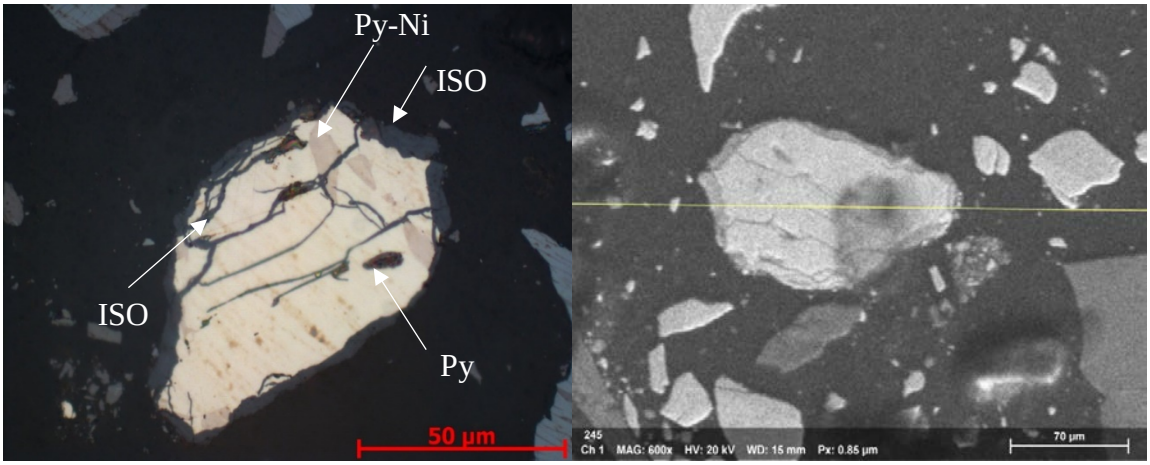


Figure A 5 Passivation of a pyrite grain with an iron-silica oxy-hydroxide layer around its surface and in cracks. (ISOH: Iron-silica oxy-hydroxide; Py: Pyrite low nickel; Py-Ni: Pyrite high nickel)

Columns and experimental cell

The three selected treatments presented in previous sections were tested in 70 kg columns on waste rock with particle size less than 5 cm, and compared to an untreated control. The peroxide and carbonate solution showed the best results, with a reduction of nickel release rate from 14x10-4 mg/kg/day (untreated) to 4x10-5 mg/kg/day (treated) and near neutral pH values. These results show that even though the silicate, carbonate and peroxide treatment (number 7) seemed the best in weathering cells, it was not the case in columns. The buffered peroxide (number 2) showed the best results in columns. This treatment solution was then tested on 64 tonnes of waste rock in an experimental cell. Results analysis is still in progress.

Discussion

The scale effect on results obtained from laboratory and field experiments at the Tio mine were already studied (Plante et al., 2014). Multiple factors can affect results, such as pH, liquid/solid ratio, secondary minerals precipitation, particle size distribution and sorption. These factors are influenced by the scale of experiment used. Concentrations have been shown to change considerably between scales. Liquid/solid ratios are a lot higher in laboratory scale, especially for weathering cells, than on the field. Weathering cells are known to exaggerate neutralizing mineral dissolution by their elevated liquid/solid ratio (Plante *et al.*, 2014). In addition, field conditions are favorable to secondary mineral precipitation because contact time between liquid and solid is longer than in laboratory tests. Particle size distribution and temperature also have a considerable impact on results. It has been demonstrated that columns are more representative of field conditions and results than weathering cells, because particles are coarser and liquid/solid ratios are closer to rainfall. Neutralization/oxidation ratio is also more coherent with the field (Plante, 2010; Plante *et al.*, 2014).

Previous studies were testing oxidation and passivation solutions on small quantities of high sulfides content waste rock or tailings. Results from this study showed that similar results can be obtained on large quantities of a low sulfide waste rock using similar treatment solutions. In addition, similar passivation layer containing silica from the silicate solutions were observed.

Summary and conclusion

In summary, nickel contaminated neutral drainage has been observed at the Tio mine effluent, before its treatment for nickel removal, where nickel concentrations were sometimes higher than environmental regulations. The possibility to accelerate sulfides oxidation and passivation to reduce CND generation potential by applying a treatment solution on waste rock was studied using three different scales of kinetic tests. This paper mainly presents results obtained in weathering cells on 100 g samples. Eight treatment solutions were applied on Lac Tio mine waste rock samples of particles size inferior to 2 mm. Ni release rates were evaluated and compared using weathering cell tests. Three treatment solutions showed good results and are a one-step treatment. These solutions are peroxide and carbonate (number 3), silicate (number 4) and a silicate, peroxide and carbonate (number 7) solutions. Nickel release rates were reduced from 58x10-4 mg/kg/day (untreated) to 5x10-4 mg/kg/day (treated) at near neutral pH. Sulfur release rates (sulfides oxidation) were reduced by half compared to the untreated waste rock. In addition, a silica-iron oxy-hydroxide passivation layer was observed under optical and scanning electron microscopy on pyrite particles.

In conclusion, weathering cells results can only be used to give a preliminary idea on effective treatments and help narrow the treatment selection. Column and field kinetic tests are suggested for further testing. These results will be presented in Roy *et al.* (2019a).

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada's Collaborative Research and Development program for the financial support as well as Rio Tinto Iron and Titanium for their partnership with UQAT and making advanced research with Lac Tio mine site possible.

References

Akcil A & Koldas S (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14:1139-1145.

Alakangas L, Lundberg A & Nason P (2012) Simulation of pyrite oxidation in fresh mine tailings under near-neutral conditions. *Journal of Environmental Monitoring* 14:2245-2253.

Alpers C, Blowes D, Nordstrom D & Jambor J (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, Short Course Handbook*, Jambor DWBEJL (Édit.)Waterloo, Ontario Vol 22.

Aubertin M, Fala O, Molson J, Gamache-Rochette A, Lahmira B, Martin V, Lefebvre R, Bussière B, Chapuis RP, Chouteau M & Wilson GW (2005) Évaluation du comportement hydrogéologique et géochimique des haldes à stériles. in *Proceedings of the Symposium sur l'Environnement et les Mines, Rouyn-Noranda, CD-Rom, CIM*).

Belzile N, Maki S, Chen Y-W & Goldsack D (1997) Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *Science of the Total Environment* Volume 196(2):177-186.

Bhattacharya P (2013) Pilot scale evaluation of soil washing for treatment of arsenic contaminated soil (PSEMA) Final report. in *Formas Research Project*).

Blowes DW (1997) The Environmental Effects of mine Wastes. in *Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration*, Édit Gubins AG), p 887-892.

Bousquet P (2000) *Application de silicates sur la pyrite pour prévenir le drainage minier acide*. Mémoire (Facult des études supérieures de l'Université Laval, Québec (QC)).

Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussière B & Plante B (2014a) Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et Techniques Techniques* 66:14-31.

Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussière B & Plante B (2014b) Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outilsde prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et Techniques* 66.

Bulle C, Margni M, Patouillard L, Boulay A-M, Bourgault G, De Bruille V, Cao V, Hauschild M, Henderson A, Humbert S, Kashef-Haghighi S, Kouinina A, Laurent A, Levasseur A, Liar G, Rosenbaum RK, Roy P-O, Shaked S, Fantke P & Jolliet O (2019) IMPACT World+: a globally regionalized life cycle impact assessment method. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 10.1007/s11367-019-01583-0.

Bussière B, Dagenais A-M, Villeneuve M & Plante B (2005) Caractérisation environnementale d'un échantillon de stériles de la mine Tio. (Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), Rouyn-Noranda, Québec, Canada).

Bussière B, Demers I, Dawood I, Plante B, Aubertain M, Peregoedova A, Pepin G, Lessard G, Intissar R, Benzaazoua M, Molson J, Chouteau M, Zagury G, Monzon M & Laflamme D (2011a) Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio. in *Symposium 2011 Mines and the environment*Rouyn-Noranda, Quebec, Canada).

Bussière B, Demers I, Dawood I, Plate B, Aubertain M, Peregoedova A, Pepin G, Lessard G, Intissar R, Benzaazoua M, J. M, Chouteau M, Zagury G, Monzon M & Laflamme D (2011b) Symposium 2011 Rouyn-Noranda, Mines and the environment. in *Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio*Rouyn-Noranda, Québec, Canada).

Carrillo-Pedrosa FR, Soria A, M.J., Salinas R, E., Martinez-Luevanos A, Pecina-Trevino TE & Davalos-Sanchez A (2012) Oxidative Hydrometallurgy of Sulphide Minerals. Université autonome de Coahuila, Mexico.

Chandra AP & Gerson AR (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* Volume 65:293-315.

Cravotta III CA (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.

Cruz R, Méndez BA, Monroy M & CGonzalez I (2001) Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry* 16:1631-1640.

Davis GB & Ritchie AIM (1986) A model of oxidation in pyritic mine wastes: part 1 equations and approximate solution. *Appl. Math. Modelling* Volume 10.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011a) 2011 Pan-Am CGS Geotechnical Conference. *Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock.* (Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Demers I, Bussière B & Plante B (2011b) Field retention tests to evaluate nickel retention on mine waste rock. in *Pan-Am CGS Geotechnical Conference, Toronto, Canada*).

Demers I, Bussière B, Plante B & Bouzahzah H (2012) Essais en colonnes sur les stériles de Havre-Saint-Pierre. (Unité de recherche et de service en technologie minérale).

Demers I, Molson J, Bussière B & Laflamme D (2013) Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Applied Geochemistry* Volume 33:346-356.

EPA (1995) The Design and Operation of Waste Rock Piles at Noncoal Mines. Édit Agency USEP (Office of Solid Waste, Washington, DC).

Evangelou V (2001a) Pyrite microencapsulation technologies: principles and potential field application. *Ecological Engineering* Volume 17(2):165-178.

Evangelou VP (1995a) Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings. *J. Environ.Qual.* Volume 24:535-542.

Evangelou VP (1995b) *Pyrite oxidation and its control.* Boca Raton, FL

Evangelou VP (1996) *Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides.* Brevet 5,494,703 (Lesington, Kentucky) Attribué.

Evangelou VP (2001b) Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potentiel field application. *Ecological Engineering* Volume 17(2-3):165-178.

Evangelou VP & Huang X (1994) *H2O2 induced oxidation proof phosphate surface coating on iron sulfides.* (États-Unis) Attribué.

Fogler HS (2006) *Elements of Chemical Reaction Engineering.* U.S. Corporate and Government Sales, Boston, États-Unis, 4e édition

Fytas F & Bousquet P (2002) Silicate micro-encapsulation of pyrite to prevent acid mine drainage. *CIM Bulletin* Volume 95(1063):96-99.

Huminicki D & Rimstidt D (2009) Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry* Volume 24:1626-1634.

Jacobs JA, Lehr JH & Testa SM (2014) *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation.*

Johnson DB & Hallberg KB (2005) Acid mine drainage remidiation options: a review. *Science of the Total Environment* 338:3-14.

Jolliet O, Margni M, Charles R, Humbert S, Payet J, Rebitzer G & Rosenbaum RK (2002) IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 8(6):324-330.

Jouini M, Rakotonimaro TV, Neculita CM, Genty T & Benzaazoua M (2019) Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for feriferous acid mine drainage. *Environnemental Science and Pollution Research* 10.1007/s11356-019-04608-1.

Kang C-U, Jeon B-H, Park S-S, Kang J-S, Kim K-H, Kim D-K, Choi U-K & Kim S-J (2015) Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environmental Geochemistry and Health*.

Kollias K, Mylona E, Adam K, Papassiopi N & Xenidis A (2014) Supression of Pyrite Oxidation by Surface Silica Coating. *Journalof Geoscience and Environment Protection* Volume 2:37-43.

Kollias K, Mylona E, Papassiopi N & Xenidis A (2018) Development of silica protective layer on pyrite surface: a column study. *Environ Svi Pollut Res* 25:26780-26792.

Lawrence RW & Wang Y (1996) Determination of Neutralization Potential for acid Rock Drainage Prediction. in *Mine Environment Neutral Drainage Program* (Department of Mining and Mienral Process Engineering, Vancouver (BC)).

Levenspiel (1999) *Chemical Reaction Engineering.* John Wiley & Sons, Departement of Cheical Engineering, Oregon State University, Third Edition

Lindsay MBJ, Moncur MC, Bain JG, Jambor JL, Ptacek CJ & Blowes DW (2015) Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry* 57:157-177.

Lottermoser BG (2010) *Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts.* Springer, Australie

Martin V, Bussièere B, Plante B, Pabst T, Aubertin M, Medina F, M.-L. BL, Dimech A, Dubuc J & Poaty B (2017) Controlling water infiltration in waste rock piles: Design, construction, and monitoring of a large-scale in-situ pilot test pile. in *GEO Ottawa 2017*).

Martin V, Pabst T, Bussièere B, Plante B & Aubertin M (2019) A new apporach to control contaminated drainage generation from waste rock piles: Lessons learned after 4 years of field monitoring. in *Geo-Environmental Engineering 2019*MOntreal (QC)).

MELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Québec, Canada).

MERN (2015) Tableau de bord sur les indicateurs de développement durable dans le secteur minier du Québec. Édit Naturelles MDLÉEDR & Mines SDQuébec (QC)).

MERN (2017) Rapport sur les activités minières au QUébec.

moteurs B (2009) *GMP 211-530 Groupe motopompe.*

Nordstrom DK (2011) Hydrogeochemical processes goerning the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied gGeochemistry* 26:1777-1797.

Pepin G (2009) *Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ*. Mémoire (Université de Montréal).

Plante B (2010) *Évaluation des principaux facteurs d'nfluence sur la prédiction du drainage neutre contaminé*. Thèse (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Norandea, Québec, Canada).

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011a) Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water Environment* (30):22-37.

Plante B, Benzaazoua M & Bussière B (2011b) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water Environment* Volume 2011(30):2-21.

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC & Pratt AR (2010a) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* Volume 25(12):1830-1844.

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC & Pratt AR (2010b) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* Volume 25:1830-1844.

Plante B, Bussière B & Benzaazoua M (2014) Lab to field scale effects on contaminated neural drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration* (137):37-47.

Plante B, Pabst T, Demers I & Neculita C (2018) *GNM1008: Cours 4 - Prédicton DMA essais statiques.*

Poaty B, Plante B, Bussièere B, Benzaazoua M, Pabst T, Martin V, Theriault M & Nadeau P (2018) Geochemical behavior of different waste rock configurations from the Lac Tio Mine: Comparison between column tests and experimental waste rock pile results. in *Tailings and Mine Wastes '18*Keystone (CO), USA).

Puigdollers AR, Schlexer P, Tosoni S & Pacchioni G (2017) Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the formation of Oxygen Vacancies. *American Chemical Society Catalysis* 7:6493-6513.

Qian G, Schumann R, Li J, Short MD, Fan R, Li Y, Kawashima N, Zhou Y, Smart RSC & Gerson AR (2017) Strategies for Reduced Acid and Metalliferous Drainage by Pyrite Surface Passivation. *Minerals* Volume 7(42).

Reid C, Bécaert V, Aubertin M, Rosenbaum RK & Deschênes L (2009) Life cycle assessment of mine tailings management in Canada. *Journal of Cleaner Production* 17:471-479.

Richardson DE, Yao H, Franck KM & Bennet DA (2000) Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Biocarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate. *American Chemical Society Journal* Volume 122:1729-1739.

Roy V (2019) *Accélération de l'oxydation et passivation des sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de DNC (To be published)*. Master thesis (Polytechnique de Montréal, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada).

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019a) Kinetic Testing for Oxidation Acceleration and Passivation of Sulfides in Waste Rock Piles to Reduce Contaminated Neutral Drainage Generation Potential (To be published).

Roy V, Demers I, Plante B & Theriault M (2019b) Oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock to reduce contaminated neutral drainage. in *Geo-Environmental Engineering 2019*Concordia University, Montreal, Canada).

Schumann R, Kawashima N, Li J, Miller S, Smart R & Stewart W (2009) Passivating Surface Layer Formation on Pyrite in Neutreal Rock Drainage. in *Securing the Future and 8th ICARD*Skelleftea, Suisse).

Seta AK & Evangelou VP (1996) Pyrite Microencapsulation: Potential for Abatement of Acid Mine Drainage. *America Society of MIning and Reclamation* 10,21000/JASMR96010690:690-694.

Vandiviere MM & Evangelou VP (1998) Comparative testing between conventional and microencapsulation approches incontrolling pyrite oxidation. *Journal of Geocheminal Exploration* Volume 64:161-176.

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*. Mémoire de maîtrise (École Polytechnique de Montréal, Montréal).

Wernet G, Bauer C, Steubing B, Reinhard J, Moreno-Ruiz E & Weidema B (2016) The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 21(9):1218-1230.

Wunderly MD, Blowes CW, Frind EO & Ptacek CJ (1996) Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water resources research* 32(10):3173-3187.

Zanbak C (2012) *Heap leaching technique in mining within the contaxt of best available techniques (BAT).*

Matériel complémentaire

Modifications au protocole

L'étude a débuté par des essais en mini-cellules avec 400 g de stérile. Un géotextile et un filtre 0,45 microns ont été ajouté au fond de la mini-cellule. Par contre, l'eau ne s'écoulait pas puisque le filtre était trop fin et se saturait très rapidement. Donc, l'échantillon 3 a été placé en cellule humide, mais utilisée comme une mini-cellule. Cependant, il n'y avait pas assez épais de stérile et l'eau était presque toute retenue. Ainsi, il n'était pas possible de récupérer assez de lixiviat pour les analyses. De plus, il y a eu perte de beaucoup de fines dans le lixiviat en n'utilisant qu'un seul géotextile.

L'essai 3 a donc dû être refait, c'est-à-dire à l'aide de nouveau stérile, puisque les conditions dans la cellule humide ne sont pas les mêmes que dans la mini-cellule. En effet, le stérile a été beaucoup plus en contact avec l'eau et probablement avec l'air aussi en cellule humide qu'en mini-cellule. Les résultats ne peuvent donc pas être compilés. Aussi, il y a perte de stérile dans le géotextile. Ainsi, il n'était pas possible de récupérer tout le stérile suite aux essais en mini-cellules.

Donc, il a été essayé avec l'échantillon 4 d'enlever le filtre au fond de la mini-cellule et de le remplacer par un deuxième géotextile. Il y a eu des pertes de stériles lors du transfert et de la modification de la mini-cellule. Ainsi, c'est 390,72 g qui ont été remis dans la mini-cellule suite au changement du filtre par un géotextile au lieu de 400g. Aussi, il y a également eu beaucoup de pertes de fines dans le lixiviat. Cependant, cette méthode étant celle qui apporte les meilleurs résultats, il a été décidé de changer tous les filtres dans les mini-cellules pour un deuxième géotextile gris, plus épais que le premier installé. Les résultats ont continué d'être compilés à la suite de ceux obtenus avec un filtre dans les mini-cellules, sauf pour l'échantillon 3.

Caractérisation initiale du matériel

Analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse de la minéralogie semi-quantitative des phases cristallisées par diffraction des rayons X a montré que les stériles de la mine Lac Tio sont composés à 19,78% d'albite, 57,38% d'ilménite et à 22,84% d'hématite. Un Bruker A.X.S. Advance D8 équipé d'une anticathode de cuivre a été utilisé. Le logiciel EVA a été utilisé pour l'identification minérale et le logiciel TOPAS pour la quantification. La précision est d'environ 0,5%. Selon des recherches effectuées précédemment par d'autres chercheurs, le plagioclase s'apparenterait à la labradorite (Plante, 2010). Cependant, la labradorite ne concordait pas avec l'analyse de la DRX. L'albite semble la meilleure concordance. Également, les sulfures, soit la pyrite, la chalcopyrite et la pyrrhotite, ne sont pas détectés puisqu'ils composent moins de 1% du stérile Tio et que la limite de détection du diffractomètre est 1%. Également, les phases amorphes ne sont pas identifiables par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté à la Figure A 6. Il est possible de remarquer qu'aucun minéral comprenant du nickel n'a été identifié.

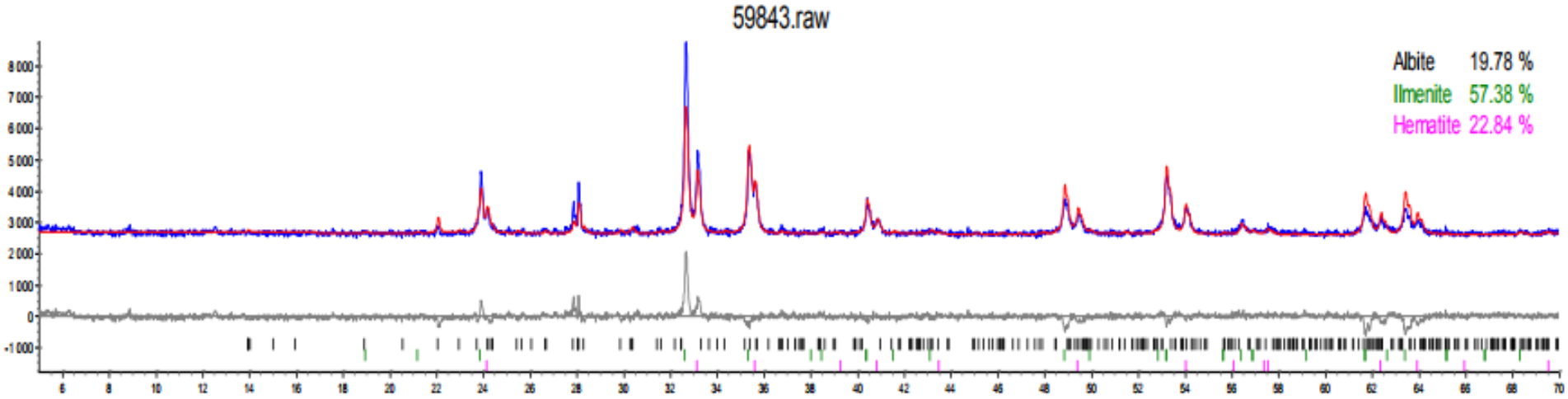


Figure A 6 : Analyse DRX du matériel de la mine Lac Tio pour les mini-cellules d'altération

Analyse de la granulométrie par tamisage sec et granulomètre au laser

Suite au concassage à un diamètre de 2 mm et moins, la granulométrie a été obtenue par tamisage sec pour les grossières et au granulomètre laser pour les particules fines.

Tableau A 1 : Granulométrie complète de l'échantillon des mini-cellules

µm	% Retenu	% Cumulé	% Cumulé passé	Poids (g)
2360	0,000	0,000	100,000	0,000
2000	0,053	0,053	99,947	0,600
1400	6,792	6,845	93,155	76,200
1180	4,207	11,053	88,947	47,200
850	12,158	23,210	76,790	136,400
710	6,471	29,682	70,318	72,600
600	5,883	35,564	64,436	66,000
500	6,257	41,822	58,178	70,200
425	5,989	47,811	52,189	67,194
355,00	6,876	54,687	45,313	77,141
300,00	11,116	65,803	34,197	124,714
258,953	3,594	69,397	30,603	40,324
222,2773	3,354	72,751	27,249	37,630
190,7959	2,871	75,622	24,378	32,213
163,7733	2,441	78,064	21,936	27,390
140,578	2,067	80,131	19,869	23,192
120,6678	1,748	81,879	18,121	19,614
103,5775	1,488	83,368	16,632	16,699
88,9077	1,293	84,660	15,340	14,502
76,3157	1,155	85,816	14,184	12,964
65,507	1,061	86,877	13,123	11,905
56,2292	0,994	87,871	12,129	11,149
48,2654	0,940	88,811	11,189	10,548
41,4295	0,890	89,701	10,299	9,985
35,5618	0,840	90,541	9,459	9,420
30,5252	0,787	91,327	8,673	8,824
26,2019	0,733	92,060	7,940	8,227
22,4909	0,683	92,744	7,256	7,668
19,3055	0,639	93,382	6,618	7,164
16,5712	0,600	93,982	6,018	6,727
14,2242	0,566	94,548	5,452	6,352
12,2096	0,536	95,084	4,916	6,013
10,4804	0,507	95,592	4,408	5,694
8,996	0,478	96,070	3,930	5,365
7,7219	0,447	96,517	3,483	5,016
6,6283	0,415	96,932	3,068	4,658
5,6895	0,381	97,313	2,687	4,277

Tableau A 2 : Granulométrie complète de l’échantillon des mini-cellules (suite)

µm	% Retenu	% Cumulé	% Cumulé passé	Poids (g)
4,8837	0,347	97,660	2,340	3,890
4,192	0,314	97,974	2,026	3,520
3,5983	0,282	98,256	1,744	3,167
3,0887	0,253	98,509	1,491	2,836
2,6512	0,226	98,735	1,265	2,534
2,2757	0,201	98,936	1,064	2,256
1,9534	0,180	99,115	0,885	2,014
1,6767	0,160	99,275	0,725	1,795
1,4393	0,142	99,417	0,583	1,595
1,2354	0,125	99,542	0,458	1,400
1,0604	0,108	99,650	0,350	1,207
0,9103	0,090	99,740	0,260	1,015
0,7813	0,070	99,810	0,190	0,788
0,6707	0,058	99,868	0,132	0,648
0,5757	0,045	99,913	0,087	0,505
0,4941	0,035	99,948	0,052	0,387
0,4242	0,023	99,971	0,029	0,256
0,3641	0,016	99,987	0,013	0,180
0,3125	0,010	99,996	0,004	0,109
0,2683	0,004	100,000	0,000	0,041

Le résultat de la combinaison des résultats des tamisages sec et laser est présenté à Figure A 7.

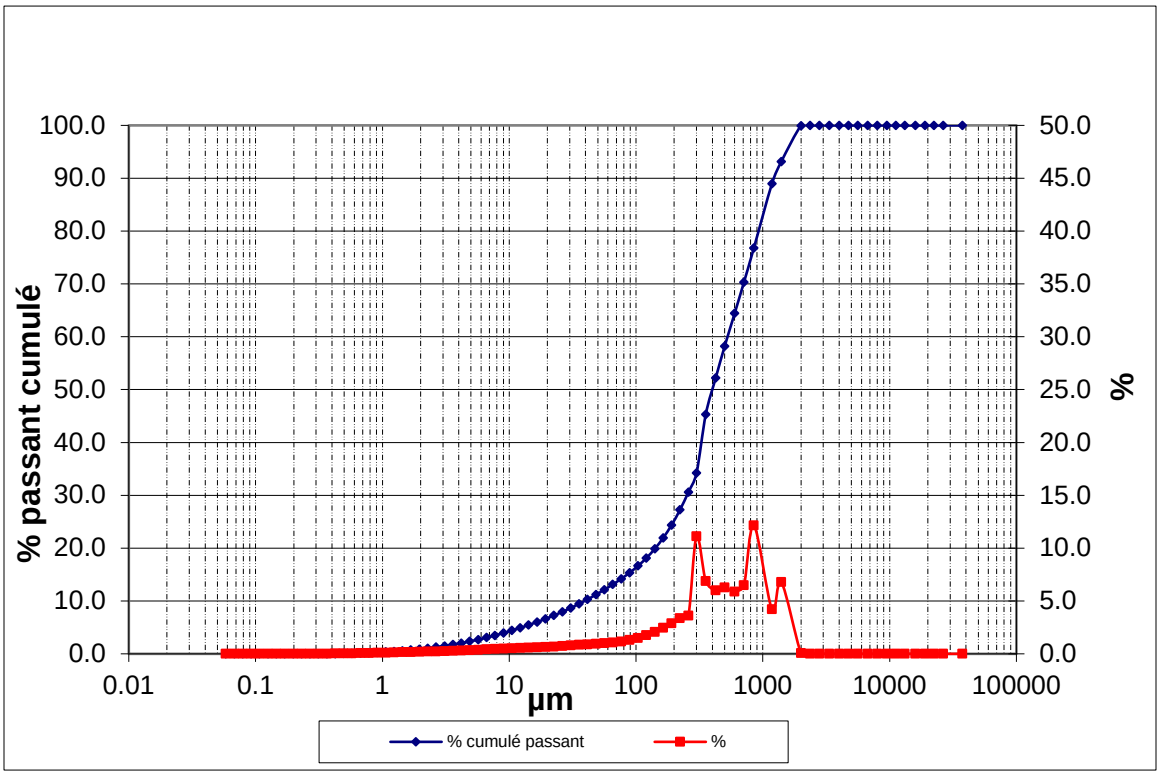


Figure A 7 : Granulométrie des échantillons des mini-cellules obtenue suite à un concassage à moins de 2 mm

Le tableau suivant présente les caractéristiques granulométriques du matériel étudié.

Tableau A 3 : Caractéristiques granulométriques du matériel des mini-cellules d'altération suite à un concassage à 2 mm

Paramètre	**Unités**	**Valeur**
$Cu = D_{60}/D_{10}$	(-)	13,45
$Cc = D_{30}^2/(D_{60}*D_{10})$	(-)	2,24
$U = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$	(-)	2,97
D_{10}	(µm)	39,33
D_{20}	(µm)	140,58
D_{30}	(µm)	216,06
D_{40}	(µm)	329,00
D_{50}	(µm)	403,00
D_{60}	(µm)	529,00
D_{70}	(µm)	704,00
D_{80}	(µm)	938,00
D_{90}	(µm)	1237,00

Analyse de la minéralogie par MO et MEB

Une section polie a également été produite à partir du matériel initial, concassé à 2 mm et homogénéisé. Celle-ci a par la suite été observée au microscope optique. Ci-dessous, quelques images prises à l'aide du logiciel d'acquisition AXIOVISION sont présentées.

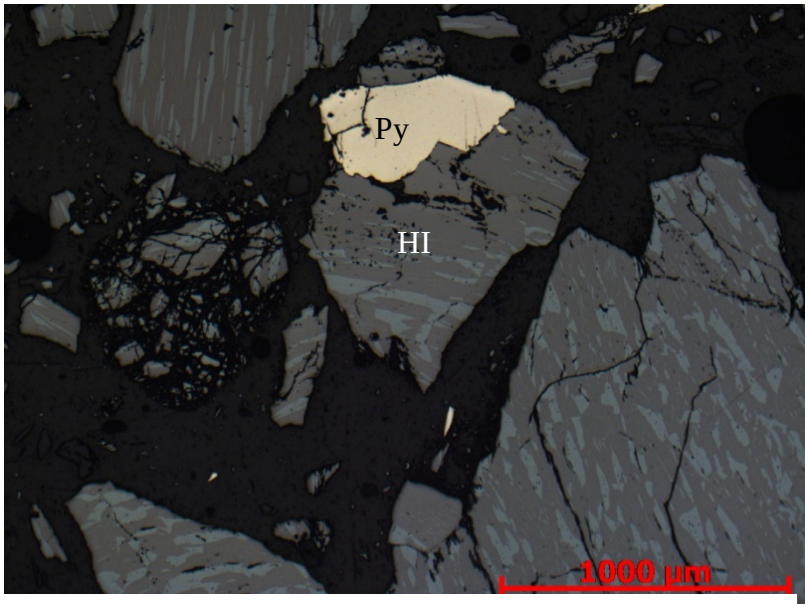


Figure A 8 : Gros grain de pyrite au MO

Sur cette première figure, il est possible de remarquer que les grains de pyrite, en jaune, peuvent être assez gros et atteindre presque le 1 mm de diamètre. L'hémo-ilménite est représentée ici en gris tacheté.

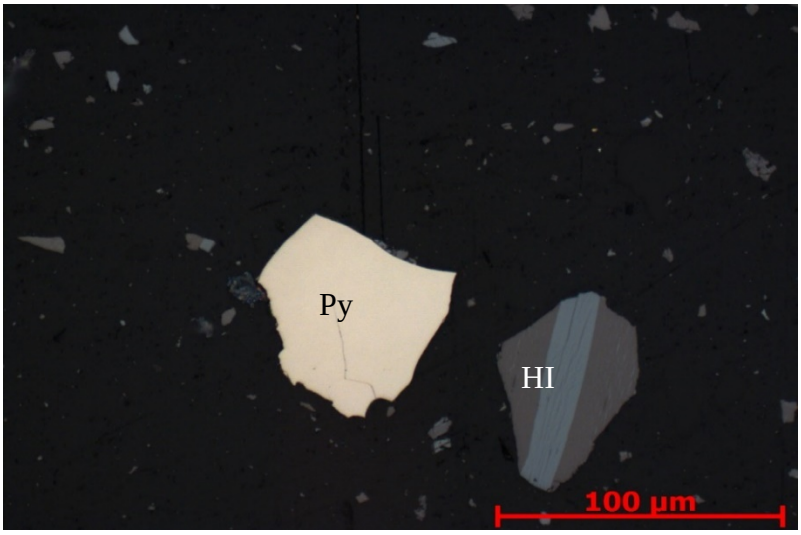


Figure A 9 : Petit grain de pyrite au MO

À la Figure A 9, il est montré que les grains de pyrite peuvent également se retrouver dans les particules plus fines.

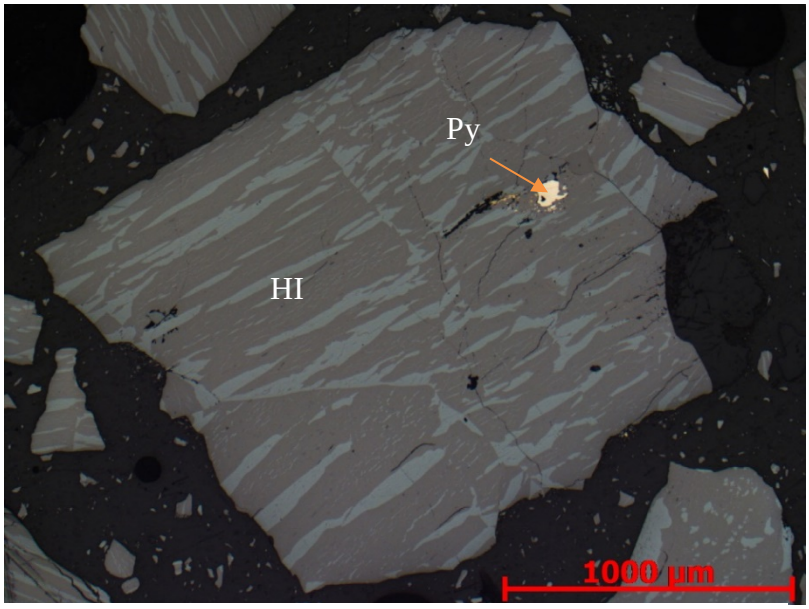


Figure A 10 : Pyrite incluse dans l'hémo-ilménite

Ce qui pourrait par contre empêcher les traitements chimiques de bien fonctionner est le fait que les grains de pyrite se retrouvent parfois à l'intérieur d'un grain d'hémo-ilménite, ce qui empêchera le traitement de l'atteindre, tel que représenté ci-dessus.

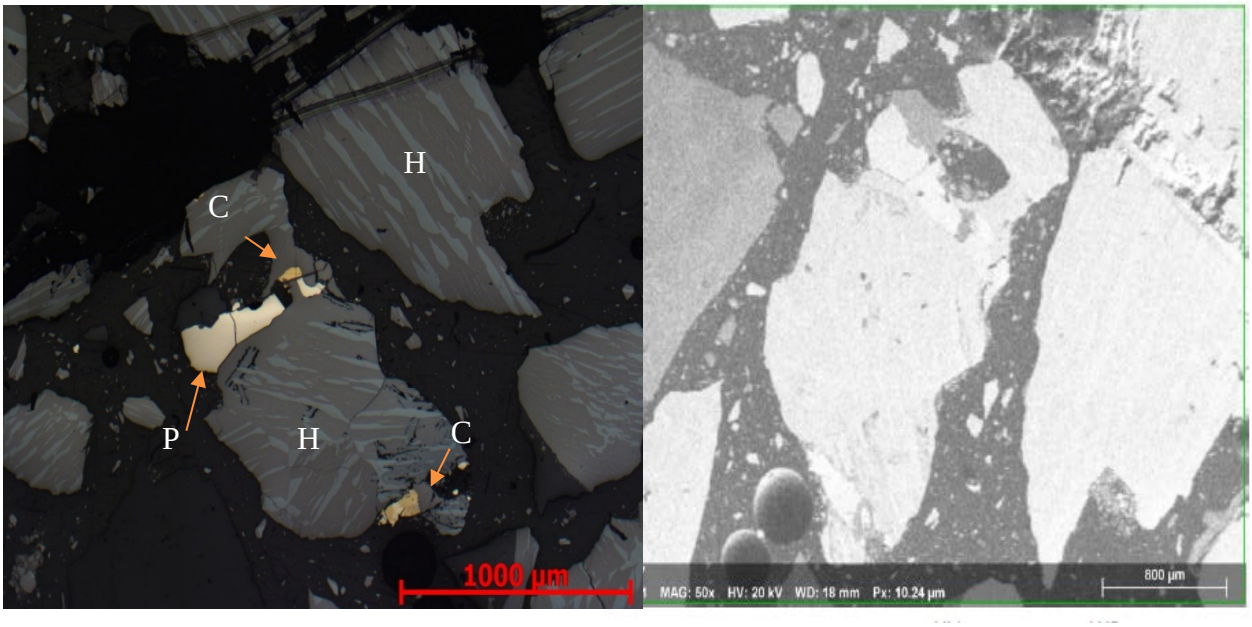


Figure A 11 : Présence de différents sulfures au MO et MEB

Pour terminer l'observation du matériel initial, il a pu être observé la présence de chalcopyrite.

Le MEB a également révélé, à l'aide des images suivantes, la présence de pyrite cobalifère, de chalcopyrite cobalifère, d'hémo-ilménite et d'un plagioclase aux compositions près de la labradorite. Il est également possible d'observer la présence de magnésium.

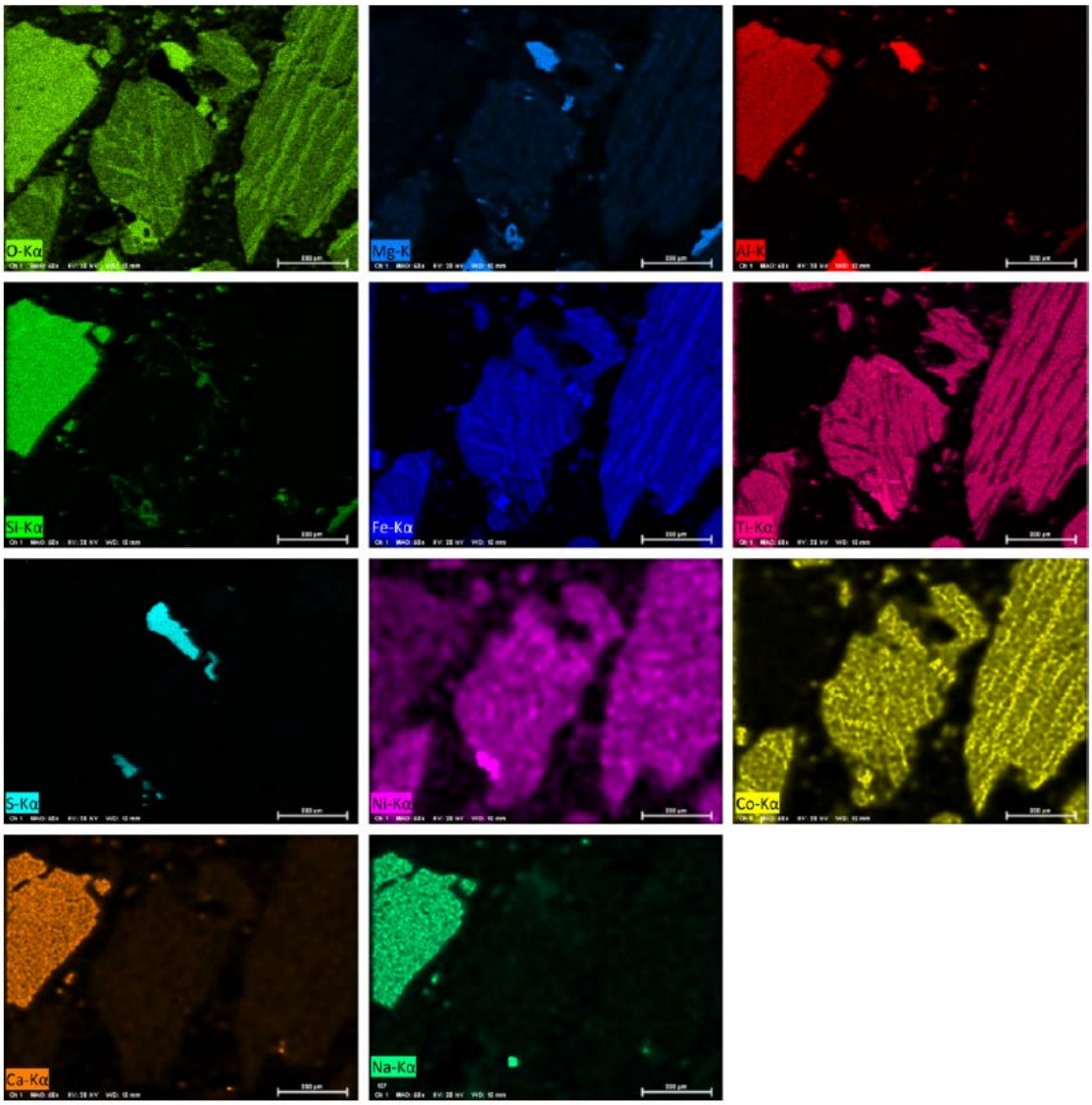
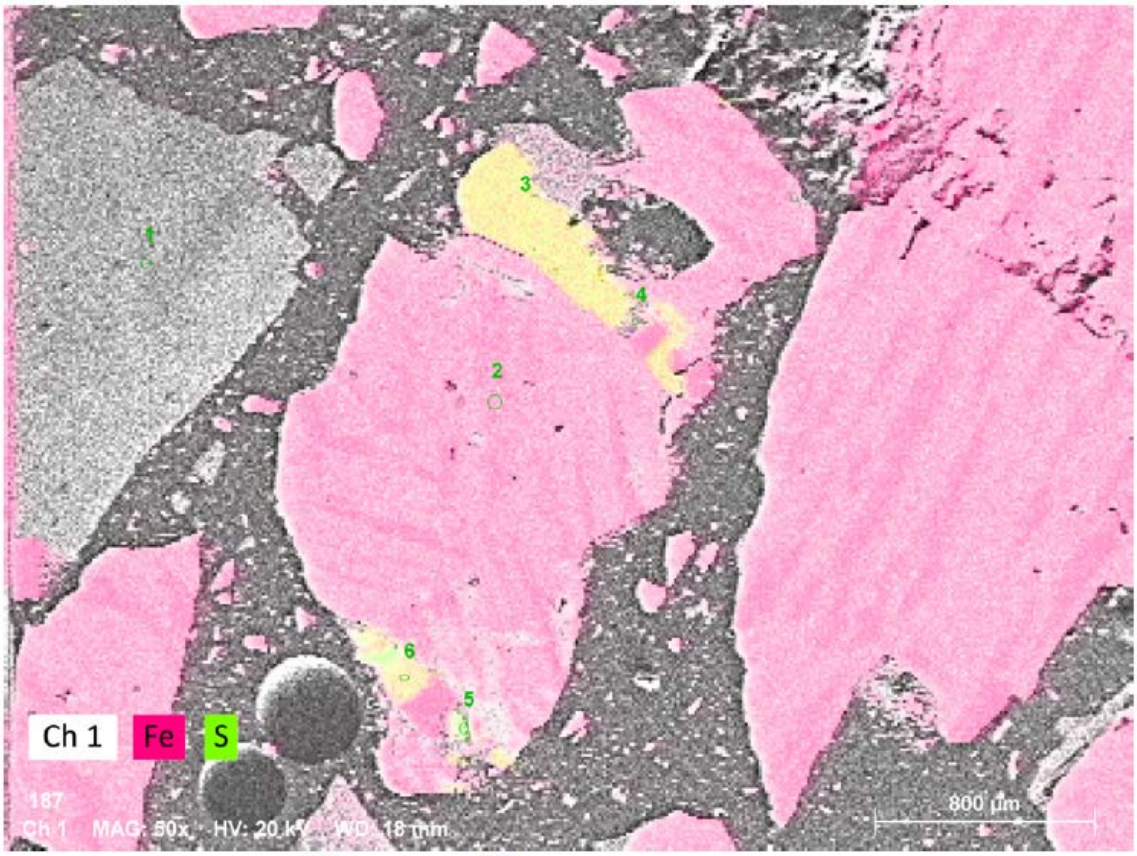


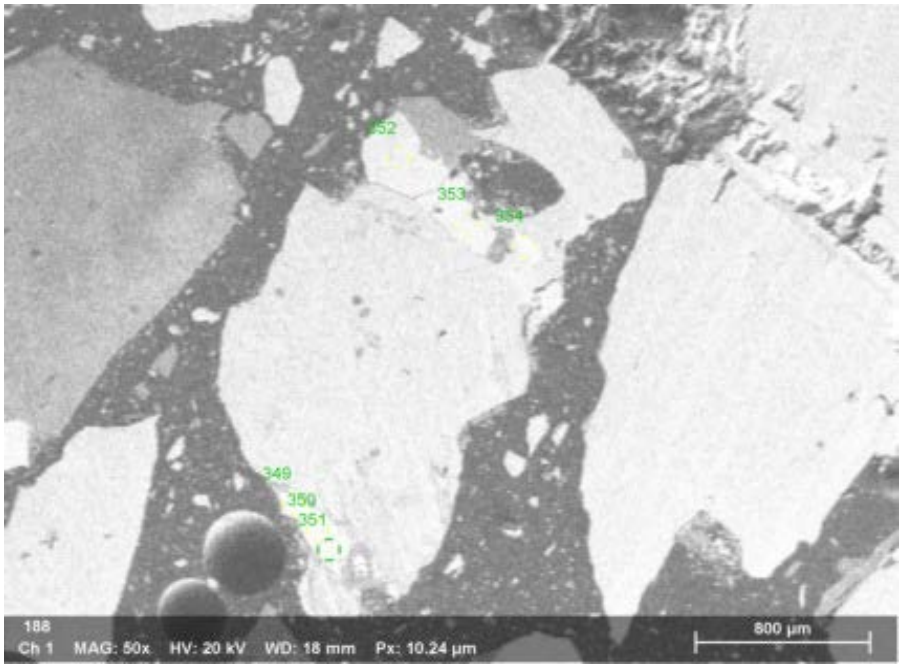
Figure A 12 : Analyse des divers éléments présents dans le grain de sulfures

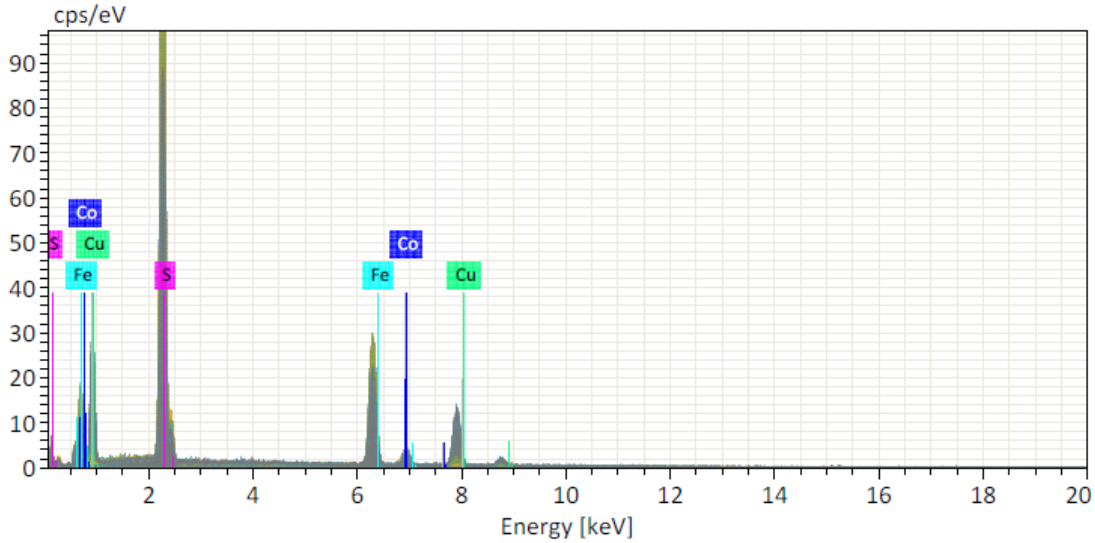


Normalized mass concentration [%]

Spectrum	O	Na	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Co	Ni
1	51.25	2.32	17.33	24.95		4.15				
2	53.00						23.03	23.97		
3					77.79			21.33	0.88	0.00
Mean	**52.12**	**2.32**	**17.33**	**24.95**	**77.79**	**4.15**	**23.03**	**22.65**	**0.88**	**0.00**
Sigma	**1.24**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**1.87**	**0.00**	**0.00**
SigmaMean	**0.71**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**1.08**	**0.00**	**0.00**

Figure A 13 : Composition massique des éléments du grain de sulfure





Normalized mass concentration [%]

Spectrum	S	Fe	Co	Cu
349	58.45	25.25	1.90	14.40
350	57.97	29.92	9.53	2.59
352	68.33	28.31	3.36	
353	60.39	29.25	10.00	0.36
354	58.83	25.58	1.54	14.04
Mean	**60.80**	**27.66**	**5.27**	**7.85**
Sigma	**4.31**	**2.13**	**4.17**	**7.42**
SigmaMean	**1.93**	**0.95**	**1.86**	**3.32**

Figure A 14 : Présence de chalcopyrite dans le grain de sulfure

Toujours dans le même matériel, l'analyse du grain suivant a permis de déterminer que dans le cas

où le grain aurait des fractures, des résidus de plagioclase s'accumulent dans les fissures.

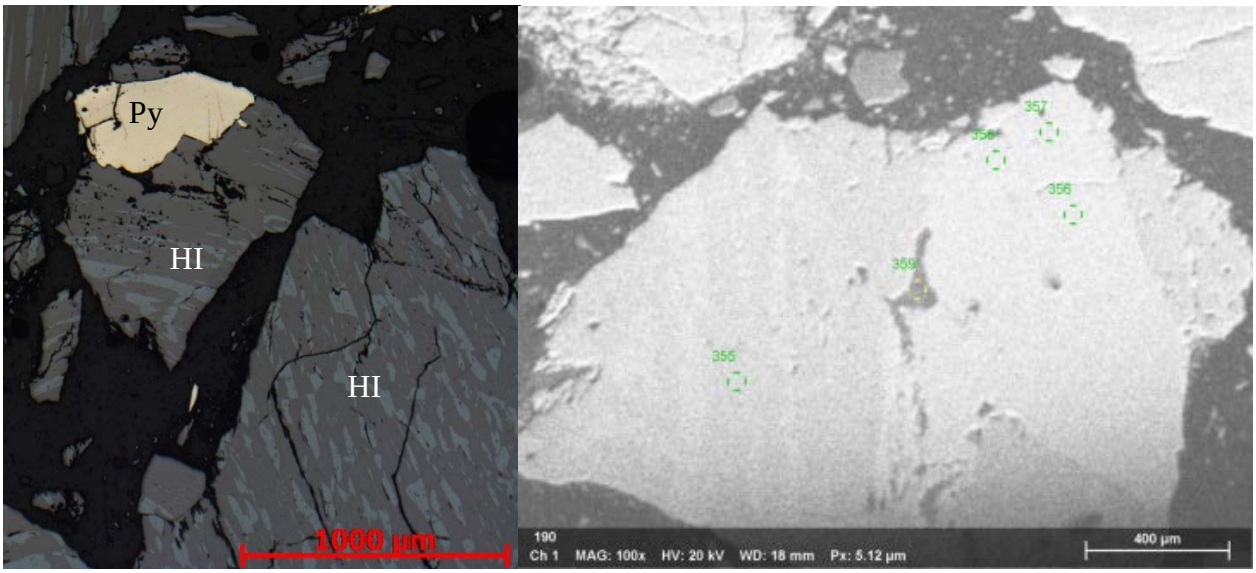
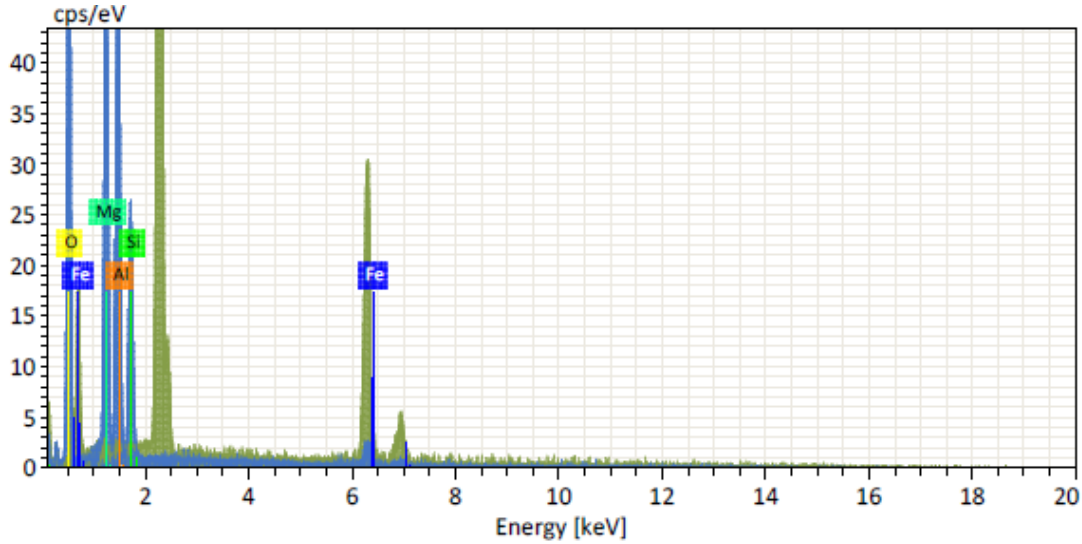


Figure A 16: Présence de résidus de plagioclase dans les fractures



Normalized mass concentration [%]

Spectrum	O	Mg	Al	Si	S	Ti	Fe	Co	Ni
355	50.86					26.63	20.52	1.99	
356					59.85		29.98	10.17	0.00
357					59.68		28.75	11.12	0.45
358					59.92		29.14	10.78	0.16
359	53.85	17.02	19.22	9.02			0.90		
Mean	**52.35**	**17.02**	**19.22**	**9.02**	**59.82**	**26.63**	**21.86**	**8.51**	**0.20**
Sigma	**2.11**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.12**	**0.00**	**12.33**	**4.37**	**0.23**
SigmaMean	**0.95**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.06**	**0.00**	**5.51**	**1.95**	**0.10**

Figure A 15 : Analyse chimique de la présence de résidus de plagioclase dans les fissures

Aussi, des associations de sulfures, tel que montré ci-dessous, ont été retrouvées dans le matériel Tio. On peut y voir la pyrrhotite en rose, la chalcopyrite en jaune foncé et la pyrite en jaune pâle.

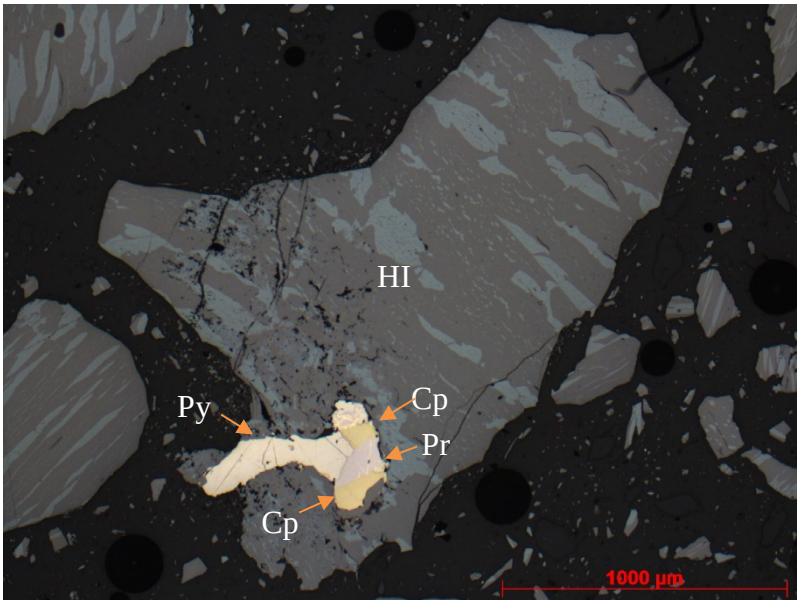


Figure A 17 : Association de sulfures dans le matériel Tio

Pour plus d'information concernant la minéralogie du matériel Tio, se référer au rapport *Essais en colonnes sur les stériles de Havre-Saint-Pierre* produit par l'Unité de recherche et de service en technologie minérale en 2012 (Demers *et al.*, 2012).

Test d'oxydation

La Figure A 8 montre les résultats de pH et température obtenus pour le test d'oxydation à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène. Il est possible d'y voir que le pH diminue en fonction de l'augmentation de la température. Les réactions d'oxydation sont exothermiques et donc libèrent de la chaleur, d'où l'augmentation de la température.

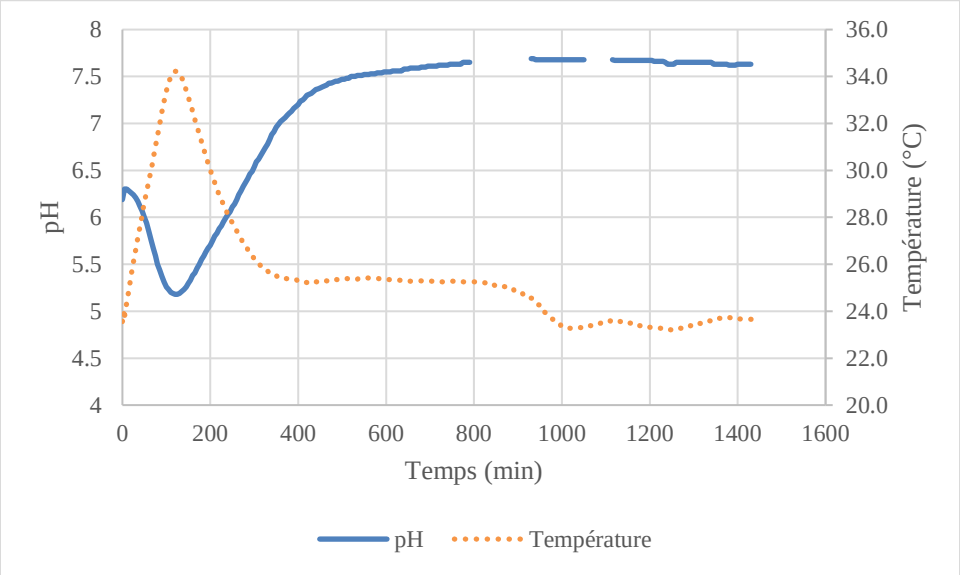


Figure A 18 : pH et température de la pulpe en fonction du temps lors du test d'oxydation

Résultats des mini-cellules d'altération

pH des pulpes avant la filtration

Le tableau suivant présente les pH des pulpes avant la filtration. Ceux-ci ont été obtenus à l'aide d'une sonde de pH utilisée pour la flottation. Celle-ci peut être en contact avec des particules solides sans être abimée.

Tableau A 4 : pH des pulpes suite au traitement, avant la filtration

Numéro échantillon	**pH pré-oxydation**	**pH neutralisation NaOH 0,1M**	**pH traitement**
Contrôle			
Peroxyde d'hydrogène			6,79
Peroxyde d'hydrogène et carbonate de sodium			8,28
Peroxyde d'hydrogène et carbonate de sodium (b)			9,46
Silicate de sodium			13,24
Silicate de sodium et peroxyde d'hydrogène			13,16
Silicate de sodium et carbonate de sodium			13,04
Silicate de sodium, carbonate de sodium et peroxyde d'hydrogène			13,11
Phosphate de potassium et carbonate de sodium			7,2
Peroxyde d'hydrogène suivi de silicate de sodium	6,33	8,1	13,22

Matériel traité avant les mini-cellules

Traitement à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène (mini-cellule 2)

L'image ci-dessous montre que les sulfures ont été attaqués par le peroxyde d'hydrogène causant une oxydation forcée.

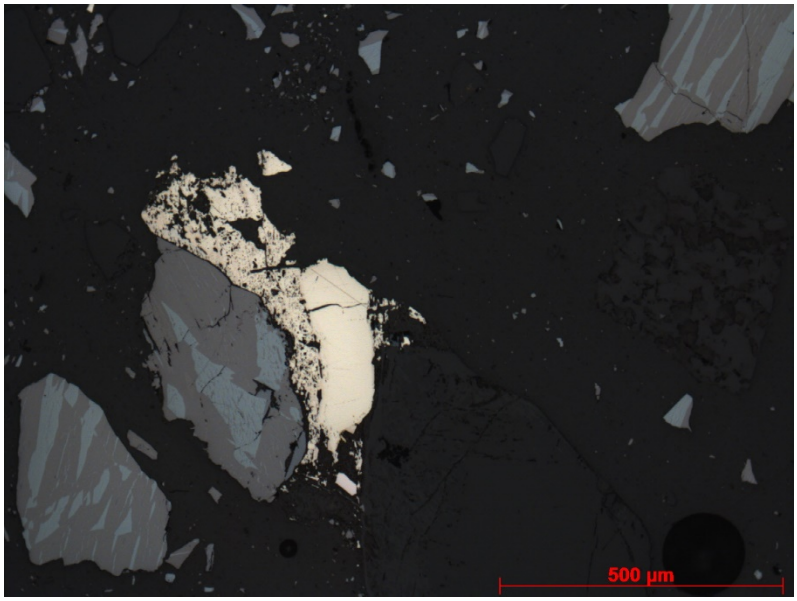


Figure A 19 : grain oxydé du matériel traité au peroxyde d'hydrogène

Traitement à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène et de carbonate de sodium (mini-cellule 3)

Suite à l'observation au microscope optique et au MEB, il a pu être observé que lorsque le stérile est traité avec une solution de peroxyde d'hydrogène et de carbonate de sodium, les grains de pyrite sont dégradés, tel que présenté sur la Figure A 20.

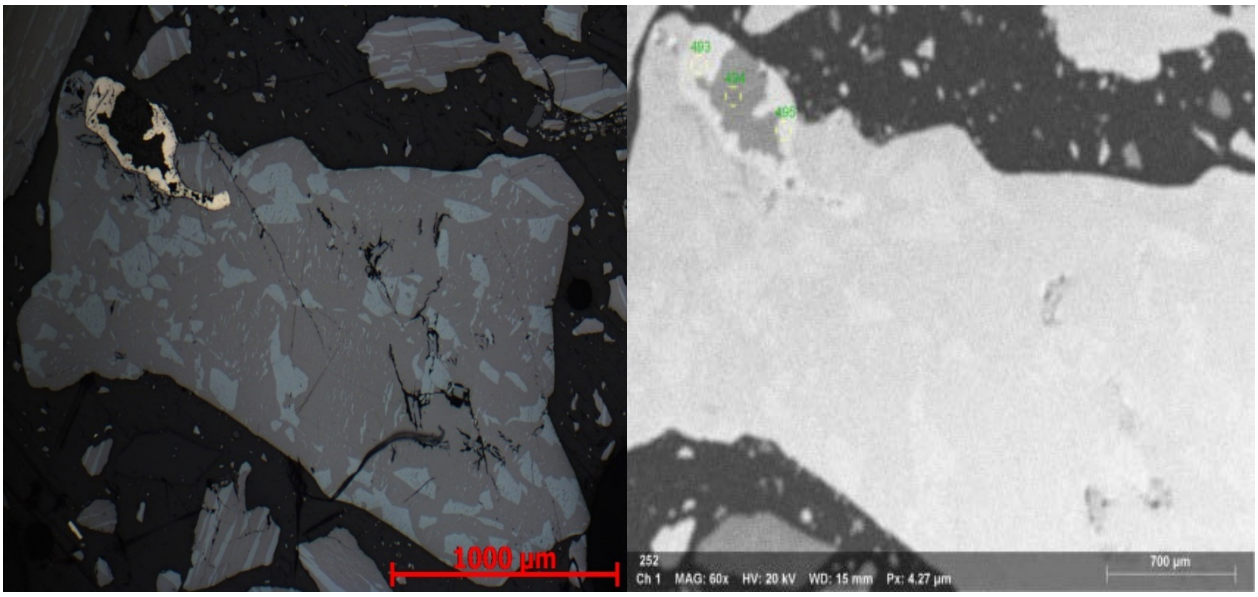
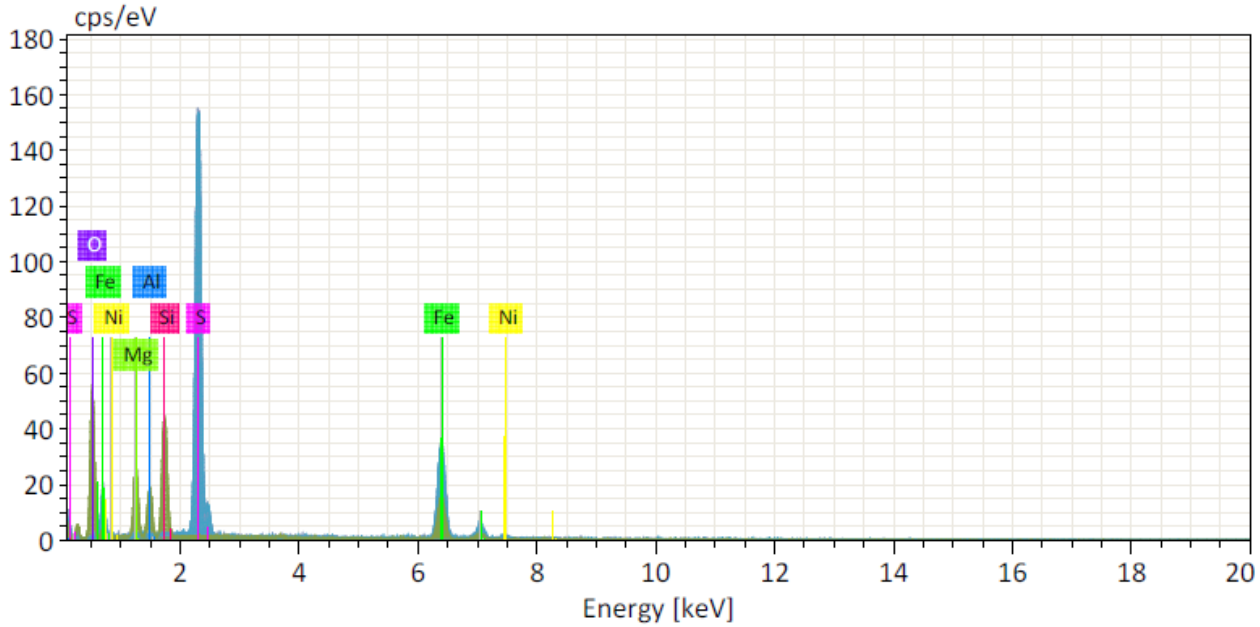


Figure A 20 : Grain oxydé sur au traitement au peroxyde d'hydrogène tamponné

L'analyse au MEB a permis de confirmer que la pyrite, ici en jaune sur l'image de gauche, est remplacée, lors de son oxydation, par des résidus se retrouvant dans le stérile. Les résultats de l'analyse chimique sont présentés à la Figure A 21.



Normalized mass concentration [%]

Spectrum	O	Mg	Al	Si	S	Fe	Ni
493					50.16	48.29	1.55
494	42.18	11.21	7.21	15.27		24.12	
495					50.12	48.16	1.72
Mean	**42.18**	**11.21**	**7.21**	**15.27**	**50.14**	**40.19**	**1.64**
Sigma	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.02**	**13.91**	**0.12**
SigmaMean	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.01**	**8.03**	**0.07**

Figure A 21 : Analyse chimique du grain étudié de la mini-cellule 3

Cependant, les inclusions de sulfures dans l'hémo-ilménite n'ont pas été oxydées, tel que prévu.

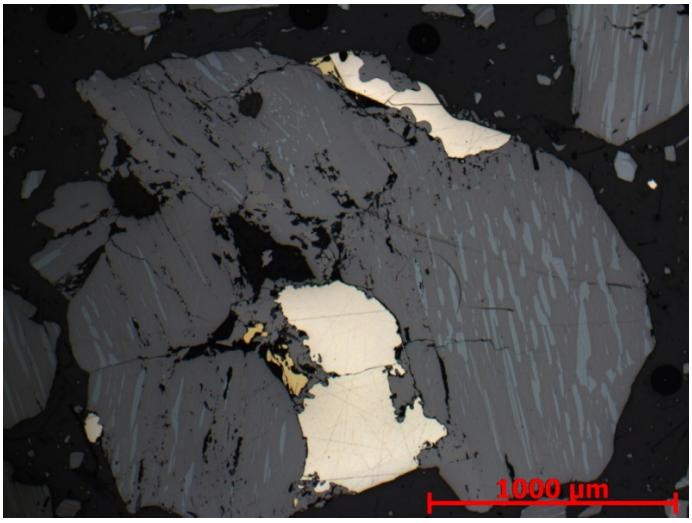


Figure A 22 : Inclusion de sulfures non-oxydés dans un grain d'hémo-ilménite

Traitement à l'aide d'une solution de silicate de sodium (mini-cellule 4)

Il a pu être observé que les très petits grains de sulfures avaient subi une passivation. Ici, une couche grise entoure le grain jaune, étant de la pyrite. L'analyse au MEB a permis de confirmer que cette couche de passivation est bien formée d'oxy-hydroxydes de fer.

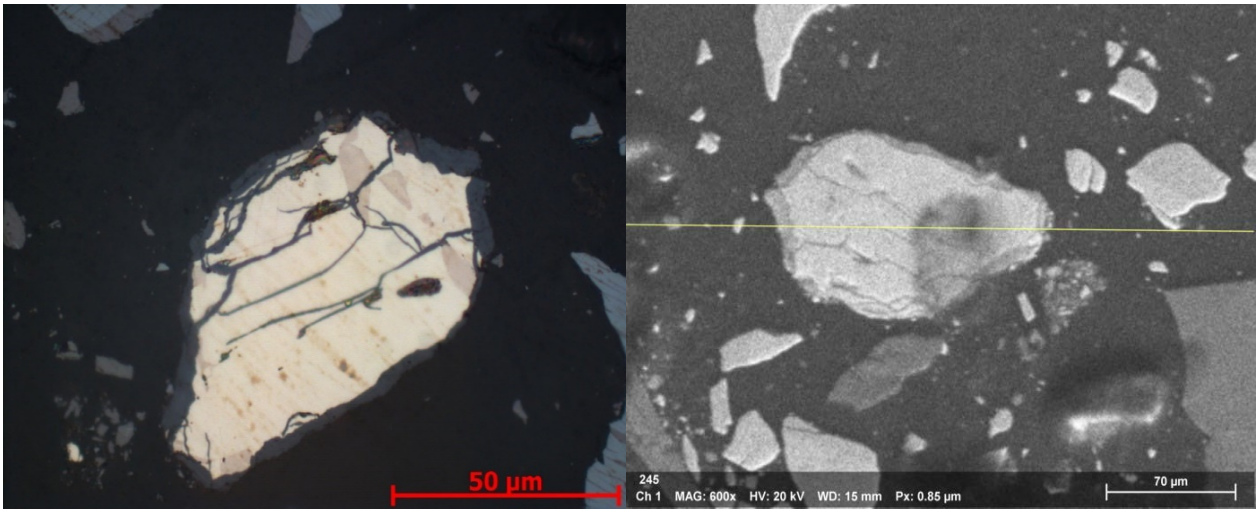


Figure A 23 : Analyse au microscope d'un grain passivé dans la mini-cellule 4

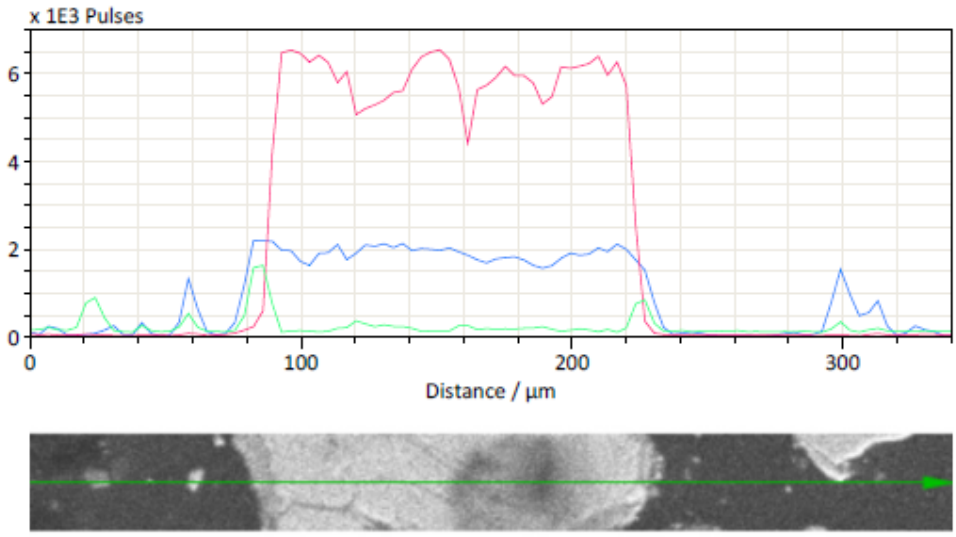
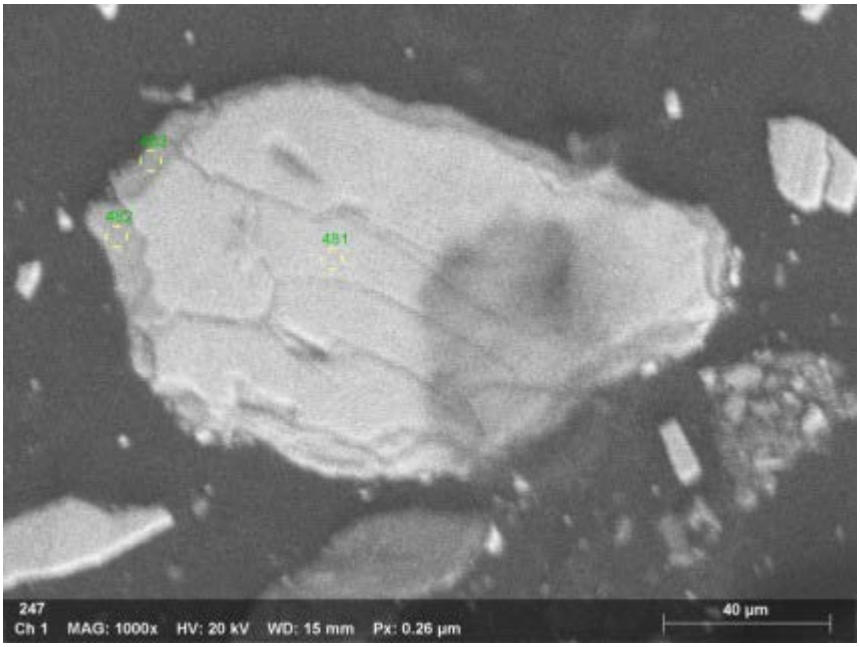
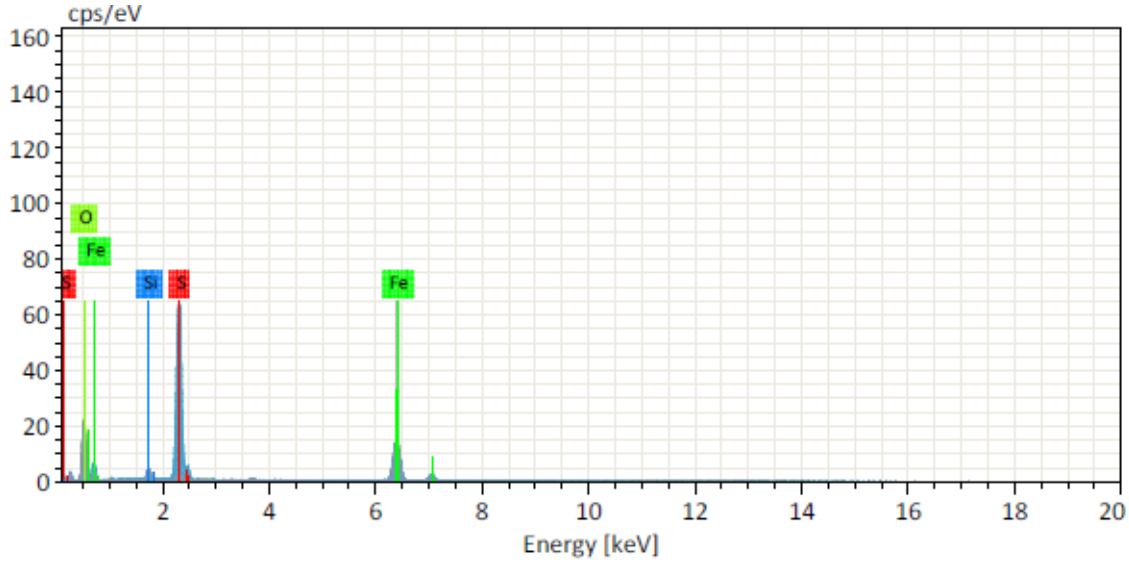


Figure A 24: Courbe de l'analyse par LineScan au MEB

Ici, la courbe rose représente le soufre, la courbe bleu le fer et la courbe verte, l'oxygène. Ainsi, au moment où l'oxygène diminue (provenant des oxydes de fer), le soufre augmente (provenant de la pyrite), montrant une couche d'oxydes autour du grain.

Également, l'analyse ponctuelle a montré les compositions suivantes :





Normalized mass concentration [%]

Spectrum	O	Si	S	Fe
481			52.71	47.29
482	38.00	3.04		58.95
483	38.82	3.49	2.19	55.50
Mean	**38.41**	**3.27**	**27.45**	**53.91**
Sigma	**0.58**	**0.31**	**35.72**	**5.99**
SigmaMean	**0.34**	**0.18**	**20.62**	**3.46**

Figure A 25: Analyse chimique ponctuelle d'un grain passivé de la mini-cellule 4

Ainsi, le point 481 montre que le grain de sulfure ici passivé est de la pyrite. Le point 482 montre que cette couche de passivation est un oxy-hydroxyde de fer composé d’un peu de silice. Ceci est

normal, puisque le stérile a été passivé à l'aide de silicates de sodium. La silice a précipité avec les oxydes de fer. Finalement, le point 483 a été pris à une jonction entre la couche de passivation et la pyrite.

Traitement à l'aide d'une solution de silicates de sodium et peroxyde de d'hydrogène (mini-cellule 5)

Des grains de pyrite passivés dans le matériel de la mini-cellule 5 ont été observés. La passivation à l'aide d'une couche d'oxy-hydroxydes de fer a été confirmée au MEB. Ceci est présenté à la Figure A 26.

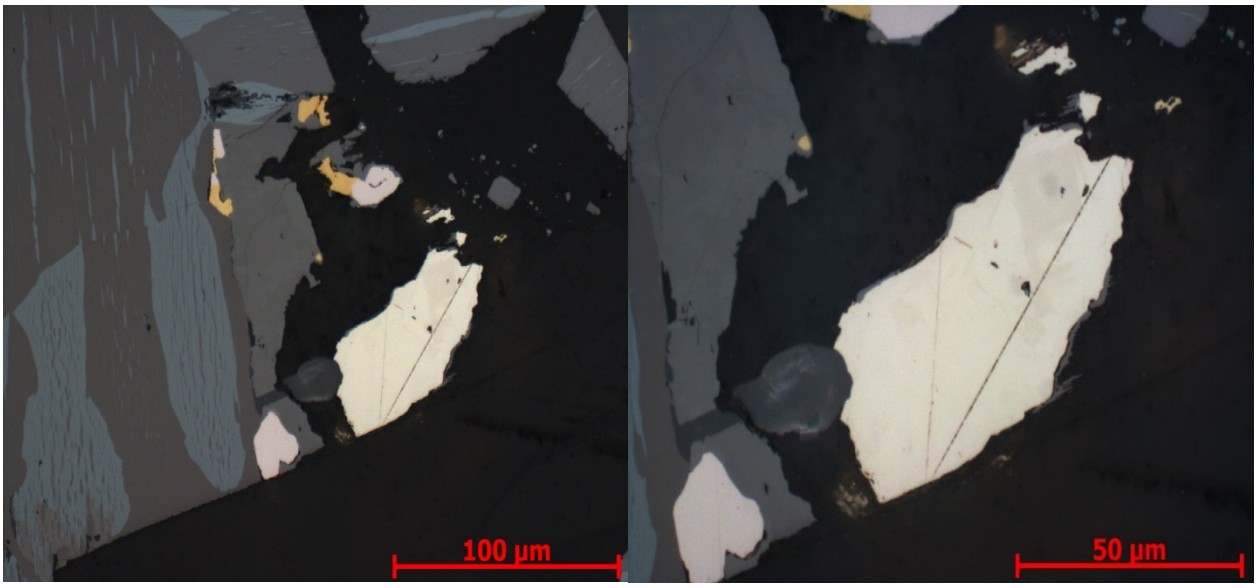


Figure A 26: Grain de pyrite passivé dans la mini-cellule 5

Traitement à l'aide d'une solution de silicate de sodium et de carbonate de sodium (mini-cellule 6)

Suite à ce traitement de passivation, une couche de passivation autour d'un grain a été observée. Celle-ci forme une enveloppe grise autour du grain de sulfure, tel que montré à la Figure A 27.

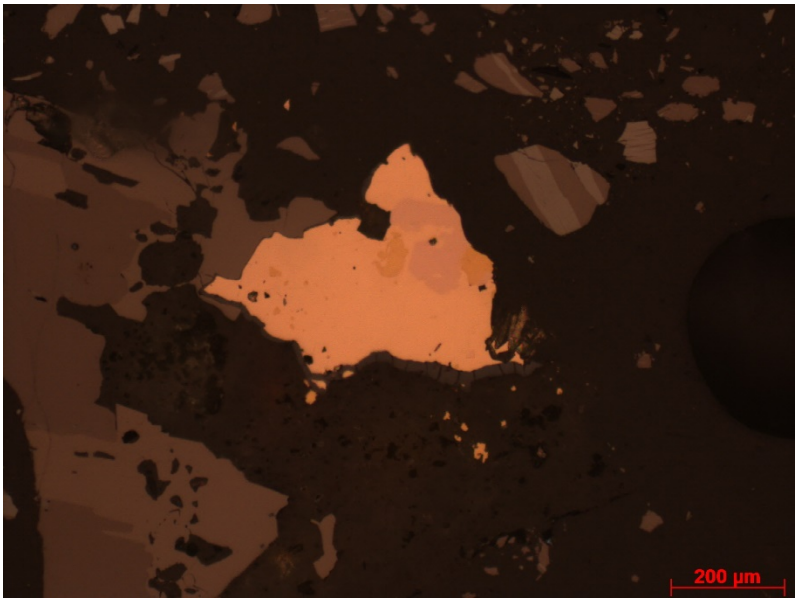


Figure A 27: Grain passivé suite au traitement au silicate de sodium et carbonate de sodium

Traitement à l'aide d'une solution de silicate de sodium, de carbonate de sodium et de peroxyde d'hydrogène (mini-cellule 7)

Il est possible de remarquer que ce minuscule grain a une accumulation d'oxy-hydroxydes de fer autour du grain de pyrite. Par contre, ceux-ci ne forment pas une couche complète autour du grain.

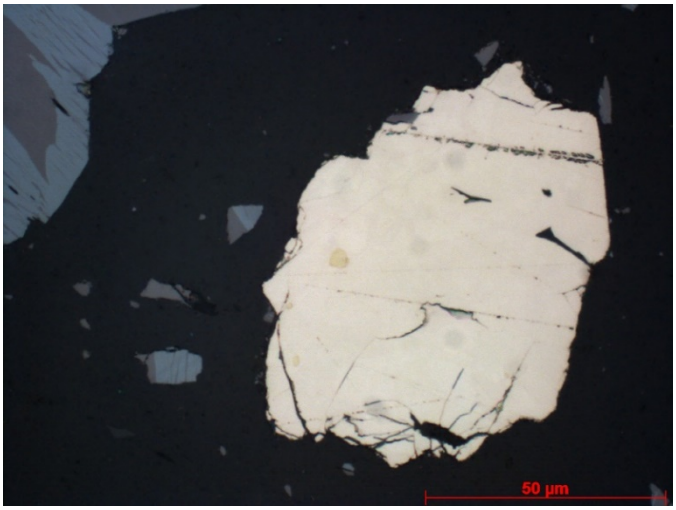


Figure A 28: Grain montrant un début de passivation lors du traitement au silicate de sodium, carbonate de sodium et peroxyde d'hydrogène

Traitement à l'aide d'une solution de phosphate de potassium et de carbonate de sodium (mini-cellule 8)

Aucune observation notable n'a été faite pour ce traitement. Cependant, tel que mentionné par Schumann et al, dans une étude de 2009, la couche de passivation d'oxy-hydroxydes de fer/silicate/sulfate serait plutôt de type amorphe (Schumann *et al.*, 2009). Ceci pourrait expliquer pourquoi aucune passivation n'a été noté au microscope optique en réflexion, puisque les minéraux amorphes ne sont pas visibles en mode réflexion.

Oxydation au peroxyde d'hydrogène suivi d'une passivation au silicate de sodium (mini-cellule 9)

Finalement, une oxydation, suivi d'une neutralisation puis suivi d'une passivation a été testée. Cependant, il semblerait que l'oxydation ait eu plus d'effet sur le matériel que la passivation, puisqu'aucun grain passivé n'a été détecté dans la section polie analysée. Par contre, de multiples grains semblent avoir été oxydés, tout comme le grain présenté ci-dessous.

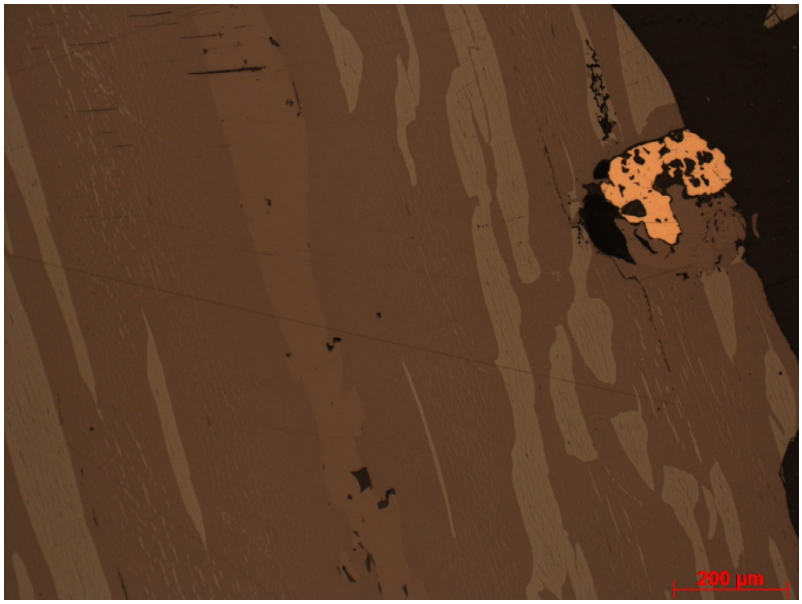


Figure A 29: Grain oxydé suite à une oxydation, suivie d'une passivation

Résultats recueillis des lixiviats suite aux mini-cellules

À des fins de simplification, les mini-cellules ont été nommées par leur numéro dans les graphiques. Le tableau ci-dessous représente la légende pour les tableaux et graphiques présentés dans les sections suivantes.

Tableau A 5: Légende des mini-cellules

Numéro de mini-cellule	**Traitement effectué**
1	Contrôle
2	Peroxyde d'hydrogène
3	Peroxyde d'hydrogène et carbonate de sodium
4	Silicate de sodium
5	Silicate de sodium et peroxyde d'hydrogène
6	Silicate de sodium et carbonate de sodium
7	Silicate de sodium, carbonate de sodium et peroxyde d'hydrogène
8	Phosphate de potassium et carbonate de sodium
9	Peroxyde d'hydrogène suivi de silicate de sodium

Se référer au Tableau 3-1 pour les solutions utilisées.

Tableau A 6 : Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 1 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
20-juin	0	400,03	63,81	6,98	309	575		
22-juin	2	400,03	85,34	7,47	225	409	4,88	36,24
30-juin	10	400,03	68,92	7,88	239	536		17,84
04-juil	14	399,22	74,22	7,46	414	400		
07-juil	17	399,22	85,99	7,89	78	234	3,28	24,00
11-juil	21	399,22	76,16	7,04	155	184		
14-juil	24	399,22	80,67	7,26	168	145,4	2,00	15,12
18-juil	28	399,22	78,95	7,33	340	139,5		
21-juil	31	399,22	80,08	7,02	269	119,8	2,48	11,92
25-juil	35	399,22	76,9	7,16	336	104,4		
28-juil	38	399,22	82,29	7,07	362	98,8	2,23	9,92
01-août	42	399,22	78,08	7,08	338	93,3		
04-août	45	399,22	78,77	7,25	337	76,1	2,16	8,00
08-août	49	399,22	77,11	7,04	326	71		
11-août	52	399,22	81,66	7,36	393	71,13	1,36	8,08
15-août	56	399,22	79,95	7,04	244	61,5		
18-août	59	399,22	79,24	7,04	335	53,3	2,80	6,72
22-août	63	399,22	82,00	6,91	287	76	2,90	8,20
29-août	70	399,22	76,00	7,38	327	74,4		
01-sept	73	399,22	82,42	7,18	371	67,3	3,70	6,50
05-sept	77	399,22	79,57	6,94		56,1		
07-sept	79	399,22	84,60	6,40	296	51,9	2,00	7,20
12-sept	84	399,22	78,59	6,79	276	42		
15-sept	87	399,22	81,73	6,92	456,1	58,6	3,04	4,80
19-sept	91	399,22	80,84	6,72	380	58,3		
22-sept	94	399,22	82,10	6,67	328	58,6	2,40	5,44
26-sept	98	399,22	80,56	6,71	246	48,1		

Tableau A 7 : Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 1 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017 (suite)

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
29-sept	101	399,22	79,79			49,1	1,44	3,52
03-oct	105	399,22	81,15	6,34		52,2		
06-oct	108	399,22	80,83	6,81		55,2	2,88	4,72

Tableau A 8: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 2 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
20-juin	0	400,05	78,15	6,87	325	566		
22-juin	2	400,05	83,96	6,78	244	289	3,76	5,84
30-juin	10	400,05	51,01	7,25	310	196,3		6,64
04-juil	14	385,33	90,76	6,78	464	221		
07-juil	17	385,33	84,02	7,03	194	153,2	3,92	8,00
11-juil	21	385,33	74,21	6,73	232	167,3		
14-juil	24	385,33	81,69	5,64	280	134,9	5,84	2,88
18-juil	28	385,33	71,71	5,45	351	148,7		
21-juil	31	385,33	81,56	6,32	359	126,2	5,04	2,40
25-juil	35	385,33	73,70	4,64	376	155,2		
28-juil	38	385,33	81,50	4,80	422	132,8	14,16	1,92
01-août	42	385,33	76,78	4,69	384	154,6		
04-août	45	385,33	80,12	4,81	381	126,8	9,76	2,56
08-août	49	385,33	76,88	4,69	359	138,5		
11-août	52	385,33	81,18	4,68	413	101,7	12,56	2,24
15-août	56	385,33	79,72	4,70	375	150,2		
18-août	59	385,33	82,46	4,59	308	123,1	10,08	2,24
22-août	63	385,33	82,67	4,81	350	125,5	5,80	2,00
29-août	70	385,33	74,42	5,10	324	108,1		
01-sept	73	385,33	83,18	4,96	368	94,9	7,80	2,50
05-sept	77	385,33	77,27	4,94	375	92		
07-sept	79	385,33	81,78	4,80	408	81,2	7,28	2,98
12-sept	84	385,33	76,89	4,97	330	80,9		
15-sept	87	385,33	79,35	5,04	420,8	80,2	7,04	1,92
19-sept	91	385,33	78,07	4,82	409	87,9		
22-sept	94	385,33	79,57	4,87	353	80,7	7,84	2,00
26-sept	98	385,33	78,29	4,83	352	95		

Tableau A 9: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 2 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017 (suite)

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
29-sept	101	385,33	76,99	5,27	416	71,12	7,60	3,12
03-oct	105	385,33	79,35	4,99	398	68,3		
06-oct	108	385,33	77,23	4,93	424	71	4,88	4,24

Tableau A 10: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 3 entre le 7 juillet 2017 et le 20 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
07-juil	0	400,00	75,77	9,32	11	1329	0	452,00
11-juil	4	400,00	84,57	8,85	59	785		
14-juil	7	400,00	82,03	8,34	124	488	0	121,36
18-juil	11	400,00	75,63	7,64		385		
21-juil	14	400,00	77,55	7,52	329	295	2,00	38,88
25-juil	18	400,00	73,52	7,40		252		
28-juil	21	400,00	74,64	7,17	179	208	2,00	27,36
01-août	25	400,00	74,21	7,51		190,3		
04-août	28	400,00	79,78	7,23	345	158,3	2,56	20,88
08-août	32	400,00	74,18	7,08	327	140,4		
11-août	35	400,00	78,71	7,00	379	120,8	3,44	17,2
15-août	39	400,00	75,74	6,92	316	114,5		
18-août	42	400,00	80,90	7,02	272	102,3	3,04	16,16
22-août	46	400,00	78,09	7,19	318	97	2,00	13,80
29-août	53	400,00	74,67	6,74	301	112		
01-sept	56	400,00	79,54	7,17	319	79,9	3,50	14,20
05-sept	60	400,00	75,69	7,23	331	67,4		
07-sept	62	400,00	80,52	6,96	361	63	2,40	14,56
12-sept	67	400,00	73,93	7,25	311	61,5		
15-sept	70	400,00	78,10	7,18	446,4	58,2	2,48	11,28
19-sept	74	400,00	75,77	6,61	342	67,9		
22-sept	77	400,00	78,23	6,64	345	54,4	4,48	11,36
26-sept	81	400,00	76,94	6,77	295	61,1		
29-sept	84	400,00	73,98	6,65		50,7	3,12	11,28
03-oct	88	400,00	75,00	6,82	360	46,6		
06-oct	91	400,00	76,99	8,03	300	49,2	2,24	10,56
10-oct	95	400,00	75,02	7,54	376	52		

Tableau A 11: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 3 entre le 7 juillet 2017 et le 20 octobre 2017 (suite)

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
13-oct	98	400,00	77,73	9,08	265	44,5	3,52	11,68
17-oct	102	400,00	74,63	6,89		57,1		
20-oct	105	400,00	77,01	7,40		44,2	3,60	10,16

Tableau A 12: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 4 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
20-juin	0	400,04	75,3	10,73	0	6450		
22-juin	2	400,04	87,56	9,92	125	1339	0	1293,20
29-juin	9	400,04	52,19	9,51	275	428		
04-juil	14	383,86	80,30	9,22	362	468		
07-juil	17	383,86	92,57	8,99	73	440	0	132,40
11-juil	21	383,86	77,04	8,65	85	316		
14-juil	24	383,86	78,92	8,95	102	251	0	69,76
18-juil	28	383,86	78,72	8,72		217		
21-juil	31	383,86	81,08	8,51		183,3	0	51,04
25-juil	35	383,86	75,09	8,53		153,1		
28-juil	38	383,86	79,53	8,38	155	124,3	2,08	34,40
01-août	42	383,86	79,19	8,29		122,9		
04-août	45	383,86	83,61	8,18	308	105,3	3,84	26,24
08-août	49	383,86	77,18	7,75	303	92,6		
11-août	52	383,86	82,89	7,76		91,1	3,68	22,40
15-août	56	383,86	80,74	7,62	284	87,4		
18-août	59	383,86	85,27	7,45	243	82,8	1,04	19,52
22-août	63	383,86	81,25	7,48	277	82,8	1,90	18,70
29-août	70	383,86	77,33	7,13	293	73,8		
01-sept	73	383,86	84,42	7,45	297	55	1,40	15,30
05-sept	77	383,86	77,30	7,20	325	34,2		
07-sept	79	383,86	87,05	7,17	314	52,9	3,68	10,72
12-sept	84	383,86	78,55	7,14	312	29,2		
15-sept	87	383,86	82,81	7,30	431	44,5	2,88	9,04
19-sept	91	383,86	81,22	6,74	347	45,7		
22-sept	94	383,86	82,72	7,23	365	36,2	1,44	8,40
26-sept	98	383,86	81,01	7,43	323	43		

Tableau A 13: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 4 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017 (suite)

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
29-sept	101	383,86	81,73	6,84		57,1	1,60	9,12
03-oct	105	383,86	78,87	6,74	350	33,3		
06-oct	108	383,86	83,62	7,65	317	35,5	1,68	8,88

Tableau A 14: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 5 entre le 20 juin 2017 et le 26 septembre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
20-juin	0	400,03	67,53	10,66	2	6250		
22-juin	2	400,03	82,07	9,82	149	1386	0	555,00
30-juin	10	400,03	46,83	9,35		280		74,00
04-juil	14	387,16	82,75	9,08	354	602		
07-juil	17	387,16	90,8	9,13	79	388	0	158,00
11-juil	21	387,16	75,37	8,96	67	295		
14-juil	24	387,16	80,86	8,79	117	240	0	75,04
18-juil	28	387,16	72,65	8,66	155	211		
21-juil	31	387,16	77,34	7,69	234	162,8	2,48	47,92
25-juil	35	387,16	73,91	8,64	139	138,8		
28-juil	38	387,16	82,89	8,41	133	140	1,60	35,52
01-août	42	387,16	77,55	8,45		116,5		
04-août	45	387,16	83,45	8,17	172	111,8	2,00	28,32
08-août	49	387,16	78,40	8,03	304	106,6		
11-août	52	387,16	86,06	7,93	299	111,4	2,56	26,48
15-août	56	387,16	79,35	7,72		95,6		
18-août	59	387,16	85,87	7,54	243	86,7	1,76	22,40
22-août	63	387,16	82,39	7,50	244	84,3	1,50	20,70
29-août	70	387,16	76,84	7,37	289	78		
01-sept	73	387,16	81,81	7,51	299	55	3,30	16,30
05-sept	77	387,16	78,67	7,41		49,9		
07-sept	79	387,16	86,64	7,32	255	53,5	2,32	14,72
12-sept	84	387,16	77,46	7,00	338	31,4		
15-sept	87	387,16	82,06	7,17	432,1	40	1,68	6,48
19-sept	91	387,16	80,86	6,84	374	35,9		
22-sept	94	387,16	83,54	6,97		55,4	2,40	8,80
26-sept	98	387,16	81,39	6,82	308	43,5		

Tableau A 15: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 6 entre le 20 juin 2017 et le 26 septembre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
20-juin	0	400,04	75,96	10,64	-9	6230		
22-juin	2	400,04	77,52	9,92	412	1428	0	2330,00
30-juin	10	400,04	64,68	9,61		457	0	157,00
04-juil	14	385,54	80,99	9,08	352	469		
07-juil	17	385,54	79,13	9,21	77	322	0	133,60
11-juil	21	385,54	75,50	8,95	65	236		
14-juil	24	385,54	77,45	8,72	130	181,3	0	59,28
18-juil	28	385,54	77,50	8,63	152	177,8		
21-juil	31	385,54	82,74	8,45	213	167,4	0	45,76
25-juil	35	385,54	75,31	8,62	131	116,4		
28-juil	38	385,54	80,71	8,43	116	130,3	1,12	29,68
01-août	42	385,54	77,54	8,32		107,8		
04-août	45	385,54	85,38	8,17	174	113,4	3,20	26,48
08-août	49	385,54	78,64	7,83	199	107,9		
11-août	52	385,54	84,75	7,82		97,9	3,20	23,76
15-août	56	385,54	81,45	7,59		91,8		
18-août	59	385,54	85,19	7,60	237	96	2,32	17,28
22-août	63	385,54	87,72	7,57	260	92,1		19,20
29-août	70	385,54	76,05	7,24	299	37,7		
01-sept	73	385,54	85,61	7,48	321	66,1	3,60	11,60
05-sept	77	385,54	73,55	6,89	318	57,9		
07-sept	79	385,54	83,09	7,04	317	47,6	3,76	8,80
12-sept	84	385,54	68,61	6,31		31		
15-sept	87	385,54	82,90	7,20	423,3	37	2,48	6,56
19-sept	91	385,54	80,54	6,75	371	36,9		
22-sept	94	385,54	84,19	6,95		54,7	1,44	9,04
26-sept	98	385,54	76,55	6,73		32,2		

Tableau A 16: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 7 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
20-juin	0	400,03	72,13	10,59	10	6100		
22-juin	2	400,03	85,47	9,81	212	1379	0	1632
30-juin	10	400,03	51,76	9,4	297	284	0	785,00
04-juil	14	386,33	80,91	9,12	357	503		
07-juil	17	386,33	84,02	9,03	-39	488	0	156,40
11-juil	21	386,33	81,82	8,88	81	284		
14-juil	24	386,33	79,71	8,73	123	225	0	79,12
18-juil	28	386,33	79,18	8,56	150	197,8		
21-juil	31	386,33	81,74	8,31		180,2	0	51,28
25-juil	35	386,33	75,89	8,38		131,4		
28-juil	38	386,33	82,68	8,25	134	130,8	1,28	33,04
01-août	42	386,33	78,46	8,06	201	100,9		
04-août	45	386,33	82,90	7,87	210	101,6	2,32	24,64
08-août	49	386,33	78,40	7,48	293	83		
11-août	52	386,33	85,34	7,72		94,6	2,72	21,84
15-août	56	386,33	81,61	7,44	208	92,9		
18-août	59	386,33	86,77	7,43	237	74,2	1,28	18,64
22-août	63	386,33	84,12	7,36	277	75,1	1,90	16,90
29-août	70	386,33	75,69	7,05		58,1		
01-sept	73	386,33	81,39	6,98		75,3	3,20	8,30
05-sept	77	386,33	77,93	6,99		36,2		

Tableau A 17: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 7 entre le 20 juin 2017 et le 6 octobre 2017 (suite)

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
07-sept	79	386,33	85,79	6,69		47,5	3,04	7,12
12-sept	84	386,33	76,96	6,37		28,8		
15-sept	87	386,33	82,75	7,16	217,8	40,4	2,16	5,52
19-sept	91	386,33	80,05	6,64	147	53,1		
22-sept	94	386,33	81,47	6,81		42,7	1,68	5,52
26-sept	98	386,33	80,45	6,63		36,7		
29-sept	101	386,33	73,70	6,79		38,2	3,04	6,00
03-oct	105	386,33	77,81	6,62		29,9		
06-oct	108	386,33	83,04	6,73		35,4	2,88	5,12

Tableau A 18: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 8 entre le 20 juin 2017 et le 26 septembre 2017

Date	Temps (jours)	Masse stérile (g)	Masse eau (g)	pH	eH (mV)	Conductivité (µS/cm)	Acidité (mgCaCO3eq/L)	Alcalinité (mgCaCO3/L)
20-juin	0	400,00	68,24	8,25	110	2530		
22-juin	2	400,00	80,83	8,20	250	944	15,28	352,00
30-juin	10	400,00	55,76	7,61	216	324	14,80	42,20
04-juil	14	389,02	79,73	7,70	399	371		
07-juil	17	389,02	80,90	7,81	74	339	10,16	49,20
11-juil	21	389,02	68,89	7,61	151	259		
14-juil	24	389,02	79,46	7,72	191	230	7,36	39,44
18-juil	28	389,02	72,16	7,53	207	190,8		
21-juil	31	389,02	74,77	7,48		169	7,28	27,28
25-juil	35	389,02	71,57	7,45	189	153,9		
28-juil	38	389,02	72,50	7,42	186	138,8	6,32	23,12
01-août	42	389,02	73,47	7,42	228	133,4		
04-août	45	389,02	73,75	7,41	223	116,9	5,52	18,16
08-août	49	389,02	71,24	7,24	225	111,3		
11-août	52	389,02	76,48	7,33	352	98,5	6,16	15,92
15-août	56	389,02	76,61	7,32		99,5		
18-août	59	389,02	74,22	7,09	234	91,2	5,20	14,16
22-août	63	389,02	76,34	7,16	302	93,1		12,90
29-août	70	389,02	72,21	7,24	236	88,2		
01-sept	73	389,02	78,57	7,28	294	79,8	3,00	13,70
05-sept	77	389,02	76,64	7,24	252	63,6		
07-sept	79	389,02	78,80	7,17	285	64,8	3,92	12,48
12-sept	84	389,02	77,05	7,09		60,9		
15-sept	87	389,02	77,96	7,26	370,8	57,5	3,44	11,28
19-sept	91	389,02	74,82	7,07	245	61,5		
22-sept	94	389,02	78,69	7,05	274	58,9	4,00	10,32
26-sept	98	389,02	77,43	7,05	234	58,6		

Tableau A 19: Propriétés géochimiques des lixiviats de la mini cellule 9 entre le 20 juin 2017 et le 26 septembre 2017

Date	Temps (jours)	Masse stérile (g)	Masse eau (g)	pH	eH (mV)	Conductivité (µS/cm)	Acidité (mgCaCO3eq/L)	Alcalinité (mgCaCO3/L)
20-juin	0	400,00	67,97	10,71	2	4500		
22-juin	2	400,00	61,94	9,85	216	1375	0	1443
30-juin	10	400,00	51,48	9,18		251	0	71,00
04-juil	14	387,05	88,32	8,94	343	541		
07-juil	17	387,05	80,72	9,06	29	244	0	132,80
11-juil	21	387,05	72,82	8,89	100	189,8		
14-juil	24	387,05	81,42	8,72	134	194,2	0	65,68
18-juil	28	387,05	73,03	8,55		137,5		
21-juil	31	387,05	79,26	7,93		127	0	48,08
25-juil	35	387,05	72,83	8,47	100	108,1		
28-juil	38	387,05	81,50	8,32	128	117,3	0,88	37,52
01-août	42	387,05	76,84	8,25	167	105,7		
04-août	45	387,05	78,28	8,24	309	94,8	1,92	31,44
08-août	49	387,05	72,99	7,79	196	89,5		
11-août	52	387,05	80,78	7,95	344	102,7	2,72	31,84
15-août	56	387,05	75,74	7,87		84,2		
18-août	59	387,05	82,55	7,69	215	100,6	3,04	28,64
22-août	63	387,05	77,66	7,39		88,9	2,00	26,20
29-août	70	387,05	75,59	7,74	273	75		
01-sept	73	387,05	79,80	7,78	256	51,2	2,50	19,4
05-sept	77	387,05	77,59	7,44	216	49,1		
07-sept	79	387,05	83,43	7,50		45,4	4,00	17,76
12-sept	84	387,05	76,40	7,37		44,9		
15-sept	87	387,05	78,63	7,66	369,3	41,2	2,40	14,16
19-sept	91	387,05	75,95	7,54	267	44		
22-sept	94	387,05	82,70	7,32		47,1	1,60	15,68
26-sept	98	387,05	80,87	7,32	264	44,6		

Les lixiviats ont été mélangés par semaine pour l'analyse de la chimie par ICP-AES.

Tableau A 20 : Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 1 du 20 juin 2017 au 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,043	35,600	0,007	<0,003	<0,003	0,053	5,520	25,300	0,003	20,200	0,057	78,600	7,380	<0,002
30-juin	10	0,069	48,000	0,013	<0,003	0,010	0,012	5,220	26,300	0,081	9,380	0,107	87,300	26,700	<0,002
07-juil	17	0,055	31,300	0,008	<0,003	<0,003	0,059	3,530	14,100	0,006	3,910	0,065	48,600	16,200	<0,002
14-juil	24	0,040	18,000	<0,004	<0,003	<0,003	<0,006	2,500	7,180	0,004	2,150	0,051	25,600	8,170	<0,002
21-juil	31	0,028	14,500	0,005	<0,003	<0,003	0,021	2,370	5,460	0,002	1,690	0,055	20,200	7,850	<0,002
28-juil	38	0,030	11,000	<0,004	<0,003	<0,003	0,008	1,860	4,780	0,003	1,150	0,057	14,900	7,850	<0,002
04-août	45	0,041	9,320	<0,004	<0,003	<0,003	0,006	1,660	3,930	0,002	0,892	0,059	12,400	5,890	<0,002
11-août	52	0,024	7,440	0,005	0,004	<0,003	0,045	1,410	2,510	0,002	0,741	0,059	11,900	8,040	0,002
18-août	59	0,033	5,670	0,012	<0,003	<0,003	0,043	1,240	2,030	0,002	0,588	0,052	7,680	5,460	<0,002
22-août	63	0,058	7,950	0,005	<0,003	<0,003	<0,006	1,490	2,830	0,004	0,844	0,074	10,500	8,140	<0,002
01-sept	73	0,771	10,200	0,059	0,005	0,022	0,054	3,260	6,710	0,117	3,270	0,430	18,000	18,000	0,002
07-sept	79	0,028	4,990	0,011	<0,003	<0,003	0,019	0,693	1,770	0,003	0,509	0,135	15,000	11,300	<0,002
15-sept	87	0,014	4,320	0,025	<0,003	0,007	0,019	0,911	1,640	0,004	0,495	0,164	6,210	10,700	<0,002
22-sept	94	0,010	5,300	0,035	<0,003	0,010	0,015	0,983	2,090	0,006	0,570	0,264	7,530	10,700	<0,002
29-sept	101	0,016	4,140	0,032	<0,003	0,014	0,012	0,828	1,670	0,003	0,490	0,242	6,760	7,090	<0,002

Tableau A 21: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 2 du 20 juin 2017 au 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,128	29,600	0,032	<0,003	0,014	<0,006	6,520	27,000	0,050	8,710	0,597	79,500	9,940	<0,002
30-juin	10	0,034	14,000	0,024	<0,003	0,025	0,012	4,100	10,500	0,073	3,810	0,181	31,500	33,800	<0,002
07-juil	17	0,020	13,000	0,017	<0,003	<0,003	0,048	3,390	11,100	0,040	2,920	0,234	31,100	30,400	<0,002
14-juil	24	0,116	11,200	0,023	<0,003	0,013	0,012	3,320	8,690	0,082	2,810	0,243	23,900	17,600	<0,002
21-juil	31	0,265	10,100	0,040	<0,003	0,004	0,007	3,510	7,350	0,107	2,790	0,290	20,100	17,300	<0,002
28-juil	38	0,996	9,860	0,037	<0,003	0,017	0,027	3,180	7,300	0,147	2,870	0,326	18,000	21,200	<0,002
04-août	45	0,749	9,760	0,049	<0,003	0,019	0,029	3,260	7,290	0,115	2,610	0,406	17,800	16,000	<0,002
11-août	52	0,787	9,480	0,077	0,053	0,030	0,226	2,810	5,460	0,105	2,460	0,518	20,000	17,700	0,005
18-août	59	0,678	9,540	0,099	<0,003	0,009	0,020	2,640	5,720	0,113	2,560	0,559	17,200	18,500	<0,002
22-août	63	0,387	8,710	0,158	<0,003	0,013	0,011	2,450	5,610	0,108	1,880	0,671	17,200	19,500	<0,002
01-sept	73	0,062	21,800	0,006	<0,003	0,003	0,014	3,090	6,610	<0,002	4,990	0,022	25,900	7,140	0,002
07-sept	79	0,498	5,410	0,096	<0,003	0,011	0,048	1,360	3,030	0,094	1,480	0,503	14,000	32,400	<0,002
15-sept	87	0,014	4,320	0,025	<0,003	0,007	0,019	0,911	1,640	0,004	0,495	0,164	6,210	10,700	<0,002
22-sept	94	0,411	5,270	0,159	<0,003	0,019	0,042	1,520	3,190	0,094	1,500	0,688	9,670	28,800	<0,002
29-sept	101	0,359	4,990	0,165	0,008	0,025	0,041	1,920	3,000	0,087	1,500	0,704	9,400	37,600	<0,002

Tableau A 22: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 3 du 7 juillet 2017 au 20 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
07-juil	0	0,677	1,300	<0,004	<0,003	0,007	0,525	3,870	1,080	<0,002	331,000	0,011	196,000	4,070	0,122
14-juil	7	0,346	3,810	<0,004	<0,003	0,003	0,299	2,960	1,860	<0,002	125,000	0,008	135,000	5,700	0,079
21-juil	14	0,073	19,300	<0,004	<0,003	<0,003	0,036	4,150	7,810	<0,002	40,400	0,015	60,900	5,410	0,010
28-juil	21	0,082	22,700	<0,004	<0,003	<0,003	0,062	3,370	8,880	0,002	8,960	0,020	35,200	6,860	0,008
04-août	28	0,069	19,800	<0,004	<0,003	<0,003	0,009	2,850	6,800	<0,002	4,170	0,021	25,600	6,580	<0,002
11-août	35	0,055	15,500	0,009	0,026	<0,003	0,145	2,340	4,000	0,002	2,540	0,033	21,300	7,800	0,006
18-août	42	0,070	12,700	<0,004	<0,003	<0,003	0,023	2,000	3,330	<0,002	1,860	0,018	14,200	7,040	0,007
22-août	46	0,076	11,300	0,006	<0,003	<0,003	0,030	1,880	2,920	<0,002	1,760	0,022	12,300	6,930	0,008
01-sept	56	0,083	0,406	<0,004	<0,003	0,007	0,178	0,432	0,154	<0,002	26,700	0,010	11,800	17,900	0,022
07-sept	62	0,059	6,880	0,007	<0,003	<0,003	0,018	1,170	1,800	<0,002	0,950	0,015	9,490	15,300	<0,002
15-sept	70	0,042	6,700	0,004	<0,003	<0,003	0,011	1,310	1,870	<0,002	0,973	0,020	5,980	24,900	<0,002
22-sept	77	0,040	6,530	<0,004	<0,003	<0,003	0,010	1,510	1,890	0,002	0,985	0,021	6,070	15,100	<0,002
29-sept	84	0,043	5,870	<0,004	<0,003	<0,003	<0,006	1,280	1,710	<0,002	0,945	0,022	5,920	19,900	<0,002
13-oct	98	0,039	4,600	<0,004	<0,003	<0,003	0,006	1,170	1,340	<0,002	0,772	0,022	4,030	17,200	<0,002
20-oct	105	0,052	4,600	<0,004	<0,003	<0,003	0,033	1,210	1,330	<0,002	0,619	0,037	3,880	34,400	<0,002

Tableau A 23: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule du 20 juin 2017 au 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,498	1,080	0,009	0,009	0,057	1,410	2,680	0,652	<0,002	841,000	0,018	429,000	66,000	0,157
29-juin	9	0,173	0,638	0,007	<0,003	0,037	0,487	0,662	0,238	<0,002	88,600	0,012	64,300	21,900	0,116
07-juil	17	0,078	0,292	<0,004	<0,003	0,008	0,305	0,539	0,127	<0,002	99,800	0,013	56,200	26,000	0,039
14-juil	24	0,114	0,212	<0,004	<0,003	0,010	0,312	0,447	0,142	<0,002	61,300	0,012	33,400	20,700	0,035
21-juil	31	0,090	0,338	<0,004	<0,003	0,000	0,258	0,358	0,134	<0,002	46,900	0,009	21,100	18,000	0,049
28-juil	38	0,143	0,388	<0,004	<0,003	0,011	0,316	0,357	0,229	<0,002	30,500	0,014	14,500	18,100	0,031
04-août	45	0,084	0,376	<0,004	<0,003	0,006	0,192	0,393	0,160	<0,002	23,400	0,009	11,300	15,700	0,033
11-août	52	0,067	0,463	0,010	0,007	<0,003	0,172	0,413	0,145	<0,002	18,100	0,013	10,600	19,600	0,016
18-août	59	0,069	0,412	<0,004	<0,003	<0,003	0,094	0,488	0,175	<0,002	17,100	0,008	8,450	18,600	0,013
22-août	63	0,080	0,584	<0,004	<0,003	<0,003	0,093	0,609	0,240	<0,002	15,800	0,010	7,930	18,100	0,013
01-sept	73	0,090	0,382	<0,004	0,004	0,008	0,214	0,409	0,148	<0,002	26,400	0,012	10,500	17,300	0,024
07-sept	79	0,023	0,586	0,004	<0,003	<0,003	0,021	0,293	0,194	<0,002	6,390	0,009	6,030	10,700	<0,002
15-sept	87	0,010	0,813	<0,004	<0,003	<0,003	0,026	0,495	0,272	<0,002	5,600	0,014	3,460	11,800	<0,002
22-sept	94	<0,01	1,160	0,005	<0,003	<0,003	0,008	0,639	0,445	<0,002	5,750	0,019	3,930	11,000	<0,002
29-sept	101	0,014	1,370	<0,004	<0,003	<0,003	<0,006	0,593	0,538	<0,002	5,180	0,020	3,620	12,000	<0,002

Tableau A 24: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 5 du 20 juin 2017 au 22 septembre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,649	1,110	0,008	0,015	0,079	1,870	2,890	0,916	0,002	830,000	0,029	388,000	59,200	0,184
30-juin	10	0,150	1,680	0,007	<0,003	0,024	0,348	0,787	0,418	<0,002	66,100	0,011	47,600	17,700	0,076
07-juil	17	0,110	1,820	<0,004	<0,003	0,018	0,370	1,060	0,437	<0,002	135,000	0,025	58,900	32,000	0,040
14-juil	24	0,104	0,265	<0,004	<0,003	0,010	0,259	0,275	0,143	<0,002	60,800	0,012	30,600	21,200	0,029
21-juil	31	0,100	0,409	<0,004	<0,003	<0,003	0,308	0,389	0,179	<0,002	43,200	0,012	19,100	19,200	0,052
28-juil	38	0,142	0,420	<0,004	<0,003	0,012	0,323	0,316	0,255	<0,002	29,200	0,014	13,300	16,300	0,032
04-août	45	0,101	0,352	<0,004	<0,003	0,008	0,216	0,378	0,155	<0,002	24,100	0,010	10,300	15,800	0,039
11-août	52	0,072	0,434	<0,004	0,010	0,006	0,186	0,405	0,156	<0,002	21,700	0,016	10,200	16,500	0,017
18-août	59	0,081	0,361	0,008	<0,003	<0,003	0,113	0,394	0,167	<0,002	18,300	0,008	8,670	16,800	0,015
22-août	63	0,100	0,517	<0,004	<0,003	<0,003	0,118	0,394	0,220	<0,002	16,800	0,011	7,900	17,800	0,018
01-sept	73	0,031	0,370	<0,004	<0,003	0,003	0,208	0,451	0,165	<0,002	28,300	0,004	5,560	12,200	0,013
07-sept	79	0,033	0,555	<0,004	<0,003	<0,003	0,042	0,411	0,184	<0,002	8,080	0,009	5,670	15,200	0,002
15-sept	87	<0,01	0,595	<0,004	<0,003	<0,003	0,000	0,421	0,184	<0,002	5,920	0,008	3,750	8,070	<0,002
22-sept	94	0,013	0,966	0,005	<0,003	<0,003	0,010	0,587	0,348	<0,002	7,260	0,013	4,470	11,600	<0,002

Tableau A 25: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 6 du 20 juin 2017 au 22 septembre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,478	1,010	0,006	0,009	0,063	1,460	3,030	0,733	<0,002	866,000	0,024	387,000	61,700	0,144
30-juin	10	0,153	0,728	0,006	<0,003	0,024	0,505	0,808	0,258	<0,002	132,000	0,020	108,000	41,400	0,077
07-juil	17	0,110	0,440	<0,004	<0,003	0,011	0,450	0,498	0,192	<0,002	93,000	0,018	45,900	29,900	0,073
14-juil	24	0,112	0,183	<0,004	<0,003	0,010	0,338	0,391	0,157	<0,002	47,000	0,013	25,400	20,600	0,039
21-juil	31	0,097	0,368	<0,004	<0,003	<0,003	0,312	0,310	0,164	<0,002	38,700	0,011	18,300	22,100	0,062
28-juil	38	0,115	0,333	<0,004	<0,003	0,009	0,280	0,362	0,207	<0,002	25,100	0,013	12,800	18,200	0,034
04-août	45	0,083	0,312	<0,004	<0,003	0,005	0,192	0,346	0,156	<0,002	23,200	0,010	11,100	17,500	0,028
11-août	52	0,050	0,627	<0,004	<0,003	<0,003	0,087	0,425	0,176	<0,002	19,900	0,009	10,200	17,700	0,010
18-août	59	0,069	0,599	<0,004	<0,003	<0,003	0,104	0,432	0,215	<0,002	18,100	0,010	10,800	14,000	0,015
22-août	63	0,084	0,717	<0,004	<0,003	<0,003	0,117	0,521	0,246	<0,002	17,900	0,010	9,220	19,300	0,011
01-sept	73	0,064	0,525	0,006	<0,003	<0,003	0,016	0,360	0,188	0,007	9,850	0,008	6,620	14,200	0,002
07-sept	79	0,021	1,270	<0,004	<0,003	<0,003	0,016	0,587	0,497	0,006	6,500	0,007	7,640	6,720	<0,002
15-sept	87	0,011	0,551	<0,004	<0,003	<0,003	0,008	0,354	0,182	<0,002	5,490	0,009	3,590	6,410	<0,002
22-sept	94	<0,01	0,821	<0,004	<0,003	<0,003	0,011	0,521	0,304	<0,002	7,470	0,012	4,520	10,300	<0,002

Tableau A 26: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 7 du 20 juin 2017 au 6 octobre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,466	0,834	0,011	0,013	0,064	1,530	2,270	0,673	<0,002	808,000	0,029	367,000	56,300	0,216
30-juin	10	0,122	0,755	0,008	<0,003	0,024	0,381	0,495	0,280	<0,002	60,000	0,014	36,200	18,400	0,077
07-juil	17	0,064	0,680	<0,004	<0,003	0,011	0,365	0,496	0,194	<0,002	116,000	0,018	59,500	39,800	0,034
14-juil	24	0,070	0,375	<0,004	<0,003	0,008	0,249	0,436	0,141	<0,002	60,500	0,012	27,800	23,000	0,026
21-juil	31	0,078	0,389	0,005	<0,003	<0,003	0,296	0,306	0,160	<0,002	43,700	0,010	19,100	24,100	0,051
28-juil	38	0,091	0,421	<0,004	<0,003	0,008	0,235	0,377	0,211	<0,002	28,100	0,011	13,000	20,000	0,024
04-août	45	0,074	0,390	0,006	<0,003	0,006	0,200	0,408	0,188	<0,002	21,300	0,011	9,650	19,400	0,030
11-août	52	0,046	0,466	<0,004	<0,003	<0,003	0,099	0,340	0,157	<0,002	17,200	0,010	8,270	19,800	0,009
18-août	59	0,084	0,525	0,006	<0,003	<0,003	0,133	0,448	0,240	<0,002	15,500	0,011	7,850	19,500	0,015
22-août	63	0,092	0,960	0,013	<0,003	<0,003	0,105	0,504	0,369	<0,002	13,800	0,016	7,550	17,700	0,015
01-sept	73	0,058	0,969	<0,004	<0,003	<0,003	0,254	0,582	0,399	0,011	10,500	0,016	9,180	9,590	<0,002
15-sept	87	0,014	0,692	<0,004	<0,003	<0,003	0,196	0,448	0,245	<0,002	5,270	0,015	3,910	6,570	<0,002
22-sept	94	<0,01	0,998	0,004	<0,003	<0,003	0,142	0,497	0,373	<0,002	5,750	0,019	4,650	7,780	<0,002
29-sept	101	<0,01	1,120	<0,004	<0,003	<0,003	0,130	0,490	0,422	<0,002	5,080	0,020	4,250	6,890	<0,002

Tableau A 27: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 8 du 20 juin 2017 au 22 septembre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,030	0,974	<0,004	0,004	<0,003	0,006	307,000	3,430	<0,002	170,000	0,039	83,800	10,900	<0,002
30-juin	10	0,123	1,390	0,004	<0,003	<0,003	0,208	67,100	2,240	<0,002	22,800	0,033	29,400	24,000	0,029
07-juil	17	0,088	1,210	<0,004	<0,003	<0,003	0,179	74,000	2,750	<0,002	20,200	0,037	26,000	21,900	0,027
14-juil	24	0,167	1,110	<0,004	<0,003	0,003	0,318	55,300	2,710	0,002	9,430	0,042	15,000	13,700	0,033
21-juil	31	0,058	1,530	<0,004	<0,003	<0,003	0,129	47,500	2,830	<0,002	4,700	0,046	12,400	10,800	0,014
28-juil	38	0,035	1,790	<0,004	<0,003	0,003	0,032	33,800	3,740	<0,002	2,740	0,055	10,500	14,200	0,003
04-août	45	0,047	1,950	<0,004	<0,003	<0,003	0,061	25,000	4,140	<0,002	1,900	0,065	9,380	10,500	0,009
11-août	52	0,041	2,220	0,008	0,016	<0,003	0,110	17,100	3,570	0,002	1,390	0,077	8,020	12,700	0,008
18-août	59	0,078	2,320	0,007	<0,003	<0,003	0,071	14,400	4,210	0,002	1,220	0,077	7,920	10,600	0,010
22-août	63	0,057	2,710	0,013	<0,003	<0,003	0,011	11,900	4,540	<0,002	1,070	0,088	8,370	10,800	0,002
01-sept	73	0,068	2,650	0,015	<0,003	<0,003	0,011	10,400	4,370	0,005	1,240	0,081	7,990	35,400	0,002
15-sept	87	0,018	2,260	0,006	<0,003	<0,003	0,010	6,190	3,480	0,002	0,714	0,078	3,780	28,600	<0,002
22-sept	94	0,011	2,340	0,007	<0,003	<0,003	0,006	5,240	3,440	<0,002	0,645	0,088	4,070	16,600	<0,002

Tableau A 28: Composition chimique des lixiviats de la mini-cellule 9 du 20 juin 2017 au 22 septembre 2017

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
22-juin	2	0,852	0,936	0,025	0,024	0,088	2,190	2,160	1,070	0,002	644,000	0,126	245,000	46,200	0,225
30-juin	10	0,253	0,815	0,006	<0,003	0,026	0,414	0,579	0,734	<0,002	56,800	0,022	38,600	13,500	0,074
07-juil	17	0,197	0,173	<0,004	<0,003	0,014	0,477	0,310	0,224	<0,002	65,900	0,026	23,800	21,800	0,080
14-juil	24	0,264	0,226	0,004	0,003	0,022	0,538	0,316	0,299	<0,002	43,800	0,032	13,900	22,300	0,057
21-juil	31	0,209	0,300	0,006	<0,003	0,007	0,475	0,201	0,235	<0,002	33,800	0,027	11,000	19,900	0,080
28-juil	38	0,300	0,327	0,010	<0,003	0,022	0,579	0,263	0,369	<0,002	25,100	0,038	7,800	19,800	0,056
04-août	45	0,259	0,211	<0,004	<0,003	0,018	0,498	0,256	0,256	<0,002	22,100	0,031	7,060	17,300	0,073
11-août	52	0,170	0,237	0,004	<0,003	0,012	0,313	0,334	0,212	<0,002	20,200	0,025	6,580	15,100	0,034
18-août	59	0,194	0,105	<0,004	<0,003	0,008	0,315	0,355	0,184	<0,002	20,700	0,022	6,860	17,500	0,039
22-août	63	0,198	0,120	0,014	0,008	0,012	0,338	0,277	0,182	<0,002	19,400	0,025	6,840	18,000	0,045
01-sept	73	0,128	0,200	0,006	<0,003	<0,003	0,100	0,350	0,189	0,006	13,300	0,010	5,500	24,200	0,014
15-sept	87	0,056	0,191	<0,004	<0,003	<0,003	0,051	0,192	0,106	<0,002	9,080	0,006	2,420	20,900	0,006
22-sept	94	0,077	0,332	<0,004	<0,003	<0,003	0,032	0,227	0,146	<0,002	9,100	0,006	2,490	16,800	0,004

Premièrement, le graphique ci-contre montre l'évolution du pH des lixiviats en fonction du temps.

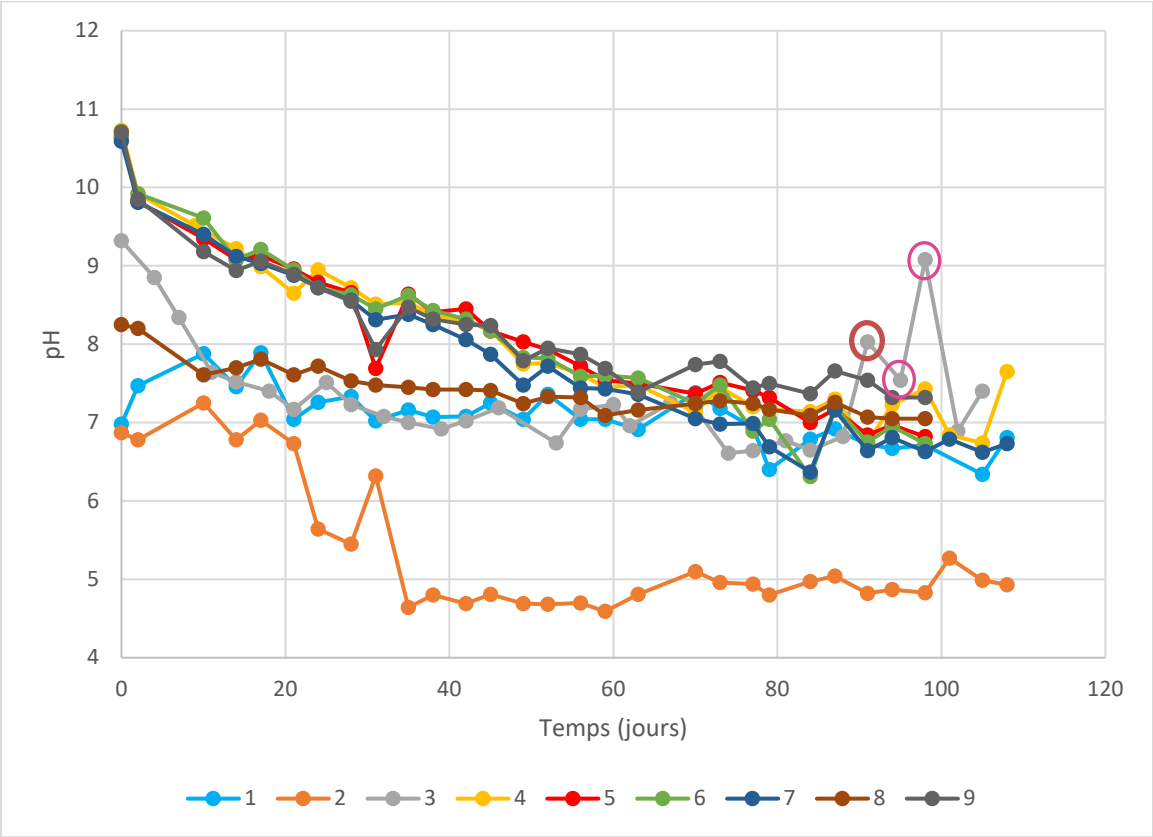


Figure A 30: pH des lixiviats en fonction du temps

Il semblerait sur ce graphique que le pH de la mini-cellule 3 ait soudainement augmenté vers le 90e jour. Cependant tel que sera présenté par la suite, aucun autre changement n'a été détecté dans les résultats. De plus, la sonde de pH utilisée venait tout juste d'être utilisée dans une pulpe très basique, soit à un pH d'environ 12. Ainsi, celle-ci était peut-être sale et les fines particules de la pulpe se sont peut-être collées au bulbe. Ceci a donc altéré la prise de données pour la mini-cellule 3. Ainsi, les trois valeurs entourées en rose ont été rejetées, tel que présenté à la Figure A 31.

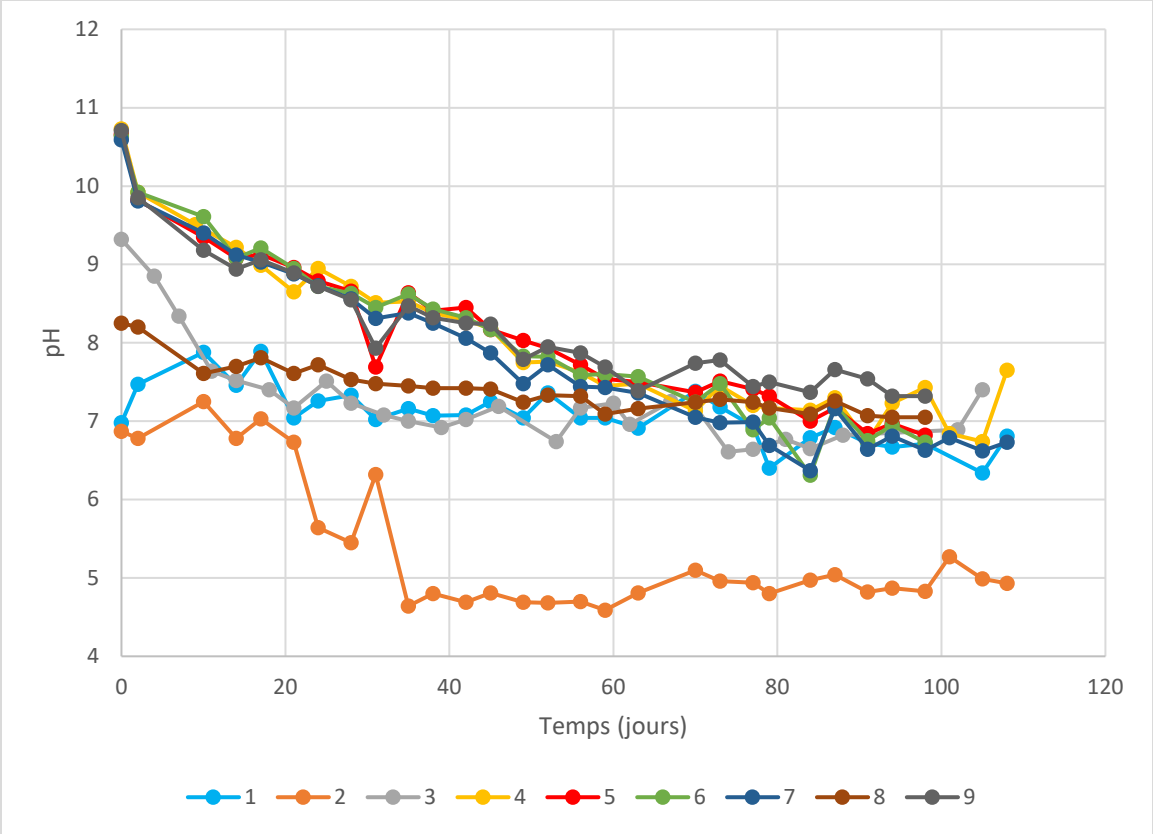


Figure A 31: pH des lixiviats en fonction du temps modifié

Deuxièmement, le graphique ci-dessous montre l'évolution du potentiel d'oxydoréduction, soit le Eh, des lixiviats au fil du temps.

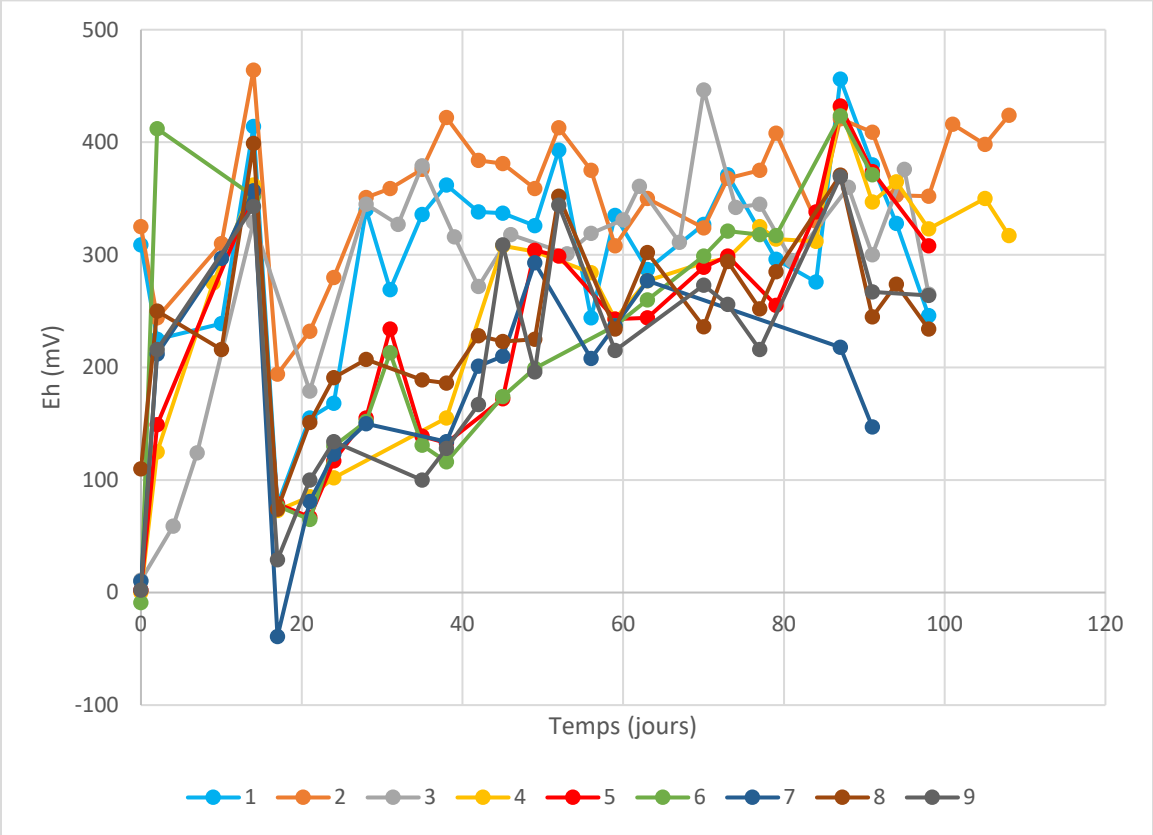


Figure A 32: Eh des lixiviats en fonction du temps

Il est à remarquer que les valeurs varient beaucoup. En effet, la sonde de eH est très sensible et souvent, il était même impossible d'obtenir une stabilisation, et donc d'avoir une valeur. C'est pourquoi il manque des valeurs dans le graphique. Cependant, les valeurs varient tout de même moins plus le temps avance et stabilisent toutes dans la même plage de valeurs. Les mini-cellules ont passé sous zéro, donc les lixiviats sont devenus réducteurs. Par contre, la sonde de Eh possède une grande erreur. Ainsi, il se pourrait que les valeurs ne soient pas réellement sous zéro.

Troisièmement, le graphique ci-dessous montre l'évolution de la conductivité des lixiviats en fonction du temps.

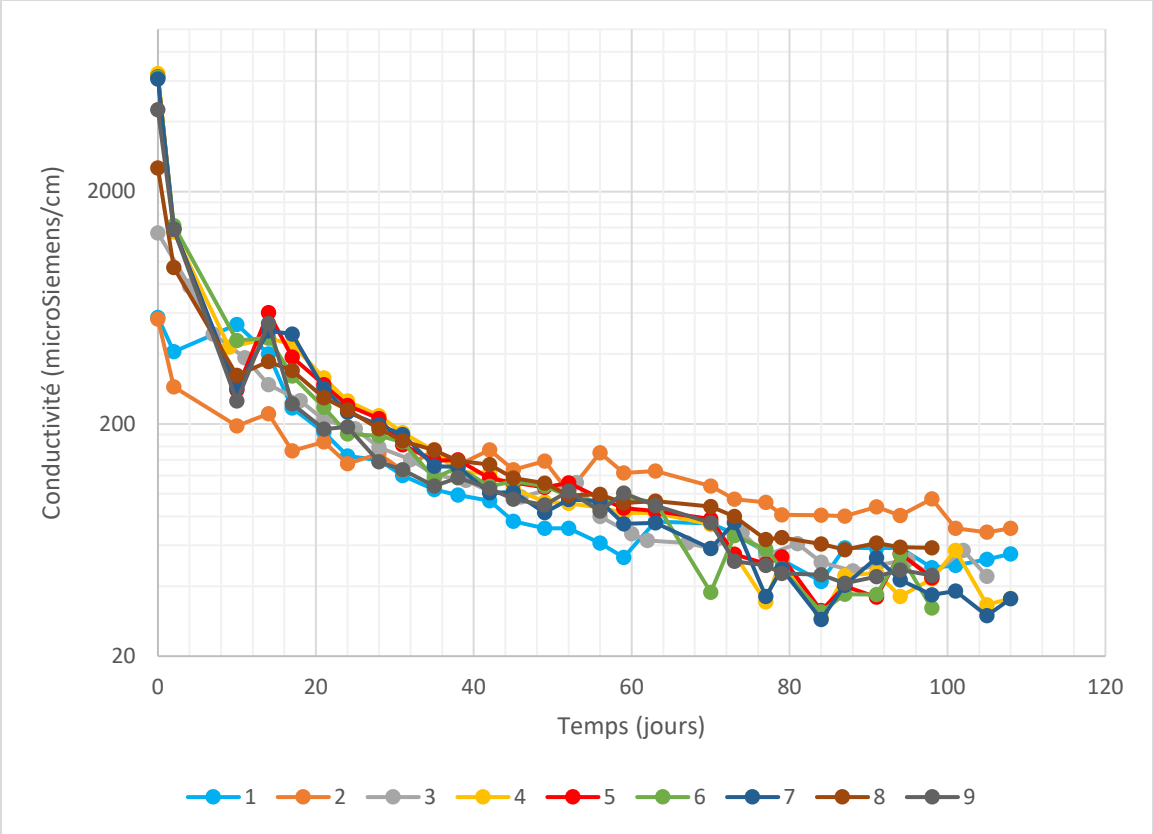


Figure A 33: Conductivité des lixiviats en fonction du temps

Par la suite, le graphique ci-contre montre l'évolution de l'alcalinité dans le temps des lixiviats.

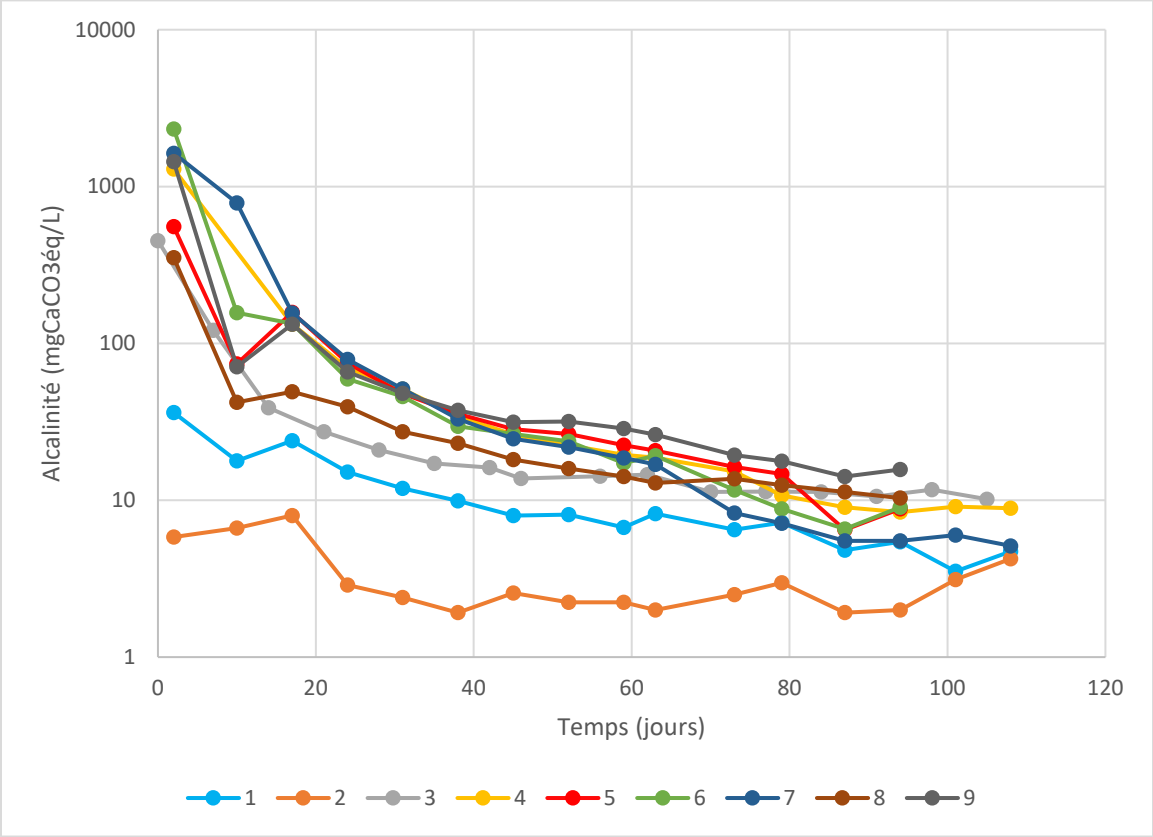


Figure A 34: Alcalinité des lixiviats en fonction du temps

En contrepartie, le graphique suivant montre l'évolution de l'acidité des lixiviats en fonction du temps.

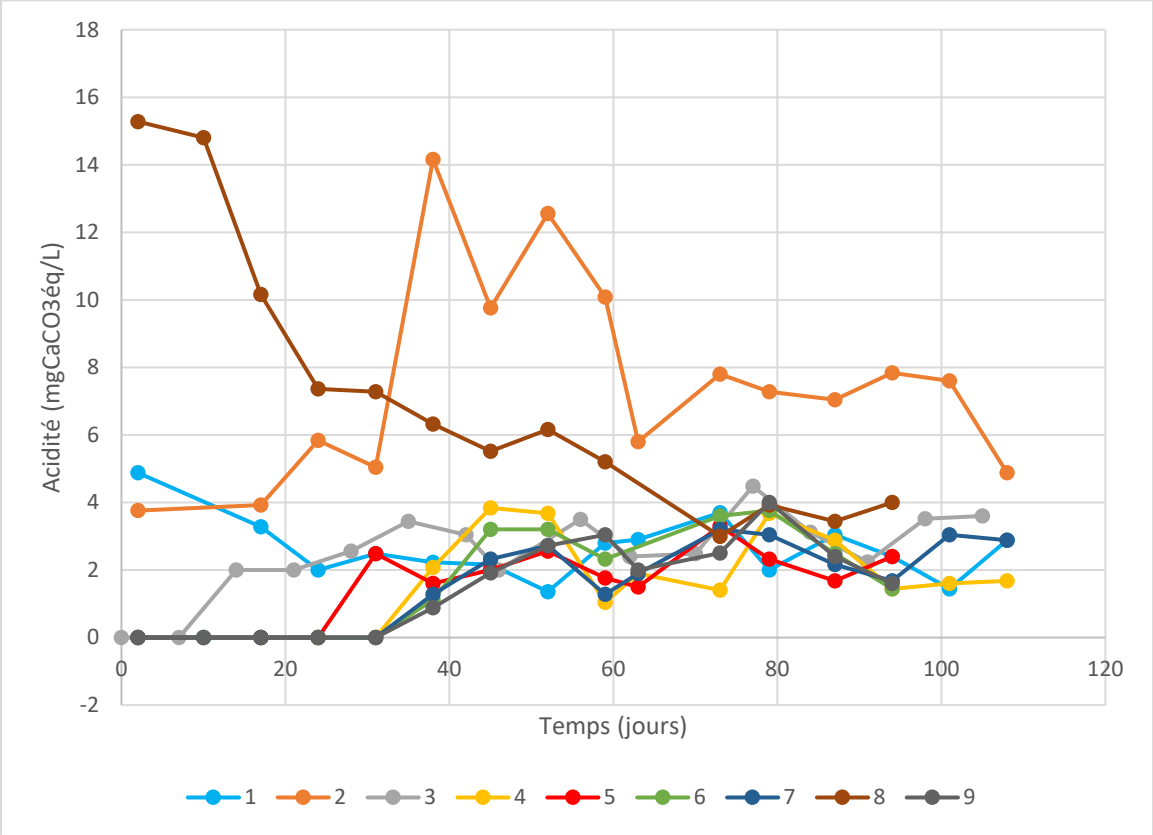


Figure A 35: Acidité des lixiviats en fonction du temps

Les prochains graphiques présentent les compositions en certains éléments des lixiviats.

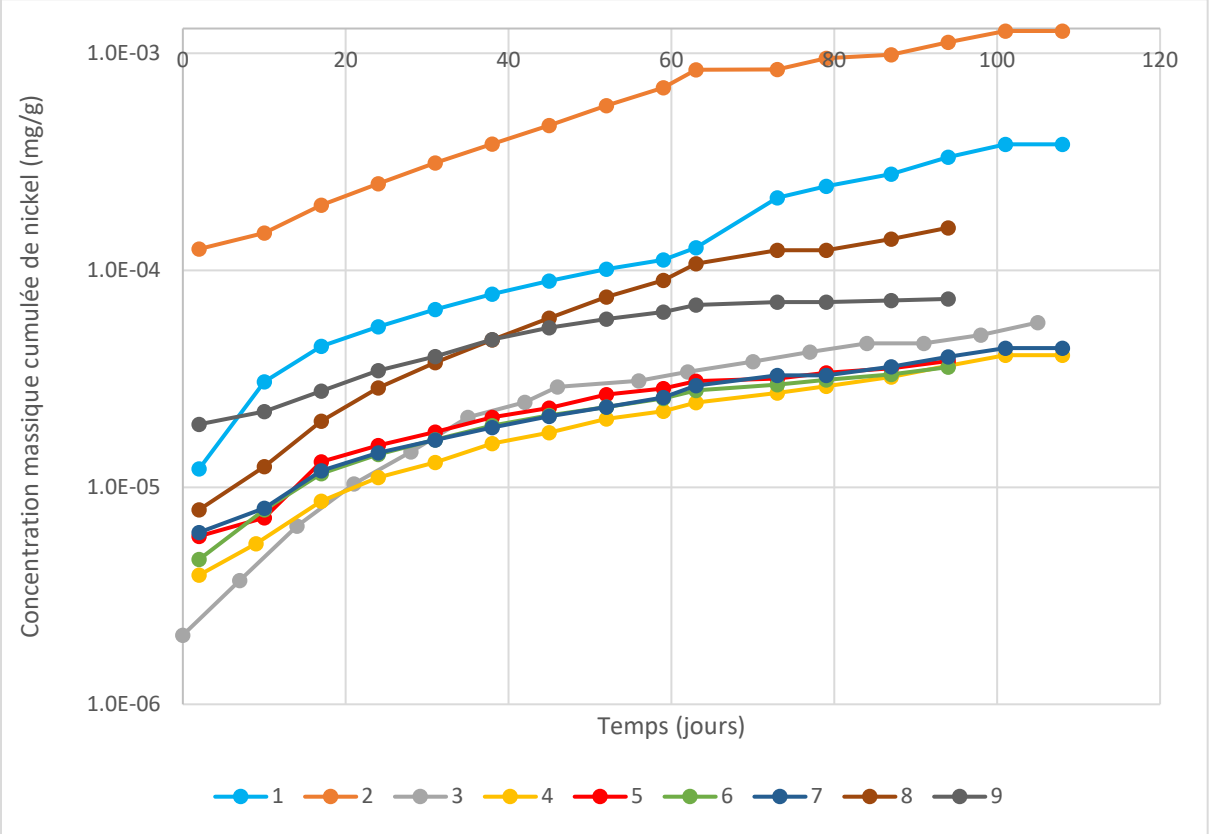


Figure A 36: Concentration massique cumulée du nickel des lixiviats en fonction du temps

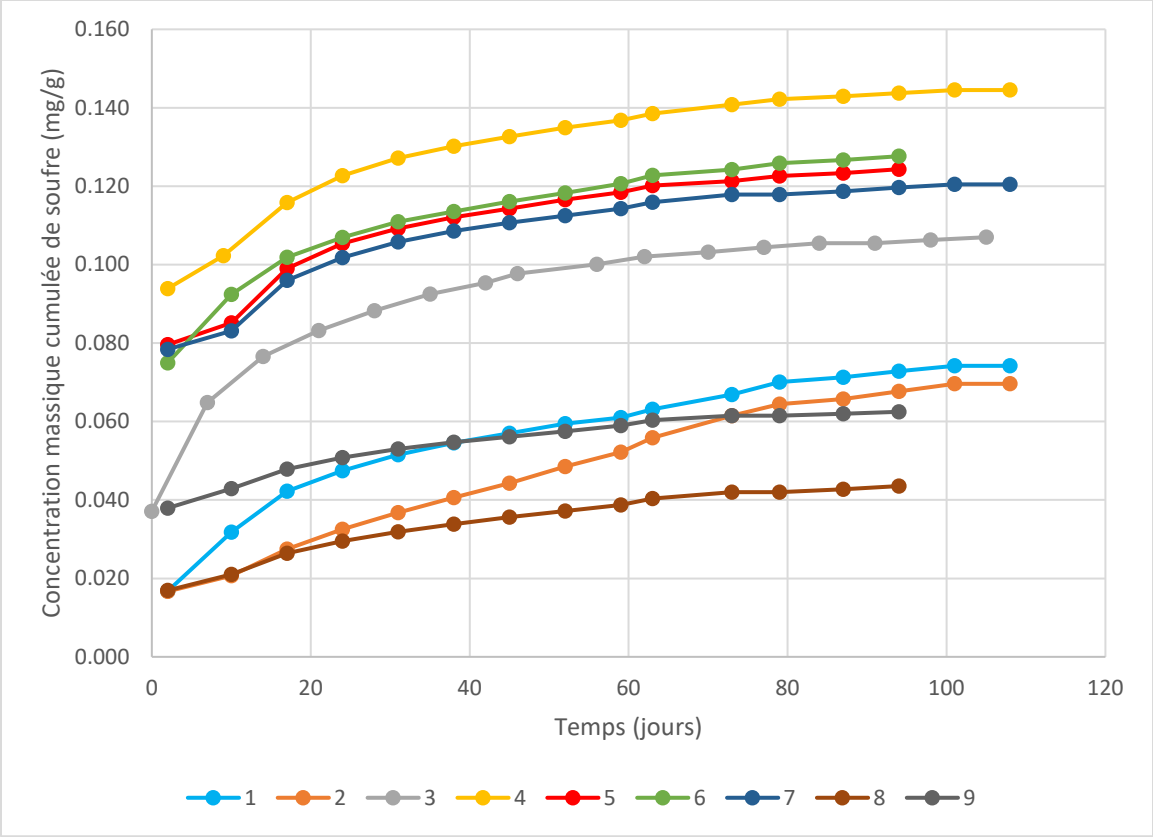


Figure A 37: Concentration massique cumulée de soufre des lixiviats en fonction du temps

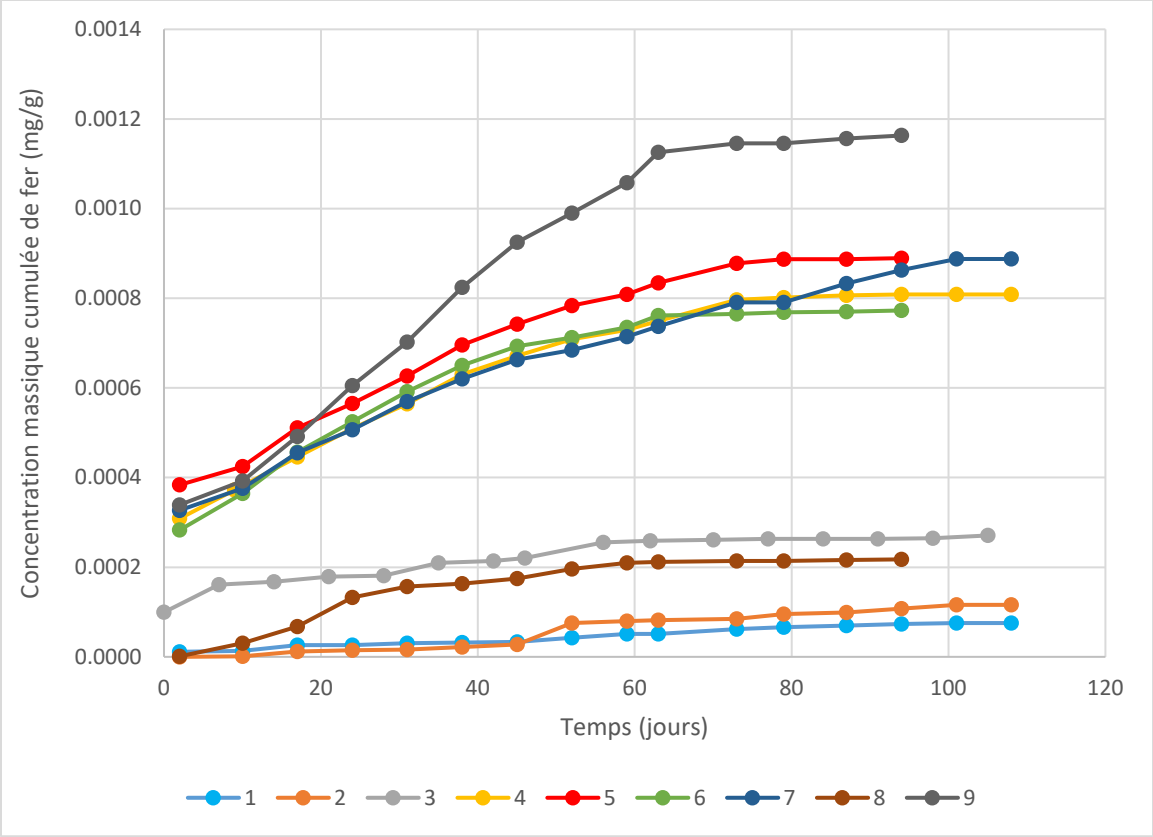


Figure A 38: Concentration massique cumulée de fer des lixiviats en fonction du temps

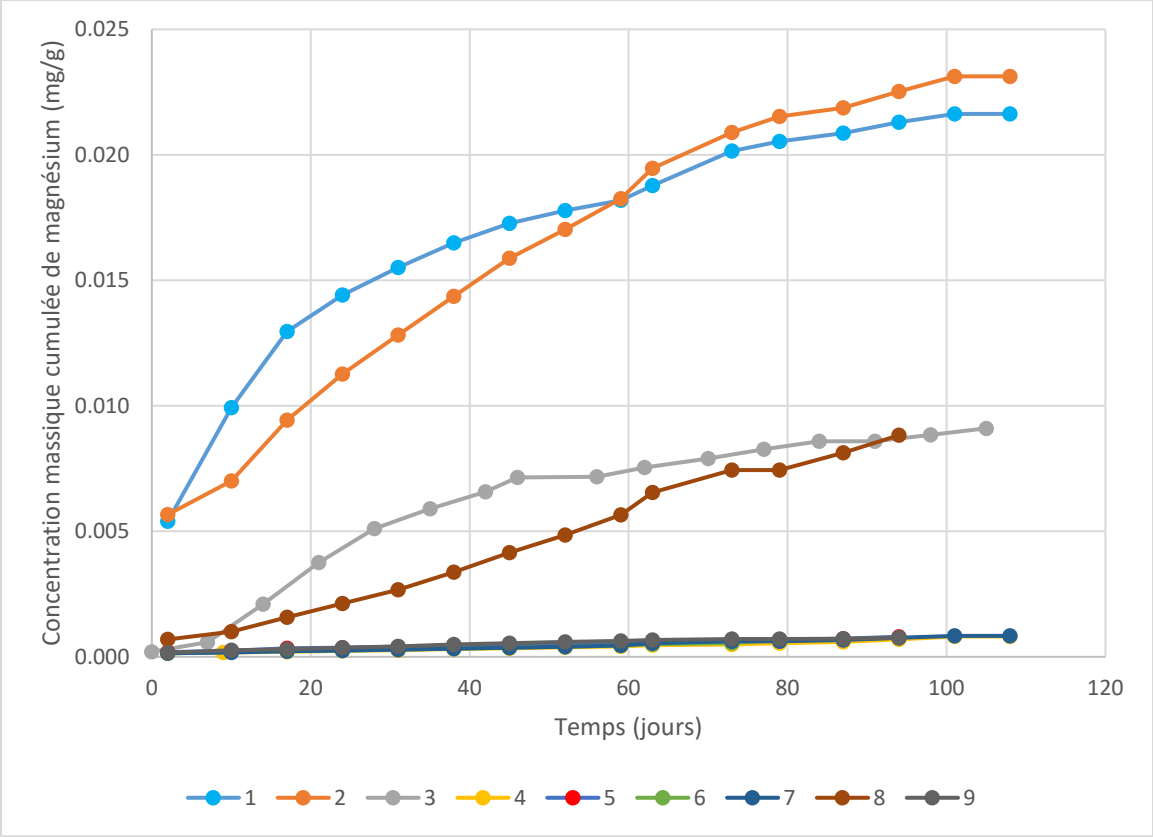


Figure A 39: Concentration massique cumulée de magnésium des lixiviats en fonction du temps

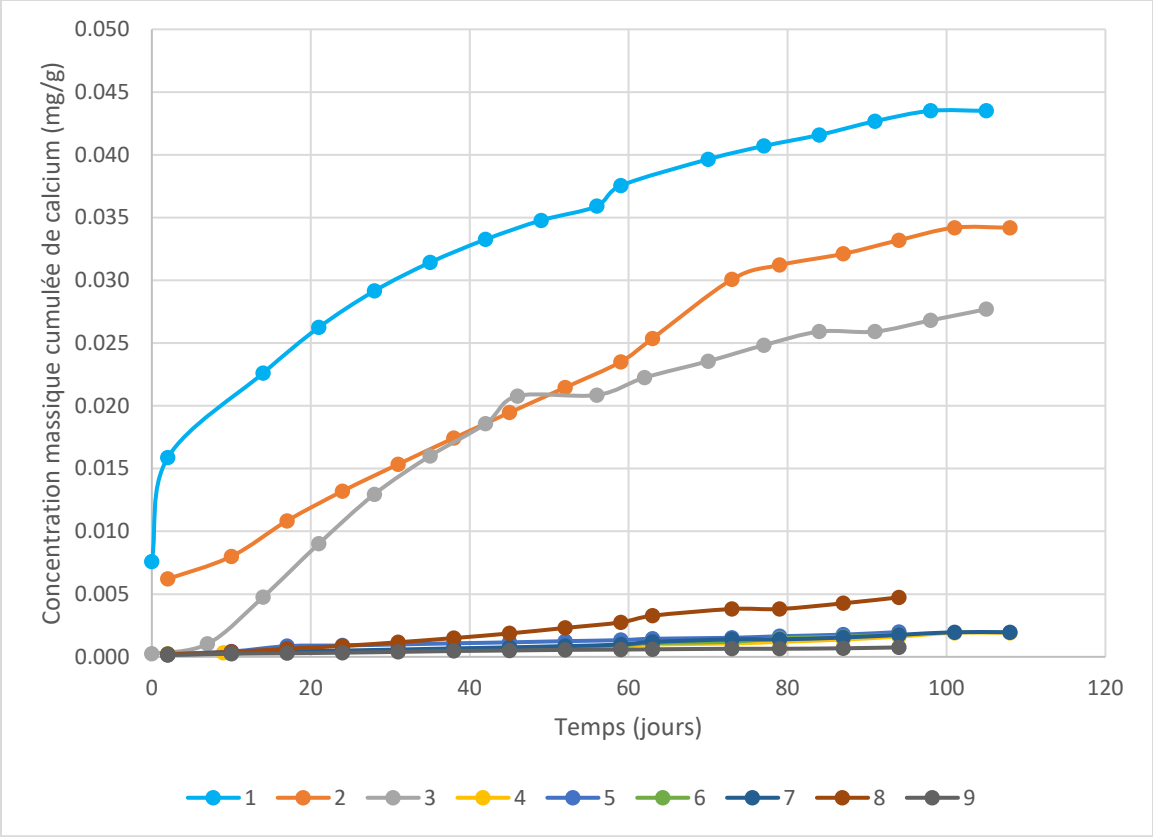


Figure A 40: Concentration massique cumulée de calcium des lixiviats en fonction du temps

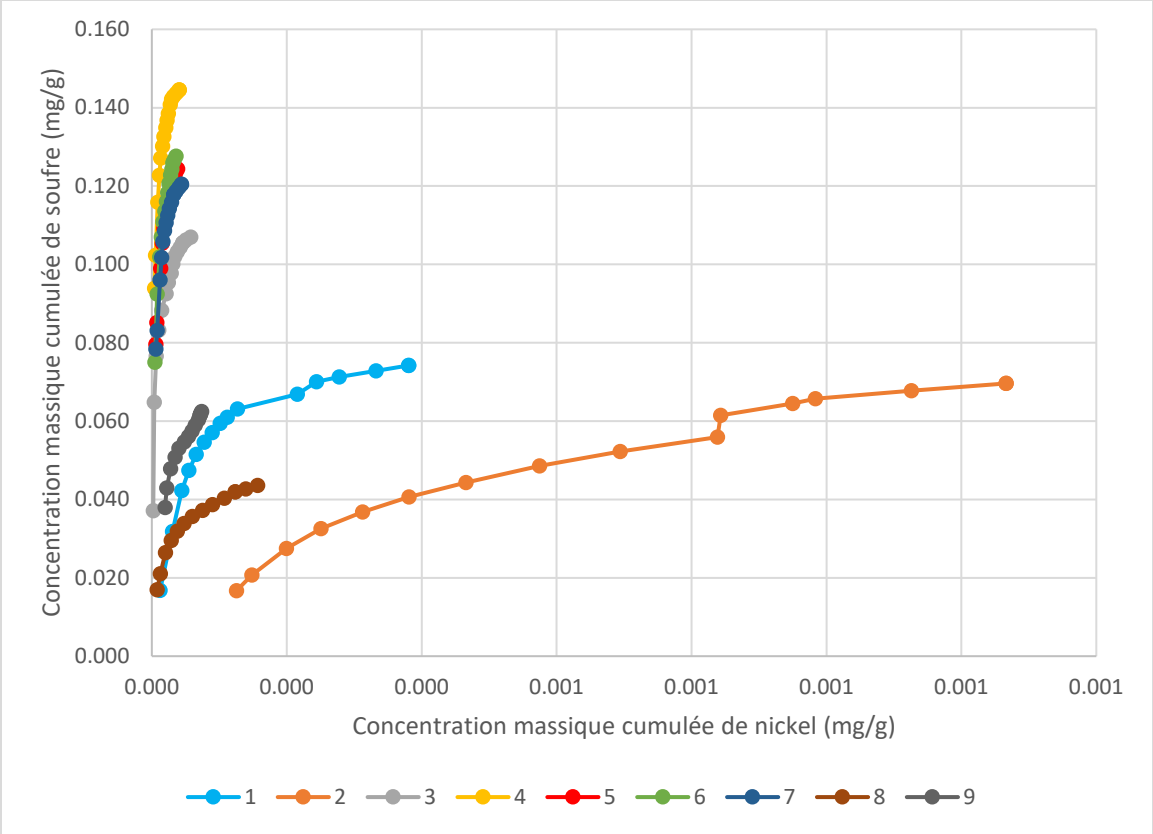


Figure A 41: Concentration massique cumulée de soufre en fonction de la concentration massique cumulée de nickel des lixiviats

Résultats post-démantèlement

Résultats de la composition en soufre et carbone post-démantèlement

Tableau A 29: Compositions en soufre et carbone obtenues par un four à induction suite aux mini-cellules

Élément	C_{total} (%p/p)	S_{total} (%p/p)
Limite de détection	0,05	0,009
Matériel initial	0,01	0,314
Contrôle	0,26	0,368
Peroxyde d'hydrogène	0,13	0,354
Peroxyde d'hydrogène et carbonate de sodium	0,23	0,331
Silicate de sodium	0,19	0,362
Silicate de sodium et peroxyde d'hydrogène	0,12	0,348
Silicate de sodium et carbonate de sodium	0,24	0,310
Silicate de sodium, carbonate de sodium et peroxyde d'hydrogène	0,37	0,353
Phosphate de potassium et carbonate de sodium	0,23	0,359
Peroxyde d'hydrogène suivi de silicate de sodium	0,25	0,311

La composition en soufre étant si faible, la composition varie pour chaque échantillon. Ainsi, il est impossible d'utiliser ces résultats pour conclure une oxydation ou une passivation. En effet, la composition en soufre est supérieure suite aux traitements qu'initialement, ce qui est impossible puisqu'aucun soufre n'a été ajouté.

ANNEXE B – RÉSULTATS DES COLONNES DE LABORATOIRE

Caractérisation initiale du matériel

Analyse de la chimie par fluorescence des rayons-X

Le tableau ci-contre montre les résultats obtenus suite à l'analyse de la fluorescence des rayons-X. Par contre, les seules valeurs ayant été prises en compte dans ce tableau sont la silice et l'aluminium. En effet, le FRX est bien pour les concentrations élevées en éléments. Aussi, la silice est partiellement évaporée lors de la digestion pour l'ICP-AES. C'est pourquoi cette valeur n'avait pas été pris en compte. Également, les éléments étant en concentration inférieures à la limite de détection de l'appareil ont été éliminés du tableau afin d'en alléger la lecture.

Tableau B 1: Résultats de l'analyse de la chimie par fluorescence des rayons-X

Élément	Unités	Concentration
Ag	mg/kg	< LOD
Al	mg/kg	52456
	±2σ	1505
As	mg/kg	18
	±2σ	6
Ba	mg/kg	283
	±2σ	71
Ca	mg/kg	16676
	±2σ	752
Ce	mg/kg	349
	±2σ	94
Cl	mg/kg	594
	±2σ	63
Cs	mg/kg	99
	±2σ	13
Cu	mg/kg	182
	±2σ	37
Fe	mg/kg	305866
	±2σ	3068
K	mg/kg	1369
	±2σ	471
La	mg/kg	377
	±2σ	88

Tableau B 2: Résultats de l'analyse de la chimie par fluorescence des rayons-X (suite)

Élément	Unités	Concentration
Mg	mg/kg	15241
	±2σ	2136
Mo	mg/kg	13
	±2σ	4
Nb	mg/kg	20
	±2σ	3
Nd	mg/kg	1262
	±2σ	181
Ni	mg/kg	735
	±2σ	98
Pd	mg/kg	24
	±2σ	13
Pr	mg/kg	705
	±2σ	109
S	mg/kg	1883
	±2σ	114
Sc	mg/kg	< LOD
	±2σ	76
Si	mg/kg	62145
	±2σ	1275
Sr	mg/kg	195
	±2σ	6
Te	mg/kg	156
	±2σ	39
Ti	mg/kg	160311
	±2σ	7137
Zn	mg/kg	182
	±2σ	21
Zr	mg/kg	323
	±2σ	9

Analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse de la minéralogie semi-quantitative des phases cristallisées par diffraction des rayons X a montré que les stériles de la mine Lac Tio sont composés à 23,18% d'albite, 45,09% d'ilménite, 21,23% d'hématite, 1,93% de spinelle, 7,50% de muscovite et à 1,07% d'orthoclase. Un Bruker A.X.S. Advance D8 équipé d'une anticathode de cuivre a été

utilisé. Le logiciel EVA a été utilisé pour l'identification minérale et le logiciel TOPAS pour la quantification. La précision est d'environ 0,5%. Encore une fois, la labradorite comme plagioclase a été testée. Cependant, celui-ci étant une solution, il ne concorde pas parfaitement. Également, les sulfures, soit la pyrite, la chalcopyrite et la pyrrhotite, ne sont pas détectés puisqu'ils composent moins de 1% du stérile Tio et que la limite de détection du diffractomètre est 1%. Également, les phases amorphes ne sont pas identifiables par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté à la Figure B 1.

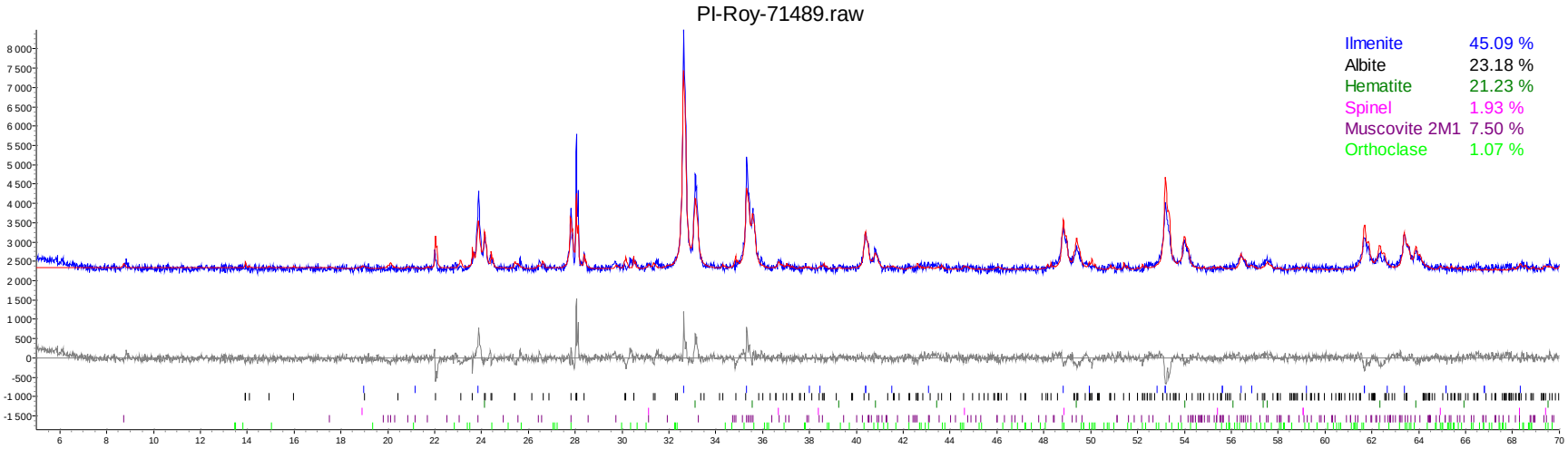


Figure B 1: Analyse DRX du matériel de la mine Lac Tio pour colonnes de laboratoire

Analyse de la granulométrie par tamisage sec et granulomètre laser

Tableau B 3 : Analyse de la granulométrie du matériel initial pour les essais en colonnes

µm	% Retenu	% Cumulé	% Cumulé passé	Poids (g)
50000	0	0,000	100,000	
45000	5,020	5,020	94,980	246,600
37500	3,587	8,607	91,393	176,200
26500	6,527	15,134	84,866	320,600
22400	2,948	18,082	81,918	144,800
19000	2,129	20,211	79,789	104,600
16000	3,497	23,709	76,291	171,800
13200	2,170	25,879	74,121	106,600
11200	2,125	28,004	71,996	104,400
9500	3,795	31,799	68,201	186,400
8000	4,686	36,485	63,515	230,200
6700	5,769	42,254	57,746	283,400
5600	6,258	48,512	51,488	307,400
4750	4,898	53,410	46,590	240,600
4000	5,798	59,208	40,792	284,800
3350	5,366	64,575	35,425	263,600
2800	5,216	69,790	30,210	256,200
2360	4,153	73,943	26,057	204,000
2000	4,589	78,532	21,468	225,400
1400	6,771	85,303	14,697	332,600
1180	3,212	88,515	11,485	157,800
850	3,844	92,359	7,641	188,800
710	2,269	94,628	5,372	111,440
600	0,509	95,137	4,863	25,004
500	3,798	98,935	1,065	186,569
425	0,559	99,494	0,506	27,458
355,00	0,129	99,622	0,378	6,323
300,00	0,113	99,735	0,265	5,527
258,953	0,092	99,827	0,173	4,505
222,2773	0,068	99,895	0,105	3,355
190,7959	0,046	99,941	0,059	2,280
163,7733	0,029	99,970	0,030	1,416
140,578	0,016	99,986	0,014	0,800
120,6678	0,008	99,995	0,005	0,402
103,5775	0,004	99,998	0,002	0,175
88,9077	0,001	99,999	0,001	0,065
76,3157	0,001	100,000	0,000	0,026

Le résultat de la granulométrie combinée des tamisages sec et laser est présenté dans la Figure B 2.

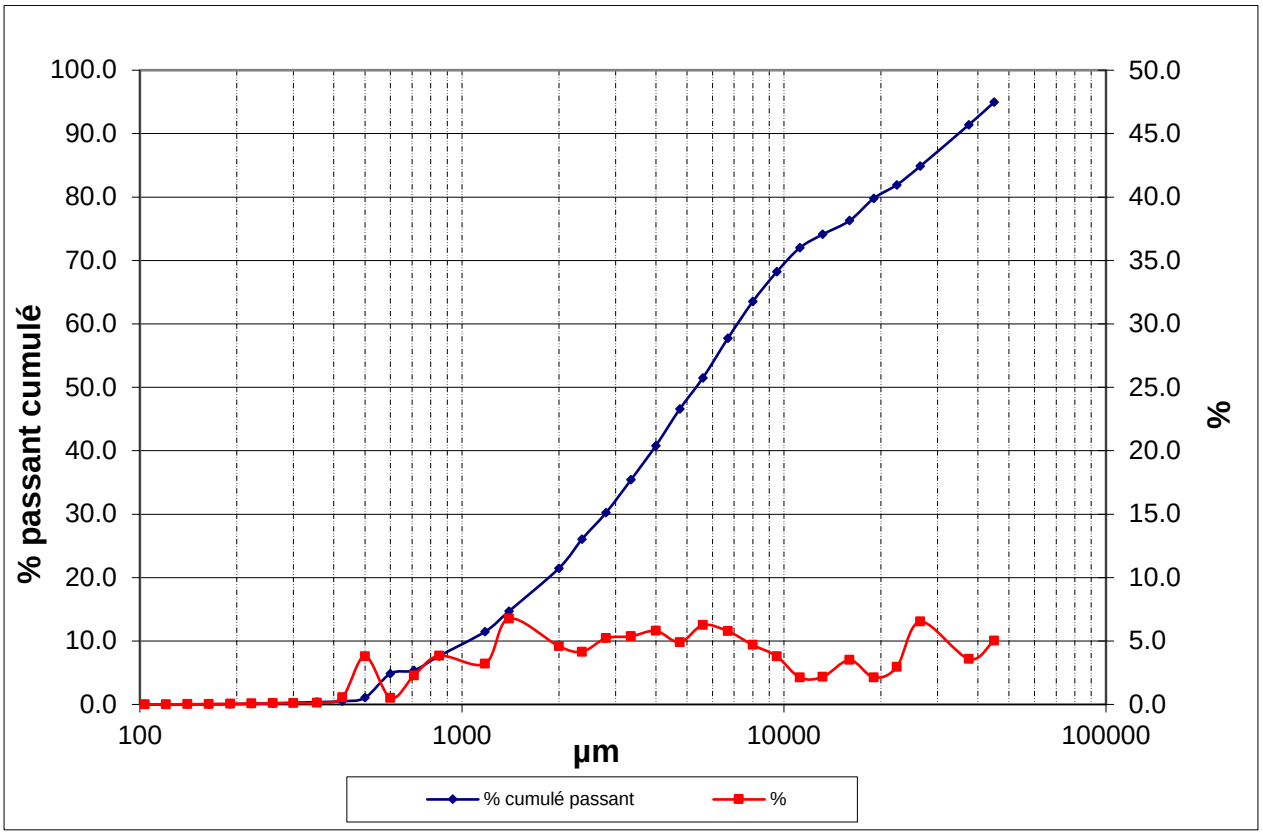


Figure B 2: Courbe granulométrique du matériel de la mine Lac Tio suite à un tamisage à 5 cm

Le tableau suivant présente les caractéristiques granulométriques du matériel étudié.

Tableau B 4: Caractéristiques granulométriques du matériel de la mine Lac Tio suite à un concassage à 2 mm

Paramètre	Unités	Valeur
$Cu = D_{60}/D_{10}$	(-)	7,00
$Cc = D_{30}^2/(D_{60}*D_{10})$	(-)	1,20
$U = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$	(-)	7,16
D_{10}	(µm)	1000,00
D_{20}	(µm)	1900,00
D_{30}	(µm)	2900,00
D_{40}	(µm)	3900,00
D_{50}	(µm)	5100,00
D_{60}	(µm)	7000,00
D_{70}	(µm)	10000,00
D_{80}	(µm)	19000,00
D_{90}	(µm)	37500,00

Résultats des colonnes de laboratoire

Analyse de la composition chimique des solutions de traitements par ICP-AES

En ajoutant l'acide nitrique aux solutions de silicate, il y a eu formation d'un gel de silice. Il était alors impossible d'en analyser la composition par ICP-AES. Ainsi, seulement la solution de peroxyde a pu être analysée. Cependant, la quantité de nickel qui a été lixivié lors de l'ennoiement n'a pas pu être déterminée. Les résultats sont présentés au tableau suivant. Les résultats sont en mg/L. Les éléments en concentration inférieure à la limite de détection de la machine ont été retirés du tableau. Le Na était en trop grande quantité pour être calculé par l'ICP-AES.

Tableau B 5: Composition chimique obtenue par ICP-AES de la solution de traitement de peroxyde d'hydrogène et de carbonate de calcium (mg/L)

Éléments	**Limite de détection**	**Composition**
Al	0,010	0,053
Ba	0,001	0,044
Ca	0,030	25,3
Co	0,004	0,175
Cr	0,003	0,053
Cu	0,003	0,161
Fe	0,006	0,015
K	n/d	6,58
Li	n/d	0,001
Mg	0,001	25,7
Mn	0,002	0,010
Ni	0,004	0,338
S	0,090	293
Si	0,040	3,22
Sr	n/d	0,170
Ti	0,002	0,012
Zn	0,005	0,021

Il est possible de remarquer que des quantités importantes de cobalt, cuivre, nickel et soufre ont été lixivié. Cela montre donc que le peroxyde a bien oxydé les sulfures, soit la pyrite et la chalcopyrite. Ceux-ci pourraient également provenir de la lixiviation des éléments préalablement sorbés.

Il n'y a pas beaucoup de fer en solution. Ainsi, le pH étant assez élevé, le fer pourrait avoir précipité sous forme d'oxydes de fer sur les particules de stériles, causant par le fait même la passivation des sulfures.

De plus, la quantité de solution de traitement n'ayant pas été retenue dans le stérile pour deux colonnes sur trois a été impossible à déterminée, puisque celles-ci ont coulé lors de l'ennoiement et lors du déplacement des colonnes pleines. Une grande quantité de solution a été perdue.

Résultats recueillis des lixiviats suite aux colonnes de laboratoire

Tableau B 6 : Propriétés géochimiques des lixiviats de la colonne 1 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
21-03	0	70000	3825	7,10	287	1298	5,52	7,44
04-04	14	70000	4465,5	7,67	311	935	4,00	12,00
18-04	28	70000	5077,2	7,59	326	650	5,28	8,88
02-05	42	70000	5120,9	7,49	274	475	4,08	11,04
17-05	57	70000	5099,4	7,48	312	495	5,12	10,24
31-05	71	70000	4495,1	7,16	306	437	3,84	7,60
14-06	85	70000	6175,1	7,18	293	354	2,40	6,80
28-06	99	70000	5205,8	6,77	246	420	1,80	11,20
12-07	113	70000	5255,2	7,21	247	425	4,20	
26-07	127	70000	5317,7	6,98	228	375	3,80	13,90
09-08	141	70000	4051,8	6,44	299	285	2,40	8,30
22-08	155	70000	4184,2	6,46	165	240	4,20	7,10
07-09	170	70000	5138,1	6,34	110	267	4,90	9,20
20-09	183	70000	4494	7,61		190,5	2,40	7,70
11-10	204	70000	4926,4	7,50	129	268	3,70	9,80

Tableau B 7: Propriétés géochimiques des lixiviats de la colonne 2 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
21-03	0	70000	4797,5	9,30	302	1934	0	588,40
04-04	14	70000	4781,4	9,33	292	847	0	290,85
18-04	28	70000	4901,4	9,10	282	573	0	166,00
02-05	42	70000	4871,7	9,22	250	429	0	174,00
17-05	57	70000	4919,2	8,88	312	441	0	179,00
31-05	71	70000	4146,7	8,70	276	354	0	149,00
14-06	85	70000	4577,9	8,29	282	323	0	126,00
28-06	99	70000	4922,7	7,48	239	283	2,80	156,00
12-07	113	70000	5942,5	7,89	234	290	1,10	
26-07	127	70000	4162,4	8,11	176	230	1,50	80,00
09-08	141	70000	3163,2	7,39	276	218	1,60	59,33
22-08	155	70000	3937	7,05	147	209	2,30	65,33
07-09	170	70000	4815,2	7,03	113	222	4,00	56,00
20-09	183	70000	4063,3	7,60		194,6	2,90	47,00
11-10	204	70000	3865,9	7,40	79	233	2,60	53,00

Tableau B 8: Propriétés géochimiques des lixiviats de la colonne 3 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
21-03	0	70000	5307	12,35	-32	10960	0	2669,04
04-04	14	70000	5091,9	11,62	82	3120	0	1092,00
18-04	28	70000	5198,8	11,09	150	1689	0	705,00
02-05	42	70000	5055	10,86	247	1042	0	582,00
17-05	57	70000	4967,2	10,34	220	734	0	344,00
31-05	71	70000	5277,3	10,03	243	579	0	261,00
14-06	85	70000	5318,5	9,75	256	478	0	208,00
28-06	99	70000	5301,1	9,22	234	401	0	221,00
12-07	113	70000	5456,4	9,19	238	360	0	
26-07	127	70000	4399,2	9,19	157	317	0	151,33
09-08	141	70000	3625,9	8,99	198	272	0	123,33
22-08	155	70000	4200,1	8,87	108	243	0	110,67
07-09	170	70000	4974,4	8,75	84	220	0	110,00
20-09	183	70000	5451,5	8,64		189,9	0	86,50
11-10	204	70000	6060	8,11	13	172,4	0	82,50

Tableau B 9: Propriétés géochimiques des lixiviats de la colonne 4 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Masse stérile (g)**	**Masse eau (g)**	**pH**	**eH (mV)**	**Conductivité (µS/cm)**	**Acidité (mgCaCO3eq/L)**	**Alcalinité (mgCaCO3/L)**
21-03	0	70000	4536,3	11,90	-26	9530	0	3360,96
04-04	14	70000	5136	11,50	68	4650	0	2035,95
18-04	28	70000	4619,4	10,99	147	1930	0	803,00
02-05	42	70000	5053,3	10,70	248	1104	0	500,00
17-05	57	70000	4649,7	10,23	171	690	0	394,00
31-05	71	70000	4925,1	10,06	239	517	0	243,00
14-06	85	70000	5172	9,75	251	408	0	191,00
28-06	99	70000	5073,7	9,46	239	325	0	228,00
12-07	113	70000	5255,8		234	300	0	
26-07	127	70000	5413,7	9,20	146	263	0	144,00
09-08	141	70000	5585,5	9,16	179	227	0	118,67
22-08	155	70000	5481,6	9,05	103	192,1	0	118,00
07-09	170	70000	5034	8,88	79	174,1	0	92,67
20-09	183	70000	5064,5	8,83		162,2	0	83,00
11-10	204	70000	5050,2	8,36	-5	146,7	0	84,00

Tableau B 10 : Composition chimique (mg/L) des lixiviats de la colonne 1 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
21-03	0	0,005	231	0,237	<0,003	0,018	0,017	3,55	32	0,018	2,45	1,29	295	3,05	<0,002
04-04	14	0,011	155,000	0,081	<0,003	<0,003	0,014	2,740	22,600	0,004	2,460	0,427	191,000	2,380	<0,002
18-04	28	0,005	95,600	0,051	<0,003	<0,003	0,011	2,140	13,100	0,002	1,890	0,259	123,000	2,280	<0,002
02-05	42	0,035	90,200	0,059	<0,003	<0,003	0,023	2,720	12,500	0,002	2,130	0,269	106,000	2,640	<0,002
17-05	57	0,005	80,800	0,061	<0,003	<0,003	0,011	2,210	10,800	<0,002	0,839	0,342	105,000	2,420	<0,002
31-05	71	0,005	67,300	0,068	<0,003	0,007	0,009	2,040	9,410	0,002	1,040	0,360	86,300	6,110	<0,002
14-06	85	0,005	54,700	0,059	<0,003	<0,003	0,009	1,820	6,120	<0,002	1,020	0,326	70,500	1,830	<0,002
28-06	99	0,005	65,600	0,069	<0,003	0,009	0,018	2,040	7,570	0,009	0,846	0,382	78,100	2,270	<0,002
12-07	113	0,005	67,600	0,074	<0,003	<0,003	0,027	1,970	7,410	0,024	0,621	0,341	75,500	2,260	<0,002
26-07	127	0,015	58,800	0,058	<0,003	0,004	0,011	1,980	6,590	0,015	0,657	0,291	67,600	2,320	<0,002
09-08	141	0,016	44,000	0,063	<0,003	<0,003	0,008	1,770	5,170	<0,002	0,494	0,328	53,700	2,490	<0,002
22-08	155	0,005	34,000	0,057	<0,003	<0,003	0,023	1,670	4,090	<0,002	0,441	0,299	44,800	2,060	<0,002
07-09	170	0,005	38,600	0,059	<0,003	<0,003	0,020	1,800	4,590	0,002	0,718	0,332	49,800	2,330	<0,002
20-09	183	0,011	27,600	0,043	<0,003	<0,003	0,016	1,140	3,400	<0,002	0,081	0,213	34,300	2,040	<0,002
11-10	204	0,005	38,400	0,066	<0,003	<0,003	0,009	1,580	4,470	<0,002	0,443	0,315	44,500	2,080	<0,002

Tableau B 11: Composition chimique (mg/L) des lixiviats de la colonne 2 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
21-03	0	0,433	0,844	0,007	0,010	0,070	0,062	1,770	0,443	<0,002	521,000	0,013	156,000	1,290	0,005
04-04	14	0,484	1,140	<0,004	0,004	0,015	0,080	0,999	0,220	<0,002	202,000	0,016	69,500	1,330	0,007
18-04	28	0,373	1,090	<0,004	<0,003	<0,003	0,077	0,973	0,192	<0,002	141,000	0,007	45,900	1,430	0,006
02-05	42	0,407	1,330	<0,004	<0,003	<0,003	0,068	0,831	0,189	<0,002	94,800	0,009	35,000	1,390	0,010
17-05	57	0,321	2,060	0,004	0,003	<0,003	0,042	0,973	0,278	<0,002	94,400	0,008	33,700	1,460	0,007
31-05	71	0,210	2,770	<0,004	<0,003	0,005	0,023	0,906	0,385	0,002	64,800	0,004	22,800	3,380	0,004
14-06	85	0,145	4,660	<0,004	<0,003	<0,003	0,017	1,070	0,562	<0,002	62,100	0,002	23,300	1,290	0,002
28-06	99	0,099	7,300	0,004	<0,003	0,007	0,015	1,130	0,888	<0,002	49,200	0,002	20,400	1,400	<0,002
12-07	113	0,075	12,000	<0,004	<0,003	<0,003	0,007	1,050	1,350	<0,002	40,100	0,005	21,700	1,530	<0,002
26-07	127	0,071	16,300	<0,004	<0,003	0,004	0,013	1,080	1,750	<0,002	26,400	0,006	22,900	1,500	<0,002
09-08	141	0,056	23,000	<0,004	<0,003	<0,003	0,003	1,110	2,270	<0,002	17,100	0,007	26,600	1,590	<0,002
22-08	155	0,045	23,600	<0,004	<0,003	<0,003	0,018	1,070	2,290	<0,002	10,100	0,009	26,400	1,360	<0,002
07-09	170	0,035	27,500	<0,004	<0,003	<0,003	0,031	1,220	2,740	<0,002	7,920	0,015	28,800	1,540	<0,002
20-09	183	0,033	26,300	<0,004	0,003	<0,003	0,042	0,919	2,530	<0,002	3,820	0,014	24,700	1,560	<0,002
11-10	204	0,022	33,300	0,004	<0,003	<0,003	0,003	1,220	3,070	<0,002	4,600	0,018	31,900	1,770	<0,002

Tableau B 12: Composition chimique (mg/L) des lixiviats de la colonne 3 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
21-03	0	1,060	1,930	0,023	0,020	2,780	0,104	3,420	0,060	0,003	2140,000	0,277	259,000	1120,000	0,005
04-04	14	0,263	2,180	0,009	0,010	0,651	0,222	1,340	0,162	<0,002	619,000	0,120	98,300	206,000	0,008
18-04	28	0,313	2,090	0,017	0,005	0,269	0,415	0,913	0,250	0,002	432,000	0,113	46,100	119,000	0,014
02-05	42	0,447	2,210	0,020	0,004	0,219	0,600	0,986	0,350	0,003	260,000	0,149	38,300	78,300	0,023
17-05	57	0,346	2,030	0,019	0,003	0,092	0,592	0,878	0,347	0,002	145,000	0,140	31,000	47,000	0,024
31-05	71	0,284	1,550	0,017	<0,003	0,111	0,478	0,604	0,262	0,003	106,000	0,107	23,500	31,400	0,027
14-06	85	0,237	1,200	0,005	<0,003	0,083	0,359	0,678	0,198	0,002	95,900	0,079	24,100	23,400	0,028
28-06	99	0,207	0,655	0,014	<0,003	0,084	0,545	0,456	0,246	0,003	71,400	0,096	9,590	20,900	0,019
12-07	113	0,188	1,090	0,006	<0,003	0,051	0,266	0,637	0,149	0,002	73,300	0,053	16,700	20,300	0,010
26-07	127	0,180	1,430	0,005	<0,003	0,041	0,255	0,586	0,155	0,002	73,200	0,048	15,900	18,700	0,015
09-08	141	0,165	1,590	0,006	<0,003	0,028	0,279	0,479	0,153	<0,002	59,100	0,045	13,900	17,700	0,017
22-08	155	0,129	1,900	0,006	<0,003	<0,003	0,167	0,468	0,140	<0,002	45,400	0,034	11,400	15,000	0,015
07-09	170	0,108	2,650	<0,004	<0,003	<0,003	0,145	0,547	0,170	<0,002	42,200	0,029	10,800	15,800	0,008
20-09	183	0,092	3,260	0,007	<0,003	<0,003	0,132	0,400	0,197	<0,002	29,300	0,022	8,100	15,700	0,014
11-10	204	0,073	4,22	<0,004	<0,003	0,006	0,084	0,532	0,228	<0,002	29,600	0,017	9,98	11,700	0,008

Tableau B 13: Composition chimique (mg/L) des lixiviats de la colonne 4 du 21 mars 2018 au 11 octobre 2018

Date	**Temps (jours)**	**Al**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**S**	**Si**	**Ti**
21-03	0	0,213	2,060	0,019	0,030	1,290	0,046	3,270	0,032	0,002	2420,000	0,158	147,000	805,000	0,003
04-04	14	0,124	2,770	0,016	0,016	0,596	0,152	1,820	0,176	<0,002	1070,000	0,136	91,500	294,000	0,006
18-04	28	0,391	2,940	0,036	0,009	0,431	0,626	1,230	0,645	0,003	514,000	0,267	55,800	147,000	0,026
02-05	42	0,447	2,480	0,038	0,004	0,303	0,900	0,774	0,814	0,005	291,000	0,308	26,800	93,400	0,039
17-05	57	0,367	1,640	0,028	0,003	0,158	0,785	0,633	0,704	0,003	139,000	0,267	19,200	50,600	0,036
31-05	71	0,241	1,050	0,022	<0,003	0,143	0,508	0,445	0,466	0,003	98,500	0,176	12,300	33,900	0,020
14-06	85	0,199	3,340	0,017	<0,003	0,083	0,387	0,550	0,551	0,002	79,200	0,131	14,300	23,600	0,035
28-06	99	0,173	0,631	0,014	<0,003	0,079	0,385	0,406	0,237	0,003	67,200	0,093	9,470	20,000	0,009
12-07	113	0,147	0,657	0,010	<0,003	0,054	0,280	0,379	0,187	<0,002	60,100	0,073	9,220	16,900	0,009
26-07	127	0,146	0,988	0,009	<0,003	0,046	0,267	0,407	0,199	0,003	59,000	0,057	8,680	15,800	0,013
09-08	141	0,132	1,500	0,007	<0,003	0,035	0,303	0,328	0,198	<0,002	48,700	0,062	8,030	15,200	0,015
22-08	155	0,104	1,480	0,005	<0,003	<0,003	0,192	0,351	0,157	<0,002	37,300	0,045	7,350	13,300	0,017
07-09	170	0,084	1,580	<0,004	<0,003	<0,003	0,160	0,393	0,146	<0,002	34,000	0,036	7,060	12,800	0,011
20-09	183	0,074	1,87	<0,004	<0,003	0,0015	0,123	0,295	0,155	<0,002	23,9	0,025	5,29	12,6	0,014
11-10	204	0,068	2,1	0,006	<0,003	0,009	0,087	0,398	0,151	<0,002	27,2	0,023	7,31	11,3	0,005

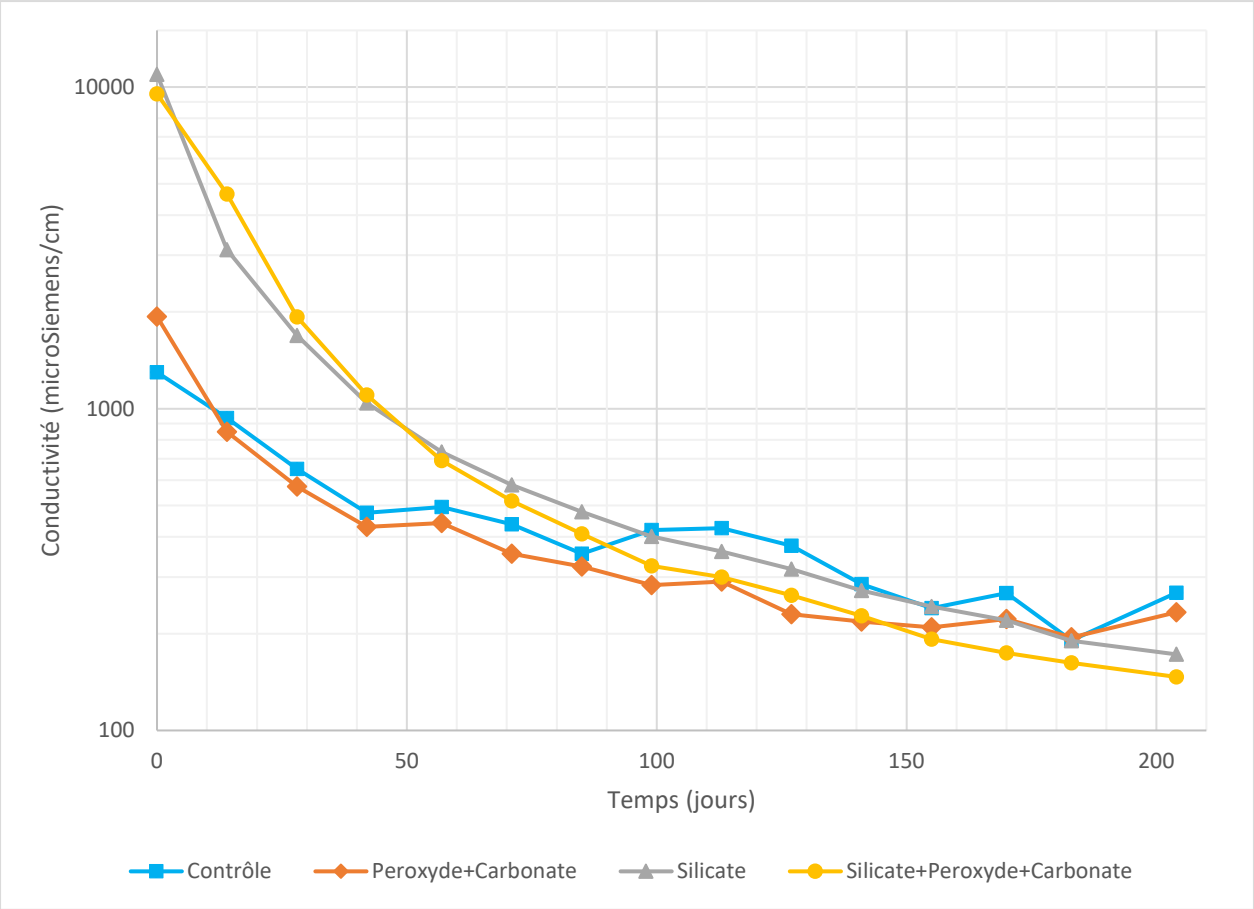


Figure B 3: Conductivité des lixiviats en fonction du temps

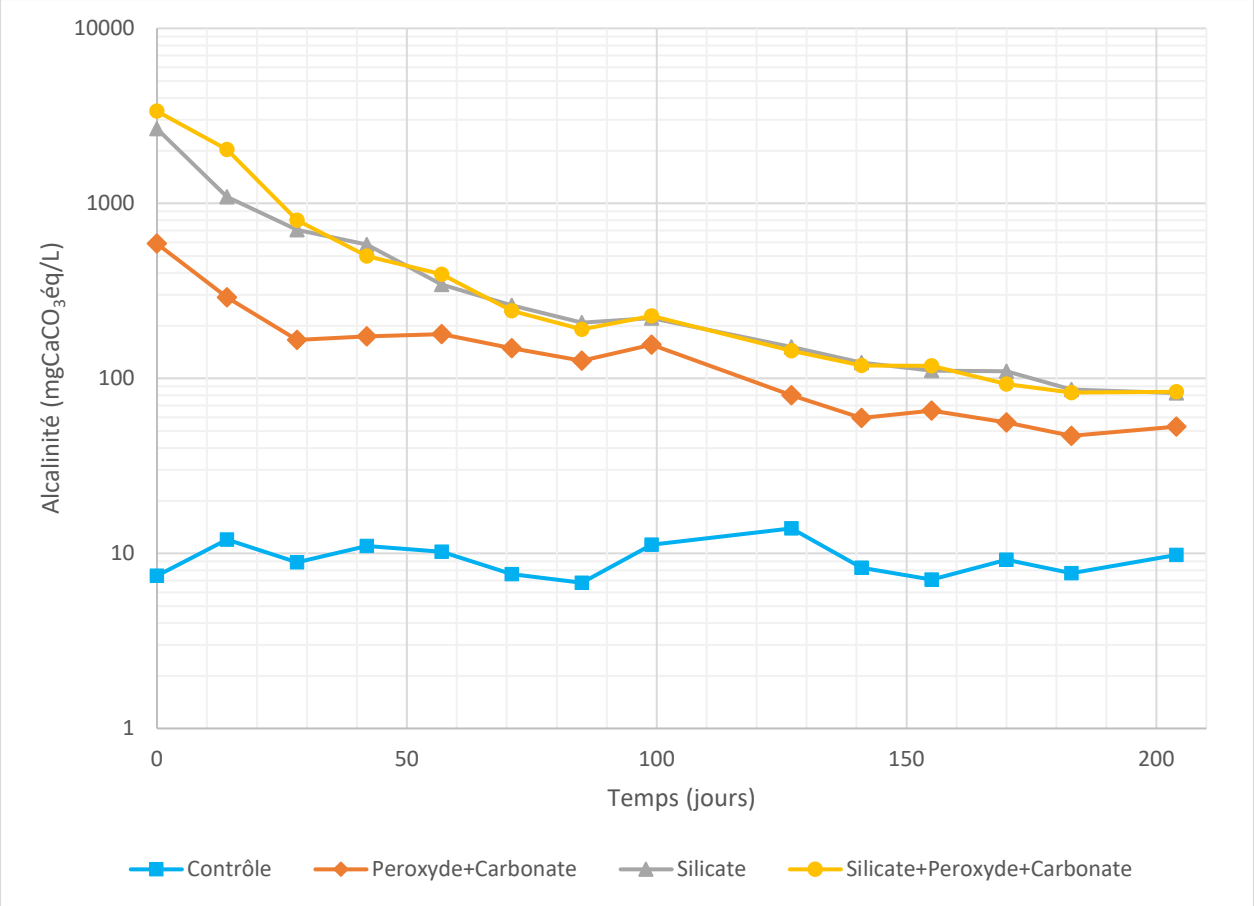


Figure B 4: Alcalinité des lixiviats en fonction du temps

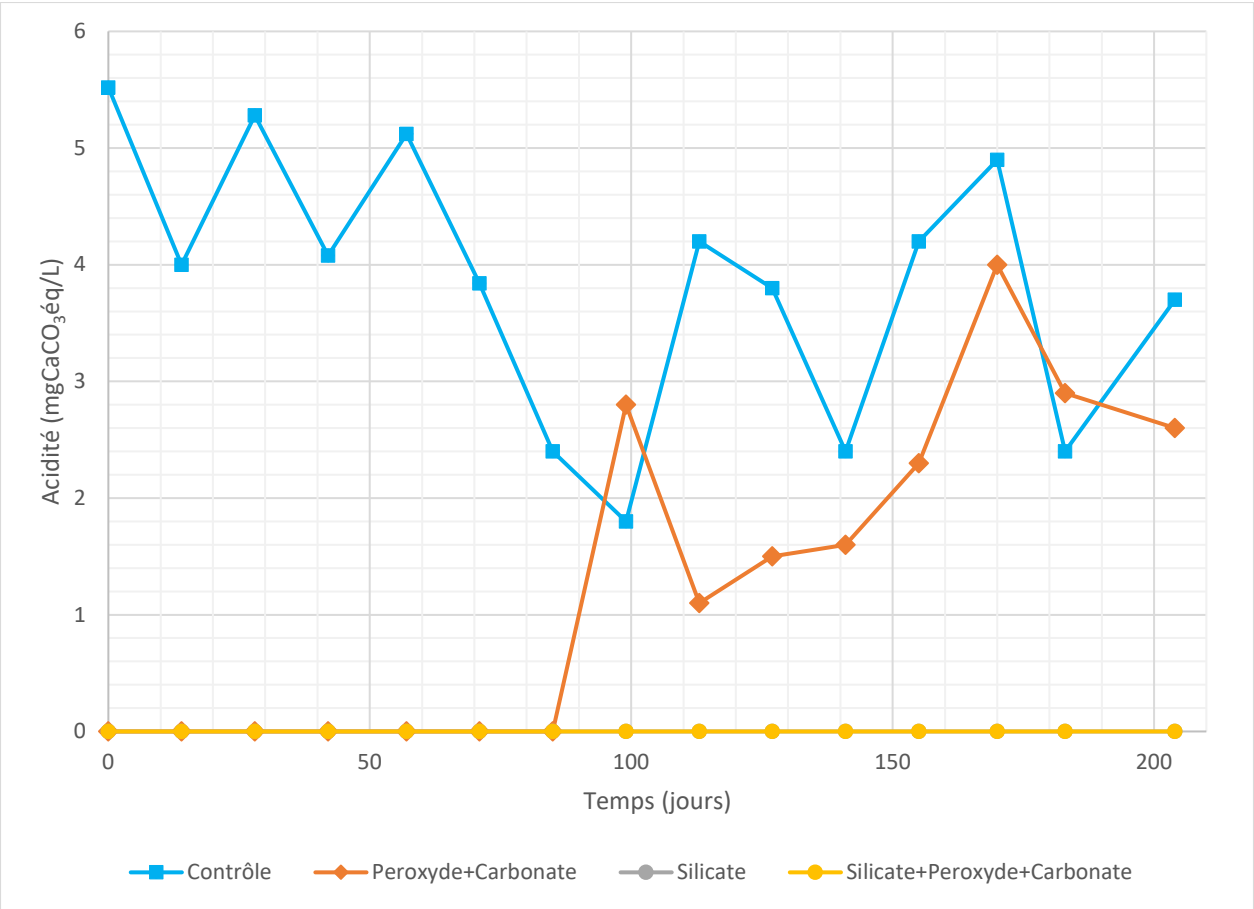


Figure B 5: Acidité des lixiviats en fonction du temps

Les graphiques suivants montrent les concentrations en divers éléments dans les lixiviats. Il est à noter que ces courbes ne prennent pas en compte la lixiviation initiale lors de l'ennoiement du stérile avec les solutions de traitement.

La première figure présente les concentrations en éléments neutralisants, soient calcium, magnésium, sodium et potassium. Il est à noter que du sodium avait été ajouté dans les solutions de traitement.

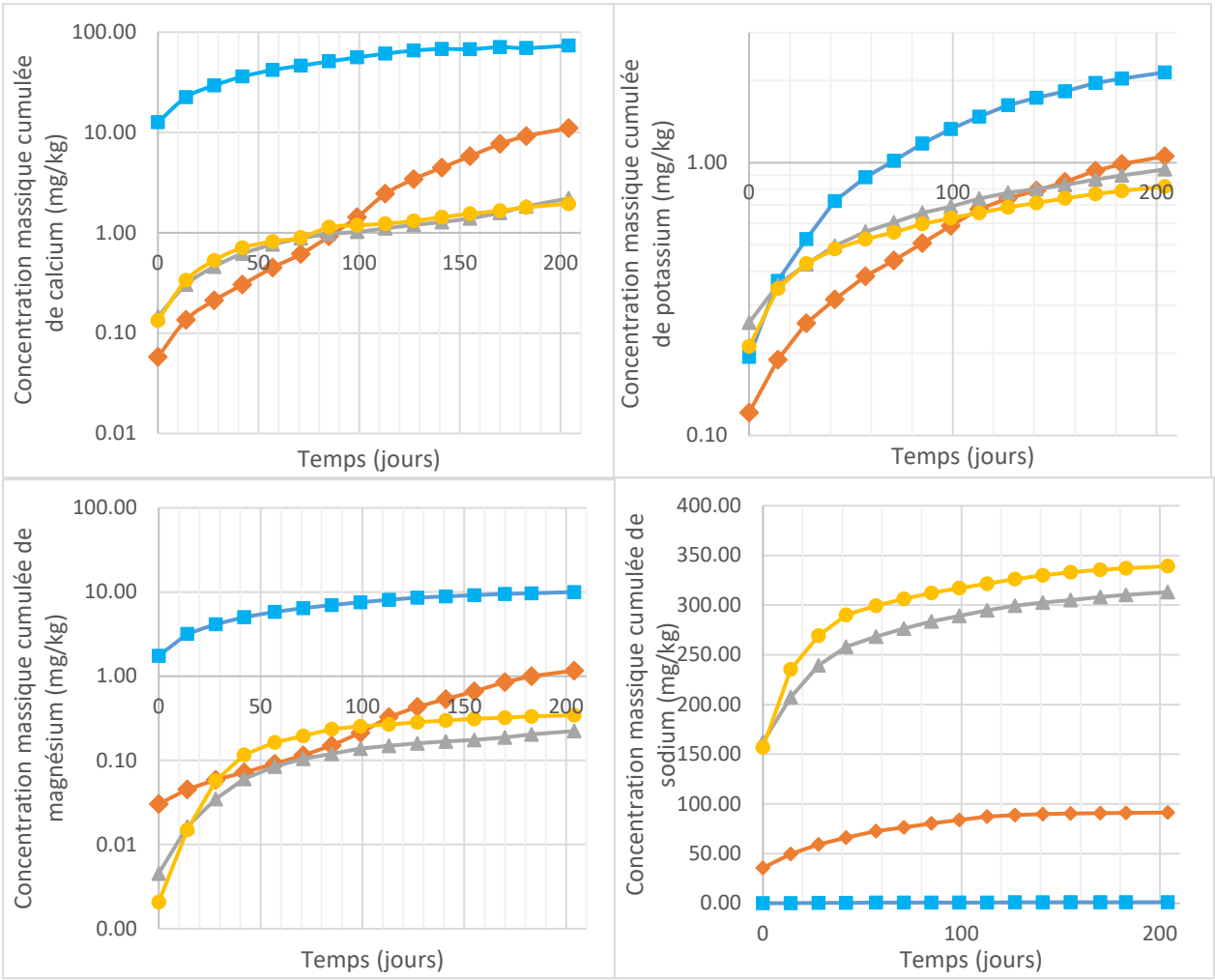


Figure B 6: Concentrations massiques en éléments neutralisants dans les lixiviats en fonction du temps

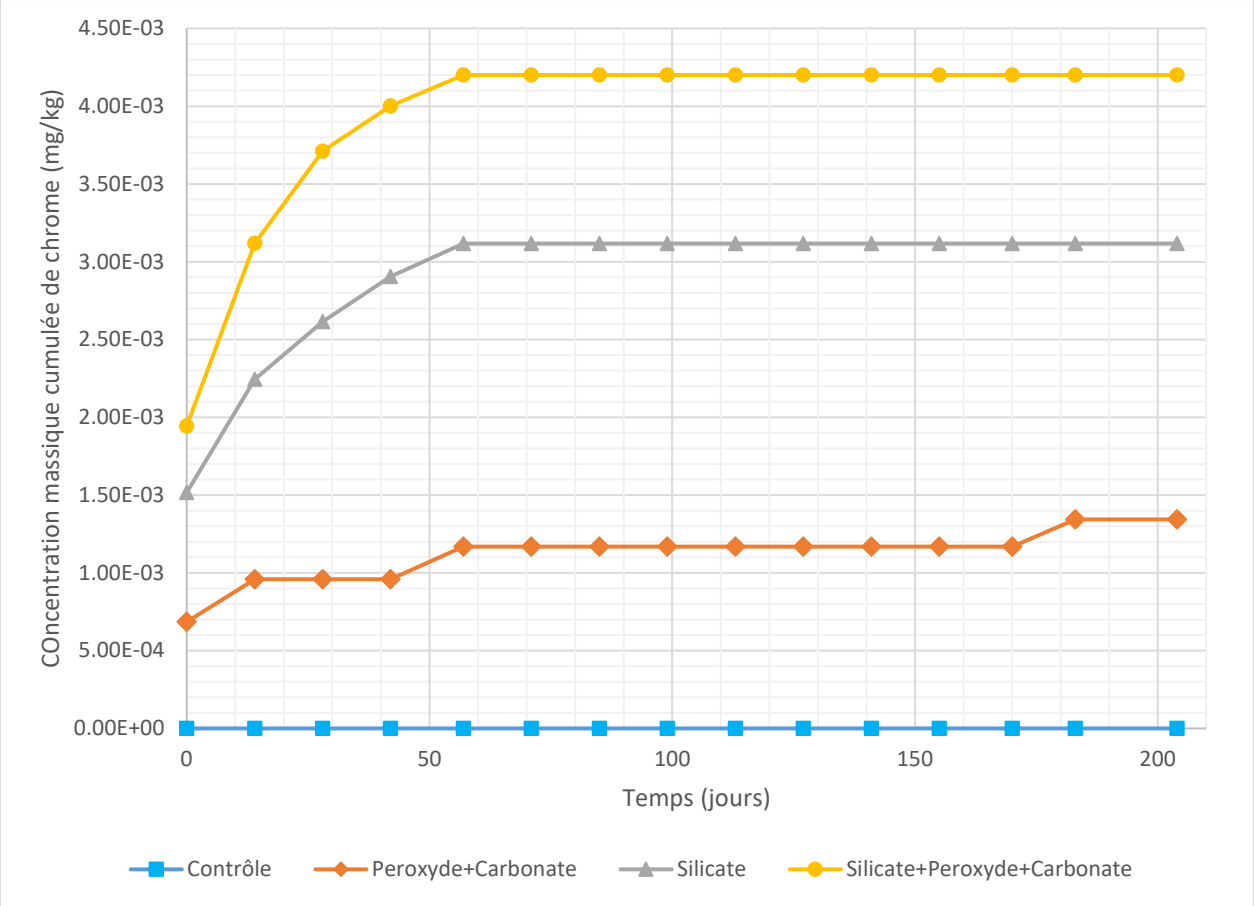


Figure B 7 Concentrations massiques cumulées de chrome dans les lixiviats en fonction du temps

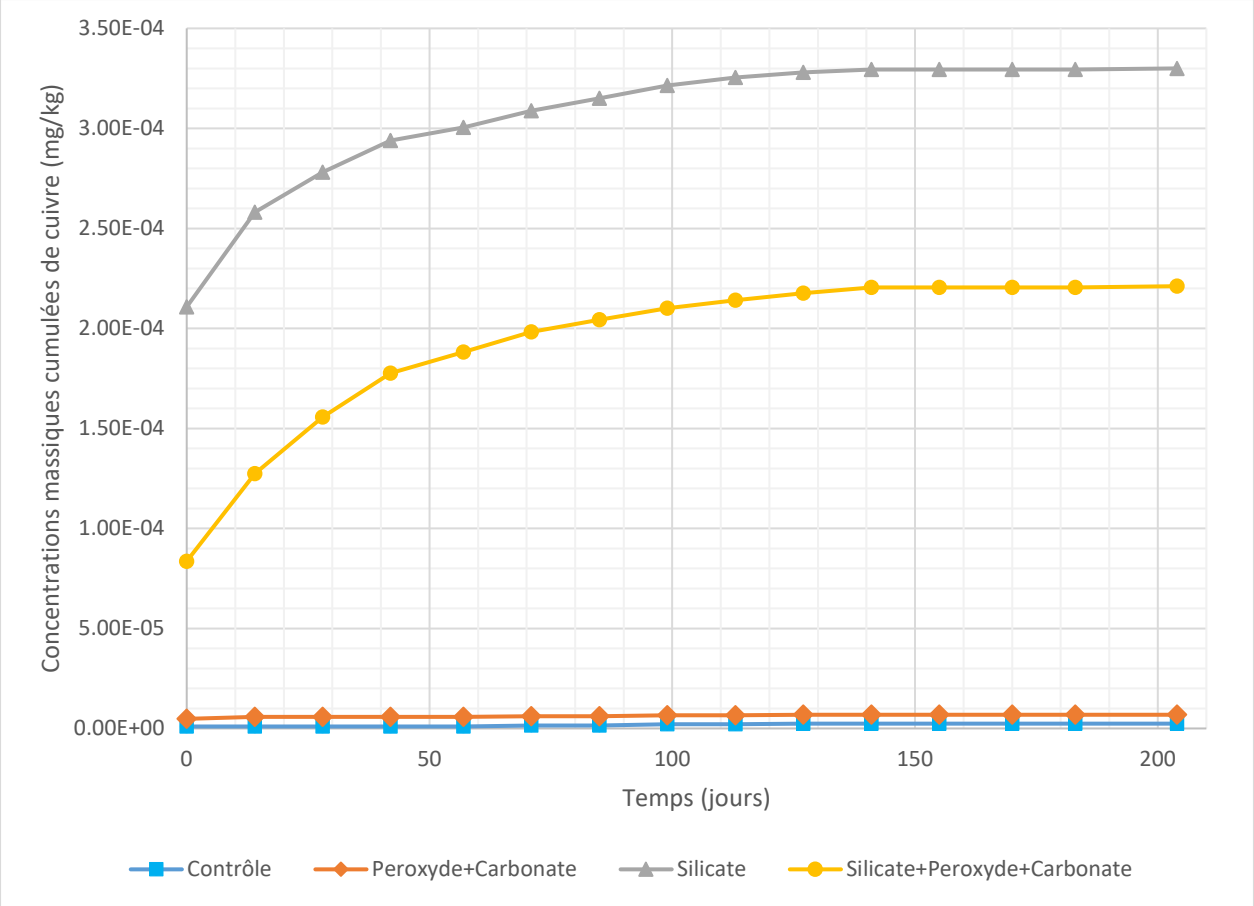


Figure B 8: Concentrations massiques cumulées de cuivre dans les lixiviats en fonction du temps

Résultats post-démantèlement des colonnes

Granulométrie : déplacement des particules

La granulométrie de la colonne contrôle suite aux cycles de rinçage a été déterminée par tamisage sec. Les résultats sont présentés à la Figure B 9. Une différence minime entre la couche du haut (premier quart) de la colonne et la couche du bas (dernier quart) a été remarquée. Ainsi, il n'y a pas beaucoup de déplacement des particules lors des cycles de rinçage. Les particules très fines se sont déplacées vers le bas, mais ont été perdues dans le lixiviat en passant au travers des géotextiles.

Tableau B 14 : Granulométrie au tamis de l'échantillon 0-10 cm de la colonne témoin

Masse de départ : 4697,4 g

Tamis (µm)	Masse (g)	% Retenu	% Cumulé passé
5000	0	0	99,54
45000	258,4	5,50	94,03
37500	168,8	3,59	90,4
26500	311	6,62	83,8
22400	130,4	2,78	81,0
19000	207,6	4,42	76,6
16000	143,8	3,06	73,6
13200	98,6	2,10	71,5
11200	113	2,41	69,1
9500	143,6	3,06	66,0
8000	190,8	4,06	61,9
6700	255,6	5,44	56,5
5600	308	6,56	49,9
4750	256,2	5,45	44,5
4000	245,6	5,23	39,3
3350	228	4,85	34,4
2800	200,6	4,27	30,1
2360	167,4	3,56	26,6
2000	145	3,09	23,5
1400	277,8	5,91	17,6
850	254,6	5,42	12,2
710	70	1,49	10,7
425	136,4	2,90	7,8
355	39,2	0,83	6,9
300	33,6	0,72	6,2
Plat	291,6	6,21	0,0
Somme	4675,60	99,54	

Tableau B 15 : Granulométrie au tamis de l'échantillon 30-35 cm de la colonne témoin

Masse de départ : 4924,6 g

Tamis (µm)	Masse (g)	% Retenu	% Cumulé passé
5000	0	0	98,51
45000	0	0,00	98,51
37500	0	0,00	98,51
26500	400,4	8,13	90,38
22400	179,8	3,65	86,73
19000	95,4	1,94	84,79
16000	282,6	5,74	79,06
13200	130,2	2,64	76,41
11200	112,6	2,29	74,13
9500	200,2	4,07	70,06
8000	242,2	4,92	65,14
6700	258,4	5,25	59,90
5600	320,6	6,51	53,39
4750	295,4	6,00	47,39
4000	263,4	5,35	42,04
3350	232,6	4,72	37,31
2800	220,4	4,48	32,84
2360	189,4	3,85	28,99
2000	159,6	3,24	25,75
1400	297,2	6,04	19,72
850	281,8	5,72	14,00
710	71,4	1,45	12,55
425	153,6	3,12	9,43
355	41,6	0,84	8,58
300	34,8	0,71	7,87
Plat	387,8	7,87	0,00
Somme	4851,40	98,51	

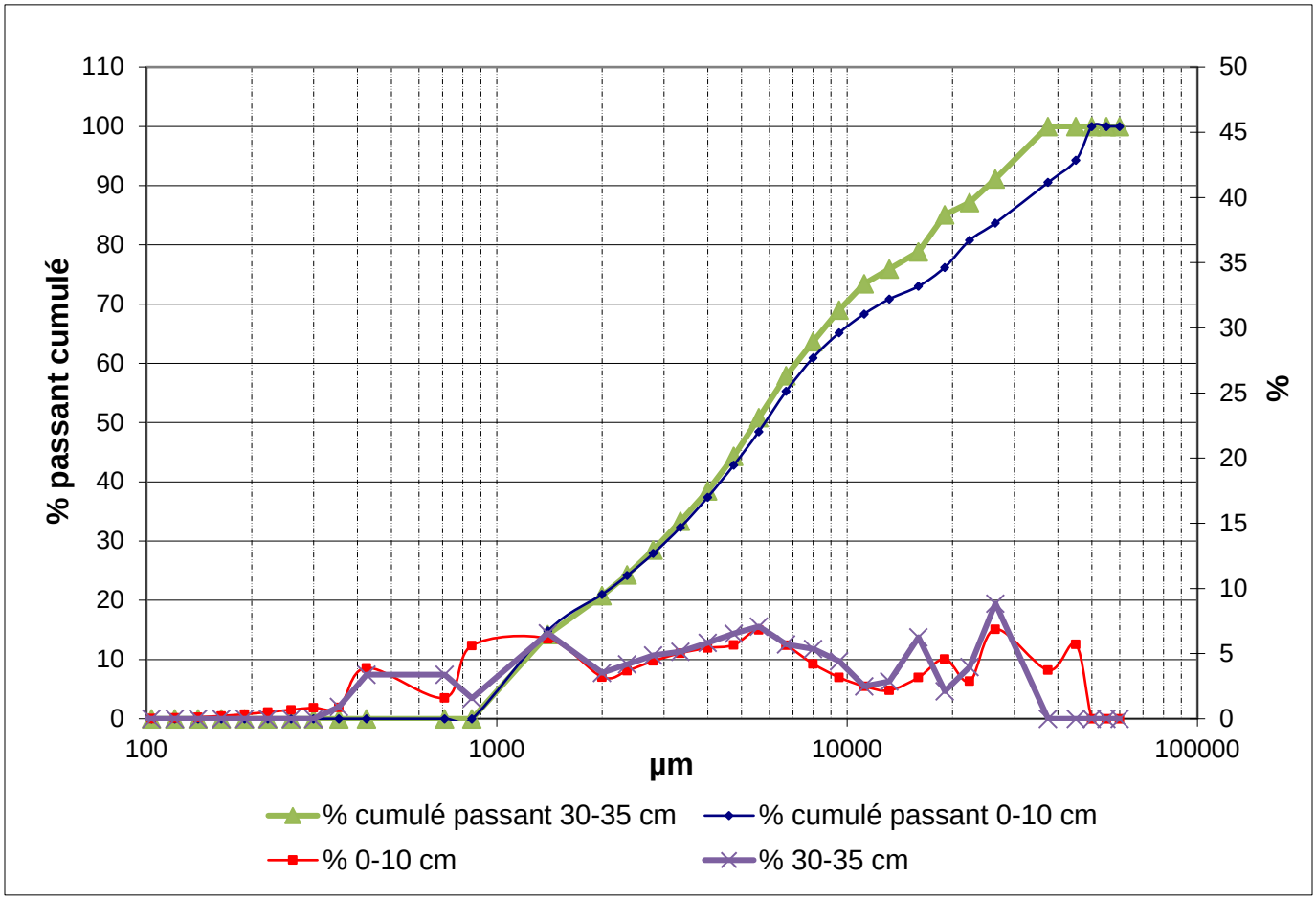


Figure B 9 : Déplacement des particules dans la colonne 1 suite au démantèlement

Analyses de la minéralogie par microscopes optique et électronique à balayage

Il ne semble pas y avoir de différence de passivation des grains entre le haut et le bas des colonnes. Tel que montré sur les Figure B 10 et Figure B 11, des grains complètement passivés ont été observé dans chacune des sections.

La Figure B 10 montre un grain d'association de chalcopyrite, pentlandite cobalifère, pyrite, millérite et oxydes de fer.

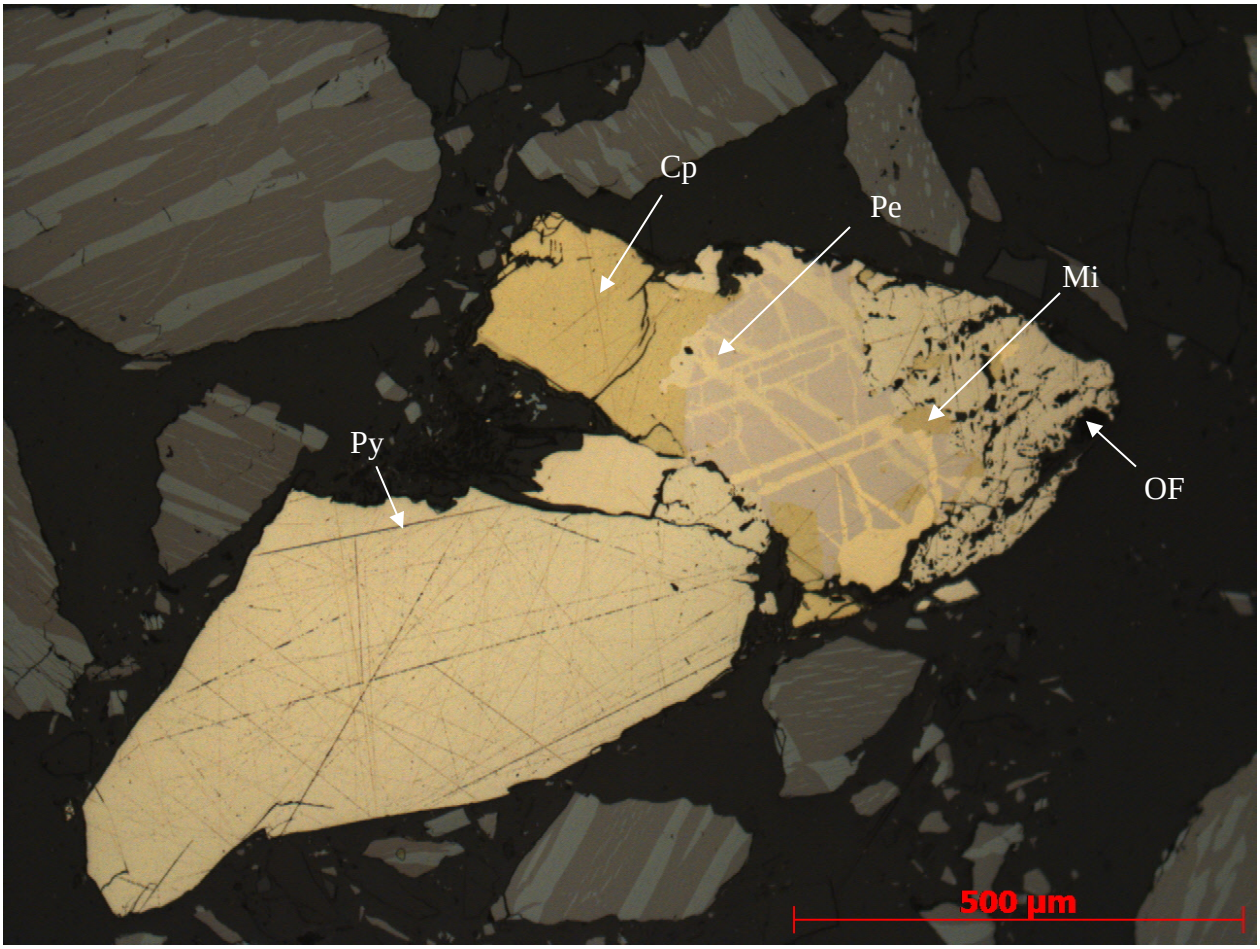


Figure B 10 : Analyse au MEB d'un grain de la section du bas de la colonne contrôle

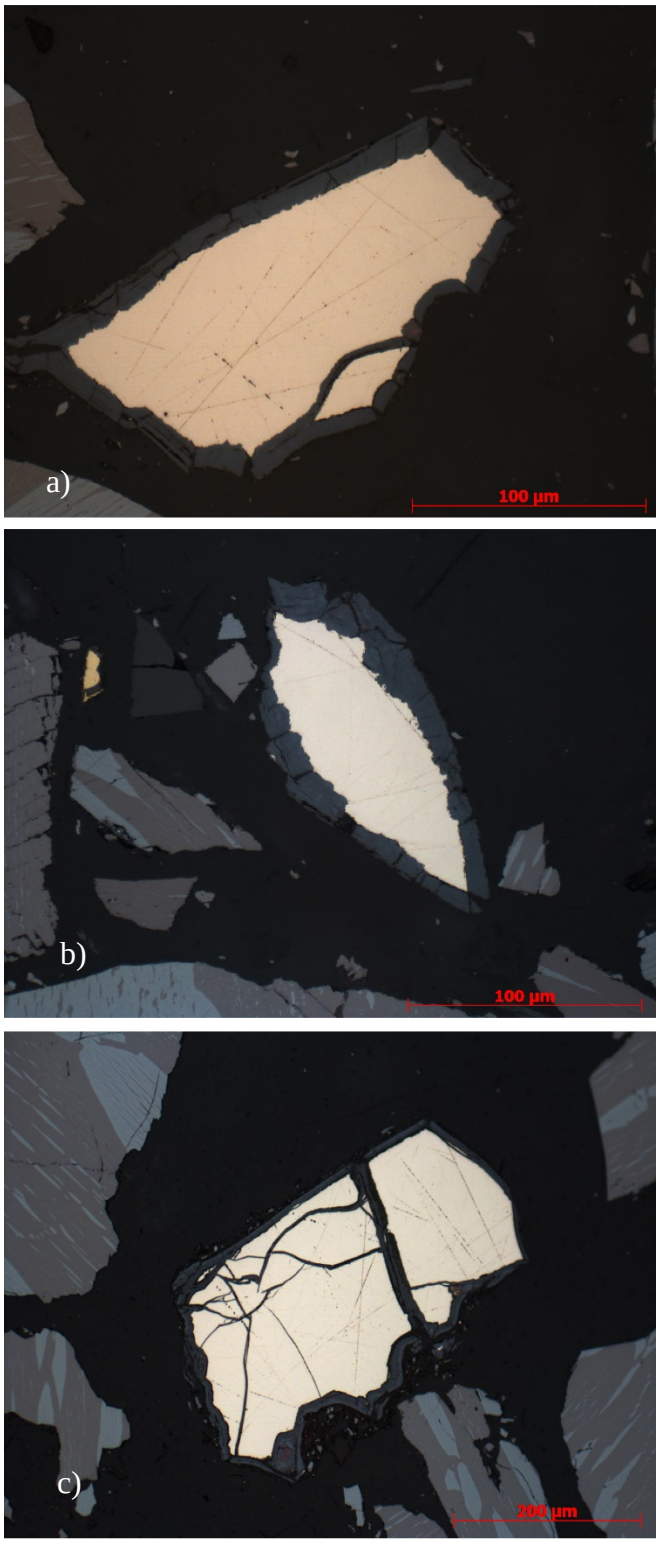


Figure B 11 : Grains passivés tirés des sections de colonnes a) bas colonne contrôle b) haut colonne peroxyde tamponné c) haut colonne silicate+peroxyde+carbonate

Extractions séquentielles suite au démantèlement des colonnes

Tableau B 16 : Composition chimique des extractions séquentielles suite aux essais en colonnes (mg/L)

	Profondeur (cm)	Masse (g)	mL	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
Étape 1	**Colonne 1**																
	5,00	1,0004	23	0,016	5,30	0,055	0,038	0,082	0,023	0,479	---	0,016	0,497	0,834	2,49	0,343	0,001
		1,0026	24	0,014	5,09	0,050	0,038	0,089	0,029	0,439	---	0,014	0,54	0,799	2,17	0,311	0,001
	15,00	1,031	23	0,011	4,73	0,061	0,038	0,095	0,026	0,516	---	0,018	0,568	0,846	2,01	0,298	0,001
		1,0694	24	0,01	6,43	0,081	0,038	0,108	0,024	0,546	---	0,022	0,766	0,917	2,51	0,366	0,001
	25,00	1,0062	24	<0,01	4,98	0,070	0,037	0,112	0,026	0,502	---	0,018	0,57	0,879	1,93	0,353	0,001
		1,0675	24	0,024	5,22	0,063	0,038	0,104	0,031	0,464	---	0,020	0,624	0,875	2,06	0,365	0,001
	32,50	1,0213	23	0,018	6,28	0,067	0,037	0,099	0,023	0,485	---	0,023	0,767	0,877	2,47	1,17	0,001
		1,0713	23	0,015	5,47	0,06	0,037	0,115	0,025	0,486	---	0,02	0,655	0,875	2,38	1,05	0,001
	Colonne 2																
	5,00	1,0671	24	0,027	5,72	0,034	0,038	0,056	0,022	0,370	---	0,012	0,799	0,786	2,34	0,304	0,001
		1,0254	24	0,022	6,36	0,037	0,036	0,049	0,025	0,377	---	0,013	0,965	0,779	2,51	0,284	0,001
	15,00	1,1353	24	0,029	8,12	0,042	0,038	0,069	0,025	0,452	---	0,015	1,03	0,818	3,52	0,378	0,001
		1,0735	24	0,028	7,84	0,042	0,037	0,066	0,025	0,417	---	0,014	0,893	0,801	3,24	0,326	0,001
	25,00	1,0327	24	0,027	6,51	0,052	0,038	0,066	0,021	0,501	---	0,014	0,869	0,82	2,69	0,369	0,001
		1,0017	24	0,02	6,63	0,044	0,038	0,066	0,024	0,481	---	0,013	0,882	0,814	2,47	0,313	0,001
	32,50	1,0224	24	0,026	6,36	0,047	0,039	0,067	0,030	0,426	---	0,015	0,814	0,809	2,46	0,742	0,001
		1,3655	24	0,029	6,67	0,034	0,038	0,073	0,025	0,466	---	0,016	0,812	0,812	2,78	0,757	0,001

Tableau B 17 : Composition chimique des extractions séquentielles suite aux essais en colonnes (mg/L) (suite)

	Profondeur (cm)	Masse (g)	mL	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
Étape 1	**Colonne 3**																
	5,00	1,0472	24	0,04	4,62	0,022	0,037	0,034	0,092	0,287	---	0,010	1,82	0,744	0,933	0,523	0,001
		1,0949	24	0,018	4,93	0,019	0,037	0,035	0,025	0,329	---	0,010	2,00	0,737	1,000	0,566	0,001
	15,00	1,1109	24	0,019	6,66	0,029	0,038	0,041	0,027	0,393	---	0,010	2,11	0,754	1,100	0,603	0,001
		1,069	24	0,022	5,85	0,028	0,038	0,036	0,020	0,383	---	0,010	1,84	0,742	0,970	0,525	0,001
	25,00	1,0832	24	0,025	5,37	0,027	0,035	0,040	0,069	0,347	---	0,011	1,66	0,740	0,976	0,582	0,001
		1,0906	24	0,022	4,99	0,016	0,037	0,036	0,020	0,308	---	0,010	1,51	0,732	0,869	0,525	0,001
	33,50	1,1811	25	0,021	5,28	0,028	0,067	0,051	0,031	0,420	---	0,011	1,30	0,738	1,010	0,694	0,001
		1,1449	24	0,014	4,47	0,029	0,066	0,058	0,029	0,359	---	0,010	1,08	0,732	0,799	0,557	0,001
	Colonne 4																
	5,00	1,181	24,5	<0,01	5,46	0,029	0,067	0,067	0,027	0,338	---	0,011	2,31	0,730	1,050	0,480	0,001
	15,00	1,052	24	<0,01	5,69	0,027	0,068	0,064	0,026	0,330	---	0,009	2,41	0,733	1,030	0,484	0,001
		1,0134	25	<0,01	5,27	0,030	0,066	0,049	0,022	0,331	---	0,010	1,74	0,713	0,768	0,415	0,001
	25,00	1,0271	23	<0,01	6,50	0,034	0,068	0,044	0,022	0,390	---	0,010	2,35	0,770	1,040	0,441	0,001
		1,0611	24	0,011	6,42	0,031	0,067	0,035	0,024	0,399	---	0,009	2,41	0,743	1,080	0,468	0,001
	33,00	1,0362	24	<0,01	4,89	0,032	0,066	0,036	0,024	0,409	---	0,009	1,51	0,754	0,875	0,397	0,001
Étape 2	**Colonne 1**																
	5,00	1,0004	24	0,775	2,67	0,179	0,0015	0,776	0,481	1,350	3,88	0,045	---	0,730	0,045	0,879	0,009
		1,0026	23	0,766	2,60	0,062	0,0015	0,644	0,402	1,190	5,78	0,046	---	0,601	0,045	0,823	0,005
	15,00	1,031	24	0,797	2,41	0,118	0,0015	0,831	0,486	1,790	5,40	0,043	---	0,729	0,045	0,874	0,006
		1,0694	24	0,989	2,37	0,222	0,0015	1,200	0,673	1,960	5,16	0,058	---	1,060	0,045	1,080	0,006
	25,00	1,0062	24	0,864	1,35	0,106	0,0015	0,906	0,585	1,390	3,63	0,041	---	0,896	0,045	0,964	0,001
		1,0675	24	0,903	5,13	0,174	0,0015	1,050	0,657	1,850	4,20	0,068	---	0,989	0,045	0,993	0,003
	32,50	1,0213	24	1,030	3,31	0,173	0,0015	1,250	0,652	1,950	4,63	0,068	---	1,230	0,045	1,690	0,006
		1,0713	24	1,040	1,40	0,160	0,0015	1,230	0,653	1,860	4,76	0,065	---	1,150	0,045	1,660	0,006

Tableau B 18 : Composition chimique des extractions séquentielles suite aux essais en colonnes (mg/L) (suite)

	Profondeur (cm)	Masse (g)	mL	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
Étape 2	**Colonne 2**																
	5,00	1,0671	24	0,658	17,9	0,092	0,0015	0,651	0,525	1,39	3,63	0,107	---	0,569	0,045	0,845	0,003
		1,0254	23	0,846	8,36	0,106	0,0015	0,974	0,789	1,69	3,16	0,080	---	0,675	0,045	0,956	0,006
	15,00	1,1353	24	0,893	8,71	0,260	0,0050	1,240	0,924	1,81	4,61	0,109	---	1,070	0,045	1,34	0,001
		1,0735	25	0,859	8,75	0,227	0,0015	1,100	0,780	1,76	3,49	0,069	---	0,988	0,045	1,200	0,001
	25,00	1,0327	25	0,821	5,47	0,162	0,0015	1,040	0,747	1,95	2,87	0,068	---	0,942	0,045	1,170	0,001
		1,0017	24	0,885	7,84	0,205	0,0015	0,947	0,754	1,92	3,98	0,078	---	0,845	0,045	1,150	0,001
	32,50	1,0224	25	0,80	16,10	0,146	0,0015	0,917	0,717	1,57	3,47	0,104	---	0,784	0,045	1,440	0,001
		1,3655	25	0,812	5,40	0,153	0,0015	1,180	0,726	1,72	3,42	0,072	---	0,946	0,045	1,540	0,001
	Colonne 3																
	5,00	1,0472	25	0,238	7,20	0,074	<0,003	0,177	0,125	1,54	2,40	0,035	---	0,198	<0,090	1,05	<0,002
		1,0949	25	0,272	8,72	0,015	<0,003	0,195	0,149	1,59	2,35	0,045	---	0,211	<0,090	1,03	<0,002
	15,00	1,1109	26	0,418	15,8	0,073	<0,003	0,420	0,270	1,87	4,50	0,080	---	0,358	<0,090	1,38	0,002
		1,0690	27	0,421	7,46	0,006	<0,003	0,326	0,242	1,63	3,48	0,056	---	0,302	<0,090	1,28	0,069
	25,00	1,0832	25	0,585	9,39	0,041	<0,003	0,416	0,488	1,68	4,47	0,084	---	0,316	<0,090	1,66	0,002
		1,0906	25	0,516	7,27	<0,003	<0,003	0,272	0,268	1,58	2,90	0,046	---	0,240	<0,090	1,37	0,003
	33,50	1,1811	25	0,517	12,9	0,044	<0,003	0,091	0,408	2,52	10,50	0,067	---	0,291	<0,090	1,48	<0,002
		1,1449	26	0,423	5,43	0,042	<0,003	0,0015	0,246	1,94	7,98	0,009	---	0,228	<0,090	1,12	<0,002

Tableau B 19 : Composition chimique des extractions séquentielles suite aux essais en colonnes (mg/L) (suite)

	Profondeur (cm)	Masse (g)	mL	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
	Colonne 4																
Étape 2	5,00	1,181	25	0,202	10,40	0,046	<0,003	0,051	0,120	2,17	6,00	0,020	---	0,257	<0,090	0,812	<0,002
		1,052	25	0,233	9,53	0,007	<0,003	0,003	0,112	2,44	5,96	0,014	---	0,255	<0,090	0,767	<0,002
	15,00	1,0381	25	0,458	10,00	0,069	<0,003	0,116	0,180	2,69	5,90	0,030	---	0,315	<0,090	0,956	<0,002
		1,0134	25,5	0,37	9,91	0,044	<0,003	0,068	0,169	2,58	4,85	0,028	---	0,278	<0,090	0,836	<0,002
	25,00	1,0271	25,5	0,527	9,35	0,053	<0,003	0,199	0,272	2,93	6,80	0,033	---	0,357	<0,090	1,120	<0,002
		1,0611	25	0,565	8,29	0,068	<0,003	0,263	0,284	2,50	6,43	0,036	---	0,412	<0,090	1,190	<0,002
	33,00	1,0362	25	0,443	4,91	0,051	<0,003	0,226	0,263	2,65	5,45	0,016	---	0,280	<0,090	0,960	<0,002
		1,3089	25	0,553	9,78	0,072	<0,003	0,203	0,304	2,49	5,68	0,029	---	0,350	<0,090	1,100	<0,002
Étape 3	**Colonne 1**																
	5,00	1,0004	34	28,9	7,12	0,632	0,297	1,33	102	0,289	51,3	0,262	5,47	5,40	<0,090	34,3	0,088
		1,0026	29	28,0	6,89	0,646	0,259	1,31	97	0	50,6	0,235	5,41	4,84	<0,090	32,2	0,081
	15,00	1,031	38	26,4	8,78	0,685	0,251	1,37	89,3	0	43,2	0,243	4,96	5,53	<0,090	34,4	0,112
		1,0694	36	36,8	8,62	1,150	0,339	2,33	132	0,685	61,2	0,393	6,13	9,16	<0,090	43,6	0,096
	25,00	1,0062	37	31,4	7,93	0,797	0,272	1,87	107	0,158	49,5	0,295	5,00	6,75	<0,090	37,1	0,110
		1,0675	37,5	33,2	9,11	0,931	0,290	2,08	115	0,404	55,2	0,325	5,33	7,72	<0,090	39,8	0,106
	32,50	1,0213	36	38,9	9,33	1,290	0,337	2,58	147	0,333	65,3	0,438	6,45	10,20	<0,090	46,5	0,091
		1,0713	37	35,8	8,31	1,100	0,310	2,36	130	0,406	61,8	0,367	6,08	8,68	<0,090	43,7	0,089
	Colonne 2																
	5,00	1,0671	36	24,7	10,60	0,608	0,215	1,23	84	0	42,6	0,248	4,01	4,25	<0,090	29,5	0,092
		1,0254	36	27,4	9,89	0,685	0,254	1,48	98,8	0,027	47,8	0,281	6,07	5,15	<0,090	32,7	0,101
	15,00	1,1353	37,5	34,6	10,30	1,150	0,327	2,29	134	0,881	58,4	0,411	8,61	9,35	<0,090	44,9	0,134
		1,0735	37	34,4	13,30	1,170	0,322	2,22	134	0,833	63,7	0,378	10,20	9,29	<0,090	44,4	0,162
	25,00	1,0327	34	31,4	9,00	0,932	0,304	2,02	117	0	51,7	0,351	8,03	7,96	<0,090	40,7	0,12
		1,0017	34	33,1	9,48	0,932	0,300	1,97	120	0,294	57,9	0,342	7,57	7,76	<0,090	43,1	0,087
	32,50	1,0224	36	32,4	14,10	1,020	0,302	2,01	123	0,372	57,1	0,356	7,22	7,78	<0,090	41,5	0,208
		1,3655	35	35,7	9,84	1,040	0,343	2,31	134	0,111	58,2	0,382	5,08	9,13	<0,090	46,2	0,126

Tableau B 20 : Composition chimique des extractions séquentielles suite aux essais en colonnes (mg/L) (suite)

	Profondeur (cm)	Masse (g)	mL	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
Étape 3	**Colonne 3**																
	5,00	1,0472	32	23,6	7,07	0,558	0,246	1,13	80,8	0,449	39,3	0,218	4,03	4,13	<0,090	32,1	0,083
		1,0949	37	24,1	8,20	0,661	0,239	1,26	87,3	0,653	42,5	0,242	4,49	4,57	<0,090	31,8	0,113
	15,00	1,1109	32	30,5	21,60	0,953	0,297	1,61	124	0,208	58,1	0,393	4,37	6,74	<0,090	42,0	0,079
		1,069	36	30,4	10,30	0,930	0,285	1,84	116	0	61	0,337	5,07	6,77	<0,090	41,3	0,119
	25,00	1,0832	32,52	31,6	9,73	0,898	0,278	1,84	114	0,097	54,1	0,361	4,91	7,40	<0,090	43,3	0,130
		1,0906	36	28,1	8,92	0,751	0,275	1,58	97,7	0	47	0,272	4,64	5,65	<0,090	38,4	0,123
	33,50	1,1811	37,5	32,8	13,8	0,916	0,294	2,23	106	0,707	50,5	0,328	7,85	8,06	<0,090	35,7	0,076
		1,1449	38	26,2	7,32	0,630	0,246	1,59	80,9	0,558	39,2	0,204	6,09	5,50	<0,090	28,2	0,082
	Colonne 4																
	5,00	1,181	37,5	26,2	8,53	0,679	0,25	1,64	86,5	0,393	39,9	0,233	5,50	5,97	<0,090	27,5	0,065
		1,052	36	25,8	8,26	0,655	0,252	1,45	85	0,667	39,8	0,244	4,61	5,77	<0,090	26,7	0,054
	15,00	1,0381	37,5	27,4	8,11	0,775	0,275	1,74	89,7	0,755	44,6	0,252	5,17	6,73	<0,090	29,7	0,061
		1,0134	37	28,9	8,96	0,753	0,262	1,81	87	0,158	41,4	0,255	4,74	6,67	<0,090	30,7	0,078
	25,00	1,0271	38	33,2	11,00	0,983	0,341	2,26	109	0,891	51,1	0,321	4,96	8,58	<0,090	34,8	0,072
		1,0611	37,5	33,7	9,83	1,010	0,319	2,33	114	0,393	48,4	0,344	5,02	8,80	<0,090	35,4	0,063
	33,00	1,0362	38	27,0	7,31	0,708	0,268	1,55	89,1	0,216	40,2	0,227	3,91	5,98	<0,090	28,7	0,081
		1,3089	37,5	31,7	8,30	0,835	0,302	1,95	103	0,53	45,6	0,285	4,97	7,44	<0,090	33,2	0,079

Tableau B 21 : Composition chimique des extractions séquentielles suite aux essais en colonnes (mg/L) (fin)

	Profondeur (cm)	Masse (g)	mL	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
Étape 1	**Blancs**		24	0,011	1,13	0,030	0,038	0,006	0,027	0,469	---	0,008	0,573	0,723	<0,090	0,16	<0,002
			24	0,014	1,10	0,026	0,038	0,01	0,019	0,306	---	0,008	0,469	0,721	<0,090	0,162	<0,002
Étape 2			24	0,264	0,119	<0,004	<0,003	<0,003	<0,006	0,192	5,48	<0,002	---	<0,004	<0,09	0,505	0,004
			24	0,281	0,13	<0,004	<0,003	<0,003	<0,006	0,466	6,22	<0,002	---	<0,004	<0,09	0,44	0,004
Étape 3			36	0,3	0,185	0,021	<0,003	<0,003	0,009	0	2,57	<0,002	4,73	<0,004	<0,09	0,865	0,006
			36	0,412	0,196	0,043	<0,003	<0,003	0,092	0	3,15	<0,002	3,2	<0,004	<0,09	0,975	0,009
			32,5	0,062	0,036	0,027	<0,003	<0,003	<0,006	0	0,923	<0,002	0,873	<0,004	<0,09	0,479	<0,002
			34	0,038	1,93	<0,004	<0,003	<0,003	0,01	0,198	1,15	<0,002	0,29	<0,004	<0,09	0,144	<0,002

ANNEXE C – RÉSULTATS DE LA CELLULE EXPÉRIMENTALE

Caractérisation du matériel initial

Analyse de la composition en soufre/carbone

Le matériel est composé à 0,05% carbone et 0,233% soufre.

Analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le matériel utilisé pour la construction de la cellule expérimentale est composé à 26,88% d'hématite, 61,01% d'ilménite, 5,30% de muscovite et 6,81% d'anorthite.

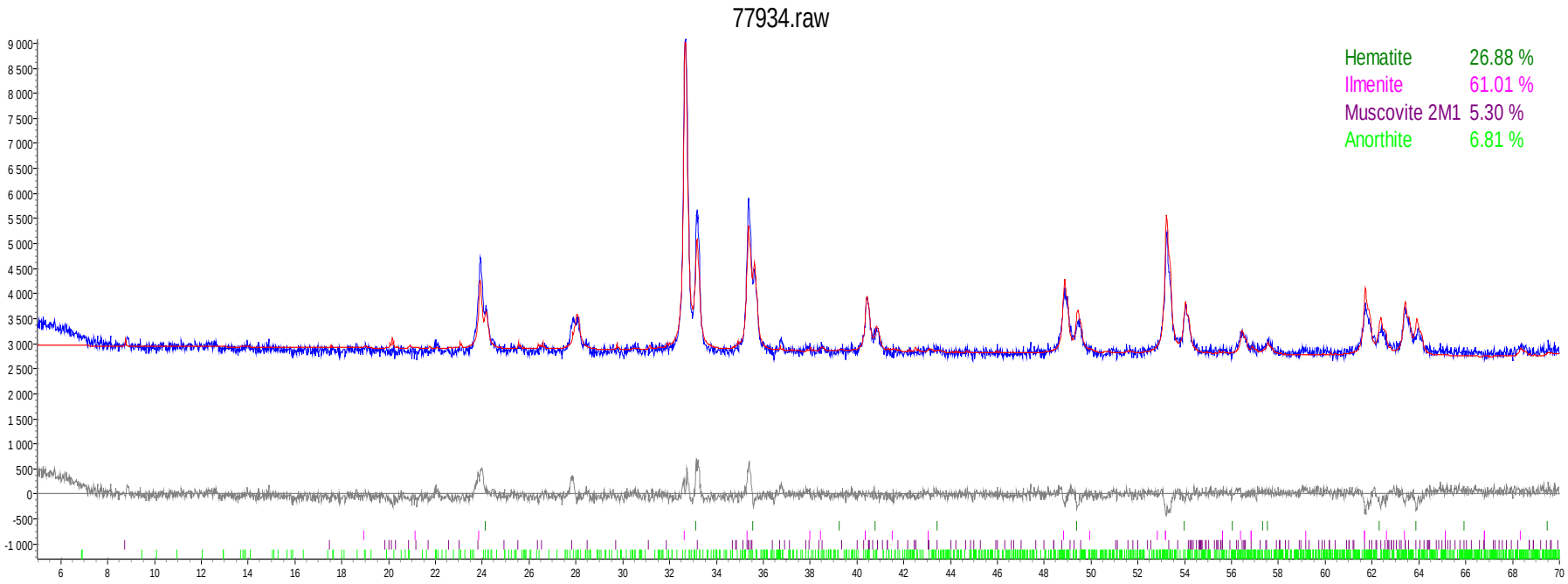


Figure C 1: Diffractogramme du matériel non-traité de la cellule expérimentale 3

En 2009, Pepin a publié dans un mémoire que la composition de la cellule expérimentale était d'environ 15,95% labradorite, 45,23% ilménite, 20,05% hématite, 1,58% pyrite, 8,45% enstatite, 4,49% orthoclase et autres en traces (Pepin, 2009).

Caractérisation du matériel traité suite au cycle de mouillage-séchage

Analyse de la composition en soufre/carbone

Le matériel est composé à moi de 0,05% de carbone et 0,237% de soufre.

Analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse a montré que le matériel est composé à 52,26$ d'ilménite, 21,49% d'hématite, 23,33% d'anorthite et 1,92% de muscovite.

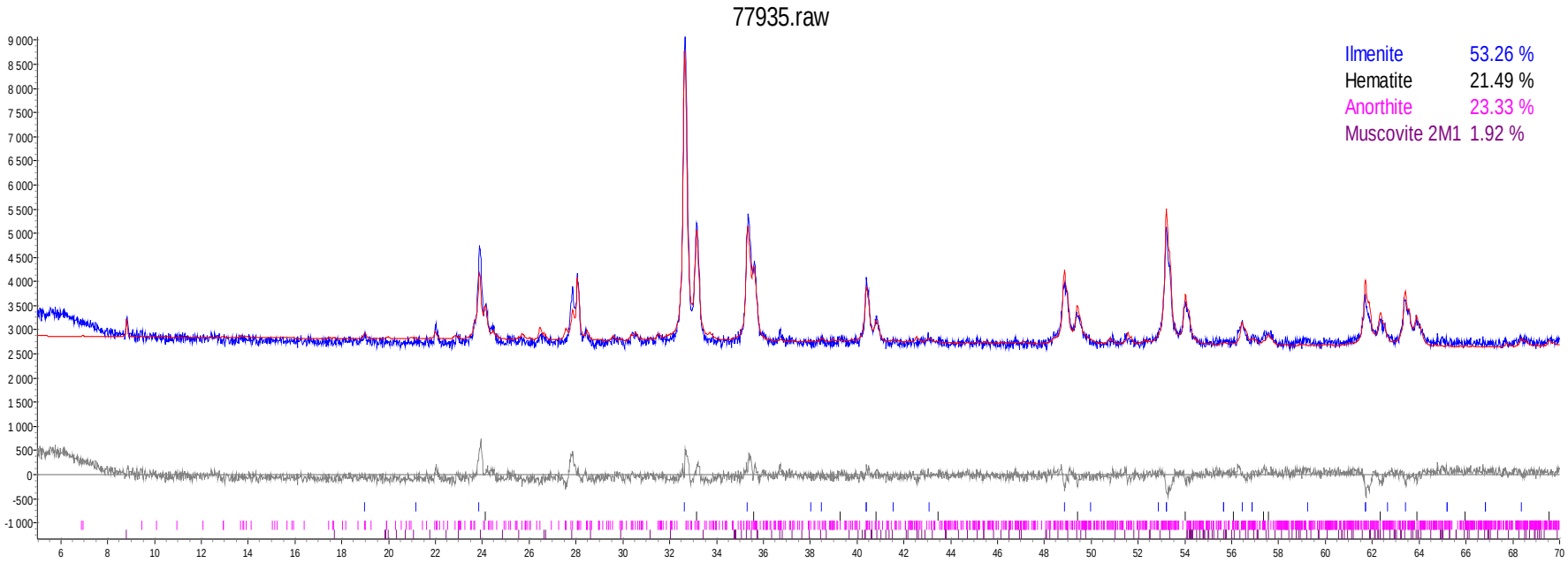


Figure C 2: Diffractogramme du matériel traité de la cellule expérimentale 3

Comme la cellule était déjà en place, il était difficile de prendre un échantillon homogène. Donc, il se pourrait que l'échantillon récolté comportait plus du plagioclase que l'échantillon non-traité.

Caractérisation du matériel traité en surface de la cellule expérimentale suite au cycle mouillage-séchage

Analyse de la composition en soufre/carbone

Le matériel est composé à 0,05% de carbone et 0,251% de soufre.

Analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse a montré que le matériel est composé à 53,60% d'ilménite, 25,77% d'hématite, 15,66% d'anorthite et 4,96% de muscovite.

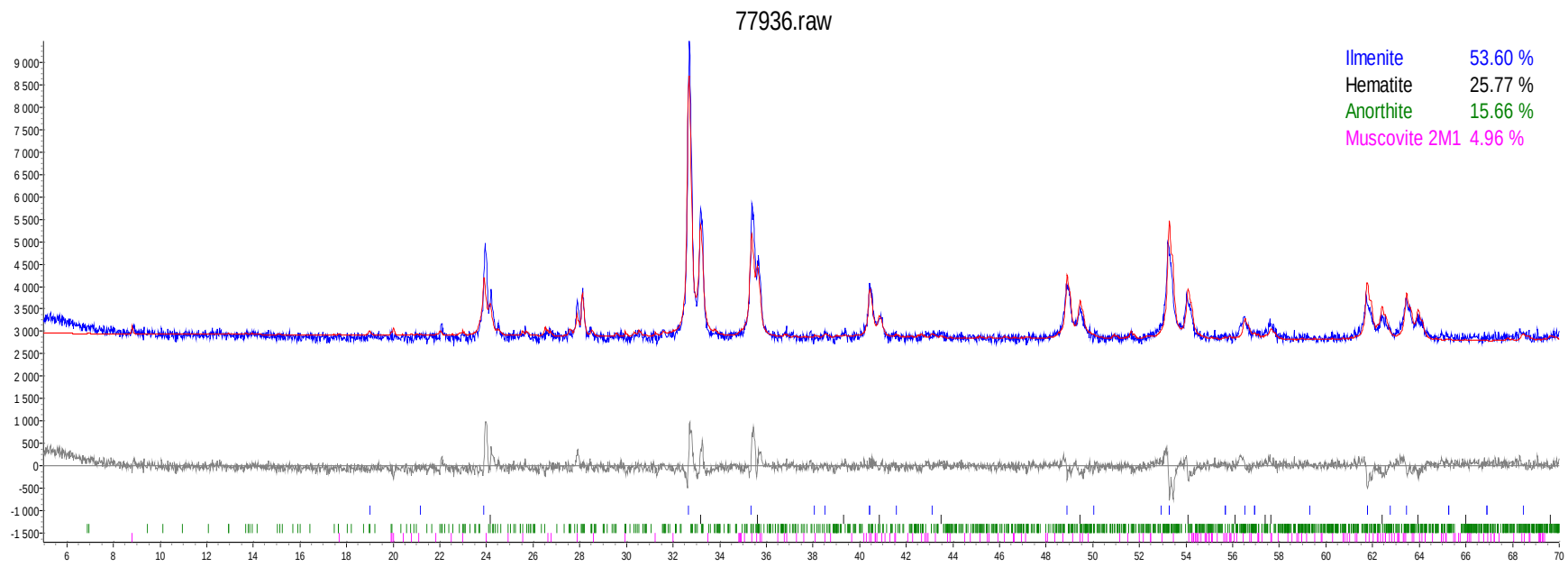


Figure C 3: Diffractogramme du matériel traité en surface de la cellule expérimentale 3

Comparaison entre matériel traité et non-traité

Suite à l'analyse de la composition chimique et minéralogique, il ne semble pas y avoir beaucoup de différence entre le matériel traité et non-traité. La quantité de soufre ne devrait pas augmenter lorsque le matériel est traité. En effet, le soufre ne peut pas apparaître dans le matériel. Cependant, il y a tellement peu de sulfures dans le stérile Tio qu'il se pourrait que la différence ne provienne que de l'échantillon récolté, qui devait contenir plus ou moins de sulfures. Cependant, il est possible d'affirmer que celui-ci est composé à environ 0,2% de soufre. Également, tel que mentionné précédemment, comme il était impossible de récolter un échantillon homogène de la cellule expérimentale, ceci pourrait être la cause des différences.

Résultats recueillies des lixiviats

Tableau C 1 : Propriétés géochimiques des lixiviats de l'essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 5 octobre 2018

Date	Heure	Temps (jours)	Débit (ml/s)	pH	ORP	eH (mV)	Conductivité (µS/cm)
02-10-2018	10:42	0,00		8,02	616		640
02-10-2018	11:08:00	0,02	0,19				
02-10-2018	11:40:00	0,04	0,24	8,26	535	331	672
02-10-2018	11:57:00	0,05	1,11	8,24	545	341	621
02-10-2018	12:13:00	0,06	4,43	4,96	594	390	765
02-10-2018	12:28:00	0,07	9,00	6,10	519	315	609
02-10-2018	12:43:00	0,08	12,19	6,54	500	296	483
02-10-2018	12:58:00	0,09	13,33	6,51	514	310	453
02-10-2018	13:21:00	0,11	14,62	6,60	512	308	454
02-10-2018	13:37:00	0,12	14,33	7,74	446	242	454
02-10-2018	13:52:00	0,13	13,93	7,56	502	298	468
02-10-2018	14:07:00	0,14	14,85	7,37	528	324	490
02-10-2018	14:22:00	0,15	24,14	7,55	526	322	502
02-10-2018	14:37:00	0,16	47,22	7,54	515	311	531
02-10-2018	15:56:00	0,22		8,41	578	374	1046
02-10-2018	16:56:00	0,26		8,43	555	351	1042
02-10-2018	17:56:00	0,30		8,48	570	366	1056
02-10-2018	18:56:00	0,34		8,45	578	374	1064
02-10-2018	19:56:00	0,38		8,44	575	371	1065
02-10-2018	20:56:00	0,43		8,52	573	369	1087
02-10-2018	21:56:00	0,47		8,48	577	373	1103
02-10-2018	22:56:00	0,51		8,43	573	369	1080

Tableau C 2 : Propriétés géochimiques des lixiviats de l'essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 5 octobre 2018 (suite)

Date	Heure	Temps (jours)	Débit (ml/s)	pH	ORP	eH (mV)	Conductivité (µS/cm)
02-10-2018	23:56:00	0,55		8,49	584	380	1115
03-10-2018	00:56:00	0,59		8,44	580	376	1133
03-10-2018	01:56:00	0,63		8,46	591	387	1132
03-10-2018	02:56:00	0,68		8,46	586	382	1160
03-10-2018	03:56:00	0,72		8,43	587	383	1168
03-10-2018	04:56:00	0,76		8,47	591	387	1208
03-10-2018	05:56:00	0,80		8,46	589	385	1184
03-10-2018	06:56:00	0,84		8,56	595	391	1213
03-10-2018	07:56:00	0,88		8,46	600	396	1216
03-10-2018	08:56:00	0,93		8,39	601	397	1270
03-10-2018	09:09:00	0,94	3,97	8,01	585	381	1563
03-10-2018	10:09:00	0,98	9,83				
03-10-2018	10:24:00	0,99	9,75	8,00	490	286	1339
03-10-2018	10:40:00	1,00	9,67				
03-10-2018	11:09:00	1,02	9,17				
03-10-2018	11:24:00	1,03	9,08	8,10	477	273	1336
03-10-2018	11:57:00	1,05	9,00				
03-10-2018	12:20:00	1,07	8,83				
03-10-2018	12:24:00	1,07	8,58	8,05	467	263	1304
03-10-2018	13:08:00	1,10	8,33				
03-10-2018	13:24:00	1,11	8,00	8,17	446	242	1361
03-10-2018	13:38:00	1,12	7,67				
03-10-2018	14:08:00	1,14	7,67				
03-10-2018	14:24:00	1,15		8,14	473	269	1353
03-10-2018	16:55:00	1,26					
03-10-2018	18:55:00	1,34		8,21	593	389	1344
03-10-2018	20:55:00	1,43		8,28	610	406	1338
03-10-2018	22:55:00	1,51		8,26	600	396	1335
04-10-2018	00:55:00	1,59		8,07	604	400	1355
04-10-2018	02:55:00	1,68		8,18	585	381	1351
04-10-2018	04:55:00	1,76		8,16	586	382	1358
04-10-2018	06:55:00	1,84		8,26	572	368	1402
04-10-2018	08:55:00	1,93		8,21	581	377	1369
04-10-2018	09:37:00	1,95	3,83				
04-10-2018	10:00:00	1,97	3,50	7,79	591	387	1426
04-10-2018	10:20:00	1,98	5,33	7,98	615	411	1433

Tableau C 3 : Propriétés géochimiques des lixiviats de l'essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 5 octobre 2018 (suite)

Date	Heure	Temps (jours)	Débit (ml/s)	pH	ORP	eH (mV)	Conductivité (µS/cm)
04-10-2018	10:35:00	2,00	13,67	7,92	608	404	1513
04-10-2018	10:50:00	2,01	23,33	7,83	612	408	1516
04-10-2018	11:05:00	2,02	45,00	7,88	608	404	1591
04-10-2018	11:20:00	2,03	49,50	7,87	595	391	1360
04-10-2018	11:35:00	2,04	45,00	8,87	601	397	1500
04-10-2018	11:50:00	2,05	38,00	7,86	600	396	1506
04-10-2018	12:05:00	2,06	34,00	7,82	586	382	1567
04-10-2018	12:20:00	2,07	32,00	7,86	583	379	1542
04-10-2018	13:00:00	2,10	27,00	7,95	615	411	1584
04-10-2018	13:15:00	2,11	25,00	7,83	590	386	1594
04-10-2018	13:30:00	2,12	24,50	7,82	584	380	1612
04-10-2018	13:45:00	2,13	35,00	7,78	593	389	1649
04-10-2018	14:00:00	2,14	78,00	7,79	577	373	1757
04-10-2018	14:15:00	2,15	108,33	7,86	596	392	1810
04-10-2018	14:30:00	2,16	145,00	7,85	605	401	1867
04-10-2018	14:45:00	2,17	121,67	7,83	633	429	1811
04-10-2018	15:00:00	2,18	98,33	7,91	600	396	1752
04-10-2018	15:15:00	2,19		8,43	608	404	1821
04-10-2018	16:15:00	2,23		8,35	615	411	1746
04-10-2018	17:15:00	2,27		8,34	608	404	1744
04-10-2018	18:15:00	2,31		8,21	587	383	1723
04-10-2018	19:15:00	2,36		8,40	595	391	1730
04-10-2018	20:15:00	2,40		8,49	532	328	1692
04-10-2018	21:15:00	2,44		8,49	511	307	1660
04-10-2018	22:15:00	2,48		8,38	513	309	1679
04-10-2018	23:15:00	2,52		8,30	505	301	1665
05-10-2018	00:15:00	2,56		8,33	500	296	1647
05-10-2018	01:15:00	2,61		8,31	523	319	1650
05-10-2018	02:25:00	2,65		8,32	491	287	1626
05-10-2018	03:15:00	2,69		8,26	506	302	1598
05-10-2018	04:15:00	2,73		8,03	501	297	1624
05-10-2018	05:15:00	2,77		8,15	490	286	1586
05-10-2018	06:15:00	2,81		8,11	488	284	1605
05-10-2018	07:15:00	2,86		8,02	453	249	1635
05-10-2018	08:15:00	2,90	5,67	8,08	595	391	1583
05-10-2018	09:15:00	2,94	5,25	7,95	433	229	1525

Tableau C 4 : Propriétés géochimiques des lixiviats de l’essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 5 octobre 2018 (fin)

Date	Heure	Temps (jours)	Débit (ml/s)	pH	ORP	eH (mV)	Conductivité (µS/cm)
05-10-2018	10:15:00	2,98	5,00	8,12	506	302	1535
05-10-2018	11:15:00	3,02	4,67	8,34	511	307	1555
05-10-2018	12:15:00	3,06	4,25	7,67	454	250	1605
05-10-2018	13:15:00	3,11	3,92	8,12	382	178	1546
05-10-2018	13:45:00	3,13	4,00	8,30	474	270	1519

Tableau C 5 : Composition chimique des lixiviat de l’essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 7 novembre 2018 (mg/L)

Temps (jours)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
0,04	0,225	144,000	0,008	<0,003	<0,003	0,228	3,020	8,220	0,002	35,3	0,05	161	2,27	0,011
0,05	0,023	167,000	0,007	0,003	<0,003	0,037	3,250	9,520	0,002	3,83	0,054	186,000	2,070	<0,002
0,06	0,021	197,000	0,009	<0,003	<0,003	0,026	3,650	11,300	<0,002	1,67	0,057	220,000	2,170	<0,002
0,07	0,014	160,000	<0,004	<0,003	<0,003	0,026	3,280	9,020	<0,002	1,47	0,050	175,000	2,240	<0,002
0,08	0,010	113,000	<0,004	<0,003	<0,003	0,020	2,550	6,230	<0,002	1,16	0,039	126,000	2,040	<0,002
0,09	0,013	103,000	0,004	<0,003	<0,003	0,010	2,410	5,790	<0,002	1,22	0,033	115,000	2,030	<0,002
0,11	0,010	104,000	0,004	<0,003	<0,003	0,012	2,420	5,690	<0,002	1,22	0,029	115,000	1,940	<0,002
0,12	<0,01	105,000	0,006	<0,003	<0,003	0,012	2,480	5,780	<0,002	1,21	0,029	114,000	1,920	<0,002
0,13	0,018	107,000	0,005	<0,003	<0,003	0,020	2,510	5,890	<0,002	2,89	0,028	120,000	1,980	0,002
0,14	0,014	113,000	0,004	0,004	<0,003	0,034	2,550	6,230	<0,002	1,31	0,030	125,000	2,010	<0,002
0,15	0,022	115,000	0,005	<0,003	<0,003	0,029	2,640	6,370	<0,002	1,34	0,033	129,000	2,070	<0,002
0,16	0,014	126,000	0,004	<0,003	<0,003	0,017	2,720	6,890	<0,002	1,30	0,036	139,000	2,020	<0,002
0,18	0,032	148,000	<0,004	<0,003	0,004	0,109	3,120	8,580	0,004	3,96	0,051	162,000	2,090	0,002
0,26	0,017	188,000	0,007	<0,003	0,007	0,039	5,480	11,600	0,003	119,00	0,038	191,000	2,430	<0,002
0,34	0,018	198,000	0,006	<0,003	<0,003	0,037	5,620	11,900	0,004	117,00	0,039	200,000	2,570	<0,002
0,43	0,046	201,000	0,005	<0,003	<0,003	0,057	5,740	12,100	0,004	117,00	0,040	205,000	2,660	<0,002
0,51	0,022	205,000	0,008	<0,003	<0,003	0,036	5,870	12,200	0,004	123,00	0,041	206,000	2,640	<0,002

Tableau C 6 : Composition chimique des lixiviat de l’essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 7 novembre 2018 (mg/L) (suite)

Temps (jours)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
0,59	0,027	211,000	<0,004	<0,003	<0,003	0,033	6,040	12,600	0,005	129,00	0,043	215,000	2,720	<0,002
0,68	0,024	221,000	0,004	<0,003	0,004	0,035	6,160	13,000	0,004	136,00	0,043	218,000	2,770	<0,002
0,76	0,028	230,000	0,011	0,003	<0,003	0,049	6,180	13,300	0,005	142,00	0,045	234,000	2,840	<0,002
0,84	0,024	240,000	0,005	0,003	<0,003	0,045	6,370	13,700	0,006	148,00	0,046	240,000	2,860	<0,002
0,93	0,023	244,000	0,005	0,004	<0,003	0,045	6,400	14,000	0,006	153,00	0,047	244,000	2,860	<0,002
0,94	0,027	246,000	0,009	0,003	<0,003	0,017	6,490	14,200	0,005	155,00	0,046	249,000	2,860	<0,002
0,99	0,093	222,000	0,009	0,004	<0,003	0,102	7,030	13,100	0,007	204,00	0,047	216,000	3,130	0,004
1,03	0,034	219,000	<0,004	0,004	<0,003	0,044	6,910	12,900	0,005	202,00	0,043	217,000	3,120	<0,002
1,07	0,028	221,000	0,009	0,005	<0,003	0,035	6,920	12,800	0,005	208,00	0,041	217,000	3,140	<0,002
1,11	0,028	224,000	0,010	0,005	<0,003	0,040	7,130	13,100	0,005	217,00	0,041	223,000	3,160	<0,002
1,15	0,026	225,000	0,007	0,005	<0,003	0,044	7,110	13,000	0,005	221,00	0,040	225,000	3,130	<0,002
1,26	0,024	213,000	0,006	0,004	<0,003	0,050	6,790	12,600	0,004	208,00	0,041	224,000	2,910	<0,002
1,43	0,024	215,000	0,009	0,005	<0,003	0,038	6,860	12,700	0,005	214,00	0,046	230,000	2,950	<0,002
1,59	0,018	216,000	0,004	0,006	<0,003	0,041	6,890	12,600	0,005	223,00	0,049	230,000	2,820	<0,002
1,76	0,020	209,000	0,008	0,007	<0,003	0,041	6,800	12,200	0,005	230,00	0,049	229,000	2,810	<0,002
1,93	0,022	208,000	0,012	0,007	<0,003	0,047	6,910	12,200	0,005	235,00	0,050	229,000	2,780	<0,002
1,97	0,026	205,000	0,007	0,009	<0,003	0,023	6,850	12,000	0,005	248,00	0,050	227,000	2,670	<0,002
1,98	0,021	200,000	0,008	0,008	<0,003	0,015	7,230	11,800	0,009	268,00	0,052	228,000	2,810	<0,002
2,00	0,015	177,000	0,009	0,008	<0,003	0,013	7,910	10,800	0,005	326,00	0,052	202,000	2,880	<0,002
2,01	0,019	177,000	0,009	0,007	<0,003	0,014	7,810	10,900	0,005	315,00	0,053	201,000	2,840	<0,002
2,02	0,022	189,000	0,009	0,007	<0,003	0,014	8,510	11,400	0,004	338,00	0,067	216,000	3,110	<0,002
2,03	0,021	185,000	0,011	0,006	<0,003	0,022	8,330	11,200	0,003	311,00	0,057	225,000	2,970	<0,002
2,04	0,020	189,000	0,008	0,005	<0,003	0,014	8,130	11,500	0,003	296,00	0,050	236,000	2,880	<0,002
2,05	0,015	185,000	0,002	0,006	<0,003	0,015	8,180	11,300	0,003	302,00	0,046	234,000	2,730	<0,002
2,06	0,019	187,000	0,002	0,007	<0,003	0,018	8,190	11,100	0,003	314,00	0,042	231,000	2,710	<0,002
2,07	0,015	178,000	0,005	0,007	<0,003	0,014	8,160	10,900	0,002	325,00	0,040	231,000	2,680	<0,002
2,10	0,019	175,000	0,005	0,008	<0,003	0,016	8,210	10,800	0,003	336,00	0,035	232,000	2,620	<0,002

Tableau C 7 : Composition chimique des lixiviat de l’essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 7 novembre 2018 (mg/L) (suite)

Temps (jours)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
2,11	0,024	174,000	0,009	0,008	<0,003	0,016	8,020	10,600	0,002	338,00	0,035	237	2,600	<0,002
2,12	0,037	201,000	0,011	0,009	<0,003	0,022	8,780	12,700	0,004	335,00	0,038	248	2,840	<0,002
2,13	0,035	218,000	0,009	0,009	<0,003	0,023	9,150	13,500	0,003	351,00	0,051	276	2,960	<0,002
2,14	0,037	239,000	0,016	0,008	<0,003	0,025	10,000	14,700	0,003	380,00	0,087	304	3,270	<0,002
2,15	0,038	199,000	0,01	0,008	<0,003	0,026	10,400	12,300	0,002	455,00	0,078	276	3,410	<0,002
2,16	0,04	166,000	0,01	0,009	<0,003	0,022	10,100	9,890	0,002	478,00	0,067	248	3,360	<0,002
2,17	0,04	148,000	0,012	0,009	<0,003	0,078	9,440	8,620	0,002	473,00	0,057	219	3,140	<0,002
2,18	0,041	143,000	0,007	0,009	<0,003	0,038	8,980	8,310	0,002	457,00	0,046	209	3,110	<0,002
2,19	0,04	138,000	0,008	0,01	<0,003	0,041	9,160	8,50	0,002	450,00	0,041	203	2,970	<0,002
2,23	0,047	128,000	0,005	0,012	<0,003	0,035	8,440	7,610	0,002	450,00	0,029	183	2,770	<0,002
2,27	0,052	124,000	0,007	0,013	<0,003	0,039	8,220	7,230	0,002	446,00	0,026	175	2,700	0,002
2,31	0,055	122,000	0,008	0,014	<0,003	0,037	8,060	7,090	0,002	442,00	0,026	169	2,630	0,002
2,36	0,055	124,000	0,010	0,014	<0,003	0,039	8,040	7,050	0,002	438,00	0,026	173	2,630	0,003
2,40	0,055	125,000	<0,004	0,014	<0,003	0,039	7,870	7,080	0,002	428,00	0,028	170	2,570	0,002
2,44	0,058	125,000	0,010	0,015	<0,003	0,041	7,920	7,260	0,002	415,00	0,029	172	2,580	0,002
2,48	0,06	127,000	0,008	0,014	<0,003	0,04	8,070	7,630	0,002	414,00	0,029	174	2,610	0,002
2,52	0,062	128,000	0,009	0,015	<0,003	0,049	7,890	7,550	0,002	410,00	0,030	171	2,610	0,002
2,56	0,058	127,000	0,009	0,015	<0,003	0,036	7,810	7,440	0,002	411,00	0,030	166	2,640	0,002
2,61	0,06	124,000	0,008	0,014	<0,003	0,035	7,830	7,460	0,002	403,00	0,031	163	2,650	0,002
2,65	0,062	123,000	0,005	0,014	<0,003	0,057	7,690	7,290	0,002	395,00	0,030	159	2,650	0,002
2,69	0,077	123,000	0,008	0,015	<0,003	0,037	7,760	7,250	0,003	396,00	0,030	155	2,630	0,002
2,73	0,057	120,000	0,008	0,014	<0,003	0,037	7,750	7,190	0,005	390,00	0,030	154	2,60	0,002
2,77	0,059	120,000	0,009	0,015	<0,003	0,036	7,700	7,040	0,002	391,00	0,029	153	2,640	0,002
2,81	0,065	119,000	0,010	0,017	<0,003	0,047	7,850	7,050	0,003	391,00	0,030	154	2,620	0,002
2,86	0,058	119,000	0,006	0,015	<0,003	0,037	8,110	7,250	0,003	389,00	0,030	153	2,670	0,002
2,90	0,073	117,000	0,004	0,015	<0,003	0,051	7,970	7,050	0,002	395,00	0,028	154	2,730	0,003
2,94	0,064	118,000	0,008	0,016	<0,003	0,022	8,260	7,140	0,002	399,00	0,028	156	2,70	0,002

Tableau C 8 : Composition chimique des lixiviat de l’essai en cellule expérimentale conduit du 2 octobre 2018 au 7 novembre 2018 (mg/L) (suite)

Temps (jours)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti
3,06	0,078	113,000	0,005	0,016	<0,003	0,06	8,180	6,80	0,002	408,00	0,028	154	2,710	0,003
2,98	0,069	118,000	0,007	0,016	<0,003	0,024	8,220	7,020	0,003	404,00	0,028	153	2,720	0,002
3,02	0,084	114,000	0,007	0,016	<0,003	0,041	8,150	6,870	0,003	409,00	0,027	154	2,770	0,003
3,11	0,066	113,000	0,011	0,016	<0,003	0,02	8,360	6,80	0,002	418,00	0,028	153	2,680	0,002
3,13	0,07	111,000	0,007	0,016	<0,003	0,021	8,330	6,710	0,002	420,00	0,026	151	2,650	0,002
15,00	1,4	52,600	0,018	0,017	0,014	1,27	5,560	4,120	0,01	330,00	0,055	94,4	3,920	0,073
16,00	1,6	51,800	<0,004	0,018	0,013	1,32	5,500	3,820	0,012	358,00	0,052	89	3,980	0,076
20,00	2,30	40,200	0,021	0,015	0,028	1,78	4,740	3,000	0,016	274,00	0,069	62,9	4,670	0,099
21,00	2,61	22,700	0,015	0,017	0,043	2,03	4,290	2,280	0,018	295,00	0,068	48,9	5,130	0,112
29,00	2,18	35,300	0,005	0,008	0,145	1,75	4,130	2,810	0,014	186,00	0,054	56,0	5,000	0,099
30,00	2,00	32,200	<0,004	0,007	0,087	1,57	3,830	2,570	0,012	159,00	0,044	47,7	4,730	0,091
35,00	2,43	18,200	<0,004	0,015	0,031	2,09	3,050	1,700	0,017	157,00	0,045	43,3	5,320	0,118
36,00	2,51	19,300	<0,004	0,007	0,018	2,21	3,250	1,850	0,019	130,00	0,056	38,3	5,650	0,124
Eau arrosée	0,041	43,400	<0,004	<0,003	<0,003	0,069	0,739	24,700	0,011	59,40	<0,004	2,97	2,790	0,002