

Titre: Développement d'une méthode de laboratoire pour améliorer la prédiction du drainage neutre contaminé
Title: prediction du drainage neutre contaminé

Auteur: Vincent Marmier
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Marmier, V. (2024). Développement d'une méthode de laboratoire pour améliorer la prédiction du drainage neutre contaminé [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/60589/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/60589/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Benoît Plante, Isabelle Demers, & Mostafa Benzaazoua
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

**Développement d'une méthode de laboratoire pour améliorer la prédiction du
drainage neutre contaminé**

MARMIER VINCENT

Département des génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie Minéral

Novembre 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Cette thèse intitulée :

Développement d'une méthode de laboratoire pour améliorer la prédiction du drainage neutre contaminé

présenté par **Vincent MARMIER**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

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

Lucie COUDERT, présidente

Benoît PLANTE, membre et directeur de recherche

Isabelle DEMERS, membre et codirectrice de recherche

Mostafa BENZAAZOUA, membre et codirecteur de recherche

Bruno BUSSIÈRE, membre interne

Ron NICHOLSON, membre externe

DÉDICACE

À ma famille, mon conjoint et mes chers amis

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier chaleureusement Benoît Plante pour avoir accepté de travailler avec moi au courant de cette thèse. Toutes les opportunités qui m'ont été offertes au courant de la thèse (synchrotron, conférences et congrès) ont été des opportunités pour moi d'élargir mes horizons. Je tiens à remercier particulièrement ton ouverture d'esprit qui m'a permis de commencer à travailler au laboratoire avant d'avoir passé mon examen pré-doctoral et de m'avoir soutenu quand j'ai exprimé le besoin de m'éloigner de la région lorsque j'avais terminé la plupart de mes expériences. J'ai eu beaucoup de chances d'avoir autant de confiance de ta part.

Je tiens aussi à remercier mes deux co-superviseurs, Isabelle Demers et Mostafa Benzaazoua, pour leurs suggestions d'améliorations et leur relecture de mes travaux.

J'ai eu la chance de travailler avec trois partenaires industriels au courant de ce projet et je tiens à remercier chacun d'eux individuellement pour leur support et leur retour sur les travaux effectués. Merci donc à Rio Tinto Fer et Titane pour avoir été les matériaux de bases qui ont permis de construire l'entièreté de la méthode, merci à Agnico Eagle, Canadian Malartic pour leurs matériaux et leur confiance par rapport au développement de la méthode et finalement merci à Newmont Eléonore pour leurs matériaux et leur soutien.

Ce projet a été financé en partie par le Comité de Recherche en Sciences Naturelles et Génie CRSNG. Je tiens aussi à remercier le Fond de recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT) pour m'avoir octroyé une bourse dans le cadre du Programme de Bourse d'Excellence pour Étudiants Étrangers (PBEEE) ainsi que la fondation de l'UQAT pour les bourses d'implication ainsi que la bourse d'excellence (AGEUQAT - implication au cycle supérieur, Newmont Eléonore – implication, Agnico Eagle- Bourse d'excellence).

Ces remerciements ne seraient bien évidemment pas complets sans remercier infiniment l'Unité de Recherche de Services en Technologie Minérale (URSTM) pour leur soutien indéfectible, que cela soit en tant qu'étudiant ou en tant qu'agent de recherche à vos côtés. Merci à Sylvette Akué Awoh, Jovette Godbout, Alain Perreault, Pierre-Alain Jacques, Joël Beauregard, Roch Germain, Julie Beaulieu, Emmanuelle Cecchi et toutes autres personnes de l'URSTM et qui m'ont aidé pendant ma thèse.

Une thèse est une période qui peut être intense pour la personne qui l'effectue ainsi que les personnes les plus proches qui l'entourent. Il n'y a pas de mot pour remercier mes deux acolytes de laboratoire et de programme : Julieta Jalabert et Aurélia Clément. Julieta, on a ri et on a pleuré ensemble, que ça soit pour des raisons heureuses ou malheureuses, mais c'est la beauté de la vie et qu'est-ce que ça aurait été sans notre folie ? Aurélia, on s'est supporté dans les moments les plus noirs des rinçages de nos mini-cellules et de nos colonnes, quitte à avoir les fils qui se touchent et à installer des yeux sur nos colonnes pour essayer de les rendre un peu plus humaine et nous réconforter. Un grand merci à tous les autres collègues de l'UQAT qui m'ont aidé au courant de mon doctorat.

Pour terminer, je tiens à remercier mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes longues études et qui attendent toujours le retour sur investissement, que ce qu'ils savent de mon doctorat c'est que je rince des cailloux et que ça fait bien rire de m'appeler « docteur cailloux ». Un grand merci à mon conjoint, Bastien, qui m'a supporté dans mes hauts et mes bas d'écriture.

RÉSUMÉ

La gestion des contaminants environnementaux dans l'eau ainsi que leur prédition est un aspect central de la gestion de rejets miniers. En effet, des efforts considérables ont été faits afin d'affiner les prédictions et la compréhension des mécanismes responsables de la pollution de l'environnement, notamment en développant des essais en laboratoire. Ces essais en laboratoire sont appropriés pour certaines problématiques, comme les rejets qui produisent de l'acide à cause de l'oxydation des sulfures (drainage minier acide, DMA). Ces essais sont néanmoins inappropriés pour des matériaux faibles en sulfures, qui génèrent peu d'acidité, mais qui engendrent tout de même le relargage de contaminants à pH neutre (drainage neutre contaminé, DNC). La difficulté de prédition du risque environnemental de ces rejets réside dans le fait que ces contaminants vont avoir tendance à être immobilisés à l'intérieur des rejets miniers par des phénomènes de sorption et de précipitation. Or, les essais classiques en laboratoire ne sont pas capables de prendre en compte ces mécanismes d'immobilisation.

Par le passé, des efforts ont été menés afin d'essayer d'empêcher ces mécanismes et d'obtenir les taux de lixiviation sans immobilisation avec des essais cinétiques avec agents chélateurs, qui ont la capacité de complexer les ions en solution. Ces essais se sont montrés prometteurs pour empêcher les contaminants de s'adsorber et de précipiter. Néanmoins, une approche holistique était manquante pour pouvoir avoir une gestion du risque du DNC plus systématique.

Dans cette thèse, l'objectif principal était de proposer une approche systématique permettant d'évaluer le risque de DNC afin d'en améliorer la gestion. La méthode proposée comporte quatre volets principaux qui se divise en deux parties : une partie statique qui inclut des analyses des teneurs élémentaires des matériaux, des analyses minéralogiques et des essais de sorption en lot et une partie cinétique qui utilise des rinçages de colonne en laboratoire avec un agent chélateur, l'acide éthylène-diamine tétraacétique (EDTA). Pour développer la méthode, un stérile provenant de la mine Lac Tio, située dans le Côte-Nord, a été utilisé, car celui-ci est connu comme matériel générant du DNC en nickel. Ce matériel a permis de valider la méthode, puisque celui-ci est un contrôle positif en termes de génération de DNC. Après avoir validé la méthode, d'autres types de stériles provenant de la mine Canadian Malartic (Abitibi-Témiscamingue) et des résidus provenant de la mine Eléonore (Nord du Québec) ont été soumis à la méthode afin de voir l'applicabilité de celle-ci sur d'autres types de roches avec différentes problématiques. Les roches de la mine

Canadian Malartic avaient besoin d'être examinées pour déterminer leur risque de DNC en zinc pour des raisons historiques. Finalement, la méthode a aussi été utilisée sur des résidus provenant de la mine Eléonore qui entraînent le relargage d'oxyanions, pour voir si la méthode de rinçage modifié à l'EDTA est applicable à des oxyanions.

L'application de la méthodologie sur les roches de Lac Tio a confirmé que cette méthode est capable de prédire que le risque de DNC-Ni est élevé. En effet, le stérile a des teneurs de nickel de 290 à 570 mg/kg qui est inclus dans des sulfures qui ont tendance à s'oxyder. Ce nickel a été confirmé comme étant lixiviable dans les essais cinétiques avec EDTA, atteignant des concentrations de 37 mg/L et des taux de lixiviation sans immobilisation de $1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/kg/jour. La capacité de sorption du matériel en nickel atteint au maximum 197 mg/kg dépendant des modèles d'isothermes utilisés. Cette capacité est inférieure à ce que le matériel peut générer et donc le risque associé de DNC-Ni est élevé.

La méthodologie sur les lithologies de stériles de la mine Canadian Malartic a démontré l'importance de faire des caractérisations minéralogiques avec composition chimique détaillée afin de déterminer l'emplacement des contaminants dans la matrice minérale. En effet, quatre lithologies ont été soumises aux différents essais. Parmi ces quatre lithologies, deux d'entre elles avaient des teneurs en nickel dépassant 1000 mg/kg, tandis que les deux autres présentaient des concentrations en métaux en-dessous de 100 mg/kg. À la suite d'analyses minéralogiques, le nickel a été localisé dans le talc dans les deux lithologies avec des teneurs élevées en nickel. L'indication que le nickel se trouve à l'intérieur du talc diminue le risque de lixiviation, car le talc ne s'oxyde pas comme des sulfures et ne se dissout pas comme des carbonates. Ceci a été confirmé par les essais cinétiques avec EDTA qui ont démontré que le nickel atteignait des concentrations maximales de 1 mg/L. C'était aussi le cas pour le zinc. La capacité de sorption en zinc des différentes lithologies a été déterminée avec des essais de sorption en lot. Le zinc a déjà été observé sur le site de Canadian Malartic, c'est pour cela que celui-ci a été choisi pour les essais de sorption. Toutes les lithologies ont des capacités de sorption en zinc dépassant 1000 mg/kg. En prenant en compte tous les métaux qui peuvent possiblement occuper les sites de sorption (avec une charge et un rayon ionique similaire au zinc), deux des lithologies peuvent être caractérisées comme à faible risque de DNC. Néanmoins, pour les deux autres lithologies, si le nickel inclus dans le talc est pris en compte, il n'est pas impossible que celles-ci génèrent du DNC même s'il faudrait que le talc soit attaqué pour que cela arrive.

Finalement, la méthodologie sur les résidus d'Eléonore a permis de vérifier l'applicabilité des rinçages avec EDTA sur des matériaux qui relâchent des oxyanions. Les rinçages ont été efficaces sur la lixiviation de l'arsenic. Ceci a été expliqué par le fait qu'au-delà de complexer les cations, l'EDTA empêche l'interaction de ces cations avec des oxyanions comme l'arsenic. Une des problématiques était de déterminer si la sorption pourrait éventuellement s'améliorer dans le temps et contrôler la lixiviation de l'arsenic à partir des résidus. Les résultats n'ont pas réussi à démontrer que le mécanisme contrôlant la lixiviation de l'arsenic dans ces résidus est effectivement la sorption, car celle-ci était faible (43 mg/L). Cependant, les essais cinétiques ont permis de déterminer que le fer est en sursaturation constante et que cette saturation, ainsi que le ratio fer/arsenic, permet un contrôle des concentrations d'arsenic. Ceci n'est néanmoins pas suffisant pour diminuer les concentrations d'arsenic en dessous des limites réglementaires. Étant donné que la sorption n'a pas l'air d'être le mécanisme dominant de la lixiviation dans ce contexte, le risque de DNC-As est élevé.

Cette étude a mis en évidence une méthodologie pouvant être adoptée de manière plus systématique pour juger du risque associé à la génération de DNC. Les résultats ont souligné certaines des limitations que la méthode peut avoir. Il y a encore de nombreux efforts qui sont nécessaires afin d'améliorer cette méthodologie. D'une part, il est nécessaire de trouver plus de matériaux qui pourraient être des contrôles positifs comme les roches de la mine Lac Tio pour valider la méthode et d'utiliser cette méthode de manière plus systématique quand des matériaux sont non-générateurs d'acidité. Les essais de sorption en lot méritent d'être développés plus en profondeur dans le but d'obtenir une méthode plus précise.

ABSTRACT

Prediction of environmental contamination in mine water is a central aspect of mine waste management. Indeed, considerable efforts have been made to refine predictions and to understand the mechanisms responsible for environmental contamination, particularly through the development of laboratory tests. These laboratory tests are appropriate for certain types of mine drainage, such as those that produce acid through sulfide oxidation (acid mine drainage, AMD). However, they are inappropriate for low-sulfide materials that generate little acidity but still produce the release of metallic contaminants at neutral pH (contaminated neutral drainage, CND). The difficulty in predicting the environmental risk of these mine wastes resides in the fact that these contaminants tend to be immobilized within the waste rock by sorption and precipitation phenomena. However, these phenomena might not be sufficient over time to completely prevent the leaching of contaminant. Conventional laboratory tests for mine water quality prediction do not specifically quantify the influence of these immobilization mechanisms on the water quality, thus leading to greater uncertainty on the long-term water quality prediction.

In the past, efforts have been made to bypass these mechanisms and obtain leaching rates without immobilization using chelating agents in kinetic tests. Those chelating agents have the ability to complex ions in solution and prevent them from interacting with surfaces or each other. These tests demonstrated potential for preventing contaminants from adsorbing and precipitating. However, a holistic approach was lacking to enable more systematic risk management and prediction of CND.

The main objective of this thesis was to propose a systematic approach to provide a method for better risk management for CND. The proposed method consists of four main components, divided into two parts: a static part involving elemental analysis of materials, mineralogical analysis and batch sorption tests, and a kinetic part using laboratory column leaching with a chelating agent, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The method was developed using the waste rock from the Lac Tio mine in the Côte-Nord region, which are known to produce Ni-CND. This material was used to validate the method as a positive control for CND generation. Once the method was validated, other types of waste rock from the Canadian Malartic mine (Abitibi-Témiscamingue) and tailings from the Éléonore mine (northern Quebec) were subjected to the method to determine its applicability to other rock types. The Canadian Malartic rocks had to be studied to determine

their risk of Zn-CND for historical reasons, and the Eléonore tailings allowed us to see the applicability of the method to oxyanions such as arsenic.

Application of the method to the Lac Tio rocks confirmed that the method was capable of predicting a high risk of Ni-CND. In fact, the waste rock contained nickel ranging from 290 to 570 mg/kg embedded in oxidizable sulfides. This nickel was confirmed to be leachable in kinetic tests with EDTA, reaching concentrations of 37 mg/L and non-attenuated leaching rates of $1.8 \cdot 10^{-6}$ mol/kg/day. The sorption capacity of nickel material reached a maximum of 197 mg/kg, depending on the isotherm models used. This sorption capacity was less than the material could generate, and therefore the associated risk of Ni-CND was high.

The Canadian Malartic Mine waste rock methodology demonstrated the importance of chemical mineralogical characterization to determine the location of contaminants in the mineral matrix. Four distinct lithologies were tested. Of these four lithologies, two had nickel contents above 1000 mg/kg, while the other two had lower metal concentrations. After mineralogical analysis, nickel was found in talc in the two lithologies with Ni concentrations above 1000 mg/kg. The indication that nickel was present in talc reduced the risk of leaching because talc does not oxidize like sulfides or dissolve like carbonates. This was confirmed by kinetic tests with EDTA which showed that nickel reached maximum concentrations of 1 mg/L. This was also the case for zinc. The zinc sorption capacity of the different lithologies was determined by batch sorption tests. Zinc has already been observed at the Canadian Malartic mine site and was therefore selected for sorption testing. All lithologies have zinc sorption capacities greater than 1000 mg/kg. Taking into account all metals that could potentially occupy sorption sites (due to their similar charge and size), two of the lithologies can be characterized as having a low risk of CND. Nevertheless, for the two lithologies containing nickel, the potential for nickel leaching could not be ruled out, given the eventuality where all the nickel is released, even if the talc would have to be dissolved.

Finally, the method used on the Eléonore tailings was useful because there was some uncertainty about the applicability of EDTA leaching on materials that could potentially leach oxyanions. However, the leaching procedure was effective in leaching arsenic. This was explained by the fact that EDTA not only complexes cations, but also prevents these cations from interacting with oxyanions such as arsenic. One of the questions that needed to be addressed with this material was whether the sorption could eventually improve over time and control the mobility of arsenic. The

results did not provide sufficient evidence that the mechanism controlling arsenic mobility in the tailings was indeed sorption, as it was low (43 mg/L). On the other hand, kinetic tests showed that iron is constantly oversaturated and that this saturation and coprecipitation cannot be excluded. However, the coprecipitation mechanisms were not sufficient to reduce arsenic concentrations below regulatory limits. Since sorption could not attenuate the As leaching concentrations, the risk of As-CND was high.

This study highlighted a methodology that could be applied more systematically to assess the risk associated with CND. The results showed some of the limitations that the method may have. Much work remains to be done to improve this methodology. On the one hand, it is necessary to find more lithologies that generates CND to improve the calibration of the method and to use it more systematically when materials are judged to be non-acid generating. On the other hand, kinetic tests with chelating agents and batch sorption tests deserve further development.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-------|
| DÉDICACE..... | III |
| REMERCIEMENTS | IV |
| RÉSUMÉ..... | VI |
| ABSTRACT | IX |
| TABLE DES MATIÈRES | XII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XIX |
| LISTE DES FIGURES | XXII |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XXIX |
| LISTE DES ANNEXES..... | XXXIV |
| AVANT-PROPOS | XXXV |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 Contexte et problématique | 1 |
| 1.2 Objectifs | 5 |
| 1.2.1 Objectif principal..... | 5 |
| 1.2.2 Objectifs spécifiques et hypothèses sous-jacentes | 5 |
| 1.3 Organisation de la thèse | 6 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE | 8 |
| 2.1 Altération des minéraux générateurs d'acidité et des minéraux neutralisants | 8 |
| 2.1.1 Minéraux générateurs d'acidité..... | 8 |
| 2.1.2 Minéraux neutralisants | 12 |
| 2.2 Dissolution des minéraux | 13 |
| 2.2.1 Théorie thermodynamique | 13 |
| 2.2.2 Théorie cinétique..... | 15 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.3 | Ions en solution aqueuse | 17 |
| 2.3.1 | Spéciation en fonction du potentiel redox et du pH | 17 |
| 2.3.2 | Complexation — Constante de stabilité..... | 19 |
| 2.3.3 | Modélisation des ions en solution à l'équilibre..... | 20 |
| 2.4 | Sorption | 20 |
| 2.4.1 | Mécanismes | 21 |
| 2.4.2 | Facteurs influençant la capacité de sorption d'un matériel | 23 |
| 2.4.3 | Échange d'ions | 26 |
| 2.4.4 | Isothermes de sorption | 28 |
| 2.4.5 | Défis associés à la capacité de sorption des rejets miniers | 35 |
| 2.5 | Dissolution et précipitation des minéraux secondaires | 36 |
| 2.5.1 | Mécanismes de dissolution..... | 37 |
| 2.5.2 | Mécanismes de précipitation | 38 |
| 2.6 | Drainage minier..... | 42 |
| 2.6.1 | Définition du drainage minier acide (DMA) et problématiques | 42 |
| 2.6.2 | Définition du drainage neutre contaminé (DNC) et problématiques | 43 |
| 2.7 | Prédiction du drainage minier | 45 |
| 2.7.1 | Méthodes statiques | 45 |
| 2.7.2 | Méthodes cinétiques | 48 |
| 2.7.3 | Essais de sorption | 53 |
| 2.8 | Mouvement des contaminants dans un milieu poreux | 56 |
| 2.8.1 | K_d ou facteur de retardement R — effet de la sorption sur le transport..... | 57 |
| 2.8.2 | Transport réactif | 58 |
| 2.9 | Agents complexants et chélateurs | 59 |

| | | |
|------------|---|----|
| 2.9.1 | Définitions et description | 59 |
| 2.9.2 | Type d'agents chélateurs | 61 |
| 2.9.3 | Caractéristiques des agents chélateurs | 63 |
| 2.9.4 | Utilisation des agents chélateurs dans l'environnement — Cas de l'EDTA..... | 64 |
| 2.9.5 | Utilisation des agents chélateurs dans le but de la prédition du DNC..... | 68 |
| 2.10 | Microbiologie | 71 |
| 2.10.1 | Classification des microorganismes (taxonomie) | 71 |
| 2.10.2 | Rôles..... | 71 |
| 2.10.3 | Caractéristiques dans le drainage minier neutre..... | 72 |
| 2.10.4 | Phylums et genre observés dans le drainage neutre contaminé | 73 |
| 2.10.5 | Influence des ajouts externes (agents chélateurs) | 74 |
| CHAPITRE 3 | MATÉRIEL ET MÉTHODE | 76 |
| 3.1 | Site de Lac Tio | 76 |
| 3.1.1 | Géologie | 76 |
| 3.1.2 | Traitement du gisement et rejets générés | 77 |
| 3.1.3 | Matériaux à l'étude..... | 77 |
| 3.2 | Site de Canadian Malartic | 78 |
| 3.2.1 | Géologie | 78 |
| 3.2.2 | Traitement du gisement et rejets générés | 79 |
| 3.2.3 | Matériaux à l'étude..... | 79 |
| 3.3 | Site de la mine Eléonore..... | 80 |
| 3.3.1 | Géologie | 81 |
| 3.3.2 | Traitement du minerai et rejets générés | 82 |
| 3.3.3 | Matériaux à l'étude..... | 82 |

| | | |
|--|--|-----|
| 3.4 | Échantillonnage | 82 |
| 3.5 | Caractérisation des matériaux | 83 |
| 3.5.1 | Caractérisation physique | 83 |
| 3.5.2 | Caractérisation chimique | 83 |
| 3.5.3 | Analyses minéralogiques | 85 |
| 3.5.4 | Caractérisations microbiologiques | 85 |
| 3.6 | Bilan acide-base | 86 |
| 3.7 | Essais cinétiques en mini-cellule | 86 |
| 3.8 | Essais cinétiques en colonne | 87 |
| 3.8.1 | Montage des colonnes | 88 |
| 3.8.2 | Procédure de rinçage des colonnes | 89 |
| 3.8.3 | Analyses des lixiviats | 90 |
| 3.8.4 | Démantèlement des colonnes | 91 |
| 3.9 | Essais de sorption | 92 |
| 3.9.1 | Cinétique de sorption | 93 |
| 3.9.2 | Essai statique de sorption | 94 |
| 3.10 | Gestion du risque du drainage neutre contaminé | 95 |
| CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES ARTICLES | | 98 |
| 4.1 | Article 1 : “Development of a neutral mine drainage prediction method using modified kinetics tests and assessment of sorption capacities” | 98 |
| 4.1.1 | Caractérisations chimiques | 98 |
| 4.1.2 | Analyse minéralogique | 99 |
| 4.1.3 | Expériences cinétiques modifiées | 101 |
| 4.1.4 | Variations de la concentration d’EDTA pendant les expériences cinétiques | 103 |
| 4.1.5 | Taux de lixiviation | 105 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 4.1.6 | Impact de l'EDTA sur les surfaces minérales | 105 |
| 4.1.7 | Charges cumulatives et ratios molaires | 106 |
| 4.1.8 | Expériences de sorption | 107 |
| 4.1.9 | Gestion du risque de DNC : Intégration du ratio q_{\max}/C_{ini} et des expériences cinétiques..... | 109 |
| 4.2 | Article 2 : Contaminated neutral drainage prediction for different waste rock lithologies – Case Study of Canadian Malartic | 110 |
| 4.2.1 | Caractérisations chimiques et potentiel de génération d'acide | 110 |
| 4.2.2 | Analyses minéralogiques..... | 113 |
| 4.2.3 | Expériences cinétiques | 114 |
| 4.2.4 | Potentiel de génération d'acidité (essais cinétiques)..... | 116 |
| 4.2.5 | Taux de lixiviation des métaux | 117 |
| 4.2.6 | Expériences de sorption en lot | 117 |
| 4.2.7 | Gestion du risque de DNC : Intégration du ratio q_{\max}/C_{ini} et des expériences cinétiques..... | 118 |
| 4.3 | Article 3 : The use of EDTA leaching method to predict As and Sb Neutral Mine Drainage from the Eleonore tailings | 119 |
| 4.3.1 | Caractérisations chimiques et potentiel de génération d'acide | 119 |
| 4.3.2 | Analyse minéralogique initiale..... | 120 |
| 4.3.3 | Expériences cinétiques (épuisement de l'As)..... | 121 |
| 4.3.4 | Charge cumulative molaire dans les essais cinétiques (EDTA)..... | 126 |
| 4.3.5 | Expérience de sorption en lot | 127 |
| 4.3.6 | Gestion du risque et prédition du DNC | 128 |
| CHAPITRE 5 | DISCUSSION | 130 |
| 5.1 | Mini-cellules d'altération – Choix de l'agent chélateur..... | 130 |

| | | |
|---|---|-----|
| 5.1.1 | Résultats de lixiviation des mini-cellules | 131 |
| 5.1.2 | Citrate | 131 |
| 5.1.3 | Oxalate | 131 |
| 5.1.4 | Phosphate | 131 |
| 5.1.5 | Comparaison GLDA et EDTA | 132 |
| 5.1.6 | EDTA et 5.7 mM Phosphate | 133 |
| 5.1.7 | Solution mélangée d'EDTA et GLDA | 134 |
| 5.1.8 | Choix de l'agent chélateur..... | 135 |
| 5.2 | Microbiologie qualitative | 135 |
| 5.2.1 | Quantité de séquences récupérées par échantillon | 135 |
| 5.2.2 | Comparaison des phylums majoritaires et effet de l'EDTA | 137 |
| 5.2.3 | Genres représentés dans les échantillons (>1 %) | 141 |
| 5.3 | Recommandation d'utilisation et limitations | 142 |
| 5.3.1 | Recommandations sur les différents essais | 143 |
| 5.3.2 | Problématique des oxyanions..... | 153 |
| 5.3.3 | Zone d'incertitude dans la quantification du risque | 154 |
| CHAPITRE 6 | CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE | 155 |
| RÉFÉRENCES | 161 | |
| ANNEXE A ARTICLE 1 : « DEVELOPMENT OF A NEUTRAL MINE DRAINAGE PREDICTION METHOD USING MODIFIED KINETICS TESTS AND ASSESSMENT OF SORPTION CAPACITIES » | 202 | |
| ANNEXE B ARTICLE 2 : « CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE PREDICTION FOR DIFFERENT WASTE ROCK LITHOLOGIES – CASE STUDY OF CANADIAN MALARTIC» | 236 | |
| Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 246 | |

| | |
|---|-----|
| ANNEXE C ARTICLE 3 : « THE USE OF EDTA LEACHING METHOD TO PREDICT AS AND SB NEUTRAL MINE DRAINAGE FROM THE ELEONORE TAILINGS » | 262 |
| ANNEXE D DONNÉES MINÉRALOGIQUES | 296 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 2.1 - Différentes isothermes modifiées et leur utilisation | 34 |
| Tableau 2.2 — Études sur les sols lavés à l'EDTA | 65 |
| Tableau 4.1 Composition chimique, analyse du potentiel de génération d'acide et caractéristiques physiques | 99 |
| Tableau 4.2 Composition minéralogique au microscope à balayage électronique en pourcentage massique | 100 |
| Tableau 4.3 Taux de lixiviation en mol par kg par jour et le ratio entre les taux de lixiviation .. | 105 |
| Tableau 4.4 Teneur en carbone/soufre et analyse du potentiel de génération d'acide des matériaux initiaux de Canadian Malartic | 111 |
| Tableau 4.5 Caractérisations chimiques des matériaux initiaux | 112 |
| Tableau 4.6 Caractérisations minéralogiques au microscope à balayage électronique pour les quatre lithologies de stériles | 113 |
| Tableau 4.7 Teneurs en métaux et métalloïdes, potentiel de génération d'acide du résidu désulfuré de la mine Éléonore | 120 |
| Tableau 4.8 Pourcentage poids des phases minérales présentes dans le rejet désulfuré, concentré par lit fluidifié et analysé par microscopie à balayage électronique | 121 |
| Tableau 4.9 – Quantités molaires que les minéraux relâchent, s'ils se dissolvent de manière congruente de même que les ratios attendus | 126 |
| Tableau 5.1 Tableau montrant la médiane de séquences ayant été analysées dans le résidu initial et contrôle ainsi que le nombre de séquences analysées dans le résidu Éléonore exposé à l'EDTA dans les différentes profondeurs | 136 |
| Tableau 5.2 Tableau montrant le nombre de séquences ayant été analysées dans les roches stériles initiale, contrôle et EDTA | 136 |
| Tableau 5.3 Proportion d'échantillons « non classifiés » par niveau taxonomique | 137 |
| Table A.1 Leaching rates in the control and the EDTA experiment | 219 |

| | |
|--|-----|
| Supplementary Table A.S1. Linearized Langmuir isotherms from Guo and Wang (2019) and references therein | 227 |
| Supplementary Table A.S2 Material chemical and physical characteristics | 228 |
| Supplementary Table A.S3 Material mineralogical characteristics | 228 |
| Supplementary Table A.S4 Stability constants (log K) of EDTA with cations for ions at 20°C and 0.1M (Smith et al. 2004; Lévesque Michaud 2016)..... | 229 |
| Table B.1- Chemical characteristics of the materials derived from four lithologies of CMM ... | 245 |
| Table B.2 - Mineralogical composition of the materials determined by automated SEM analyses in % wt | 246 |
| Supplementary Table B.S1 - Respective initial masses and porosity of each column..... | 255 |
| Supplementary Table B.S2 - Acid base accounting properties of the materials | 263 |
| Table C.1 – Chemical and physical characterization of Eleonore tailings..... | 272 |
| Table C.2 – SEM-EDS mineralogical characterization (modal composition) of the fluidized bed sample of the Eleonore tailings | 273 |
| Table C.3 – Mineralogical quantification using SEM on the concentrate obtained by the ARTGoldTM technique on the final tailings (NA= not found) | 282 |
| Table C.4 – Molar concentrations that minerals release upon congruent dissolution and expected ratio | 283 |
| Table C.5 – Observed cumulative molar ratios of Fe/S, Fe/As, Fe/(As+Sb+S) in the leachate leaching experiment | 283 |
| Tableau D.1 – TIO - Analyse minéralogique au MEB | 296 |
| Tableau D.2 – CPO - Analyse minéralogique au MEB | 297 |
| Tableau D.3 – CGR - Analyse minéralogique au MEB | 298 |
| Tableau D.4 – AUM - Analyse minéralogique au MEB | 299 |
| Tableau D.5 – TCH - Analyse minéralogique au MEB | 300 |

| | |
|--|-----|
| Tableau D.6 – Éléonore - Analyse minéralogique au MEB sur le concentré obtenu par la méthode ARTGoldTM | 301 |
|--|-----|

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 2.1 Cinétique de dissolution typique d'un minéral type avec une dissolution linéaire d'abord suivie par une baisse de la libération proche de l'équilibre et une stabilisation de la concentration de l'ion en solution (atteinte de l'équilibre thermodynamique) — inspirée d'Appelo & Postma (2005) © CRC Press 2006. Reproduit avec permission..... | 15 |
| Figure 2.2 Diagramme de Pourbaix pour l'arsenic à une activité de 10^{-4} , une pression de 1 bar et température de 25 °C — effectué avec Geochemist Workbench..... | 19 |
| Figure 2.3 Schéma illustrant les différents mécanismes de sorption — adaptation de Strawn, 2021, qui est une adaptation de Strawn et al., 2020 © Reproduit avec permission | 23 |
| Figure 2.4 Illustration schématique de la sorption des ions à la surface d'un matériel chargé : en dessous du pH_{pzc} , les surfaces sont chargées positivement, et donc il y a sorption d'anions, au-dessus du pH_{pzc} , la surface est chargée négativement, et donc il y a sorption de cation de manière préférentielle (inspirée de (Appelo & Postma, 2005)). © CRC Press 2006. Reproduit avec permission | 26 |
| Figure 2.5 Isotherme type Langmuir avec q_{max} — capacité de sorption maximale, K_L la constante de Langmuir | 30 |
| Figure 2.6 Différentes variations du modèle de Langmuir — I Modèle simple — II Modèle avec site multiple et différent — III modèle généralisé avec une infinité de sites différents — IV site avec absorption multiple coopérative, V site accueillant des particules se dissociant et VI site avec multicouches — Figure tirée de Swenson & Stadie, 2019 © 2019 American Chemical Society, Reproduit avec permission | 31 |
| Figure 2.7 Adsorption du chrome sur des surfaces de corindon. La surface grisée est interprétée comme les ions de chrome précipitant à la surface du corindon (Ford et al. 2001, données Katz & Hayes, 1995). © 2001 Elsevier, Reproduit avec permission | 32 |
| Figure 2.8 Formation de minéraux secondaires par précipitation de surface. Figure modifiée de Stumm & Morgan, 1996. © 1995 John Wiley and Sons, Reproduit avec permission..... | 39 |
| Figure 2.9 Structure de LDH – Couche d'hydroxydes avec de l'Al et du Ni (peut être un autre métal divalent et un autre métal trivalent) ainsi que des couches intermédiaires remplies par des | |

| | |
|--|-----|
| anions qui balancent la charge positive de l'hydroxyde (peuvent aussi être des ions arsénates). | |
| Figure tirée de Siebecker et al. (2018). © 2018 Elsevier Inc., Reproduit avec permission .. | 40 |
| Figure 2.10 - Exemple de la solubilité des hydroxydes de métaux en fonction du pH. Figure tirée de Cravotta III (2008). © 2008 Elsevier Inc., Reproduit avec permission..... | 42 |
| Figure 2.11 Schéma d'une mini-cellule d'altération..... | 50 |
| Figure 2.12 Schéma d'une colonne en plein rinçage | 52 |
| Figure 2.13 Représentation conceptuelle d'une cellule de terrain (adapté de Lévesque Michaud 2016 et Demers et al. 2013) | 53 |
| Figure 2.14 Représentation schématique des expériences batch avec les conditions initiales et à l'équilibre. Tous les ions en couleurs sont le même ion à l'étude | 56 |
| Figure 2.15 — Complexé d'EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) déprotonné et d'un métal — tiré et modifié de (Medicinal Chemistry Chelation Therapy, https://pharmafactz.com/medicinal-chemistry-chelation-therapy/ , 2021) | 62 |
| Figure 3.1 Localisation de Lac Tio | 77 |
| Figure 3.2 Localisation du site Canadian Malartic (Ni 43-101 Lehouiller et al., 2021) | 78 |
| Figure 3.3 — Localisation du site Eléonore (Goldcorp [2018]) | 81 |
| Figure 3.4 Mini-cellules vues de haut | 87 |
| Figure 3.5 Colonne de stériles (Malartic et TIO) avant le début des rinçages. De gauche à droite : CPO CTRL, CPO EDTA, CGR CTRL, CGR EDTA, AUM CTRL, AUM EDTA, TCH CTRL, TCH EDTA, TIO CTRL, TIO EDTA. | 89 |
| Figure 3.6 - Illustration des étapes de la méthode proposée pour atteindre une meilleure gestion du risque associé au DNC | 97 |
| Figure 4.1 Évolution du pH (a) et des concentrations métalliques dans le contrôle (point rose) et dans les expériences avec EDTA (carré violet) : Ca (b), Mg (c), Fe (d), S (e), Ni (f). Attention à l'échelle logarithmique sur tous les graphes sauf (a). La ligne pointillée représente la limite de détection. Ligne pointillée pour montrer quand la concentration d'EDTA a été augmentée. Adaptée de l'article dans l'annexe A | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.2 Sur l'axe y de droite : Concentration molaire d'EDTA [M], concentration molaire cationique totale (sans le Na, présent dans le sel d'EDTA) et la concentration molaire de Ca+Mg+Mn+Fe [M]. Sur l'axe y de gauche, la proportion de cations versus EDTA calculé à partir des concentrations totale de cations et d'EDTA en solution. | 104 |
| Figure 4.3 Observation au microscope optique d'ilménite dans l'échantillon EDTA post-démantèlement ne présentant pas de traces de suraltération et observation d'un grain de pyrite légèrement passivé sur sa surface inférieure, mais ayant l'air frais sur sa surface supérieure | 106 |
| Figure 4.4 Charges cumulatives du fer versus soufre (a) et des cations pouvant être inclus dans les sulfures (Ni, Cu, Co, Zn et Fe) versus soufre..... | 107 |
| Figure 4.5 Isotherme de sorption de Langmuir [linéaire (coloré) et non linéaire (noir)] pour le Ni à pH 6,15 : a) le matériel initial à un ratio L/S de 4, b) pour le matériel initial à un ratio L/S de 10, c) pour le matériel contrôle post expérience cinétique à un ratio L/S de 4. | 108 |
| Figure 4.6 Évolution du pH (a), de la concentration d'EDTA (b) et des concentrations métalliques dans le contrôle (couleur violette) et dans les expériences avec EDTA (couleur verte) pour toutes les lithologies : Ca (c), Mg (d), Fe (e), S (f), Ni (g), Zn (h). Attention à l'échelle logarithmique sur tous les graphes sauf a et b. La ligne noire pointillée représente la limite de détection | 115 |
| Figure 4.7 Projection des courbes oxydations-neutralisation et position des lithologies par rapport aux courbes. Les teneurs représentées sont les teneurs moyennes de la colonne CTRL et EDTA (n=2) pour chaque lithologie. | 116 |
| Figure 4.8 Taux de lixiviation en fonction de la lithologie et des cations | 117 |
| Figure 4.9 Capacité de sorption pour le Zn à un ratio liquide/solide de 4 et à pH de 6.15 pour le matériel initial et final a) CPO, b) CGR, c) AUM, d) TCH | 118 |
| Figure 4.10 Évolution du pH (a), de la concentration d'EDTA (b) et des concentrations des métaux et des métalloïdes dans le contrôle (couleur pâle) et dans les expériences avec EDTA (couleur foncée): As (c), Sb (d), Ca(e), Fe (f), S (g), Cu (h), Ni (i), Zn (j). Attention à l'échelle logarithmique sur l'axe y..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.11 Épuisement de l'arsenic dans le matériel de la colonne EDTA (Comparaison de la teneur initiale d'arsenic versus la charge cumulative d'As lixivieé) | 125 |
| Figure 4.12 Analyse de l'arsenic dans les couches du matériel contrôle (cercles) et du matériel EDTA (carrés) après les expériences cinétiques | 125 |
| Figure 4.13 - Ratio molaire cumulatif dans l'expérience avec EDTA: a) ratio As versus Fe, b) ratio S versus Fe et c) ratio oxyanions versus Fe | 127 |
| Figure 4.14 Données de sorption et isothermes de Langmuir (non linéarisés) sur le résidu initial et final (couche supérieure et inférieure de la colonne à pH 6.15) | 128 |
| Figure 5.1 Concentration d'As dans les rinçages de mini-cellule 0,057 mM PO ₄ et CTRL (eau déionisée) | 132 |
| Figure 5.2 Concentrations d'arsenic dans les rinçages en mini-cellule avec 0,02 M d'EDTA et 0,02 M de GLDA (séparation)..... | 133 |
| Figure 5.3 Concentrations de fer dans les rinçages en mini-cellules avec 0,02 M d'EDTA et 0,02 M de GLDA (séparation) | 133 |
| Figure 5.4 Concentrations d'arsenic dans les rinçages en mini-cellules avec 0,02 M d'EDTA et le mélange EDTA (0,02 M)+PO ₄ (5,7 mM) | 134 |
| Figure 5.5 Concentrations d'arsenic dans les rinçages en mini-cellules avec 0,02 M d'EDTA, 0,02 M GLDA et le mélange EDTA (0,01 M)+GLDA (0,01 M) | 134 |
| Figure 5.6 Proportion des phylums dominants dans les échantillons de Canadian Malartic par traitement (Initial, Final Contrôle, Final EDTA) avec un tableau recensant le nombre de microorganismes identifiés appartenant aux différents phylums ci-dessus | 139 |
| Figure 5.7 Proportion des phylums dominants dans les échantillons de Lac Tio par traitement (Initial, Final Contrôle, Final EDTA) avec un tableau recensant le nombre de microorganismes identifiés appartenant aux différents phylums ci-dessus. À noter que peu de séquences ont pu être récupérées dans l'échantillon initial de Lac Tio..... | 140 |
| Figure 5.8 Proportion des phylums dominants dans les échantillons d'Eléonore par traitement (Initial, Final Contrôle) avec un tableau recensant le nombre de microorganismes identifiés | |

| | |
|---|-----|
| appartenant aux différents phylums ci-dessus. L'EDTA n'est pas représenté, car il y a trop peu de séquences ayant été identifiées | 141 |
| Figure 5.9 Conductivité versus Concentration de cations dans les rinçages contrôles | 148 |
| Figure 5.10 Mise en perspective des excès de concentration d'EDTA relative ou fixe | 149 |
| Figure 5.11 Adsorption du Zn sur les différents matériaux de la mine Canadian Malartic. Adapté de Marmier et al. (2024b)..... | 150 |
| Fig. A.1 Evolution of (a) pH , and dissolved metal concentrations in the control (CTRL, pink dots), and EDTA experiments (purple squares): (b) Al, (c) Ca, (d) Co, (e) Cu, (f) Fe, (g) Mg, (h) Mn, (i) Ni, (j) S , (k) Zn Note the logarithmic scale for all graphs except a and b. The horizontal dashed line represents the detection limit | 214 |
| Fig. A.2a) Experimental data of cumulative subsequent sulfate and cumulative Ca+Mg+Mn loadings [mg] normalized to the mass of rock [kg] in the control kinetic experiment (inset) and A.2b) projection of the Lac Tio control waste rock sample (mean values of the initial two samples) on the extrapolation of the neutralization curves | 215 |
| Fig. A.3 Evolution of EDTA speciation during column testing with EDTA (total EDTA concentrations shown in red squares, see right y axis): (a) Calcium and unchelated H-EDTA form (dominant form of EDTA at neutral pH) with other species, (b) species (other than Ca) that occupy less than 10 % of the EDTA | 217 |
| Fig. A.4 On the left y axis: total EDTA molar concentrations (red squares), total molar concentration of cations (without Na, which is present in the EDTA salt) (dark blue circles) and Ca+Mg+Mn+Fe molar concentrations (light blue triangles). On the right y axis, proportion of total cations chelated with EDTA (black diamonds) | 218 |
| Fig. A.5 Mineralogical observations in a sample from the EDTA experiment with unaltered ilmenite (no "trellis" pattern observed) and slightly altered pyrite; scale bars are 200 μm . 220 | 220 |
| Fig. A.6 Cumulative loadings per kg of rock in the EDTA experiment, showing the relationship between (a) Fe and S and (b) Fe+Ni+Cu+Co+Zn and S | 221 |

| | |
|---|-----|
| Fig. A.7 Langmuir 1 (dotted green), non-linearized (black dashes) sorption isotherms and experimental points (individual points) on initial material before column experiments, L/S 42 | 223 |
| Fig. A.8 Langmuir 1 (dotted blue), non-linearized (black lines) sorption isotherms and experimental points (individual points) on initial material before column experiments, L/S 10 | 224 |
| Fig. A.9 Langmuir 1 isotherm excluding the outlier at equilibrium concentration (C_e) = 309 mg/L (dotted medium purple dotted line), q_{max} 187 mg/kg and K_L 0.009 L/mg, which is overlaying the non-linearized isotherm excluding the outlier (black dashed line), q_{max} 194 mg/kg and K_L 0.008 L/mg. Langmuir isotherm-1 including the outlier (light purple dotted lines), q_{max} 363 mg/kg and K_L 0.004 L/mg, and non-linearized sorption isotherms including the outlier (black dotted and dashed line), 1534 mg/kg and K_L 0.008 L/mg. Experimental points (individual points) on the post-dismantlement column material | 224 |
| Figure B.1 Acid Base Accounting results for each lithologies with non-acid generating potential in green, uncertain acid generation potential in white and acid generating potential in red | 244 |
| Figure B.2 - Evolution of (a) pH, (b) EDTA concentrations, and metal concentrations: Al (c), Ca (d), Co (e), Cu (f), Fe (g), Mg (h), Mn (i), Ni (j), S (k), Zn (l). Note the logarithmic scale for all graphs except a and b. Detection limits shown with dashed lines | 248 |
| Figure B.3 - Leaching rates measured in all columns for Ca, S, Fe, Mn, Cu, Co, and Ni | 249 |
| Figure B.4 - Sorption kinetics for 150 mg/L of Zn at pH 6.15 buffered in 0.1M MES with proportion of Zn adsorbed in time | 250 |
| Figure B.5 - Langmuir 1 (dotted) and non-linearized (dashed) sorption isotherms for a) CPO, b) CGR, c) AUM, d) TCH (initial and post column test) at pH of 6.15 buffered with 0.1 M MES | 251 |
| Figure C.1 - Evolution of pH (a), EDTA concentration (b) and metal and metalloid concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares): As(c), Sb (d), Al (e), Ca (f), Co (g), Cu (h), Fe (i), Mg (j), Mn (k), Ni (l), S (m), Zn (n) Note the logarithmic scale for all graphs except a and b. Dashed line represents the detection limit | 276 |

| | |
|---|-----|
| Figure C.2 -Depletion of As and Sb in the EDTA kinetic experiments. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses | 277 |
| Figure C.3 - Evolution of EDTA speciation during column testing with EDTA on the left y axis and the concentration of total EDTA on the right y axis | 278 |
| Figure C.4 -a) Experimental points for cumulative subsequent loadings of Sulfate vs Ca+Mg+Mn obtained in the control leaching experiment; b) Projection of the Eleonore tailings Ca+Mg+Mn vs SO ₄ solid content on the extrapolation of the neutralization curve from a) | 279 |
| Figure C.5 - As concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares) in the solids after the leaching experiment. The dashed line is the initial concentration in the tailings. Note that the concentration scale is discontinuous after 60 mg/kg. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses | 280 |
| Figure 6 - Sb concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares) in the solids after the leaching experiment. The dashed line is the initial concentration in the tailings. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses | 281 |
| Figure 7 - S concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares) in the solids after the leaching experiment. The dashed line is the initial concentration in the tailings. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses | 281 |
| Figure C.8 - Cumulative loadings, relation between Fe and As (a) and Fe and S(b) and Fe and Sb+As+S (c) in the EDTA experiment | 284 |
| Figure C.9 - Batch sorption results for initial Eléonore tailings (circle dark green) with dotted line for Langmuir isotherm, material from the top of the control column (2-5 cm) after the leaching experiment (square medium green) with small dashed line for Langmuir isotherm, and material from the bottom of the control column (15-25 cm) after the leaching experiment (diamond light green) with spaced dashed line for Langmuir isotherm at a pH of 6.15 with 0.1M MES with an equilibration time of 24h. Error bars are based on a 10 % error on the measured values | 285 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|------------|--|
| α | Activité des ions |
| α_1 | Vitesse de sorption initiale |
| β | Constante de désorption |
| γ | Coefficient d'activité |
| A | Surface spécifique |
| AC | Acide citrique |
| ADN | Acide désoxyribonucléique (<i>Desoxyribonucleic acid DNA</i> , en anglais) |
| ARD | <i>Acid Rock Drainage</i> (voir DMA) |
| ASTM | Société américaine pour les tests et matériaux (<i>American Society for Testing and Materials</i> , en anglais) |
| AUM | Ultramafique altérée |
| b | Coefficient d'interaction latérale |
| C | Concentration |
| C_i | Concentration initiale |
| C_e | Concentration l'équilibre |
| CEBC | Couverture avec effet de barrière capillaire (<i>Cover with capillary break effects CCBE</i> , en anglais) |
| CGR | Grauwacke carbonaté |
| CND | <i>Contaminated neutral drainage</i> (voir DNC) |
| CPO | Porphyre carbonaté |
| CTEU-9 | Essai de lixiviation pour évaluer la mobilité des espèces inorganiques |
| CTRL | Contrôle |
| C_w | Concentration de l'ion en solution |

| | |
|-----------------|---|
| D | Coefficient de diffusion |
| D ₁₀ | Diamètre des particules à 10 % passant |
| D ₉₀ | Diamètre des particules à 90 % passant |
| DMA | Drainage minier acide (<i>Acid rock drainage ARD</i> , en anglais) |
| DNC | Drainage neutre contaminé (<i>Contaminated neutral drainage CND</i> en anglais, synonymes <i>Neutral mine drainage NMD</i> , et <i>Metal Leaching ML</i>) |
| DRX | Diffractométrie à rayons X (<i>X-ray diffraction XRD</i> , en anglais) |
| EDTA | Acide éthylènediaminetétraacétique (<i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i> , en anglais) |
| EDTMP | Acide éthylènediaminetétraméthylène phosphonique (<i>ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)</i> , en anglais) |
| E _h | Potentiel rédox |
| EL | Échantillon provenant de la mine Eléonore |
| ESG | Environnement, société et gouvernance |
| EXAFS | Spectroscopie de structure fine avec rayons X étendus (<i>extended X-ray absorption fine structure spectroscopy</i> , en anglais) |
| FE-SEM | Microscope électronique à balayage à effet de champ (<i>Field effect scanning electron microscope</i> , en anglais) |
| FRX | Fluorescence à rayon X (<i>X-ray Fluorescence, XRF</i> en anglais) |
| FTIR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , en anglais) |
| GLDA | Acide N-N diacétique glutamique (<i>Glutamic diacetic acid</i> , en anglais) |
| G _s | Densité relative des grains |
| HM | Métaux lourds (<i>Heavy metals</i> , en anglais) |
| ICP-AES | Spectromètre d'émission atomique à couplage inductif (<i>Inductively coupled plasma</i> |

atomic emission spectrometer, en anglais)

| | |
|------------------------|---|
| ICP-MS | Spectomètre de masse à plasma à couplage inductif (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometer, en anglais</i>) |
| IEP | Point isoélectrique (<i>Isoelectric point, en anglais</i>) |
| INAP | Réseau international pour la prévention acide (<i>International network for acid prevention, en anglais</i>) |
| IS | Indice de saturation (<i>Saturation index, en anglais</i>) |
| IUPAC | Union internationale de la chimie pure et appliquée (<i>International union of pure and applied chemistry, en anglais</i>) |
| K | Constante d'équilibre/réaction |
| K _d | Facteur de retardement |
| K _L | Constante de Langmuir |
| K _F | Constante de Freundlich |
| K _{formation} | Constant de formation |
| K _{ps} | Produit de solubilité |
| L | Ligand |
| LS | Ratio solide liquide (<i>Liquid to solid ratio, en anglais</i>) |
| LDH | Hydroxydes à double couche (<i>Layered double hydroxides, en anglais</i>) |
| M | Masse |
| MEB | Microscope électronique à Balayage (<i>Scanning electron microscope, SEM en anglais</i>) |
| MES | Acide 2-(N-morpholino) éthane sulfonique (<i>2-(N-Morpholino)ethanesulfonic acid, en anglais</i>) |
| MEND | Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier (<i>Mine Environment Neutral Drainage, en anglais</i>) |

| | |
|-------------------|--|
| ML | <i>Metal leaching</i> (voir DNC) |
| n | Paramètre de non linéarité de Freundlich |
| NAG | Potentiel de génération d'acide net (<i>Net acid generation</i> , en anglais) |
| NI 43-101 | Instrument national 43-101, standard de divulgation pour les projets miniers (<i>National instrument 43-101, standard of disclosure for mineral projects</i> , en anglais) |
| NMD | <i>Neutral Mine Drainage</i> (Voir DNC) |
| NPGA | Non potentiellement génératrice d'acidité (<i>Not potentially acid generating NPAG</i> , en anglais) |
| ORP | Potentiel d'oxydoréduction (Eh) |
| OS | Objectif spécifique |
| PA | Potentiel acide (<i>Acid potential AP</i> , en anglais) |
| pH | Potentiel hydrogène |
| pH _{pzc} | Potentiel hydrogène où le potentiel de charge surfacique est zéro (<i>potential of zero charge</i> , en anglais) |
| PFO | Equation de pseudo premier ordre (<i>Pseudo-First order</i> , en anglais) |
| PGA | Potentiellement génératrice d'acidité (<i>Potentially acid generating PAG</i> , en anglais) |
| pK | constante d'affinité (souvent pK _a et pK _b pour le potentiel de dissociation d'acide et de base) |
| PN | Potentiel neutralisant (<i>Neutralizing potential NP</i> , en anglais) |
| PNC | Potentiel neutralisant liés aux carbonates |
| PNN | Potentiel de neutralisation net (<i>Net neutralization potential NNP</i> , en anglais) |
| PSO | Equation de pseudo second ordre (<i>Pseudo-second order</i> , en anglais) |
| PVC | Polychlorure de vinyle (<i>Polyvinyl chloride</i> , en anglais) |
| Q | Produit d'activité ionique |

| | |
|------------|--|
| q ou q_t | Concentration adsorbée par le solide |
| q_e | Concentration à l'équilibre dans le liquide |
| q_{\max} | Capacité de sorption maximale |
| ρ | Densité apparente |
| R | Coefficient de retardement |
| RNP | Ratio de neutralisation potentielle (neutralization potential ratio NPR, en anglais) |
| rRNA | Acide ribonucléique ribosomique (<i>Ribosomal Ribonucleic acid</i> , en anglais) |
| SPLP | Essai de lixiviation pour évaluer la mobilité des espèces inorganiques (<i>Synthetic Precipitation leaching procedure</i> , en anglais) |
| θ | Porosité |
| t | Temps |
| TCH | Schiste talc et chlorite |
| TCLP | Essai de lixiviation pour évaluer la mobilité des espèces inorganiques (<i>Toxic characteristic leaching procedure</i> , en anglais) |
| TEM | Microscopie électronique à transmission (<i>Transmission electron microscopy</i> , en anglais) |
| TIO | Échantillon de la mine Lac Tio |
| u | Vitesse d'un fluide |
| UQAM | Université du Québec à Montréal |
| V | Volume |
| x | Distance dans le sens du flux |
| XAFS | <i>X-ray absorption fine structure spectroscopy</i> (voir EXAFS) |
| X | Cation |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|--|-----|
| ANNEXE A Article 1 : « Development of a Neutral Mine Drainage Prediction Method Using Modified Kinetics Tests and Assessment of Sorption Capacities on a Positive Control ». | 202 |
| ANNEXE B Article 2 : « Contaminated neutral drainage prediction for different waste rock lithologies – Case Study of Canadian Malartic» | 236 |
| ANNEXE C Article 3 : « The use of EDTA leaching method to predict As and Sb Neutral Mine Drainage from the Eleonore tailings » | 262 |

AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans cette thèse ont fait l'objet de publications révisées par les pairs dans des revues scientifiques, des comptes-rendus de conférences ainsi que des présentations à plusieurs conférences. La manière dont ces travaux s'intègrent à la thèse sera présentée dans la section 1.4.

Je suis l'auteur principal de ces publications et ai contribué à la conception, à l'expérimentation, à l'analyse, à la rédaction, à la recherche bibliographique, à la méthodologie et à la visualisation des différents travaux. Les articles seront publiés en libre accès dès que ceux-ci seront acceptés. Mon directeur de thèse, Benoît Plante, ainsi que mes co-superviseurs, Isabelle Demers et Mostafa Benzaazoua, sont co-auteurs des travaux et ont contribué aux travaux avec la conception du projet ainsi qu'avec l'amélioration des travaux écrits. Les partenaires industriels ont participé à la relecture des travaux et sont les suivants : Mathieu Fillion, Macoura Kone et Marie-Pier Ross-Pilon pour Rio Tinto Fer et Titane, Sabah Khalifa Lounate et Nathalie Tremblay pour Agnico Eagle - Mine Canadian Malartic et Geneviève Pepin pour Newmont Corporation. Ces personnes ont fourni leur apport en ayant révisé les publications étant associées à leur site. Les publications et travaux de communication sont présentés dans la liste ci-dessous :

Publications dans revues scientifiques :

Marmier V., Plante B., Demers I. Benzaazoua M., (2024). Development of a neutral mine drainage prediction method using modified kinetics tests and assessment of sorption capacities. Article accepté 26 septembre 2024 à *Mine Water and the Environment*.

Marmier V., Plante B., Demers I. Benzaazoua M. (2024). Contaminated neutral drainage prediction for different waste rock lithologies – Case Study of Canadian Malartic. Article soumis le 28 août 2024, retourné par le journal pour révision le 7 novembre 2024. Soumis au *Journal of Geochemical Exploration*.

Marmier V., Plante B., Demers I. Benzaazoua M. (2024). The use of EDTA leaching method to predict As and Sb Neutral Mine Drainage from the Eleonore tailings. Article soumis le 10 septembre 2024 au *Journal of Geochemical Exploration*.

Compte-rendus de conférence

Marmier V., Plante B., Demers I. Benzaazoua M., Fillion M. (2024). Development of a prediction method for contaminated neutral drainage: Case of Lac Tio, Québec. *Proceedings of the 15th*

International Mine Water Association (IMWA) and West Virginia Task Force (WVTF),
Morgantown, West Virginia, United States of America, April 21st -26th.

Marmier V., Plante B., Demers I. Benzaazoua M., Fillion M., Pepin G. (2024). Prediction of contaminated neutral drainage using kinetic tests and sorption experiments – Case studies of mines with different challenges *Proceedings of the 13th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Halifax, New Brunswick, Canada, September 16th -20th.

Marmier V., Plante B. Demers I. Benzaazoua M., Expérience Cinétiques Modifiées: Une approche intégrative afin de déterminer le risque de drainage neutre contaminé des rejets miniers, Affiche, Québec Mines + Énergies, Québec

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte et problématique

L'industrie minière est une industrie d'extraction de ressources très importante dans le contexte de développement technologique actuel. L'industrie de l'extraction minérale répond à une grande variété de besoins, mais elle génère aussi toutes sortes de rejets. Ces rejets doivent être gérés de manière responsable si l'industrie vise à atteindre les buts fixés par les critères environnement, société et gouvernance (ESG), gage d'une exploitation responsable.

Le minerai est, par définition, l'assemblage des minéraux contenant le ou les éléments d'intérêt économique (la plupart du temps, associés à des sulfures, dans le cas des mines polymétalliques ou de l'or). Les rejets miniers se présentent en général sous deux catégories principales : les résidus miniers, produits à la suite de l'extraction du minéral d'intérêt ayant une valeur économique et les stériles miniers, qui sont les roches ne contenant pas le minéral d'intérêt ou ne dépassant pas la teneur limite d'exploitation pour être considérées comme économiquement exploitables. Les résidus et stériles miniers, bien qu'ils ne contiennent pas de minéral d'intérêt en quantité suffisante, peuvent contenir de potentiels contaminants. Ces contaminants peuvent être relargués par les processus d'altération naturelle des roches mises à la surface. Ceci peut avoir un impact sur la concentration des métaux, des métalloïdes et sur l'acidité des eaux de drainage minier. L'acidité et les concentrations de métaux et de métalloïdes peuvent entraîner des conséquences préjudiciables sur les écosystèmes en aval des lieux d'entreposage de rejets miniers.

L'acidité est souvent la plus grande source d'inquiétude à cause de ses effets sur l'environnement. Les minières sont conscientes des différents problèmes liés à la génération de drainage minier acide (DMA) (qui peut aussi être appelé le drainage rocheux acide – acid rock drainage (ARD) en anglais). Celui-ci a été étudié extensivement et mis en avant, par exemple, par Blowes et al. (2005) et Nordstrom & Alpers, (1999) et celui-ci est étudié depuis les années 1940 (par ex. : Colmer et al., 1950; Colmer & Hinkle, 1947; Singer & Stumm, 1970). Le DMA peut s'instaurer aussitôt que les rejets issus de l'extraction des gisements sont déposés sur le site. Celui-ci se produit en raison de l'instabilité des minéraux sulfureux à pression atmosphérique qui vont s'oxyder en contact de l'eau et de l'oxygène et vont produire de l'acidité (pour la plupart des minéraux sulfureux). Cette acidité peut être compensée par des minéraux qui ont la capacité de neutraliser l'acidité, appelés minéraux neutralisants (Lawrence & Scheske, 1997). Dans les pratiques courantes, il est capital

de déterminer le potentiel d'acidification et le potentiel de neutralisation en se fondant sur des tests d'évaluation du risque associé au DMA (balance entre minéraux sulfureux versus minéraux neutralisants).

Le DMA a été une préoccupation de longue date pour les minières, mais celui-ci est de mieux en mieux compris et maîtrisé. Différents outils et méthodes de restauration ont été développés afin de contrôler les risques associés à celui-ci. Alors que le DMA est bien étudié et reconnu, le drainage neutre contaminé (DNC – contaminated neutral drainage CND en anglais) (aussi appelé drainage minier neutre-neutral mine drainage NMD en anglais ou encore lixiviation des métaux – metal leaching ML en anglais) est un processus moins bien compris et peut s'avérer tout de même problématique (par ex. Ball & Nordstrom, 1989; Church et al., 2007; Heikkinen & Räisänen, 2009; Lévesque Michaud et al., 2017; Nicholson, 2004; Plante et al., 2011). En effet, quand les minéraux neutralisants ont la capacité de consommer l'acidité entière générée par l'oxydation des sulfures (par leur abondance ou leur capacité de compenser l'acidité), le pH reste dans la zone neutre (pH de 6 et 9) et ne diminue pas en dessous de 6. Néanmoins, les sulfures qui s'oxydent lorsqu'exposés à l'atmosphère (et qui génèrent l'acidité) peuvent tout de même libérer des contaminants (métaux et métalloïdes) qui peuvent s'avérer toxiques pour les écosystèmes et qui doivent respecter des normes environnementales strictes.

Les causes du DNC peuvent être variées et dépendent de la minéralogie et de la dynamique géochimique des rejets miniers, ce qui en fait un phénomène difficile à prédire. En effet, celui-ci peut se développer dès le début de l'exposition des roches à la surface, avec l'altération des minéraux qui cause des concentrations aqueuses de contaminants au-dessus des normes fixées par les gouvernements. Il est aussi possible que le DNC n'apparaisse qu'après une certaine période. La lixiviation des métaux/métalloïdes est retardée par des processus de sorption et précipitation observés dans le cas du DNC (par ex. Blowes et al., 2000, p. 200; Demers et al., 2013; Lévesque Michaud, 2016; Nordstrom, 2011; Plante, 2010) mais également dans le contexte du transport des contaminants dans le sol et les aquifères (Fonseca et al., 2011; Jakomin et al., 2015; Kent et al., 2002). La sorption et la précipitation sont des phénomènes d'immobilisation des contaminants et peuvent être temporaires si les conditions hydrogéochimiques changent (par exemple, changement de régime hydrique, changement de conditions oxydoréductrices) ou si les sites de sorption ne sont plus capables de répondre à la charge de contaminants à adsorber (saturation).

En raison des effets du drainage minier de manière générale, les entreprises minières ont besoin d'outils pour pouvoir prédire celui-ci en amont des opérations minières. Cela permet d'avoir une meilleure gestion des rejets et de l'eau qui vont être produits lors de l'exploitation. Les outils existants à des fins de prédition du DMA sont des tests cinétiques et statiques. Les méthodes statiques sont utiles et rapides pour déterminer le potentiel d'acidité et les teneurs en métaux lixiviables des rejets miniers (Bouzahzah et al., 2014b). Ces méthodes font le bilan entre les minéraux générateurs d'acidité (sulfures) et les minéraux neutralisants (carbonates, hydroxydes de fer et aluminium, silicates), comme les méthodes de bilan acide-base (p.ex. Lawrence & Scheske, 1997; Lawrence & Wang, 1997 et Sobek et al., 1978). Si le bilan montre un excès d'acidité, il est classé comme potentiellement générateur d'acide (PGA). Si le bilan montre un excès de capacité neutralisante, il est classé comme non générateur d'acide (NPGA). Les méthodes cinétiques, quant à elles, sont plus chronophage que les essais statiques mais permettent de déterminer l'évolution de la qualité de l'eau en fonction du temps (Bouzahzah et al., 2014b; MEND, 2009; Villeneuve et al., 2003).

Néanmoins, les méthodes de prédition cinétique ne sont pas adéquates pour des prédictions de DNC sur le long terme à cause du retard créé par les phénomènes de sorption et de précipitation qui retiennent les métaux/métalloïdes dans la matrice rocheuse. Le DNC ne peut pas être détecté dans des délais raisonnables à l'échelle de laboratoire avec des essais cinétiques à l'eau désionisée. Dans le but d'améliorer la prédition du drainage minier neutre, Lévesque Michaud, (2016) et Plante et al., (2015) ont proposé l'utilisation d'agents chélateurs tels que l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et l'acide citrique (AC) dans des essais cinétiques modifiés (mini-cellules et cellules d'altération). Un agent chélateur, par définition, est une molécule chimique capable de fixer des ions à l'intérieur de sa structure (l'étymologie du mot chélateur est « pince du crabe, serre d'oiseau » [Académie Française, 2024]). L'utilisation d'agents chélateurs vise, d'abord, à empêcher les métaux/métalloïdes de s'adsorber sur les surfaces. Ensuite, leur utilisation sert aussi à empêcher la précipitation en chélatant les métaux/métalloïdes en solution, les rendant moins disponibles aux interactions avec les solides et entre eux. Néanmoins, les rinçages cinétiques utilisant des agents chélateurs dans les études décrites précédemment provoquaient la lixiviation excessive de métaux/métalloïdes, indiquées par des traces d'altération inhabituelle à l'état naturel. Des révisions de la méthode de lixiviation étaient nécessaires pour réduire ces effets d'altération

excessive. Ces essais devaient aussi être inclus dans une approche généralisée d'évaluation du risque de DNC.

1.2 Objectifs

1.2.1 Objectif principal

L'objectif principal de cette thèse est de proposer une approche méthodologique de laboratoire permettant d'évaluer le risque de génération de DNC associé à différents rejets miniers. Pour atteindre cet objectif, une approche de prédiction a été élaborée avec plusieurs essais. Cette approche a permis d'évaluer le risque de DNC de manière holistique. L'approche a été appliquée sur six matériaux différents (cinq stériles et un résidu) provenant de trois mines différentes (Lac Tio, Canadian Malartic et Eléonore) ont été soumis aux différentes méthodes dans le but d'estimer leurs risques de DNC.

1.2.2 Objectifs spécifiques et hypothèses sous-jacentes

Les objectifs spécifiques (OS) et leurs hypothèses correspondantes sont présentés dans cette section.

Objectif spécifique 1 :

Valider l'approche méthodologique avec un contrôle positif de DNC, c'est-à-dire avec un ratio de risque (capacité de sorption/concentration du contaminant dans le solide) en dessous de 1.

Hypothèse 1 :

En comparant la capacité de sorption du matériel avec la concentration de contaminant d'intérêt initiale (capacité de sorption du contaminant /teneur en contaminant = ratio de risque), il est possible d'estimer le risque associé au DNC.

Objectif spécifique 2 :

Évaluer le degré de complexation des cations dans les lixiviats de tous les matériaux avec les programmes d'équilibre thermodynamique et ajuster la concentration de l'agent chélateur afin de minimiser l'excès ou le manque d'agent chélateur.

Hypothèse 2 :

La concentration de l'agent chélateur dans les essais cinétiques doit être adaptée afin d'être en léger surplus (50 % de chélateur libre en solution) pour permettre la chélation efficace

des contaminants sans induire une lixiviation excessive des minéraux réfractaires à l'oxydation.

Objectif spécifique 3 :

Vérifier si l'utilisation de la méthode de lixiviation avec un agent chélateur peut être utilisée pour la prédiction de DNC riche en oxyanions.

Hypothèse 3 :

L'utilisation d'agent chélateur fonctionne aussi bien pour la lixiviation des cations que des oxyanions, car l'agent chélateur empêche la précipitation et la sorption.

1.3 Organisation de la thèse

Cette thèse est divisée en six chapitres, y compris l'introduction (chapitre 1). Un format de thèse par article hybride est utilisé, c'est-à-dire que la thèse est rédigée suivant un plan classique d'une thèse, avec les articles complets fournis en annexes.

Le chapitre 2 présente une revue de littérature critique sur la géochimie des rejets miniers et du comportement des ions en solution aqueuse ; des mécanismes de sorption ; des essais statiques et cinétiques pour prédire la qualité d'eau ; des essais de sorption ; l'utilisation des agents chélateurs de manière générale ainsi que l'application de ceux-ci. De plus, l'implication de la microbiologie dans la géochimie des rejets miniers sera discutée.

Le chapitre 3 sert à introduire la méthodologie complète des essais et des caractérisations requises. Les différents sites d'où proviennent les matériaux seront présentés.

Le chapitre 4 est une synthèse des articles scientifiques rédigés dans le cadre de cette thèse.

- Le chapitre 4.1 met en avant les résultats de la méthode obtenus pour le site de Lac Tio comme témoin positif de la méthode d'estimation de risque de DNC. Cet article répond aux OS 1 et 2. Les résultats montrés sont les résultats des caractérisations initiales (chimiques et minérales) ainsi que les résultats d'essais cinétiques avec agent chélateur et d'essais de sorption pour le Ni. Le risque de DNC est évalué et le temps de délai de DNC est calculé (Annexe A).
- Le chapitre 4.2 met en avant les résultats de l'application de la méthode pour quatre matériaux du site de Canadian Malartic par rapport au risque de DNC pour une meilleure

compréhension des matériaux. Cet article répond à l'OS 2. Les résultats montrés correspondent aux résultats des caractérisations initiales (chimiques et minérales) ainsi que les résultats d'essais cinétiques avec agent chélateur et d'essais de sorption pour le Zn. Le risque de DNC est évalué pour les quatre lithologies de stérile minier (Annexe B).

- Le chapitre 4.3 présente les résultats de la méthode lorsqu'appliquée aux résidus miniers de la mines Éléonore comme matériel lixiviant des oxyanions comme l'arsenic et l'antimoine. Cet article met en avant les potentiels mécanismes liés à la lixiviation de l'As dans les résidus de la mine Éléonore et fait état des risques à long terme associés à ces oxyanions. L'article répond aux OS 2 et 3. Similairement aux chapitres 4.1 et 4.2, des caractérisations initiales du matériel ainsi que les résultats d'essais cinétiques avec agent chélateur et d'essais de sorption sont présentés pour l'As et le Sb. L'évolution du risque de DNC-As-Sb est évalué (Annexe C).

Le chapitre 5 expose des résultats supplémentaires, notamment des essais préliminaires en mini-cellules avec différents agents chélateurs effectués sur les résidus de la mine Éléonore, pour choisir la meilleure option d'agent chélateur. Des résultats de caractérisations microbiologiques seront brièvement exposés afin d'apprécier l'effet de l'EDTA sur les communautés et d'incorporer les pratiques de caractérisations microbiennes de manière plus systématique dans les études géochimiques. Finalement, une vue d'ensemble de la méthodologie sera présentée comme point de réflexion sur les points additionnels nécessitant des améliorations par rapport à la méthode présentée dans cette thèse.

Le chapitre 6 fait une conclusion du travail et présente des recommandations d'améliorations.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre introduit les notions importantes pour comprendre les bases sur lesquelles repose la méthode proposée pour déterminer le risque de DNC. Pour commencer, les mécanismes d’oxydation et de dissolution (chapitres 2.1 et 2.2) seront expliqués, car ceux-ci sont les sources principales des ions en solutions (chapitre 2.3). Par la suite, les mécanismes de sorption et de précipitation (chapitres 2.4 et 2.5) seront expliqués afin de comprendre ce qui peut retarder la mobilisation des contaminants. Le drainage minier ainsi que les méthodes permettant de prédire sa qualité seront présentés pour définir ce qui est connu et quels sont les besoins en prédiction du DNC (chapitres 2.6 et 2.7). Le mouvement des fluides dans un milieu non saturé sera abordé dans le chapitre 2.8. Une revue critique des agents chélateurs ainsi que leur utilisation sera exposée afin de comprendre l’origine des rinçages modifiés avec des agents chélateurs (chapitre 2.9). Pour terminer la revue de littérature, une présentation brève du rôle de la microbiologie dans les rejets miniers sera faite dans le chapitre 2.10.

2.1 Altération des minéraux générateurs d’acidité et des minéraux neutralisants

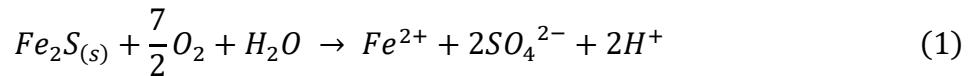
L’altération des minéraux est le mécanisme initial qui implique la lixiviation des ions dans l’eau interstitielle des rejets miniers. L’altération est un terme général qui englobe l’oxydation et la dissolution. Dans ce chapitre, les processus d’oxydation des minéraux générateurs d’acidité seront décrits de manière non exhaustive avant de détailler la capacité neutralisante des minéraux qui vont jouer un rôle antagoniste à la production de l’acidité. Afin de mieux comprendre les mécanismes d’altération, les théories thermodynamiques et cinétiques seront décrites dans le chapitre 2.2.

2.1.1 Minéraux générateurs d’acidité

La production d’acidité est un des aspects centraux quand il est question de géochimie des rejets miniers, à cause des dommages environnementaux que celle-ci peut engendrer. L’acidité est une conséquence de l’oxydation des sulfures. Les sulfures forment une large famille de minéraux primaires présents en quantité variable dans les rejets miniers et dont, entre autres, des minéraux comme la pyrite (FeS_2), la chalcopyrite ($CuFeS_2$), la sphalérite (ZnS) ou l’arsénopyrite ($FeAsS$).

Ces minéraux primaires sont des minéraux se trouvant dans la roche au moment de l'extraction. Ils apparaissent donc lors de la formation géologique initiale ou plus tard par altération géogénique (Blowes & Jambor, 1990). Ces sulfures, lorsqu'ils sont mis en contact avec l'atmosphère, sont déstabilisés géochimiquement et vont s'altérer par oxydation. L'oxydation est un phénomène de transfert d'électron entre un donneur et un receveur d'électron. Dans les cas des sulfures, ceux-ci se trouvent sous forme réduite du soufre et vont recevoir des électrons de la part d'un donneur d'électrons, que l'on nomme oxydant. L'oxydation la plus courante des sulfures est causée par l'oxygène dans l'air, mais il existe d'autres oxydants capables de causer ces réactions, comme le Fe(III) (Singer & Stumm, 1970). L'oxydation des sulfures par le fer ferrique n'est dominante qu'à des pH acides. En effet, le Fe(III) précipite hors de la solution lorsqu'il se trouve à pH neutre (Nordstrom et al., 2015, Brown & Jurinak, 1989 ; Moses et al., 1987). Le sulfure le plus abondant dans les gîtes métallifères, ainsi que dans la roche stérile alentour, est la pyrite (Fe_2S) (Nordstrom et al., 2015).

L'oxydation de la pyrite par l'oxygène est définie par l'équation (1) et a été décrite par Nordstrom (1982) :

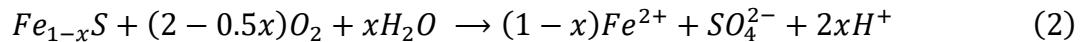


Elle génère donc deux moles d'acidité (H^+), deux moles de sulfate (SO_4^{2-}) et une mole de fer ferreux Fe(II) par mole de pyrite. Les minéraux semblables à la pyrite (ex. arsénopyrite) s'oxydent de manière similaire. La réaction (1) n'est pas réellement complète, car elle peut être suivie par l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) qui va éventuellement former des hydroxydes de fer. Celle-ci génère deux moles supplémentaires d'acidité, aboutissant à quatre moles d'acidité au total (Nordstrom et al., 2015).

Le taux d'oxydation à pH neutre va dépendre de la passivation de la pyrite ce qui correspond au développement d'une couche d'oxyhydroxydes de fer (encroûtement) (Huminicki & Rimstidt, 2009). La formation de cette couche va prévenir l'oxydant de pénétrer plus loin dans la structure du minéral. Le taux d'oxydation est aussi influencé par divers paramètres comme la température, la présence de microorganismes ou encore le type d'oxydant (Nordstrom et al., 2015 et référence internes).

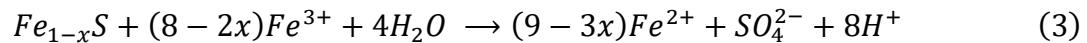
La pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) est le second sulfure le plus abondant qui génère de l'acidité (Nordstrom et al., 2015). Le nombre de moles d'acidité générées par l'oxydation de la pyrrhotite va dépendre de la composition de celle-ci. En effet, c'est un minéral avec de la substitution au niveau du fer ($Fe_{[1-x]}S$) et le degré de substitution va influencer l'acidité produite (Thomas et al., 1998). La pyrrhotite se dissout cinétiquement plus vite de manière anoxique que de manière oxique avec un taux de dissolution 1000 fois plus élevé avec le Fe(III) (Thomas et al., 1998).

La réaction oxique peut être représentée de la manière suivante (Janzen et al., 2000) :



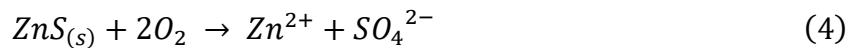
Cette réaction ne produit pas d'acidité pour la forme de pyrrhotite la plus riche en fer à 0,25 mole d'acidité pour la forme la plus déficiente en fer (Janzen et al., 2000). Cependant, comme dans le cas de la pyrite, le Fe(II) va également s'oxyder. Ceci génère deux moles d'acidité pour le cas de la pyrrhotite riche en fer et 7/4 moles d'acidité pour le cas de la pyrrhotite en déficit de fer. Ce qui mène à un total de deux moles dans les deux cas.

La réaction anoxique est décrite par Janzen et al. (2000) :



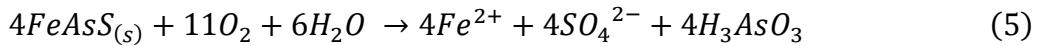
Dès lors, la réaction génère 26 moles d'acidité pour la pyrrhotite pure suivant l'oxydation du Fe (II) et 16,625 moles d'acidité pour la pyrrhotite déficiente en Fe. Néanmoins, la dissolution congruente de la pyrrhotite n'est d'habitude pas observée (Janzen et al., 2000 et références associées). Celle-ci produit du soufre élémentaire ou de la pyrrhotite enrichie en soufre (Janzen et al., 2000).

La sphalérite (ZnS), quant à elle, ne produit uniquement de l'acidité que lors de son oxydation lorsque le Fe(III) est impliqué dans la réaction. L'équation d'oxydation avec de l'oxygène moléculaire est la suivante (Moncur et al., 2009) :



Toutefois, le processus d'oxydation est ralenti par la formation de bordures de polysulfures à la surface de la sphalérite, ce qui limite la diffusion du Zn à la surface. La passivation de surface ralentit ensuite l'oxydation de la sphalérite (Weisener et al., 2003). La sphalérite est plus stable que la pyrrhotite, mais moins que la pyrite (Moncur et al., 2009).

L'arsénopyrite ($\text{FeAsS}_{(s)}$) produit 3,5 moles d'acidité en s'oxydant. Une partie de l'acidité vient directement de la dissolution congruente oxique du minéral tandis que le reste vient de l'oxydation du Fe (II) similairement décrit que pour la pyrite (Blowes et al., 2014). La réaction associée à la dissolution est la suivante :



Les quatre moles d'ions ferreux vont s'oxyder en ions ferriques et produire huit moles d'acidité au total. L'acide orthoarsénieux (H_3AsO_3), quant à lui, va s'oxyder en acide arsénique où l'arsenic passe de l'état d'oxydation +3 à +5. L'acide arsénique, à pH neutre se trouve sous la forme H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} de manière égale (Walker et al., 2006), découlant des deux équations suivantes :

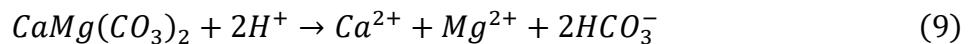
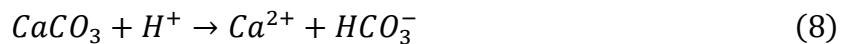


Ces deux équations dans la réalité génèrent six moles d'acidité à pH neutre. En accumulant la production d'acidité du fer et de l'arsenic, 14 moles d'acidité sont obtenues pour quatre moles d'arsénopyrite. L'arsénopyrite est sûrement passivée par des bordures de minéraux secondaires qui empêchent la dissolution supplémentaire du minéral (Moncur et al., 2009).

Les équations d'oxydation ci-dessus montrent l'oxydation des sulfures dans leur forme pure. Néanmoins, les sulfures peuvent contenir des impuretés au sein de leur structure. Ces impuretés chimiques, comme le Ni dans la pyrite, peuvent être libérées dans l'eau interstitielle quand les sulfures s'oxydent. En plus de produire de l'acidité, la plupart des sulfures libèrent des métaux et des métalloïdes. Ceux-ci peuvent causer des problèmes par rapport à la qualité d'eau et à l'intégrité du milieu récepteur des eaux de drainage minier.

2.1.2 Minéraux neutralisants

L'acidité produite par l'oxydation des sulfures peut être consommée par des minéraux neutralisants. La séquence de dissolution des minéraux neutralisants est décrite par Blowes et al. (1994) et Morin et al. (1988) : les premiers minéraux neutralisants à se dissoudre à un pH neutre sont la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), qui font partie de la famille des carbonates. Les équations de dissolution sont les suivantes (Blowes et al., 1994) :



Il faut alors dissoudre quatre moles de calcite ou deux moles de dolomite pour compenser l'acidité produite par l'oxydation oxique de la pyrite. Ces réactions ont lieu aux environs d'un pH neutre. D'autres carbonates peuvent être dissous en contact avec l'acide, mais n'offrent pas nécessairement l'effet neutralisant net observé pour la calcite et la dolomite. Par exemple, la sidérite (FeCO_3) est un carbonate qui peut être présent dans les rejets miniers. Néanmoins, la dissolution de celle-ci n'offre qu'un effet neutralisant temporaire avec le bicarbonate libéré, car, quand celle-ci se dissout, elle libère du Fe^{2+} qui va s'oxyder et générer de nouveau de l'acidité (Blowes et al., 1994 ; Morin & Cherry, 1986 ; Ptacek & Blowes, 1994), comme dans le cas du fer des sulfures décrit dans le chapitre 2.1.1.

Les carbonates sont très réactifs en contact avec de l'acide et sont les principaux minéraux neutralisants à pH neutre. Quand les carbonates sont épuisés, il y a une baisse significative de pH. Dès lors, les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium jouent un rôle de neutralisant à des pH de 3 à 5 (Blowes et al., 2005). Similairement aux carbonates, ils vont tenir le rôle de neutralisants jusqu'à épuisement. Les silicates peuvent aussi jouer un rôle dans la capacité de neutralisation, mais la cinétique de dissolution est plus lente que celle des carbonates (Appelo & Postma, 2005). White & Brantley (1995) ont montré que les silicates ont tendance à se dissoudre plus vite à pH faible et jouent un rôle plus important à ces pH. La capacité de neutralisation des minéraux silicatés va fortement être corrélée à la cinétique de dissolution de ces derniers (Lacroix et al., 2012). Néanmoins, s'il n'y a pas de carbonate pour neutraliser le pH, il se peut que les silicates compensent l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. De manière générale, les olivines,

pyroxènes et grenats vont être solubles à pH neutre tandis que le quartz, les feldspaths potassiques et l’albite sont relativement insolubles et incapables de compenser aussitôt l’acidité générée par l’oxydation des sulfures (Lacroix et al., 2012). La dissolution des silicates consomme de l’acidité en formant des complexes H_4SiO_4 si la dissolution est congruente (Lacroix et al., 2012).

2.2 Dissolution des minéraux

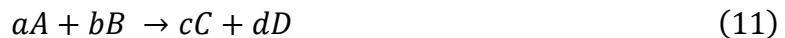
La réactivité des minéraux neutralisants (ainsi que celle des minéraux sulfureux) va dépendre de nombreux paramètres géochimiques. Les minéraux vont commencer à s’altérer en fonction de leur stabilité thermodynamique, c’est-à-dire compte tenu de la température, de la pression et de leur stabilité aux conditions ambiantes. Ces réactions sont limitées par la vitesse de dissolution. Dans ce chapitre, ces deux aspects seront abordés afin de mieux comprendre la théorie derrière la dissolution des minéraux.

2.2.1 Théorie thermodynamique

Les minéraux s’altèrent en contact avec l’atmosphère, car ceux-ci ne sont plus stables thermodynamiquement. La constante d’équilibre thermodynamique de toute équation chimique peut être définie comme suit (Appelo & Postma, 2005) :

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (10)$$

Qui découle de la loi de l’action de masse :



La constante d’équilibre thermodynamique informe sur l’interaction entre les espèces A et B qui se transforment en C et D. Les parenthèses dénotent les concentrations effectives équivalentes aux activités des ions en solution. Pour calculer les activités (α), il faut multiplier la concentration par un coefficient d’activité (γ) allant de 0 (cas de figure où l’ion n’est pas actif et n’interagit pas) à 1 (cas de figure où la concentration molaire est équivalente à l’activité) (Appelo & Postma, 2005).

La réaction des minéraux solubles dans l'eau (généralement les sels) peut être décrite par l'équation du type suivant :



Conséquemment, leur constante d'équilibre (ou produit de solubilité) est le produit des concentrations d'ions dissous :

$$K_{ps} = [A]^a [B]^b \quad (13)$$

Il est possible grâce aux K_{ps} et aux ions en solution de déterminer le degré de saturation des minéraux qui donne une indication sur l'état de solubilité thermodynamique d'un minéral. Pour que le minéral ci-dessus précipite, il faut que le produit des activités ioniques dans l'eau soit égal ou plus grand que le produit de solubilité (Appelo & Postma, 2005).

$$Q = [A]^a [B]^b \quad (14)$$

Q étant le produit des activités ioniques.

Or l'indice de saturation (IS) est déterminé par l'équation suivante :

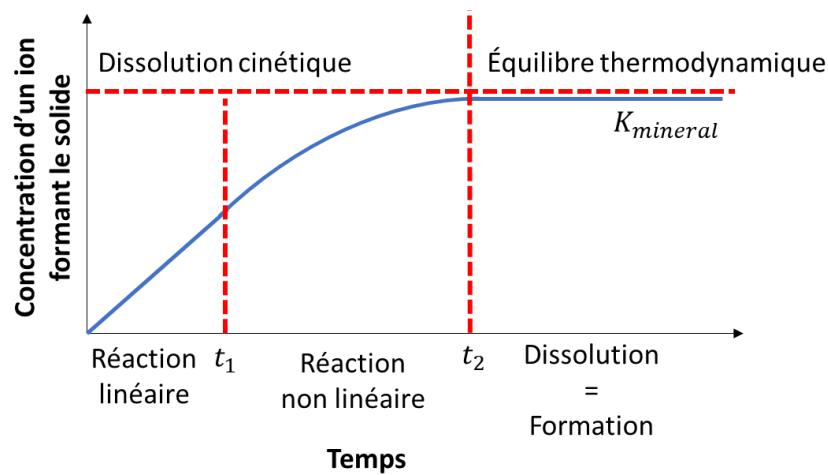
$$IS = \log \left(\frac{Q}{K_{ps}} \right) \quad (15)$$

Si $IS = 0$, le minéral est thermodynamiquement à l'équilibre, si $IS > 0$, le minéral est sursaturé et va avoir tendance à précipiter, si $IS < 0$, le minéral est sous-saturé et va avoir tendance à se dissoudre (s'il est présent). Il est important de noter que ceci donne des indications sur la stabilité thermodynamique et que la cinétique joue un rôle essentiel dans la formation ou dans la dissolution des minéraux. Par exemple, il se peut qu'un minéral soit sursaturé thermodynamiquement, mais que la précipitation n'est cinétiquement pas favorable. Dès lors, ce minéral ne va pas précipiter. Inversement, un minéral peut être sous-saturé thermodynamiquement, mais cinétiquement, il se dissout très lentement.

Les facteurs influençant la dissolution ou la formation de minéraux sont les suivants : l'activité ionique, car celle-ci affecte les activités des ions en solution et la température ; ainsi que les énergies de formation des minéraux (énergie libre de Gibbs) qui vont majoritairement être influencées par la température et la pression.

2.2.2 Théorie cinétique

Comme abordé précédemment, l'équilibre thermodynamique peut être rare dans la nature et c'est alors qu'il faut faire intervenir l'aspect cinétique de la dissolution des minéraux. En effet, ce n'est pas parce qu'un minéral est sous-saturé (thermodynamiquement instable et qui devrait avoir tendance à se dissoudre) qu'il va se dissoudre aussitôt. La dissolution est dépendante de multiples facteurs comme la température, la pression, la granulométrie, la surface spécifique, la qualité de l'eau (Appelo & Postma, 2005). On peut voir un exemple de courbe de dissolution dans la figure 2.1.



Celle-ci décrit la dynamique de dissolution d'un minéral type : la dissolution peut se diviser en deux phases : la phase cinétique et la phase thermodynamique. La phase cinétique peut être divisée en deux phases distinctes où le solide se dissout linéairement puis en approchant de l'équilibre dynamique va commencer à se dissoudre de manière non linéaire dans le temps.

La dissolution de minéraux peut être décrite par des taux de dissolution décrits par des dérivées (Appelo & Postma, 2005) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{taux de dissolution} \quad (16)$$

Lorsqu'un solide produit A se décompose en produit B, on peut dire que

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (17)$$

Les dérivées peuvent être intégrées et donnent des résultats semblables à :

$$k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots = \text{taux de réaction} \quad (18)$$

Les coefficients α et β sont les ordres de réactions (ordre nul, premier ordre, second ordre...). K est la constante de réaction. Ces constantes peuvent être déterminées par la méthode différentielle en traçant l'évolution de la concentration au cours du temps. Le taux de réaction peut être déduit.

Il y a plusieurs mécanismes de dissolution proposés qui contrôlent la dissolution : la dissolution contrôlée par diffusion ainsi que celle contrôlée par les réactions de surface (Stumm & Morgan, 1996). Ces deux types de dissolution sont abordés dans les deux prochaines sections.

2.2.2.1 Mécanisme de diffusion

La théorie du mécanisme de diffusion repose sur le fait que le transport des ions à partir du minéral est l'étape déterminante en termes de taux de dissolution. Celle-ci repose sur le fait qu'il y a un gradient de concentration entre la surface, la solution et la diffusion des ions de la surface à la solution. Ce mécanisme peut être décrit par l'équation suivante (Stumm & Morgan, 1996) :

$$\frac{dC}{dt} = k \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (19)$$

Avec k la constante de réaction $[M/\sqrt{s}]$ et t le temps. Cela implique que la concentration en solution ($C[t]$) évolue proportionnellement à la racine carrée du temps quand on résout l'équation différentielle.

2.2.2.2 Mécanisme de surface

La vitesse de réaction de surface peut être le mécanisme déterminant si la réaction est lente. La réaction va être alors une réaction linéaire, car le gradient est presque inexistant entre la surface du minéral et la solution. La solution mathématique est donc la suivante (Stumm & Morgan, 1996) :

$$\frac{dC}{dt} = k A \quad (20)$$

Avec k la constante de réaction $[M/(s m^2)]$ et A la surface spécifique du minéral $[m^2]$.

2.3 Ions en solution aqueuse

Dès que les minéraux générateurs d'acide et les neutralisants sont dissous, ceux-ci vont générer des ions en solution aqueuse. Ces ions vont, dès lors, interagir avec le solvant qu'est l'eau et vont potentiellement être affectés par différents paramètres tels que le pH, la température, les conditions redox, mais également la présence de ligands pouvant complexer les ions. Dans cette section, ces différents mécanismes seront abordés afin de comprendre le comportement des ions en solution aqueuse.

2.3.1 Spéciation en fonction du potentiel redox et du pH

À la base, quand un ion est libéré par un minéral, celui-ci va être affecté par les conditions du milieu aqueux, c'est-à-dire par le pH et le potentiel redox. L'ion se trouve sous la forme d'une espèce donnée qui peut être oxydée ou réduite et protonée ou déprotonée (Singer & Stumm, 1970). Le pH est défini par le $-\log [H^+]$ et il détermine l'acidité de la solution alors que le potentiel redox (Eh) est défini par le $-\log [e^-]$ qui va déterminer la capacité du système à faire du transfert d'électrons (Stumm & Morgan, 1996). L'ion peut se trouver sous sa forme réduite ou sa forme

oxydée (s'il en possède une) en fonction du pH et d'Eh. C'est ce qu'on appelle la spéciation de l'ion.

La spéciation de l'ion va déterminer son comportement géochimique dans la solution. En effet, elle détermine la mobilité de l'ion ainsi que sa charge qui, elle, va influencer les phénomènes de sorption et de précipitation. La spéciation peut aussi déterminer la toxicité des ions. Par exemple, l'ion arséniure (AsO_3^{3-}) est plus toxique et plus mobile que l'ion arséniate (AsO_4^{3-}) (OremLand & Stoltz, 2005). C'est d'ailleurs vrai aussi pour certains degrés d'oxydation de l'uranium et du chrome. Le pH va influencer le nombre d'hydrogènes ou d'ions hydroxyle (OH^-) associé aux ions en question avec, en général, un nombre augmentant d'ion H^+ avec la diminution du pH et un nombre augmentant de OH^- associés avec l'ion avec l'augmentation du pH. Ceci a pour conséquence de rendre les espèces ioniques chargées positivement, négativement ou de manière neutre en fonction de la spéciation de l'ion en fonction du pH. Une espèce neutre ne va pas être retardée par la sorption du matériel et il en va de même d'un ion chargé positivement dans une matrice solide chargée positivement (à pH faible) ainsi qu'un ion chargé négativement dans une matrice solide chargée négativement (à un pH élevé).

Ces états de spéciation peuvent être décrits par les diagrammes de Pourbaix (Eh-pH). Ces diagrammes donnent une représentation de la répartition des espèces en fonction de leur degré d'oxydation, du pH de la solution, de la présence d'autres ions ainsi que de l'activité des ions. Dans la figure 2.2, il est possible de voir un diagramme de Pourbaix simple pour l'arsenic.

Ces diagrammes peuvent être effectués pour une activité donnée d'un ou plusieurs ions. Les diagrammes de Pourbaix peuvent devenir complexes avec l'implication de plusieurs ions et plusieurs activités. En général, ces diagrammes servent à comprendre les phénomènes de spéciation associés à un ion particulier dans un système simplifié à une température et une pression donnée. Ces deux paramètres sont importants, car les diagrammes de Pourbaix sont tracés grâce à des constantes d'équilibre thermodynamique qui varient en fonction de la température et de la pression.

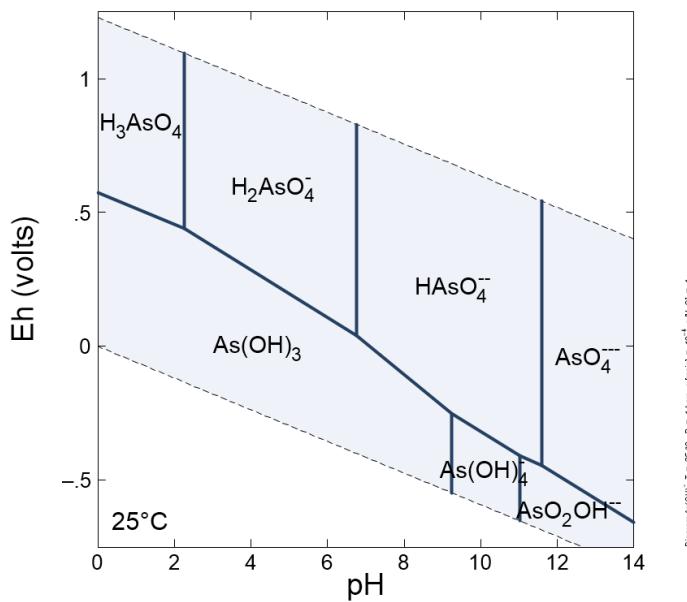


Figure 2.2 Diagramme de Pourbaix pour l'arsenic à une activité de 10^{-4} , une pression de 1 bar et température de 25 °C — effectué avec Geochemist Workbench

2.3.2 Complexation — Constante de stabilité

En plus de changer de spéciation en fonction des conditions de pH et redox, l'ion peut être complexé par un ligand. La complexation des ions et un ligand peuvent être définis comme suit :

La complexation : « *Transformation d'un cation métallique en un ion nouveau, par l'intervention de molécules comportant au moins un groupement donneur d'électrons* » (Organisation internationale de normalisation., 1984).

Un ligand : « *Atome, ion ou molécule associés à l'atome central dans un complexe* » (Duval & Duval, 1978)

Il y a deux formes de complexes : les complexes formés par des ions de charges opposées (comme Na^+ et Cl^-) qui s'attirent de manière électrostatique ainsi que les complexes formés par la formation de liaisons covalentes entre un ion métallique avec un ligand riche en électrons (Stumm & Morgan, 1996). L'implication physico-chimique de ces deux types de complexation est que, dans le premier cas les ions sont hydratés et séparés par des molécules d'eau tandis que dans le second cas, les deux ions sont côte à côte sans aucune molécule d'eau entre eux, rendant la liaison plus stable (Stumm & Morgan, 1996).

Pour la formation d'un complexe, il faut qu'un ligand (L) se lie à un atome central (souvent un cation) (X). Toute formation de complexe est une réaction du style :



Avec une constante de formation de complexe et une constante de dissolution qui ne sont pas nécessairement les mêmes. Une constante de formation ou de dissolution peut être définie comme (Lévesque Michaud, 2016) :

$$K_{formation} = \frac{[LX]}{[L][X]} \quad (22)$$

La constante de dissolution sera la proposition inverse de l'équation ci-dessus. La formation et la dissolution des complexes vont être affectées par les ions en solution, la force ionique, le pH ainsi que la température (Nurchi & Villaescusa, 2012).

Pour chaque réaction qu'un ligand peut subir, comme l'ajout d'un groupe H^+ , OH^- ou encore une double complexation (association de 2L avec X), les constantes sont différentes. Il faut ainsi considérer tous ces effets pour adéquatement juger de la formation d'un complexe (Lévesque Michaud, 2016).

2.3.3 Modélisation des ions en solution à l'équilibre

Les logiciels géochimiques peuvent effectuer des tâches multiples et variées. Visual Minteq fait des calculs selon des modèles thermodynamiques à l'équilibre et fournit la spéciation des ions des eaux avec l'inclusion des gaz et la possibilité d'inclure la sorption dans le modèle géochimique (VMINTEQ). D'autres logiciels incluent les fonctionnalités précédentes avec d'autres avantages comme la modélisation du transport des ions en solution et la réaction du mélange de deux qualités d'eau (Geochemist Workbench, PHREEQC) (voir chapitre 2.8).

2.4 Sorption

Les phénomènes de sorption font partie des facteurs contrôlant le mouvement des ions dans l'eau interstitielle d'une matrice solide. En effet, la sorption est le mécanisme général où les ions peuvent se retrouver sorbés (« attachés ») à la surface de solides (ce qu'on appelle un sorbant) et sont ainsi

enlevés de la solution (sur le court terme ou le long terme dépendant du type de sorption et les transformations potentielles de l'ion adsorbé). On parle d'**adsorption** pour parler des phénomènes de surfaces et d'**absorption** pour parler d'ions incorporés dans les structures minérales. Les ions peuvent s'adsorber de plusieurs manières, notamment à travers des phénomènes physiques ou chimiques. Dans ce chapitre, les différentes notions associées à la sorption et aux modèles de complexation de surfaces vont être abordées. Tout d'abord, la charge de surface des solides sera discutée. Celle-ci est l'un des facteurs les plus importants déterminant la capacité de sorption d'un solide. Par la suite, les différents mécanismes de sorption et de désorption seront abordés. Finalement, les isothermes de sorption, qui sont des fonctions descriptives de la sorption, seront expliquées en détail à la fin de ce chapitre pour exposer la théorie associée aux isothermes et leur utilisation. Il est essentiel de bien comprendre les notions associées à ce chapitre, car l'objet de la thèse est de caractériser la sorption de matériaux miniers et de mettre en lumière l'utilisation de ces caractérisations pour aller plus loin dans l'interprétation de la qualité d'eau.

Il est important de noter que la sorption n'est pas forcément un mécanisme réversible et que les ions adsorbés peuvent se retrouver sous d'autres formes plus stables (Ford et al., 2001). Pour plus d'informations, consulter la section 2.5.2.1.

2.4.1 Mécanismes

Plusieurs mécanismes gouvernent les phénomènes de sorption. Avant tout, il y a la charge intrinsèque du solide, aussi appelée charge permanente. Cette charge est indépendante de la solution (Everett, 1972 ; Sposito, 2019) et a une influence sur les ions que le minéral est capable de retenir par adsorption.

Un autre mécanisme de sorption est la substitution isomorphique, surtout dans les phyllosilicates qui sont des argiles minéralogiques (à ne pas confondre avec les particules de la taille granulométrique des argiles [$<2 \mu\text{m}$]). La substitution isomorphique est un phénomène dans lequel certains ions d'une certaine taille présents dans la solution vont remplacer d'autres ions qui se trouvent dans des couches particulières d'un solide. Pour que cela arrive, il faut que l'ion qui remplace l'ion dans le solide, soit de taille et de charge similaire pour garder une charge neutre à l'intérieur du solide. Il est possible de parler dans ce cas-là **d'absorption**. L'ion est incorporé dans le solide.

À la surface du solide, les ions peuvent subir différents mécanismes physico-chimiques. Le mécanisme le plus proche de la surface est la **complexation de sphère interne**. Ce type de sorption va surtout être chimique où des ions vont s'adsorber en formant des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène de surface en fonction de leur positionnement dans le cristal (coordination) et leurs liaisons aux autres atomes dans le réseau cristallin (Bradl, 2004 ; Strawn, 2021). Les ions concernés sont, par exemple, les cations tels que Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , mais également les anions PO_4^{3-} et AsO_4^{3-} .

Ces liaisons sont plus fortes que les liaisons formées par des **complexes de sphère externes** qui vont être adsorbés par des forces électrostatiques (les charges opposées s'attirent). Ces ions sont séparés par au moins une molécule d'eau et, en général, sont entourés de molécules d'eau (ions hydratés). Ces ions peuvent être le calcium et le magnésium qui ont des sphères d'hydratation fortement liées au cation, ce qui rend la sorption sous forme de complexe de sphère interne plus complexe, car les molécules d'eau ne s'enlèvent pas de la surface de l'ion (Strawn, 2021).

L'addition des charges intrinsèques et des charges de surface (sphère interne, sphère externe et substitutions isomorphiques) forment la charge de surface totale. Cette charge de surface va être compensée par la couche double diffuse, ce qui va avoir pour effet de neutraliser les charges **à l'équilibre**.

Ces différents mécanismes de sorption sont représentés dans la figure 2.3.

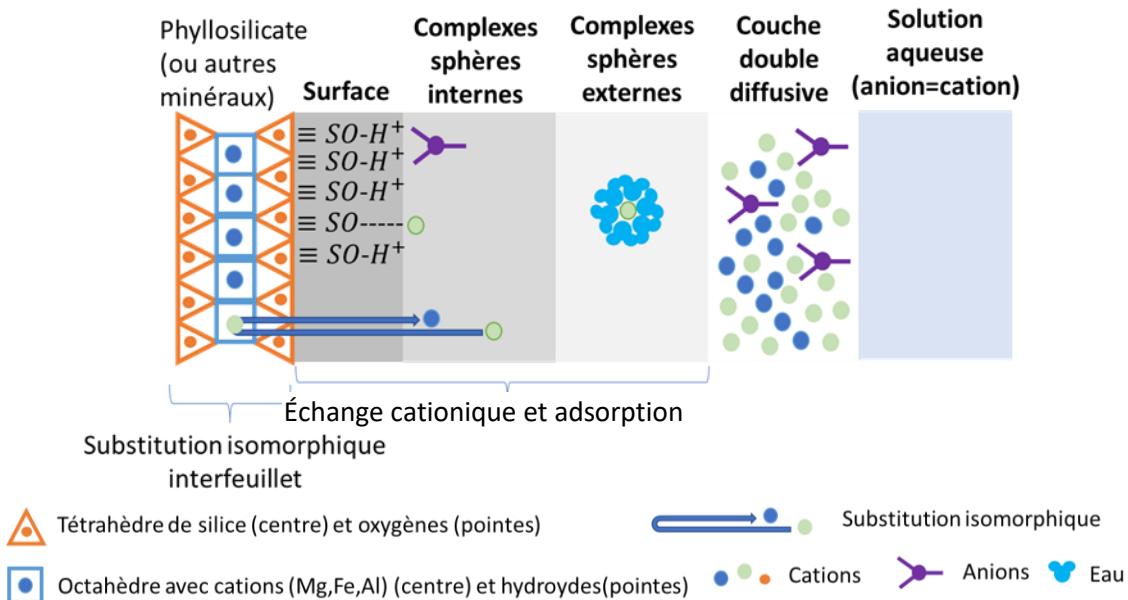


Figure 2.3 Schéma illustrant les différents mécanismes de sorption — adaptation de Strawn, 2021, qui est une adaptation de Strawn et al., 2020 © Reproduit avec permission

2.4.2 Facteurs influençant la capacité de sorption d'un matériel

La capacité de sorption d'un matériel va être influencée par différents facteurs. Ces facteurs sont notamment : la surface spécifique, la compétition des ions en solution, la cinétique de sorption, le pH. D'autres facteurs comme la température et la pression peuvent influencer les phénomènes de sorption.

2.4.2.1 Surface spécifique de l'adsorbant

La capacité de sorption d'un adsorbant va être en partie impactée par la surface spécifique de l'adsorbant. La surface spécifique est la surface des particules divisée par la masse de particules. Elle est, la plupart du temps, mesurée par des méthodes de sorption de gaz à différentes pressions (Brunauer et al., 1938). La méthode de Brunauer ne convient pas toujours pour mesurer la surface spécifique. Dès lors, d'autres méthodes peuvent être utilisées pour mesurer la surface spécifique de l'adsorbant comme l'adsorption d'éthylène glycol monoéthyle éther ou encore de l'adsorption de colorants (Payne et al., 2011). Généralement, plus la surface spécifique est élevée, plus la capacité de sorption (et la réactivité de la surface) est élevée (Appelo & Postma, 2005 ; White & Brantley, 1995).

2.4.2.2 Compétition des ions en solution

Les ions en solution vont être en compétition pour se positionner sur la surface. Les paramètres influençant la sorption compétitive sont complexes et vont souvent être influencés par les interactions des ions entre eux, ainsi que leur affinité respective pour la surface. Ceci a été démontré, par exemple, par Covelo et al. (2007) qui montrent la sorption de multiples ions à masses égales (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) sur chaque constituant d'un sol séparément. Non seulement les ions se comportent différemment en fonction du minéral, mais également en fonction de leur concentration en solution. Ceci a aussi été montré dans le cadre de sols complets et d'autres matériaux (Dalacorte et al., 2019; Vega et al., 2006; Vidal et al., 2009). Il est aussi important de noter que les interactions entre ions ne sont pas nécessairement réciproques. Par exemple, il a été montré que la présence de Pb influence fortement la sorption du Cu sur des surfaces d'hématite, mais la présence de Cu ne perturbe pas la sorption du Pb (Christl & Kretzschmar, 1999). Il est important de considérer ces aspects de compétitions pour comprendre les mécanismes de sorption.

2.4.2.3 Cinétique de sorption

Afin qu'un ion s'attache à une surface sous forme de complexe interne, il faut que la réaction soit cinétiquement favorable. En effet, lorsqu'un ion métallique est hydraté, les molécules d'eau de la coquille d'hydratation doivent se détacher afin que le métal puisse se lier avec cette surface. Plus le détachement des molécules d'eau est lent, plus la sorption va être lente (Stumm & Morgan, 1996).

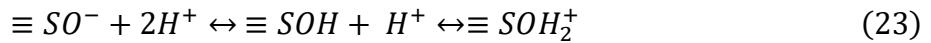
2.4.2.4 pH_{pzc} — Point isoélectrique

Pour les phénomènes de sorption, le pH joue un rôle capital. Celui-ci va avoir une influence capitale sur la charge superficielle des solides. La surface d'un solide peut être chargée positivement, négativement ou ne pas avoir de charge (la surface est neutre). Naturellement, la surface chargée négativement va attirer des ions ou colloïdes de type cation et inversement, la surface chargée positivement va attirer des colloïdes ou ions chargés négativement (anion). Lorsque les charges nettes des ions sur la surface sont nulles, il s'agit du pH_{pzc} (pH point of zero charge – Point de charge zéro). Le pH_{pzc} est déterminé par titration ce qui permet de déterminer,

avec une solution donnée, le pH auquel l'équilibre des charges est atteint (Appelo & Postma, 2005 ; Kosmulski, 2020).

Le point isoélectrique (Isoelectric point – IEP) est autre manière qui permet de définir les charges de surface. Il correspond au pH auquel les charges de surface n'induisent pas un mouvement des particules et où le potentiel cinétique est nul. L'IEP est mesuré par méthode électrocinétique déterminant le pH auquel les particules en suspension ont la vitesse la plus faible dans un champ électrique donné. Le point isoélectrique n'est pas nécessairement égal au pH_{pzc}.

Un pH inférieur au pH_{pzc} signifie que le solide à une capacité de sorption anionique (surface chargée positivement) et un pH supérieur signifie que celui-ci à une capacité de sorption cationique. Ceci peut être illustré par les équations suivantes qui sont comparables au comportement de protonation et déprotonation des acides et des bases (Appelo & Postma, 2005 ; Stumm & Morgan, 1996) :



≡ *SO* étant un oxygène à la surface d'un solide. La surface peut être chargée par des ions H⁺ provenant de l'eau, mais les ions H⁺ peuvent aussi être présents sur la surface minérale. Ces charges peuvent attirer des ions de charge opposée. Cependant, elles peuvent induire un échange ionique où le H⁺ peut être échangé avec un ion de charge similaire ou plus grande dépendant de son affinité avec la surface. Ceci est aussi appelé la protonation et la déprotonation de la surface (Stumm & Morgan, 1996).

Le pH_{pzc} peut être influencé par la température (diminution du pH_{pzc} avec l'augmentation de la température) (Tewari & McLean, 1972) ainsi que par la force ionique d'une solution (plus la solution est chargée, plus le pH_{pzc} sera faible) (Hao et al., 2018).

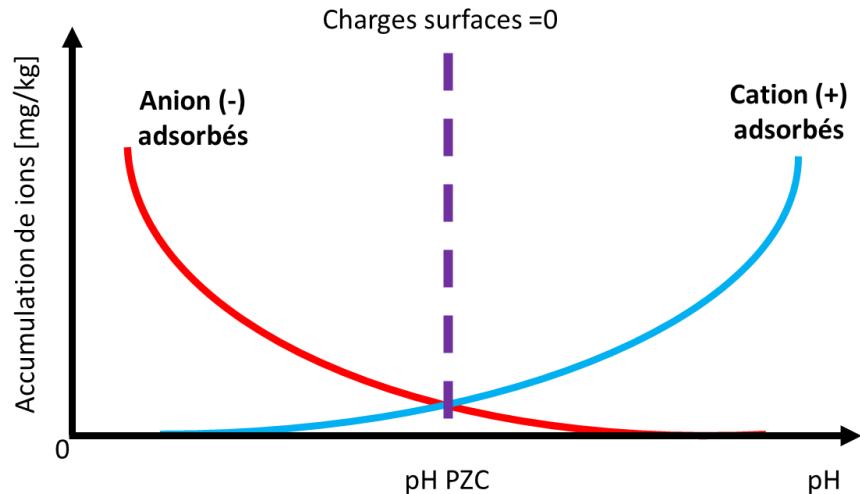


Figure 2.4 Illustration schématique de la sorption des ions à la surface d'un matériel chargé : en dessous du pH_{pzc} , les surfaces sont chargées positivement, et donc il y a sorption d'anions, au-dessus du pH_{pzc} , la surface est chargée négativement, et donc il y a sorption de cation de manière préférentielle (inspirée de (Appelo & Postma, 2005)). © CRC Press 2006. Reproduit avec permission

Des revues de littérature complètes ont été consacrées à la compilation des données de pH_{pzc} et des IEP de divers matériaux (Kosmulski, 2016, 2020). Connaître le pH_{pzc} est important afin de déterminer le pH optimal de sorption, pour que les phénomènes de sorption soient le mécanisme de rétention dominant, comme dans le cas des matériaux utilisés pour traiter les eaux contaminées. Une représentation schématique de la sorption des ions en fonction du pH_{pzc} peut être observée dans la figure 2.4.

Souvent, le pH_{pzc} et l'IEP sont utilisés de manière interchangeable. Il est possible de le faire dans certains cas seulement et il est important de différencier les deux mesures, car elles sont acquises par deux techniques différentes.

2.4.3 Échange d'ions

Lorsque les surfaces sont mises en contact avec une solution, il peut y avoir ce qui est appelé un échange d'ions. Cela peut être des cations ou des anions.

Ces échanges d'ions ont lieu avec les ions de sphère externe qui sont complexés par les surfaces à cause de leur sphère d'hydratation (Strawn, 2021). Des ions préalablement adsorbés vont être remplacés par d'autres ions de même charge. Cette charge est définie par la couche double diffusive qui cumule la charge de surface et la charge dans la couche parallèle théorique de diffusion où il y a une charge opposée à celle de la surface.

Il existe différents modèles mathématiques pour simuler la distribution des ions dans la couche double diffusive dont, entre autres, la loi de Poisson-Boltzmann et le modèle modifié de Gouy-Chapman (Bolt, 1979) qui assume que les ions peuvent s'approcher de la surface à une distance fixe et que les ions n'expriment pas de répulsion entre eux. Les modèles mathématiques sont néanmoins divers et complexes pour modéliser l'adsorption dans la couche double diffusive (Bolt, 1979; Singh & Uehara, 2018; Sparks et al., 2022).

Il existe différentes méthodes physiques pour essayer de quantifier les phénomènes d'adsorption et leurs impacts sur les surfaces. Il y a notamment le diffractogramme à rayons X qui permet de comprendre la substitution isomorphique au sein des feuillets de montmorillonite (minéral argileux), car ceux-ci diminuent et/ou augmentent l'espace interfeuillets en fonction des ions à l'intérieur de ces feuillets (Hensen & Smit, 2002). Ceci a été confirmé par la microscopie électronique à transmission par tomographie (TEM) par Tester et al. (2016) qui ont permis de comprendre plus en détail les interactions des forces Van der Waals dans les feuillets d'argiles comme la montmorillonite. La microscopie à force atomique permet de déterminer les liaisons atomiques à la surface d'un minéral par une sonde qui bouge le long de la surface et se rétracte en fonction de la différence de potentiel électrique entre la surface et l'électrode. Cela permet de déterminer si des cations sont adsorbés comme ions de sphère interne ou de sphère externe (Fukuma, 2010 ; Kumar et al., 2017). Les deux autres méthodes permettant d'examiner la sorption des métaux sur les minéraux sont le XAFS (X-ray adsorption fine structure) et le FTIR (Fourier transformation infrared) qui sont des méthodes spectroscopiques moléculaires pour déterminer l'adsorption des métaux et métalloïdes sur certains groupes fonctionnels dans les matériaux étudiés. Ceci permet de déterminer quels sont les groupes fonctionnels auxquels les métaux sont adsorbés et s'ils sont sous forme de sphère interne ou externe (Papelis & Hayes, 1996 ; Strawn & Sparks, 1999 ; Wang et al., 2018).

2.4.4 Isothermes de sorption

Pour déterminer la capacité de sorption d'un matériel, il est possible de mettre celui-ci en contact avec une concentration excessive du contaminant qui est pertinente pour l'étude et, par la suite, d'analyser l'évolution de la concentration dans la solution aqueuse. La plupart des métaux vont s'adsorber de manière non linéaire aux solides et vont présenter une courbe convexe (initialement, la courbe croît rapidement, puis plafonne quand la concentration à l'équilibre augmente) (Appelo & Postma, 2005). Il est possible de tracer une courbe qui s'appelle une **isotherme de sorption**. L'isotherme de sorption définit la sorption d'un ion à une température donnée et une concentration donnée sur un solide connu. Ces isothermes permettent d'estimer la sorption maximale à l'équilibre et la rapidité du phénomène de sorption. La sorption va dépendre du pH de la solution, du type d'adsorbant et des ions présents ainsi que de la température. Il existe plusieurs modèles mathématiques d'isothermes de sorption, qui peuvent être catégorisés en six types différents selon l'union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC), dont certains ne sont applicables qu'aux gaz (Thommes et al., 2015).

Les trois isothermes les plus connues et utilisées sont les isothermes de Henry, de Langmuir et de Freundlich (Appelo & Postma, 2005 ; Weber & Miller, 1989). L'isotherme de Henry est une isotherme linéaire souvent utilisée pour la diffusion des gaz dans un liquide (Henry & Banks, 1803). Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont des modèles empiriques (basés uniquement sur les observations) et ceux-ci ne sont valables qu'à basse pression (Foo & Hameed, 2010 ; Tóth, 1994). Le modèle de Freundlich admet qu'il est impossible d'atteindre une capacité de sorption maximale (sorption infinie), et considère les surfaces comme hétérogènes. Celui-ci est fondé sur la théorie de Ross et Oliver sur les surfaces d'adsorption homotatique [homotattic patch adsorption theory (Ross & Olivier, 1964)]. Ce modèle découpe les surfaces d'adsorption en surfaces homogènes ayant une énergie d'adsorption fixe (Al-Ghouti & Da'ana, 2020 ; Ng et al., 2017). Le modèle de Langmuir est différent, car il a une quantité finie de sites de sorption et les sites de sorption sont homogènes (Appelo & Postma, 2005). Le modèle de Langmuir a été initialement utilisé pour décrire le processus de sorption des gaz sur un solide, mais est utilisé de nos jours pour la sorption des solutés sur un solide (Foo & Hameed, 2010). L'une des hypothèses des isothermes de Langmuir est telle que pour un site de sorption sur la surface, il y a exactement un ion de charge égale pouvant s'y attacher (Stumm & Morgan, 1996) et le nombre de sites est

défini par le nombre de sites libres et de sites occupés. Le modèle développé par Langmuir souligne aussi que le taux de désorption est égal au taux de sorption à l'équilibre (Langmuir, 1916).

Malgré les débats entourant l'utilisation de ces modèles à cause de leur manque d'appui sur la théorie vu leur nature empirique, ils restent néanmoins très utilisés pour décrire la sorption de contaminants en tout genre sur des solides grâce à leur simplicité d'utilisation à travers la linéarité des modèles (Chen, 2015). Généralement, la sorption des métaux et des métalloïdes peut être décrite par les isothermes de Langmuir et Freundlich (Al-Ghouti & Da'ana, 2020, et références internes).

2.4.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle simple de Langmuir est souvent linéarisé sous la forme suivante :

$$q = \frac{q_{max}K_L C}{1 + K_L C} \quad (24)$$

Où q est la concentration de l'ion adsorbé, q_{max} est la capacité de sorption maximale, C est la concentration de l'ion s'adsorbant en solution et K_L le coefficient de Langmuir qui décrit la rapidité du phénomène. L'équation précédente peut être aussi formulée selon la forme suivante (Stumm & Morgan, 1996) :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_L C \text{ avec } \theta = \frac{q}{q_{max}} \quad (25)$$

Il est possible de voir les implications graphiques des équations 24 et 25 dans la figure 2.5. Pour pouvoir utiliser les isothermes de Langmuir, il est important de considérer que celles-ci ne fonctionnent que lorsqu'il y a formation à l'équilibre d'une monocouche (c'est-à-dire que tous les sites de surface sont occupés et qu'aucune autre couche de sorption ne se forme par-dessus celle qui est déjà formée) (Stumm & Morgan, 1996).

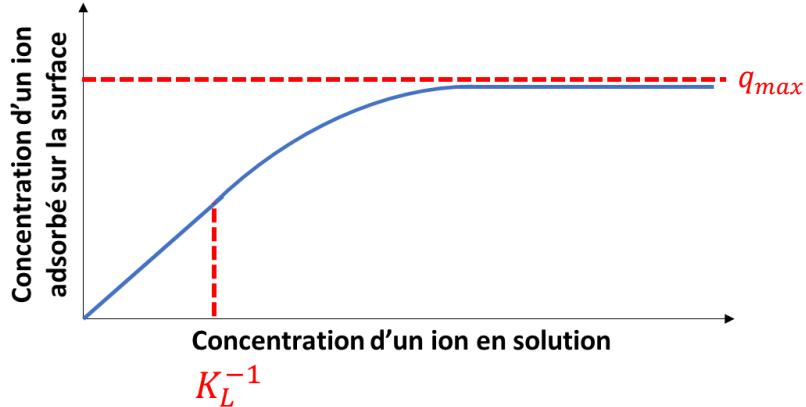


Figure 2.5 Isotherme type Langmuir avec q_{max} — capacité de sorption maximale, K_L la constante de Langmuir

À des fins de faciliter les analyses de données, l'isotherme de Langmuir peut être linéarisé. En effet, la forme présentée dans l'équation 24 n'est pas linéaire et des méthodes de résolution numérique sont utiles pour obtenir la solution. Pour résoudre l'équation de manière non-linéaire, il est possible d'utiliser la méthode des moindres carrés (least-square regression method) qui minimise l'écart entre les données théoriques (calculées) et les données réelles (observations) en ajustant le paramètre q_{max} et K_L afin d'atteindre un R^2 maximal. Pour les méthodes de linéarisation, il en existe plusieurs qui sont résumées dans Bolster et Hornberger (2007) et Guo et Wang (2019). Les linéarisations sont les suivantes (eq. 26, 27, 28, 29) :

$$\text{Langmuir 1 (Hanes - Woolf)} \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (26)$$

$$\text{Langmuir 2 (Lineweaver - Burke)} \frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (27)$$

$$\text{Langmuir 3 (Eadie - Hofstee)} q_e = q_{max} - \frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} \quad (28)$$

$$\text{Langmuir 4 (Scartchard)} \frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e \quad (29)$$

Les modèles linéaires et non-linéaires peuvent donner des résultats différents et il est important de faire attention dans l'interprétation des données. Le modèle de Hanes-Woolf donne souvent des

résultats conformes aux résultats non-linéaires (Bolster & Hornberger, 2007; Guo & Wang, 2019; Kumar & Sivanesan, 2005).

L’isotherme de Langmuir peut être rendue plus complexe en incluant différentes interactions entre les ions adsorbés en surface et la variation de surface. Ceci peut être vu dans la figure 2.6 tirée de Swenson & Stadie (2019) :

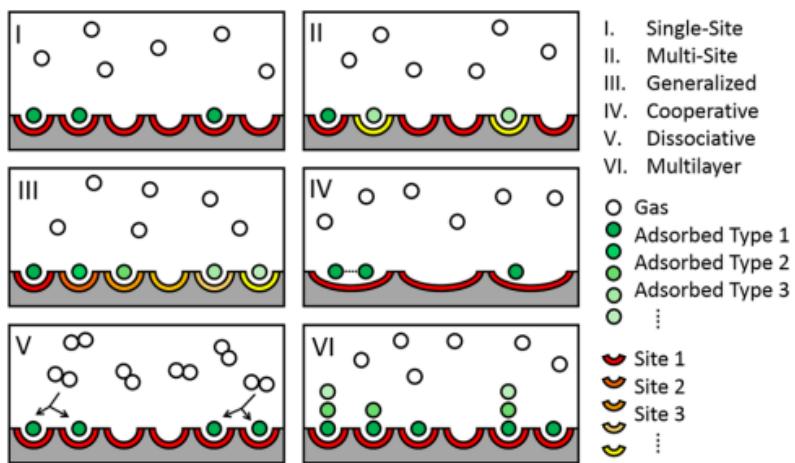


Figure 2.6 Différentes variations du modèle de Langmuir — I Modèle simple — II Modèle avec site multiple et différent — III modèle généralisé avec une infinité de sites différents — IV site avec absorption multiple coopérative, V site accueillant des particules se dissociant et VI site avec multicouches — Figure tirée de Swenson & Stadie, 2019 © 2019 American Chemical Society, Reproduit avec permission

Ces modèles ci-dessus ne prennent pas en compte des entraves stériques (forme et taille des molécules) ainsi que des interactions entre les ions adsorbés (Deepatana & Valix, 2006). Le problème d’interaction peut être résolu par l’équation de Frumkin qui s’avère utile surtout pour les anions à pH élevé (Stumm & Morgan, 1996). Cette équation prend la forme suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2b\theta} = K_L C \quad (30)$$

Où b est le coefficient d’interaction latérale. Si $b = 0$, l’isotherme de Langmuir est retrouvée tandis que si a est positif, il y a une attraction latérale des ions (interaction positive) et si a est négatif, il y a répulsion latérale des ions (ce qui est le cas des anions à pH élevé et des cations à pH faible) (Stumm & Morgan, 1996).

Le défaut principal du modèle de Langmuir est que ce modèle est empirique et ne représente pas un phénomène physique concret dans le milieu naturel. En effet, les sites de sorption sont généralement hétérogènes avec des énergies des sites de sorption disparates (Jin et al., 2017). Le modèle explique mal les mécanismes d'adsorption, mais peut être utilisé pour comparer plusieurs ions qui s'adsorbent sur un matériel donné (Harter & Baker, 1977).

2.4.4.2 Déviation des isothermes de sorption à monocouche

Les isothermes de sorption montrent un plateau de sorption après avoir atteint une certaine concentration. Néanmoins, cela n'est pas un vrai plateau. En réalité, en augmentant les concentrations, il est possible d'observer une augmentation des ions adsorbés alors que la capacité de sorption du matériel est atteinte. En réalité, la capacité des ions à s'adsorber en monocouche est atteinte et les ions peuvent continuer à être adsorbés en noyau de sorption multiple. Ceci est illustré dans la figure 2.7 tirée de Ford et al. (2001) et inspirée des données de Katz & Hayes (1995) qui ont étudié la sorption du chrome sur les surfaces de corindon. Ils ont pu montrer que la surface peut continuer à accumuler des ions de chrome et la différence entre la courbe de prédiction d'adsorption, ainsi que la courbe réelle, donne la précipitation de surface.

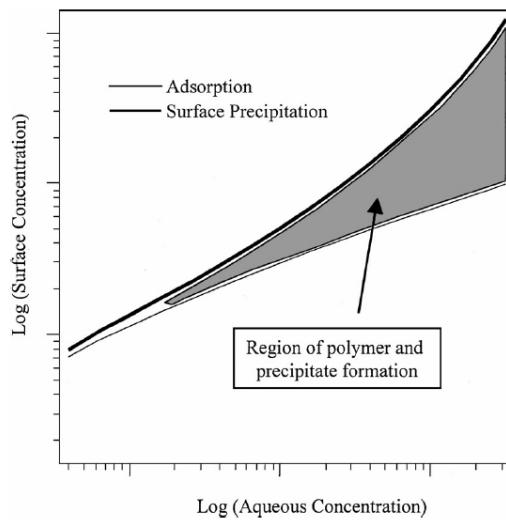


Figure 2.7 Adsorption du chrome sur des surfaces de corindon. La surface grisée est interprétée comme les ions de chrome précipitant à la surface du corindon (Ford et al. 2001, données Katz & Hayes, 1995). © 2001 Elsevier, Reproduit avec permission

2.4.4.3 Modèle de Freundlich

Les isothermes de Freundlich, quant à eux, sont une généralisation des isothermes de Langmuir et incluent la complexité d'un matériel naturel tel que les rejets miniers ou les sols (Sposito, 2008). Les hypothèses de ce modèle incorporent des multicouches d'ions adsorbés, une variation de la répartition des énergies de surface et une surface hétérogène (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

L'équation décrivant la sorption selon l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$q = K_F C_w^n \quad (31)$$

Avec q la concentration d'ions adsorbés, C_w la concentration de l'ion en solution, K_F la constante de Freundlich et n un paramètre de non-linéarité (Stumm & Morgan, 1996).

2.4.4.4 Isothermes de sorption à plusieurs composés

Jusqu'à présent, il était sujet d'isothermes de sorption à ion unique. Dans la réalité, les eaux minières sont complexes et contiennent plusieurs ions différents qui peuvent entrer en compétition pour des sites de sorption. Il y a différents modèles modifiés des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour tenir compte de multiples composés en solution. Le tableau 2.1 montre les principaux isothermes modifiés et l'implication de ces modèles (inspiré d'Al-Ghouti & Da'ana, [2020]).

Il a été démontré que ce n'est pas nécessairement parce qu'il y a de la compétition entre ions que l'ion X d'intérêt va forcément avoir une capacité de sorption maximale diminuée. Soetaredjo et al. (2013) ont testé les enveloppes fibreuses du riz comme matériel de sorption avec du Zn et du Pb, seuls, en présence de l'un et de l'autre, ainsi que dans un système d'effluent réel. Il s'est avéré que la sorption du Pb a augmenté dans le cas de l'effluent réel. Les auteurs n'ont pas essayé de démontrer quel modèle de sorption à plusieurs composés aurait pu fonctionner. Ils ont pu montrer uniquement que le modèle de Langmuir sélectif étendu ne fonctionne pas pour l'effluent réel.

Tableau 2.1 - Différentes isothermes modifiées et leur utilisation

| Modèle | Caractéristiques | Formule | Utilisation | Référence |
|---|---|---|---|---|
| Isotherme de Langmuir prolongé à paramètres multiples | <ul style="list-style-type: none"> – Compétition égale entre les ions pour les sites de sorption – Souvent appliqué à des systèmes binaires | $= \frac{q_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{EL,i} C_{e,i}}$ <p style="text-align: center;"> $q_{e,i}$ sorption de l'ion i sur la surface $q_{m,i}$ sorption maximale de l'ion i sur la surface $K_{EL,i}$ Coefficient de Langmuir prolongé pour l'ion i $C_{e,i}$ Concentration de l'ion i dans la solution </p> | Cd-Zn enlèvement par des enveloppes fibreuses de riz Cu-Pb par des nanoparticules de TiO ₂ modifié avec des dendrimères de polyamidoamine Cu-Pb, Cu-Cd, Pb-Cd sur des billes d'alginate calcique | Srivastava et al., 2008 Maleki et al., 2016 Papageorgiou et al., 2009 |
| Isotherme de Langmuir modifié | <ul style="list-style-type: none"> – Prend en compte la compétition inégale des ions pour des sites de sorption par le paramètre $n_{L,i}$ – Plus $n_{L,i}$ est faible, plus l'affinité de l'ion pour la surface est grande | $= \frac{q_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{n_{L,i}}}$ <p style="text-align: center;"> $q_{e,i}$ $q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}$ $n_{L,i}$ coefficient d'interaction entre les ions en solution </p> | Cd-Pb, Pb-Ni sur des biomasses de mangue sauvage et de flamboyant Cu-Pb, Cu-Cd, Pb-Cd sur une résine chélatrice | Reynel-Avila et al., 2016 Li et al., 2011 |
| Isotherme de Langmuir prolongé sélectif (peu utilisé) | Prends en compte l'affinité des sorbates avec le milieu ainsi que leur sélectivité l'un par rapport à l'autre | Voir article Soetaredjo. (modèle complexe) | Cu-Pb sur de la paille de riz — Fonctionne pour le système binaire, mais pas pour l'effluent réel | Soetaredjo et al., 2013 |

2.4.5 Défis associés à la capacité de sorption des rejets miniers

Il est important de noter que les résidus miniers/les stériles sont des milieux complexes constitués d'un assemblage minéralogique divers, ce qui a pour conséquence de rendre les sites de sorption très hétérogènes. Dans ce contexte, les isothermes de Freundlich devraient être plus appropriées pour décrire la sorption des ions sur des rejets miniers que les isothermes de Langmuir. Il est néanmoins important de noter que les isothermes de Langmuir permettent d'estimer une valeur q_{\max} qui peut être utilisée par la suite pour estimer le bilan des sites de sorption restants.

Il est difficile de cibler et d'isoler les minéraux étant responsables des mécanismes de sorption, même si certains minéraux vont avoir un impact plus significatif que d'autres dans les processus d'adsorption. Par exemple, les hydroxydes de fer sont connus pour leur grande capacité de sorption des anions tels que le phosphate et l'arséniate à des pH neutres (en dessous de leur pH_{pzc} qui est généralement élevé) (Giles et al., 2011 ; Parfitt, 1977). La matière organique a aussi de très grandes capacités de sorption et est utilisée dans beaucoup de systèmes de traitement passifs du drainage minier (Warrender et al., 2011, Dabrowska et al., 2021). Néanmoins, la matière organique est généralement très peu présente dans les rejets miniers. On peut trouver des composés organiques dans les eaux interstitielles à cause de leurs utilisations dans les procédés de traitement, mais ceux-ci sont mineurs par rapport à la quantité totale de matériel.

Il est aussi important de noter qu'en plus de l'hétérogénéité originelle de l'assemblage minéralogique, la minéralogie change avec le temps dans les rejets miniers. En effet, la minéralogie dans le temps évolue à travers des phénomènes de dissolution des minéraux neutralisants, mais également à travers des phénomènes d'oxydation des sulfures et de précipitation des minéraux secondaires (voir la section 2.5). Ces mécanismes s'entremêlent de manière complexe, car en parallèle du phénomène d'oxydation, il peut y avoir précipitation et dissolution. De plus, à travers ces mécanismes, des surfaces sont détruites et d'autres sont créées. Cela rend les phénomènes de sorption très dynamiques. Cela peut même avoir comme conséquence un changement de la capacité de sorption maximale d'un ion donné dans le temps. Ce facteur doit être étudié dans la gestion du risque associé à la contamination potentielle du milieu, car cela aura une influence sur les prédictions associées aux contaminants d'intérêts.

Plusieurs cas de figure se présentent dans le cadre du changement de la capacité de sorption dans le temps. Il est possible que, dans les conditions idéales en termes de gestion du risque, les sites

de sorption augmentent par la précipitation de minéraux secondaires avec une forte capacité de sorption et une faible diminution des sites de sorption initiaux. Néanmoins, l'augmentation des sites de sorption peut être contrebalancée par l'altération des sites de sorption existants dans la roche fraîche qui, précédemment, étaient les sites d'adsorption et qui retenaient les contaminants. Cet aspect a encore été peu étudié, à part dans l'article écrit par Plante et al. (2010) et mérite d'être étudié plus en profondeur.

Il est aussi important de considérer que les contaminants ne sont pas générés de manière uniforme dans l'espace et dans le temps, ce qui rend les prédictions de sorption compliquées. En plus d'avoir des surfaces qui changent constamment, il y a aussi les concentrations de contaminants qui varient en fonction de différents paramètres. Ceux-ci sont les suivants : l'état d'altération, l'oxydation, la passivation et l'épuisement des sources de contaminants (souvent les sulfures) et la saturation des sites de sorption.

De plus, les contaminants (métaux et métalloïdes) et ions majeurs (calcium, magnésium, sodium, potassium, bicarbonate, sulfate, chlorure) sont présents en même temps dans les rejets, ce qui crée une compétition en fonction de l'affinité des ions aux surfaces. Ces interactions peuvent augmenter la mobilité d'un ion par rapport à un autre s'il s'avère que ces ions sont en compétition pour les mêmes sites de sorption.

La capacité de sorption intrinsèque des rejets miniers est, à ce jour, très peu documentée. Il est alors essentiel de bien pouvoir caractériser ces capacités de sorption, car elles jouent un rôle essentiel dans la rétention des contaminants (Jamieson et al., 2015).

2.5 Dissolution et précipitation des minéraux secondaires

La précipitation des minéraux secondaires est un facteur essentiel influençant la mobilité des métaux/métalloïdes. Ces minéraux secondaires peuvent être instables et se dissoudre à nouveau. Ces deux phénomènes contrôlent la solubilisation (dissolution) ou l'immobilisation (précipitation) des métaux/métalloïdes en solutions après la sorption. La dissolution des minéraux secondaires est comparable à la dissolution des minéraux primaires abordée dans la section 2.2 et ne sera pas abordée dans ce chapitre. Durant ce chapitre, il va surtout être sujet de précipitation de surface et de nucléation homogène (précipitation « en eau libre »).

2.5.1 Mécanismes de dissolution

Les mécanismes de précipitation et dissolution peuvent être une combinaison de mécanismes tels que l'adsorption d'ions en solution, la réaction de l'ion avec le solide, l'éventuelle désorption des produits de réaction et la désorption des produits (Appelo & Postma, 2005). Certains de ces mécanismes sont cinétiquement plus rapides que d'autres et l'étape la plus lente va être l'étape déterminant le taux de réaction. Appelo & Postma (2005) mettent en avant que la dissolution est souvent contrôlée soit par la réaction de surface (minéraux peu solubles qui doivent réagir avec les ions en solution pour se dissoudre), soit par les mécanismes de transport (transport des ions de surface vers la solution pour les minéraux plus solubles). La dissolution peut être affectée par plusieurs aspects altérant le taux de réaction.

Le lieu de réaction est aussi important. Les mécanismes de dissolution et de précipitation vont avoir lieu à des endroits cristallins favorisant la précipitation et la dissolution par des énergies de formation faibles. Ces sites peuvent être peu nombreux et sollicités par des ions compétiteurs pour la précipitation et la dissolution (Appelo & Postma, 2005).

La présence ou l'absence de proton à la surface, la présence de ligands bidentates (voir section 2.9) sur des surfaces mononucléaires et/ou la présence d'espèce réduite à la surface dans un minéral comprenant autant des espèces réduites qu'oxydées (par exemple, la magnétite) va causer des liaisons interatomiques polarisées. Ceci va accélérer la dissolution du minéral (Stumm & Morgan, 1996). La présence de bi- et polydentates sur plusieurs surfaces, des cations adsorbés et de longues molécules en surface ralentira la dissolution des minéraux (Stumm & Morgan, 1996). Le fait que la protonation ou la déprotonation puisse accélérer la dissolution signifie que la dissolution est minimale au pH_{pzc} (Stumm & Morgan, 1996).

2.5.1.1 Inhibition de la dissolution des minéraux

Un facteur connexe à la prévention de dissolution de certains minéraux est le phénomène d'encroûtement des surfaces. Ce phénomène est appelé la passivation des surfaces et est communément observé dans le domaine minier, notamment par la précipitation d'hydroxydes à la surface de sulfures, réduisant la réactivité de ces derniers (Zhang & Evangelou, 1996).

2.5.2 Mécanismes de précipitation

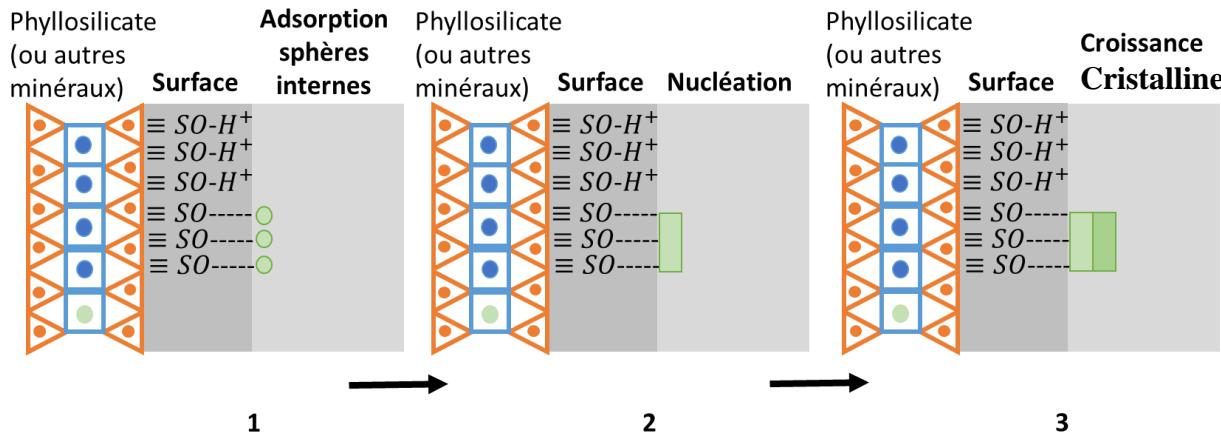
2.5.2.1 Précipitation de surface ou nucléation hétérogène

Les précipités de surface sont d'importants minéraux contrôlant la mobilité des ions dans l'eau. En effet, la précipitation va enlever les ions de la solution, ce qui aura pour effet d'améliorer la qualité d'eau. Néanmoins, il est important de noter que ces précipités de surface peuvent se former dans différentes conditions et peuvent éventuellement être déstabilisés ou stabilisés au fil du temps en fonction de l'évolution des conditions environnementales. Les précipités de surface sont formés par un processus appelé la nucléation hétérogène, en contraste avec les précipités en eau libre (créés par nucléation homogène). Le milieu adsorbant peut parfois jouer un rôle dans la précipitation. Les phénomènes de nucléation hétérogène sont les suivants (Ford et al., 2001) : le premier cas de figure est quand la quantité des ions est élevée près de la surface. Ceci a pour effet d'augmenter l'indice de saturation et va faire précipiter les ions adsorbés en surface (mécanisme analogue à la nucléation homogène). L'autre cas de figure est la diminution de la constante diélectrique de l'eau par augmentation de pression et de température (Moldoveanu & David, 2013). Ceci va avoir pour effet d'augmenter l'activité d'ions et de les faire précipiter sur la surface. Les deux derniers cas de figure incluent l'implication du milieu adsorbant dans la précipitation : un des cas de figure est considéré comme de la croissance épitaxiale du minéral (donc la croissance en surface du minéral) avec des ions identiques à la composition du solide (Ford et al., 2001). Le dernier cas de précipitation de surface inclut la participation active du milieu adsorbant à la formation de nouveaux précipités qui ne requiert pas d'être sursaturé dans la solution pour précipiter. En effet, les ions formant les précipités peuvent se retrouver dans des conditions de sous-saturation et précipiter quand même en surface (Peltier et al., 2006 ; Siebecker et al., 2018 ; Strawn, 2021 ; Zhu, 2002).

Siebecker et al. (2018) dénotent qu'il peut être important de distinguer la nucléation hétérogène et la précipitation de surface, même si souvent ces deux phénomènes sont utilisés de manière interchangeable. En effet, la nucléation hétérogène ne prend pas en compte la dynamique de changement de qualité de l'eau et de la surface rendant les conditions de précipitation fixes. La précipitation de surface, toutefois, inclut la diffusion des ions de la solution vers la surface ainsi que la dissolution du solide fournissant des ions pour permettre la précipitation. Ceci implique qu'il y a une zone de mélange à l'interface des minéraux (Stumm & Morgan, 1996). D'ailleurs,

Stumm & Morgan (1996) observent que la nucléation hétérogène est la plus courante dans l'environnement dû à son énergie de formation plus faible que les autres types de formations.

Les précipités les moins stables se forment d'abord puis sont utilisés par les ions en solution pour être transformés en phase plus stable suivant la règle d'Ostwald (Van Santen, 1984). La figure 2.8 montre la série standard de formation de minéraux secondaires typiques (Stumm & Morgan, 1996) :



2.5.2.2 Hydroxydes à double couche — LDH

Une partie de ces précipités de surface sont connus comme LDH (Layered double hydroxides – Hydroxydes à double couche) et ceux-ci sont constitués de métaux divalents et trivalents qui précipitent avec des couches d'hydroxydes et d'anions pour balancer la charge dans la couche intermédiaire (Strawn, 2021). La figure 2.9 montre la structure typique d'un LDH. Ils sont appelés doubles à cause de l'association de deux métaux ensemble. Les cations adsorbés à la surface de minéraux peuvent commencer à précipiter sous forme de LDH si les concentrations sont assez grandes pour former des précipités (Siebecker et al., 2018). Ces hydroxydes sont très sensibles aux ligands et sont détruits en leur présence (Siebecker et al., 2018). Leur formule générale est la suivante (Reichle, 1986) :



Où M_a peut être Mg, Mn, Fe (II), Ni, Co, Zn, ou Cu et M_b peut être Al, Cr, Fe (III), Mn, Ga, or Sc et X l'anion dans la couche intermédiaire. Les indices a, b et c peuvent être de 0 à 6 (Siebecker et

al., 2018). L'anion dans la couche intermédiaire a un rôle primordial sur la stabilité du LDH : les ions silicates sont plus stables que les carbonates qui eux sont plus stables que les ions sulfates et finalement plus stables que les ions nitrates et cela est dû aux enthalpies de formation qui sont plus faibles pour les silicates et ainsi de suite (Siebecker et al., 2018). Les ions arséniates peuvent aussi être incorporés comme oxyanions dans les couches intermédiaires (Zhang et al., 2017).

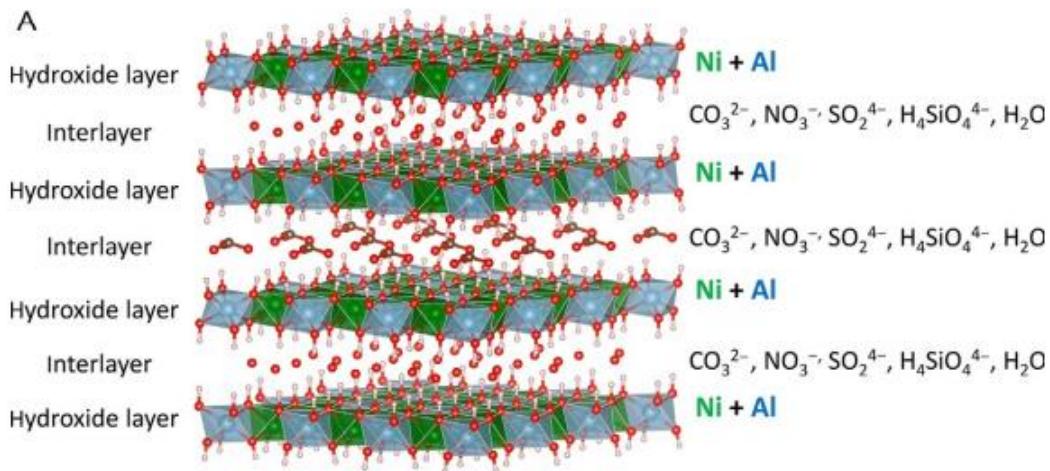


Figure 2.9 Structure de LDH – Couche d’hydroxydes avec de l’Al et du Ni (peut être un autre métal divalent et un autre métal trivalent) ainsi que des couches intermédiaires remplies par des anions qui balancent la charge positive de l’hydroxyde (peuvent aussi être des ions arséniates).

Figure tirée de Siebecker et al. (2018). © 2018 Elsevier Inc., Reproduit avec permission

Les LDHs sont plus stables que leur analogue sous forme d’hydroxydes de métaux grâce à leur faible enthalpie de formation (Allada et al., 2006 ; Peltier et al., 2006). Néanmoins, ce sont les précipités les moins stables et les plus solubles qui se forment en premier selon la règle d’Ostwald (Van Santen, 1984). Ceci est à cause de la cinétique de formation qui va être plus lente que pour des précipités stables par rapport à ceux qui sont instables (Stumm & Morgan, 1996). Ceci est généralement vrai, mais les LDH peuvent tout de même se former dans des zones de surface riches en aluminium, ce qui indique que la cinétique de formation des LDH peut être assez rapide par rapport aux hydroxydes (Strawn, 2021).

Dans l’environnement, il peut y avoir deux types de formations de LDH : la première implique la sorption du métal divalent sur la surface d’un oxyde de métal trivalent, l’hydrolyse du métal divalent puis la transformation de l’oxyde de métal trivalent en LDH. La seconde implique la co-précipitation du métal trivalent avec le métal divalent. Il est suggéré par Strawn (2021) que la première option est plus probable dans l’environnement dû à la présence naturelle d’oxydes

d'aluminium. Néanmoins, dans l'environnement minier, les deux pourraient être tout à fait probables, car les concentrations sont très élevées et la sursaturation des hydroxydes de métaux (surtout le fer) est commune dans les eaux minières.

2.5.2.3 Nucléation homogène

La nucléation homogène est la nucléation de minéraux en solution. Afin d'avoir la nucléation d'un cristal d'un minéral type, il faut que les éléments soient présents en concentration permettant d'atteindre la sursaturation du minéral en question. L'autre composante qui permet la formation de cristal est l'énergie libre disponible à la formation de cristal (Appelo & Postma, 2005). Il faut qu'il y ait suffisamment d'énergie et d'ions en solution (large sursaturation) pour que le cristal fasse un noyau (nucléation) et ensuite que celui-ci grandisse en incorporant des atomes dans sa structure (Stumm & Morgan, 1996). L'énergie nécessaire pour la croissance des cristaux diminue avec le degré de sursaturation, mais plus la sursaturation est élevée, moins les cristaux vont être cristallins à cause de la « facilité » de nucléation en comparaison à la croissance cristalline (Appelo & Postma, 2005).

La nucléation homogène requiert plus d'énergie que la nucléation hétérogène, car les surfaces de croissance existent déjà dans le second cas de figure par rapport au premier. C'est souvent la nucléation hétérogène qui va dominer les processus dans les eaux minières et dans les domaines d'eaux souterraines (Appelo & Postma, 2005).

2.5.2.4 Implication pratique de la précipitation – solubilité vs pH

La précipitation minérale est fortement influencée par des aspects thermodynamiques comme la concentration des ions en solution et la cinétique de formation. D'autres facteurs, comme le pH, jouent un rôle majeur dans la précipitation des minéraux. Par exemple, pour les usines de traitement des eaux, le pH est un des paramètres principaux qu'il faut maîtriser pour atteindre la qualité d'eau visée. Ce paramètre est contrôlé par des ajouts mesurés d'agents neutralisants comme la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) afin de faire précipiter les ions hors de la solution car leur solubilité varie en fonction du pH selon une courbe en « U » (tel qu'illustré à la figure 2.10). Ainsi, la concentration en solution des différents métaux peut être contrôlée non seulement par la sorption, mais également par la précipitation, dépendamment du pH.

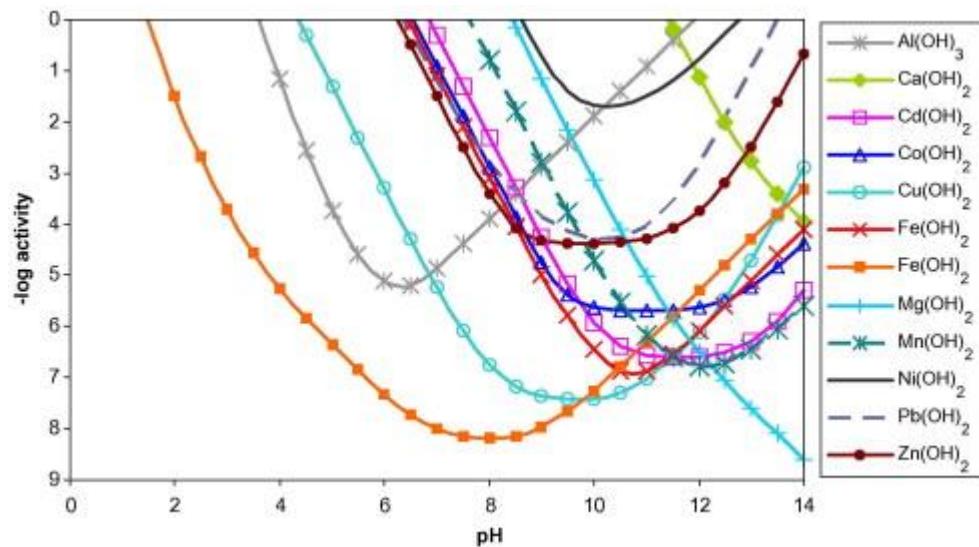


Figure 2.10 - Exemple de la solubilité des hydroxydes de métaux en fonction du pH. Figure tirée de Cravotta III (2008). © 2008 Elsevier Inc., Reproduit avec permission

2.6 Drainage minier

2.6.1 Définition du drainage minier acide (DMA) et problématiques

Le drainage minier acide peut être défini de manière différente en fonction des auteurs ou organismes. L'INAP (International Network for Acid Prevention – Réseau international pour la prévention acide) a écrit un guide sur les problématiques associées au DMA (International Network for Acid Prevention, 2009; Verburg et al., 2009). Le drainage minier acide est un processus naturel découlant de l'oxydation naturelle des sulfures qui génère de l'acidité comme expliquée dans la section 2.2. En général, le DMA est défini à partir d'un pH en dessous de 6 et avec des concentrations importantes de sulfates ainsi que de métaux/métalloïdes dans les eaux de drainage (Blowes & Jambor, 1990; International Network for Acid Prevention, 2009; Nordstrom, 2015; Nordstrom et al., 2015; Plante et al., 2020). La génération de DMA va dépendre de beaucoup de facteurs, notamment la minéralogie (type et taille des minéraux), mais aussi le régime hydrique et de la température (Plante et al., 2020). En effet, dans la plupart des cas, pour que de l'acide soit généré, il faut que les surfaces des sulfures soient exposées à l'oxygène et cette exposition va dépendre de la taille des grains et du degré de libération des minéraux (Elghali et al., 2018, 2019). La présence d'oxygène et d'eau pour l'oxydation est importante. La température va influencer l'oxydation, car les sulfures dégagent de la chaleur en s'oxydant (exothermie) et plus la température est élevée dans les stériles/résidus, plus la réaction va être favorisée.

thermodynamiquement (Amos et al., 2015). Comme l’oxydation des sulfures a pour conséquence d’entraîner des réactions en chaîne de production d’acidité, il est important d’empêcher les processus d’oxydation aussi rapidement que cela peut être fait (International Network for Acid Prevention, 2009; Plante et al., 2020). Il y a notamment plusieurs approches qui consistent, en général, à limiter l'accès de l'eau ou de l'oxygène aux minéraux sulfureux et comme il est plus facile de limiter l'accès de l'oxygène, les méthodes de protection se basent en général sur cet aspect. Pour plus de détails sur les différentes approches, Bussière et Guittonny (2021) ont publié un livre dédié aux méthodes de restauration minière.

2.6.2 Définition du drainage neutre contaminé (DNC) et problématiques

Le drainage neutre contaminé (DNC) peut être défini de plusieurs manières aussi et ses sources ne sont pas toujours bien comprises. Les définitions restent plutôt diverses et floues comme pour le DMA (International Network for Acid Prevention, 2009). De manière générale, le DNC a un pH plus élevé que 6 (sinon celui-ci serait défini comme DMA), mais un pH moins élevé que 9 (où l'on parle de drainage alcalin, même si plus rare et peu présent dans la littérature) (International Network for Acid Prevention, 2009; Nordstrom, 2015; Plante et al., 2020). Le terme de lixiviation de métaux (« metal leaching ») est souvent utilisé dans le cadre du DNC, car c'est souvent la conséquence de ce type drainage : les processus sont similaires que dans le DMA dans les roches causant du DNC, c'est-à-dire qu'il y a oxydation des minéraux sulfureux primaires, qui génèrent des métaux/métalloïdes et de l'acidité. L'acidité est compensée par les minéraux neutralisants. La différence avec le DMA est, qu'au lieu d'atteindre un stade auquel tous les carbonates et minéraux neutralisants ont été épuisés et/ou ne réagissent pas assez vite pour compenser l'acidité générée par l'oxydation, le DNC, quant à lui, va se trouver dans la zone de pH de 6 à 9 de manière constante. Cela s'explique de manière générale comme suit : pour avoir du drainage neutre (contaminé ou non), il faut que les minéraux générateurs d'acide ne surpassent pas la capacité neutralisante des minéraux neutralisants. Par exemple, les roches causant du DNC ont généralement une faible teneur en sulfures, ce qui a pour conséquence de ne générer que très peu d'acidité (Heikkinen et al., 2009 ; Nicholson et al., 2004; Plante, 2010 ; Rinker et al., 2003). Il faut donc peu de minéraux neutralisants pour compenser l'acidité générée. Le pH reste alors à des valeurs « acceptables » pour la majorité des organismes aquatiques. Toutefois, la lixiviation de métaux/métalloïdes peut quand même avoir lieu. En effet, lors de l'oxydation des sulfures, il n'y a pas uniquement de l'acidité générée : les minéraux sulfureux comportent souvent du fer, du

nickel, du cuivre, du cobalt et toutes sortes de métaux et de métalloïdes. Cela a pour conséquence une mise en solution de ces ions. De manière naturelle, quatre processus vont permettre le retrait de métaux/métalloïdes de solution : la précipitation secondaire, la sorption à la surface de minéraux, l'accumulation biotique (microbienne/végétale) et dans une certaine mesure l'évaporation pour des métaux particuliers. Par exemple, le mercure peut être sous des formes volatiles et certains métalloïdes sont transformés en composé organométallique volatil (comme le mercure ou encore le bismuth (Patra & Sharma, 2000; Feldmann, 2003)).

Dans le premier cas, les métaux peuvent précipiter hors de la solution et former des minéraux secondaires si ceux-ci rencontrent des conditions propices à la précipitation secondaire, que ça soit par nucléation homogène ou hétérogène (voir chapitre 2.5). Dans le deuxième cas, les métaux/métalloïdes sont des ions chargés en solution et peuvent s'adsorber aux surfaces minérales (ou organiques si présentes) (voir chapitre 2.4). Dans le troisième cas, certains organismes sont capables d'utiliser les métaux pour leur métabolisme et les transforment (voir chapitre 2.10). Le dernier cas de figure ne sera pas expliqué en détail. En effet, il concerne presque exclusivement le mercure qui peut se trouver sous forme gazeuse à des conditions de pressions et de températures atmosphériques (Mackay & Wolkoff, 1973). Il est difficile avec les outils actuels de quantifier précisément la part de chaque mécanisme dans la lixiviation des métaux/métalloïdes.

Le DNC peut être le précurseur d'un DMA, car le DMA est un phénomène qui se développe lorsque les minéraux neutralisants à pH neutre sont épuisés. Pendant la neutralisation de l'acidité générée par l'oxydation des sulfures, des contaminants peuvent être relâchés dans les eaux, ce qui peut engendrer une problématique de DNC. Néanmoins, quand les carbonates ne peuvent plus compenser l'acidité générée, le pH diminue en-dessous de 6 et le DMA se développe (Jurjovec et al., 2002). Il se peut aussi que le DNC se forme à partir d'un certain temps, c'est-à-dire qu'il est absent dès l'exposition initiale des roches, mais qu'il y a un temps de délai avant la lixiviation des métaux/métalloïdes (Nordstrom et al., 2015 ; Plante, 2010). Ce délai est particulièrement difficile à prédire.

Il n'existe actuellement aucune méthode de prédiction du DNC. L'utilisation des agents chélateurs a été proposée par Lévesque Michaud, (2016) et Plante et al., (2015), pour déterminer la lixiviation des métaux et métalloïdes sans phénomène d'immobilisation. Cependant, la méthode reste incomplète, car elle ne permet que d'apprécier de la lixivierabilité de ces métaux et non pas le délai ni le risque de DNC.

2.7 Prédiction du drainage minier

La prédiction du drainage minier peut s'avérer être une entreprise relativement compliquée. Dans ce chapitre, il sera question des différents essais statiques/cinétiques permettant, dans une certaine mesure et avec une certaine prudence, de prédire la potentielle qualité d'eau d'un type spécifique de rejet/stérile, d'un mélange ou même de prédire l'impact d'un certain type de barrière à oxygène, recouvrement et autres méthodes de restauration. Les essais cinétiques et statiques peuvent être très utiles, si utilisés de manière adéquate et en gardant à l'esprit qu'il y a beaucoup d'incertitudes et de biais existant dans l'utilisation de ceux-ci.

2.7.1 Méthodes statiques

Les méthodes statiques sont des méthodes peu chères et rapides permettant de mesurer le potentiel d'un matériel à générer de l'acidité et son potentiel à compenser cette acidité avec les matériaux neutralisants (Lawrence & Wang, 1997 ; MEND, 2009 ; Sobek et al., 1978). Néanmoins, les méthodes statiques permettent de savoir si le matériel va être problématique en termes de pH, mais elles donnent peu d'information sur les métaux/métalloïdes potentiellement lixiviés et sur le risque associé à la lixiviation dans le temps et en conséquence, les méthodes cinétiques sont utilisées dans ce but (Bouzahzah et al., 2014a).

Les tests statiques peuvent être effectués en une étape unique (potentiel de génération d'acide net ou NAG pour Net Acid Generation) ou en deux étapes qui consistent à quantifier le potentiel de génération d'acide brute et le potentiel neutralisant brut et faire le bilan de ceux-ci. Ceci peut être fait sur la base des caractéristiques minéralogiques ou chimiques (Bouzahzah et al., 2014a).

2.7.1.1 Test NAG

Le test NAG peut être effectué de plusieurs manières, mais consiste principalement à ajouter du peroxyde d'hydrogène pour accélérer l'oxydation des sulfures et la réaction avec les minéraux neutralisants. Le peroxyde peut être ajouté en une seule fois, de manière séquentielle ou peut même être ajouté à intervalles réguliers et peut devenir un test cinétique où l'on peut observer l'évolution de la rapidité d'oxydation ainsi que la chaleur dégagée et les produits de réactions. Finalement, si l'échantillon atteint un pH de moins de 4,5, il est alors considéré comme potentiellement générateur d'acidité (Bouzahzah et al., 2014 a et références internes). Notons néanmoins que s'il est au-dessus, il peut être inadéquat de parler d'un échantillon non potentiellement générateur

d'acidité, car les systèmes naturels ne sont pas aussi binaires. Les résultats doivent être interprétés avec prudence : si l'échantillon est à un pH final de 4,6, il n'y a pas de garantie que celui-ci ne va pas générer d'acidité. Il existe un domaine d'incertitude qui n'est pas clairement défini. C'est pour cela que la plupart du temps, il ne faut pas se contenter d'un seul et unique test.

2.7.1.2 Tests chimiques et minéralogiques

Les premiers tests statiques chimiques ont été développés par Sobek et al. (1978) et ont été modifiés en conséquence par divers auteurs. Le principe du test de Sobek est de mesurer de manière préliminaire visuellement l'effervescence d'un échantillon auquel on a ajouté de l'acide chlorhydrique. En fonction de la réaction, un volume d'acide est déterminé pour la mesure du potentiel de neutralisation puis l'échantillon est chauffé à 90 °C avec le volume d'acide jusqu'à l'arrêt de production de bulle et enfin l'échantillon est ramené à un pH avec du NaOH (0,1 N). Ceci permet de déterminer la quantité de neutralisants manquants dans l'échantillon. Le potentiel acide est calculé par analyse chimique du soufre total en admettant que le soufre soit l'unique source de génération d'acidité dans l'échantillon et que celui-ci se trouve uniquement sous forme de sulfure (Bouzahzah et al., 2014a).

La subjectivité de l'opérateur dans le test peut être un point sensible en termes de biais méthodologique puisque tous les opérateurs ne vont pas déterminer la quantité d'effervescence de la même manière. Il se peut même que dans le temps, un opérateur ne perçoive pas l'effervescence de la même manière et va donc ajouter une quantité inadéquate d'acide pour la digestion. De plus, les carbonates sont uniquement estimés dans le test d'effervescence et les silicates neutralisants seront alors négligés même si ceux-ci ont un potentiel de neutralisation. L'autre biais méthodologique est que certains minéraux contiennent du soufre sans être nécessairement générateur d'acidité (par exemple, il peut y avoir des roches riches en gypse qui contiennent du soufre sous forme de sulfate) (Bouzahzah et al., 2014a).

Pour pallier certains de ces problèmes, Lawrence & Wang (1997) ont proposé une modification du test de Sobek en ajoutant l'acide de manière séquentielle et en ne faisant pas bouillir l'échantillon, car cela a une influence sur des minéraux silicatés qui ne se dissoudraient pas en contact d'acide généré par les sulfures. Ils proposent aussi l'utilisation du soufre sous forme sulfure et non pas total pour les raisons énoncées précédemment (Bouzahzah et al., 2014a). Néanmoins, la durée de contact à l'acide est disputée par Kwong & Ferguson (1997) et Plante et al. (2012), car

le temps de contact dans les expériences précédentes n'est pas assez long pour dissoudre les carbonates magnésiens tels que la dolomite et l'ankérite.

Le pouvoir neutralisant des carbonates est une méthode pouvant être utilisée pour mesurer le potentiel de neutralisation (PN) (Frostad et al., 2003 ; Norecol, 1991). Le test presuppose qu'aucun carbone n'est organique dans l'échantillon et que tout le carbone est sous forme de carbonate. Néanmoins, cette méthode est problématique si l'échantillon comporte du carbone organique ou si celui-ci à des carbonates non neutralisants tels que la sidérite (Barnes et al., 2009 ; Paktunc, 1999b), car celui-ci, en libérant du Fe^{2+} , va s'hydrolyser et générer deux moles d'acidité qui compense la capacité neutralisante initiale des carbonates (voir chapitre 2.1). Plante et al. (2012) proposent de tenir compte de la sidérite en modifiant le calcul proposé par Frostad et al. (2003) et Norecol (1991) en soustrayant la proportion de sidérite au PN. Cela peut se faire uniquement si la sidérite est pure et si les autres carbonates ne contiennent pas de fer (Bouzahzah et al., 2014a).

Bouzahzah (2013) propose une méthode de quantification de la quantité d'acide nécessaire pour le test de Sobek pour éliminer la potentielle subjectivité discutée précédemment. L'un des aspects manquant de la méthode est à nouveau par rapport aux silicates, qui peuvent jouer un rôle important dans la neutralisation de l'acide.

Le potentiel de génération d'acide (PA) et le potentiel de neutralisation peuvent être aussi calculés grâce à la minéralogie. Kwong (1993) a combiné le PA et le PN dans une seule équation avec des taux de réactivité des minéraux décrits par Sverdrup (1990), mais celui-ci ne permet pas d'obtenir les deux composantes séparées et il n'y a pas d'entre-deux : soit le matériel est générateur d'acidité soit il ne l'est pas (Bouzahzah et al., 2014a). Différents auteurs vont utiliser le même processus (Lawrence & Scheske, 1997 ; Li, 1997), mais en ne prenant pas en compte les minéraux pouvant contenir du fer pour quantifier le potentiel de neutralisation, ce qui va être proposé par Paktunc (1999 a, 1999 b). Paktunc (1999) propose aussi une contribution proportionnelle des minéraux sulfureux pour le PA, ce qui est la méthode la plus utilisée couramment. Finalement, Plante et al. (2012) propose une modification de Lawrence & Scheske (1997) par calcul proportionnel pour les minéraux contenant du fer et du manganèse en substitution dans les carbonates. Dans le PA proposé par Paktunc (1999), les réactivités relatives ne sont pas considérées et Bouzahzah (2013) a proposé une modification incluant les facteurs de réactivité des principaux sulfures.

L’interprétation des résultats peut se faire selon deux échelles : le bilan entre le PA et le PN (appelé PNN : potentiel net de neutralisation) et le ratio entre PA et PN (RNP : ratio de neutralisation potentielle ou NPR en anglais). Comme Bouzahzah et al. (2014 a) l’expliquent très bien, deux zones de données indiquent explicitement la génération d’acidité ou l’absence d’acidité : là où les minéraux sulfureux sont en large excès par rapport aux minéraux neutralisants ($RNP >> 1$) et inversement là où les minéraux sulfureux sont très faibles par rapport aux minéraux neutralisants ($RNP \approx 0$). Néanmoins, la zone d’incertitude peut être grande quant aux valeurs de RNP et de PNN.

Les tests statiques sont un outil relativement simple et bon marché pour savoir si un matériel va générer de l’acidité dans une certaine mesure. Néanmoins, comme dit précédemment, les zones d’incertitudes restent grandes pour tous les matériaux se trouvant dans des ratios PA et PN proches de 1. Même en donnant un aperçu des potentiels problèmes associés à un certain type de matériel, les problèmes associés à la lixiviation des métaux/métalloïdes ne peuvent pas être discutés avec ces méthodes.

2.7.2 Méthodes cinétiques

Les méthodes cinétiques permettent le suivi de l’évolution de la qualité d’eau sur des périodes de temps. Ceci permet de déterminer la dynamique de génération de l’acidité et des contaminants dans le temps (Benzaazoua et al., 2004, 2015; Blackmore et al., 2018; Lévesque Michaud, 2016; MEND, 2009; Plante, 2010; Villeneuve, 2004; Vriens, Skierszkan, et al., 2019). L’avantage principal de ces méthodes, c’est qu’elles permettent de déterminer pour un matériel précis la génération d’acidité exacte de celui-ci, mais le désavantage majeur est qu’elles nécessitent beaucoup plus de ressources matérielles et surtout du temps. L’un des autres facteurs à analyser dans les tests cinétiques (comme dans les essais statiques) est qu’il faut bien avoir un échantillon représentatif de notre matériel si l’on veut adéquatement prédire le drainage minier potentiellement généré par une halde à stérile ou un parc à résidus. Les essais cinétiques se déclinent en plusieurs échelles. Les mini-cellules d’altérations sont le format de test cinétique le plus compact, suivies par les cellules humides, les colonnes et enfin les cellules de terrain. L’échelle va jouer un rôle important sur la représentativité par rapport au terrain et à la quantité de métaux/métalloïdes lixivierés (Plante et al., 2014).

2.7.2.1 Essais en mini-cellules d'altérations

Les essais en mini-cellules ont été inspirés des travaux de Cruz et al. (2001) et ont été ajustés par Bouzahzah et al. (2014b) et Villeneuve (2004). Les mini-cellules d'altération consistent en des Büchners qui sont de petits entonnoirs avec une paroi inférieure percée à travers laquelle du liquide peut couler (figure 2.11). À l'intérieur du Büchner, un filtre de 0.450 µm est placé pour éviter que les particules fines du matériel de test ne s'échappent (elles sont souvent les plus réactives, et donc les plus pertinentes au niveau du drainage contaminé). Le filtre est fixé avec de la graisse de silicone et est scellé pour que des particules ne coulent pas sur les côtés. Le matériel sec est mis en place pour une masse totale de 67 g. En dessous du Büchner, il y a un erlenmeyer récoltant le l'eau de rinçage. Le processus de rinçage consiste en des rinçages bihebdomadaires avec 50 mL d'eau (ou de solution alternative pour les essais modifiés avec agents chélateurs comme décrits par Lévesque Michaud (2016) et Plante et al. (2015) et comme effectué dans ce travail). L'eau de rinçage est mise en contact avec le matériel investigué pendant 4 h au minimum et est pompé au bout de 4 h pour essayer de retirer le maximum de liquide. Les rinçages peuvent être analysés individuellement pour les paramètres d'intérêt ou ils peuvent être combinés en fonction des objectifs de l'étude. Les mini-cellules permettent une altération plus rapide des résidus ou stériles que d'autres essais, mais induisent un biais en raison du ratio de liquide versus solide qui est beaucoup plus grand que celui observé sur le terrain. (Plante et al., 2014). Ce type d'essai est particulièrement approprié lorsqu'il est nécessaire d'avoir des résultats rapidement avec peu de matériel.

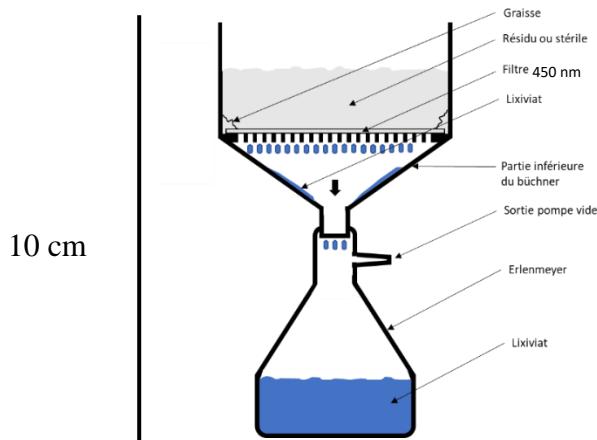


Figure 2.11 Schéma d'une mini-cellule d'altération

2.7.2.2 Essais en cellules humides

Les essais en cellules humides sont normés par l'« American Society for Testing and Materials » (ASTM) (ASTM, 2013) et l'industrie minière l'utilise de manière répandue (Bouzahzah et al., 2014a). Les essais en cellules humides nécessitent 1 kg de matériel sec qui est rincé une fois par semaine avec 500 mL d'eau distillée. Après le rinçage pendant lequel l'eau a été en contact avec le matériel pendant 4h, le lixiviat est récolté et analysé tandis que le matériel est soumis à des cycles de mouillages séchages d'une durée de trois jours chacun. De nombreux auteurs (Bowell et al., 2006 ; Demers, 2008 ; Hamdi, 2011 ; Sapsford et al., 2009) ont démontré que les cellules humides peuvent être très influencées par le taux de séchage et de saturation des cellules. Si la saturation est en deçà de 20 %, il n'y a pas assez d'eau pour les réactions d'oxydation (Godbout et al., 2010). Si la saturation est au-delà de 80 %, il n'y a pas assez d'oxygène pour entraîner l'oxydation abiotique (Hornberger & Brady, 1998 ; Mbonimpa et al., 2003). Bouzahzah et al. (2015) suggèrent des améliorations à la norme ASTM pour que l'échantillon reste à un degré de saturation de 50% et s'oxyde de manière optimale. Néanmoins, ces améliorations nécessiteraient l'intervention d'un opérateur quotidiennement ou l'installation d'un capteur d'humidité qui serait relié à un vaporisateur contrôlé à distance.

2.7.2.3 Essais en colonnes

Les essais en colonnes ne sont pas normés par une norme ASTM. Ces essais ont commencé à être mis en place par Lawrence et al. en 1989 (figure 2.12). Les colonnes permettent de faire des essais cinétiques sur de plus grandes quantités de matériaux ainsi que pour différentes configurations [par

exemple, la simulation d’empilement de stérile de différents types de manière alternés, mélangés, ou encore la simulation de mise en place d’une couverture avec effet de barrière capillaire (CEBC), mais il y a beaucoup d’applications possibles aux colonnes] (Blackmore et al., 2018; Demers et al., 2008; Martel et al., 2015; Poaty et al., 2021). Elles peuvent contenir des résidus, des stériles ou encore des mélanges de matériaux. Elles peuvent être soumises à différents régimes hydriques et peuvent aussi être instrumentées afin de mesurer différents paramètres (teneur en eau, oxygène, etc.). Une colonne consiste en un tube de polychlorure de vinyle (PVC) d’un diamètre variable et d’une hauteur variable (selon l’essai qu’on veut effectuer) (Lawrence et al., 1989). À la base de la colonne, un matériel est installé pour contenir les particules fines dans la colonne (il peut s’agir d’une céramique poreuse ou un géotextile). La céramique poreuse peut être utilisée afin de simuler une hauteur artificielle de nappe phréatique au sein des matériaux et d’en faciliter le drainage. La quantité de matériel pouvant aller dans la colonne va dépendre de la taille particules, de leur densité, de la porosité/teneur en eau visée. Les rinçages se font sur une base mensuelle avec une quantité définie de liquide. Les paramètres de hauteur (p.ex. entre 30 cm de 1,50 m), de diamètre (p.ex. 14 et 30 cm), de quantité de matériel (p.ex. entre 8 et 120 kg) et de volume de rinçage (p.ex. entre 1,5 et 15 L) sont définis en fonction des objectifs visés (p.ex. Benzaazoua et al., 2004; Demers et al., 2008; Kalonji-Kabambi et al., 2020; Plante et al., 2020; Poaty et al., 2021; V. Roy et al., 2020). La fréquence de rinçage est dépendante de la taille des particules : le rinçage mensuel est utilisé pour les résidus car ils sont plus fins et nécessitent plus de temps pour drainer et sécher entre les cycles de rinçages que les stériles. Les stériles sont souvent rincés mensuellement. La durée des essais en colonne s’étend de plusieurs mois à plusieurs années. Un essai en colonne peut être arrêté lorsque le comportement géochimique semble stable et inchangé pendant plusieurs lessivages d’affilée, et que les résultats suggèrent qu’aucun changement est à prévoir. Le liquide est récolté après avoir été en contact pendant au minimum 4 h avec le matériel et le liquide coule hors de la colonne par gravité. Les essais cinétiques en colonne sont les essais en laboratoire qui se rapprochent le plus des conditions de terrain, même s’ils peuvent quand même montrer un effet d’échelle en comparaison avec les cellules de terrain (Plante et al., 2014; Seigneur et al., 2021; Vriens et al., 2020).

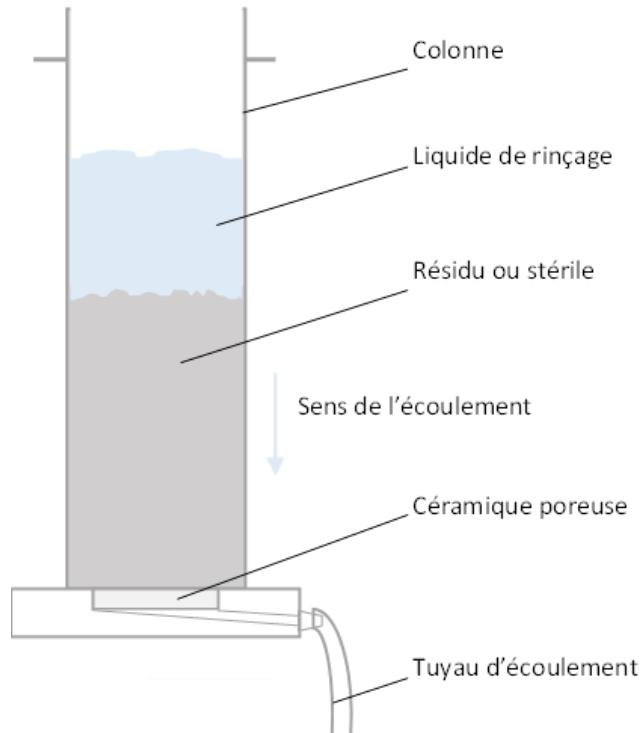


Figure 2.12 Schéma d'une colonne en plein rinçage

2.7.2.4 Essais sur le terrain

Les cellules de terrain correspondent à la dernière échelle avant la taille réelle de déposition des matériaux (figure 2.13). Ces cellules coûtent cher à monter, car elles nécessitent d'être construites avec de la machinerie lourde. Ces cellules peuvent être rincées manuellement, mais elles sont en général soumises aux conditions atmosphériques sur le terrain (Bouzahzah et al., 2014 a ; Lévesque Michaud, 2016). L'avantage de ces cellules, c'est qu'elles donnent des données les plus proches de la réalité du terrain (Plante et al., 2014). Elles peuvent aussi être instrumentées de manière extensive, comme dans l'expérience de Bussière et al. (2007) qui a testé l'efficacité des CEBC sur des cellules de terrain. Si des cellules de terrain devaient être montées pour des rinçages modifiés avec un agent chélateur, il faudrait s'assurer que la cellule est construite sur un géotextile et une couche de sable inerte pour être sûr que toute l'eau pouvant être lixiviee soit contrôlée et sorte uniquement par le drain prévu à cet effet. Ceci est important aussi de manière générale, mais devient un enjeu particulier dans des essais cinétiques modifiés.

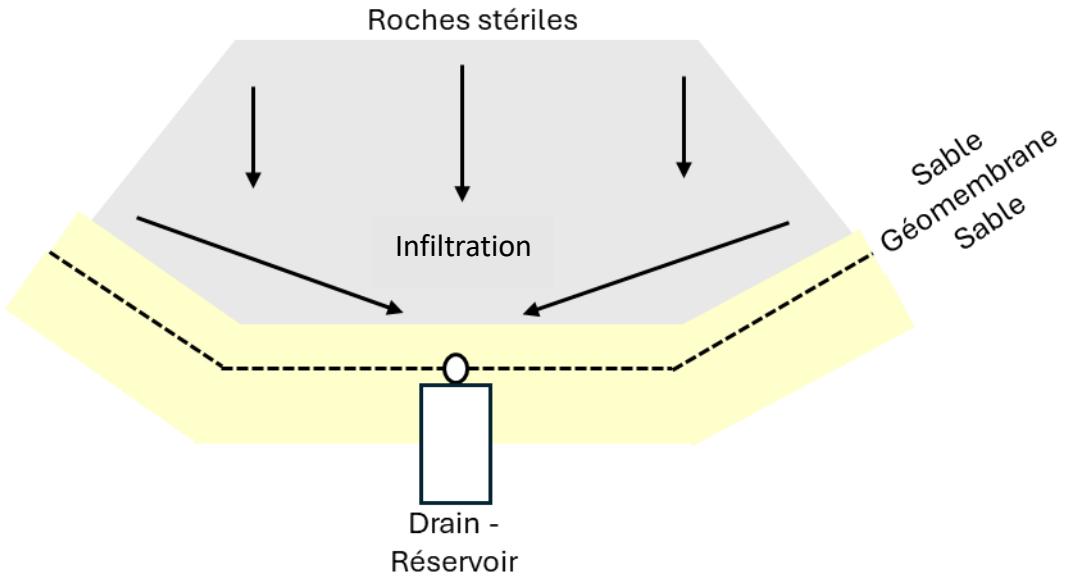


Figure 2.13 Représentation conceptuelle d'une cellule de terrain (adapté de Lévesque Michaud 2016 et Demers et al. 2013)

2.7.3 Essais de sorption

Les essais de sorption pour déterminer les isothermes de sorption tels que décrits dans la section 2.4.4, peuvent s'effectuer de deux manières différentes : il y a les expériences de type statique, ou expériences batch (cuvée, en lot) et il y a les expériences cinétiques (Richard, 2020). Il est utile et nécessaire d'effectuer les essais cinétiques de sorption avant les essais statiques, car ces essais nous indiquent le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre. Dans le cadre de tests de matériaux pour leur capacité de sorption, il est recommandé d'utiliser des particules de faible diamètre et des vitesses d'agitation élevée afin d'amoindrir les effets de transfert de masse (diffusion, etc.) (Sağ & Aktay, 2000). À noter que Sağ & Aktay (2000) démontrent qu'il ne suffit pas d'augmenter uniquement la vitesse d'agitation, mais que la taille joue aussi un rôle important dans la sorption et la diffusion interne des ions en surface. De manière générale, il a été montré que plus les particules sont petites, plus la capacité de sorption pour un contaminant donné est grande (Liu et al., 2017; Park et al., 2019; Yean et al., 2005). Le but de tester la sorption des rejets miniers n'est pas, contrairement aux études de traitements des eaux avec divers matériaux, de tester la taille optimale pour avoir la sorption la plus grande pour avoir la meilleure efficacité de traitement (Biela & Kučera, 2016; Calugaru et al., 2016; Kwon et al., 2010; Neculita & Rosa, 2019) mais de déterminer leur capacité de sorption.

2.7.3.1 Essais de sorption cinétiques — Modèles :

Les modèles cinétiques sont établis à partir des concepts abordés précédemment dans le chapitre de la dissolution cinétique (section 2.2). La sorption peut, elle aussi, être gouvernée par les processus de diffusion ou les phénomènes de transport. Les modèles de transport (ou cinétique) sont les plus souvent utilisés pour décrire l'adsorption d'ions sur des matériaux grâce à leur simplicité d'utilisation (Inglezakis et al., 2019). Les modèles les plus connus pour décrire l'adsorption sont le modèle d'Elovich et les modèles de premier (PFO- « Pseudo-First-Order ») et second ordre (PSO — « Pseudo-second-Order »). Il est préférable d'utiliser les modèles non linéaires et d'utiliser la représentation graphique des résidus du modèle pour déterminer l'adéquation du modèle, qui devrait montrer des résidus de modèle distribués aléatoirement autour de 0 (Xiao et al., 2018). Les équations non linéaires, intégrées des modèles de premier ordre et second ordre, sont les suivants (Richard, 2020) :

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (33)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k \cdot t}{1 + k \cdot q_e t} \quad (34)$$

Avec q_t la concentration de métaux/métalloïdes adsorbés au temps t [mg/mg], q_e la quantité de métaux/métalloïdes adsorbés à l'équilibre [mg/mg], k les taux de réaction en [1/s] et t le temps [s].

Le modèle d'Elovich intégré et non linéaire est le suivant (Richard, 2020) :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha_1 \cdot \beta \cdot t) \quad (35)$$

Avec α_1 la vitesse de sorption initiale [mg/(g min)] et β la constante de désorption. Similairement aux isothermes de Freundlich, le modèle d'Elovich n'a pas de sorption maximale et fonctionne bien s'il n'y a pas de désorption, c'est-à-dire loin de l'équilibre (Tan & Hameed, 2017).

Il est même avancé dans la littérature qu'il faudrait utiliser les données se trouvant en dessous de 85 % de la sorption maximale ($q_t/q_e < 0,85$) afin d'utiliser les modèles cinétiques adéquatement pour ne pas avoir l'influence de la diffusion dans le modèle (Simonin, 2016).

2.7.3.2 Essais de sorption statiques — Modèles :

Après avoir déterminé le temps de sorption nécessaire pour atteindre l'équilibre, des expériences en lot peuvent être menées avec différentes concentrations et conditions expérimentales. Pour

effectuer des expériences en batch, il y a plusieurs manières de procéder. La procédure de la sorption batch est fondée sur le simple concept de bilan de masse où les ions qui étaient en solution et qui ne le sont plus, se retrouvent forcément adsorbés sur la surface (à moins d'avoir des espèces volatiles) (Tan & Hameed, 2017) :

$$q_e \cdot M = (C_i - C_e)V \quad (36)$$

Avec q_e la quantité de l'ion X adsorbé à la surface [mg/kg de matériel], M la masse du matériel [kg], C_i la concentration initiale [mg/L] et C_e la concentration à l'équilibre [mg/L] et V le volume de la solution [L].

À partir de cela, il est possible de faire varier différents paramètres. La quantité de matériel testé M peut être changée, le volume V peut être changé ainsi que la concentration initiale de l'ion dont la sorption est étudiée. Le paramètre qui va être changé va dépendre du but de l'étude en question. La figure 2.14 représente schématiquement le concept d'essai batch.

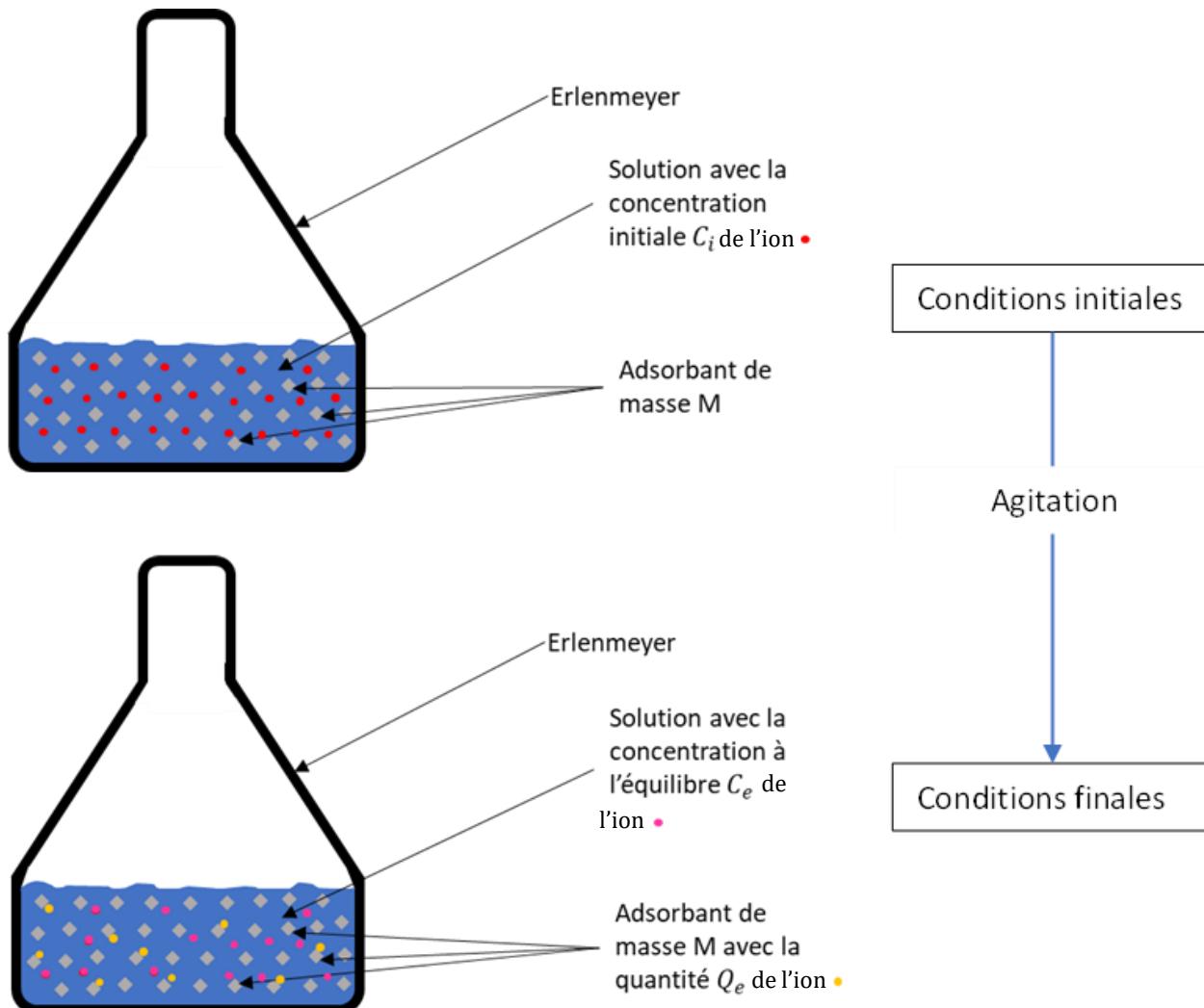


Figure 2.14 Représentation schématique des expériences batch avec les conditions initiales et à l'équilibre. Tous les ions en couleurs sont le même ion à l'étude

2.8 Mouvement des contaminants dans un milieu poreux

Lorsque les contaminants sont libérés, ceux-ci vont être sujets aux processus décrits plus haut (adsorption, précipitation), mais pour ceux qui restent en solution, ceux-ci vont être transportés dans les matériaux poreux. Il est important de souligner qu'il existe aussi d'autres processus concernés dans la modification des concentrations des ions en solution. Par exemple, la dégradation réactive pour des contaminants radioactifs (Aleksakhin, 2009; Strebl, 2024) ainsi que la biodégradation et la bioaccumulation des contaminants dans les milieux végétalisés et biologiques sont des processus naturels (Coelho et al., 2018; Roy & McDonald, 2015), mais que ceux-ci ne s'appliquent pas nécessairement aux matériaux observés dans cette étude.

Il est nécessaire de bien comprendre le mouvement des liquides en milieu saturé et non saturé afin d'adéquatement juger l'effet du transport sur les solutés. Dans le domaine minier, comme dans le domaine de l'hydrogéologie, il y a une partie des matériaux se trouvant en milieu non saturé et une partie se trouvant sous la nappe phréatique, et donc en milieu saturé. Le transport de solutés en milieu saturé est bien mieux compris qu'en milieu non saturé.

Dans cette section, il sera principalement sujet du transport en milieu saturé puisque le transport des contaminants va être limité par des conditions de milieu saturé dans la plupart des cas.

Le transport des solutés peut être résumé en trois phénomènes distincts : l'advection, la diffusion et la sorption/réaction avec le milieu. Le modèle classique utilisé pour les fluides en milieu saturé va être l'équation d'advection-diffusion en une dimension et celle-ci est la suivante (Stumm & Morgan, 1996) :

$$\begin{array}{cccc} -u \frac{\partial C_i}{\partial x} & + D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} & - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial q_i}{\partial t} & = \frac{\partial C}{\partial t} \\ \text{Advection} & \text{Diffusion} & \text{Reaction} & C(t) \end{array} \quad (37)$$

Où u est la vitesse du fluide [cm/s], C_i la concentration de l'ion i [mol/cm³], x la distance dans le sens du flux [cm], D est le coefficient de diffusion [cm²/s], ρ la densité apparente [g/cm³], θ la porosité, q_i la quantité de l'ion i adsorbé [mol/kg]. La réaction inclut les phénomènes dits de réaction comme la précipitation et la sorption. La dispersion contribue aux phénomènes de mouvement des contaminants en causant la dilution des contaminants dans plusieurs directions (Anderson, 1984).

Dans le cas des écoulements dans des colonnes (écoulement non saturé), les phénomènes d'advection et de sorption sont les phénomènes dominants. La diffusion reste une composante anecdotique, car la vitesse d'écoulement est bien plus grande que la diffusion des contaminants.

2.8.1 K_d ou facteur de retardement R — effet de la sorption sur le transport

Le facteur de retardement K_d est utilisé pour décrire le retard qu'un ion peut prendre dans un milieu poreux saturé à cause des phénomènes de précipitation ou de sorption par rapport à un autre ion conservateur (c'est-à-dire qu'il n'est pas retardé par les processus de précipitation et sorption).

Le K_d peut être obtenu à partir des isothermes de sorption en effectuant la quantité de l'ion adsorbé versus la quantité d'ions en solution (Appelo & Postma, 2005) :

$$K_d = \frac{q}{C_w} = \tan \beta \quad (38)$$

Avec β étant l'angle entre l'abscisse des x (C_w) et la droite reliant l'ordonnée à l'origine à la concentration q voulue.

Le K_d varie en fonction de la concentration de l'ion en solution et ne suit pas une fonction linéaire (comme ça pourrait l'être si l'isotherme suivait la forme de la loi de Henry). Plus les concentrations sont élevées, moins le contaminant est retardé à cause de la saturation des sites de sorption rapidement (Appelo & Postma, 2005). Le coefficient de retardement R est défini par le $K_d + 1$.

2.8.2 Transport réactif

De nombreux logiciels permettent de modéliser le transport réactif des contaminants. Le transport réactif est le transport des ions en solution et qui englobe l'ensemble des processus biogéochimiques (advection, diffusion et réaction) qui affectent le transport. Les deux logiciels les plus connus permettant de modéliser le transport réactif sont PHREEQC et MIN3P. Ces modèles comprennent ces différents aspects (Steefel et al., 2015) :

- Description du système poreux simplifiée avec des caractéristiques discrètes au lieu d'être continues
- Réactions multiples pouvant avoir lieu
- Nucléation homogène
- Nucléation hétérogène
- Sorption
- Dissolution et Précipitation
- Échange ionique
- Échange gazeux
- Réactions microbiologiques
- Écoulement à une ou multiphasées (Équation de Darcy vs Richards)
- Diffusion-Dispersion

Avec ces différents phénomènes et leur inclusion dans les modèles, il est possible d'arriver à modéliser le transport réactif. Il y a plusieurs approches utilisées pour arriver au transport réactif. La première consiste à résoudre les réactions et le transport simultanément. Cette approche est

appelée « l'approche globale implicite » (Steefel et al., 2015). Elle peut facilement être utilisée dans les systèmes simples. Une autre approche consiste à aborder le problème du transport d'abord, puis à résoudre les réactions géochimiques ensuite. Celle-ci est appelée « l'approche de séparation d'opérateur ».

PHREEQC a été conçu pour décrire des réactions batch, mais est capable de modéliser du transport en une dimension et de faire de la modélisation inverse (le modèle essaie de retracer les processus ayant eu lieu pour arriver au résultat fourni). Celui-ci ne fonctionne que pour l'écoulement saturé et ne prend pas en compte l'advection et la diffusion des gaz (Steefel et al., 2015).

MIN3P est plus complexe et permet de modéliser en 3D. Le programme peut modéliser l'écoulement non saturé avec plusieurs ions en solution et est incapable de modéliser le transport de colloïde (Steefel et al., 2015). Le programme ne peut pas non plus inclure la nucléation des minéraux.

2.9 Agents complexants et chélateurs

Dans ce travail de doctorat, il est principalement sujet de l'utilisation des agents complexants comme un des outils de prédiction du DNC. Dès lors, il est primordial de définir exactement qu'est-ce qu'un agent complexant, quelles sont les différentes utilisations que celui-ci peut avoir de manière générale, et par ailleurs de mettre l'emphase sur son utilisation dans la prédiction du DNC, ainsi que sur les lacunes et défis associés qui doivent être adressés dans le présent travail de doctorat. Cette section mettra en avant des aspects complémentaires à la revue de littérature extensive effectuée par Lévesque Michaud (2016).

2.9.1 Définitions et description

Les ions métalliques sont relâchés par l'oxydation des sulfures et des minéraux neutralisants comme présentés dans le chapitre 2.1. Ces ions peuvent alors se retrouver en solution sous forme libre (hydratée) ou complexé par des molécules chimiques. Voici quelques définitions :

Un **complexe** : « *Entité moléculaire formée par l'association lâche de deux ou plusieurs entités moléculaires ioniques ou neutres, ou bien l'espèce chimique correspondante. L'énergie d'association entre les entités qui la composent est généralement plus faible que celle d'une liaison covalente* » (Richer, 1993b).

La complexation : « *Transformation d'un cation métallique en un ion nouveau, par l'intervention de molécules comportant au moins un groupement donneur d'électrons* » (Organisation internationale de normalisation, 1984).

Un **ligand** : « *Atome, ion ou molécule associés à l'atome central dans un complexe* » (Duval & Duval, 1978). Il peut être ajouté à cela qu'un ligand peut être **polydentate (polydenté)** « *Se dit d'un ligand qui peut contracter par l'intermédiaire d'atomes donneurs distincts plusieurs liaisons avec l'atome central d'une entité de coordination.* » (Commission d'enrichissement de la langue française, 2005) ou **monodentate** qui par défaut est un ligand utilisant une unique liaison avec l'atome central.

Un **atome central** : « *Dans son sens primitif, l'expression se rapportait généralement aux molécules ou ions dans lesquels un atome (A) se trouvait uni à d'autres atomes (B) ou à des groupes (C) en nombre supérieur à celui qui correspond à la valence classique ou stœchiométrique de cet atome. L'atome (A) est qualifié de "nucléaire" ou "central". Les atomes (B) et les groupes (C) sont appelés coordinats* » (Richer, 1993a).

Un **agent complexant** : « *Composé qui se combine aux ions métalliques pour former des ions complexes.* » (Organisation internationale de normalisation., 1973) (synonyme de ligand).

La **chélation** : « *Formation de complexes où l'ion métal est engagé en combinaison dite en anneau, avec une ou plusieurs molécules comportant plusieurs groupements donneurs d'électrons.* » (Association française de normalisation, 1995).

Pour résumer, les différentes définitions s'articulent comme suit : les métaux produits par oxydation des sulfures et relâchés en solution sont sous forme **d'ions métalliques**. Ceux-ci peuvent former **des complexes** avec **d'autres ligands** (en général, des molécules plus grosses qu'un atome unique). Ces **ligands** peuvent être inorganiques (ions sulfate, phosphate, carbonate...) et sous forme d'acides organiques (naturellement présents dans l'environnement à cause de la décomposition de matière organique), mais ils peuvent être ajoutés artificiellement dans des buts de remédiation, de prédition, de préservation. Les ions métalliques sont alors **complexés** et sont considérés à présent comme **atome central**. Cet **atome central** est relié au **ligand** par une liaison unique (**ligand monodentate**) ou par plusieurs liaisons (**ligand polydentate**). Le ligand peut être un **agent complexant** ou un **agent chélateur**. Le terme « **agent complexant** » est un terme beaucoup plus large que le terme chélateur, car **un agent chélateur** est : 1. Nécessairement un

agent complexant, 2. Forme des liaisons multiples (c'est donc un **ligand polydentate**), 3. A une structure cyclique entourant l'**atome central**.

Le terme « **agent complexant** » est utilisé de manière plus large en français que le terme « **agent chélatant/chélateur** », notamment dans le travail précédent ce travail (Lévesque Michaud, 2016). Il conviendra alors d'utiliser le terme agent chélatant/chélateur, car celui-ci est beaucoup plus précis que complexant, même si celui-ci n'est pas complètement incorrect.

Les atomes centraux sont généralement des éléments chargés positivement de la famille des métaux de transition ainsi que des terres alcalines. Le processus de chélation des métaux centraux a pour conséquence de les rendre moins disponibles pour la sorption ou la précipitation. La force du processus de chélation va dépendre de l'affinité du métal avec l'agent chélateur en question (pK).

La stabilité des ligands monodentates est souvent moins grande que celle des ligands polydentates (Stumm & Morgan, 1996). La complexation est plus difficile aussi à concentrations plus faibles pour les ligands monodentates que pour les agents chélateurs (Stumm & Morgan, 1996).

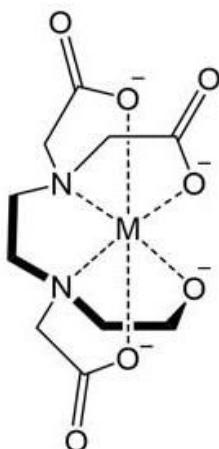
2.9.2 Type d'agents chélateurs

Les agents chélateurs sont des molécules très répandues naturellement dans l'environnement. Il y a des molécules produites de façon industrielle telles que les acides polyaminocarboxyliques et les acides phosphoniques alors que d'autres sont naturellement présents (par exemple, acide citrique, fulvique).

2.9.2.1 Acide polyaminocarboxylique

Les acides polyaminocarboxylique couvrent une grande gamme de molécules dont les plus connues sont l'EDTA (Acide Éthylènediaminetétraacétique) $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$ et l'acide nitrile acétique $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$ (Lévesque Michaud, 2016). Ce sont des composés formés par des groupes « acide carboxylique » ($\text{R}-\text{COOH}$) ainsi que des groupes « amines » ($\text{R}-\text{NH}_2$) (Nowack & VanBriesen, 2005). Les groupes carboxyliques de même que les amines sont des endroits souvent riches en électrons et capables de former des liaisons avec les métaux dissous (figure 2.15). L'avantage de ces molécules est qu'en plus d'être des agents complexants, ce sont des agents chélateurs formant des polydentates forts avec les cations en solution, ce qui peut être avantageux si l'on veut retirer tout ion de la solution. Néanmoins, dans des contextes d'application

environnementale, il n'est pas souhaitable d'avoir ces agents libérés dans l'environnement dû à leur faible biodégradabilité (Pinto et al., 2014) et la mobilisation très forte d'ions peu solubles. L'EDTA est un agent chélateur très connu dans l'industrie chimique et l'industrie du nettoyage et celui-ci forme jusqu'à six liaisons avec les métaux, faisant de lui un hexadentate (Stumm & Morgan, 1996), et le rendant extrêmement stable. C'est aussi un agent chélateur non sélectif et, en conséquence, il va complexer toutes sortes d'ions en solution (Kim et al., 2003).



"Metal-EDTA complex"

Figure 2.15 — Complexe d'EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) déprotonné et d'un métal
— tiré et modifié de (Medicinal Chemistry | Chelation Therapy,
<https://pharmafactz.com/medicinal-chemistry-chelation-therapy/>, 2021)

2.9.2.2 Acides phosphoniques

Similairement aux acides carboxyliques, les acides phosphoniques comportent des groupes oxygènes avec des paires d'électrons capables de complexer les métaux. Le glyphosate (*N*-(phosphonomethyl)glycine) $[(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ était, jusqu'à peu, une molécule très utilisée pour ses capacités d'herbicides même si celle-ci était utilisée à la base comme agent complexant (Nowack & VanBriesen, 2005 ; Toy & Uhing, 1964). Les acides carboxyliques ont un analogue phosphonique [par exemple, l'EDTA et l'acide éthylènediaminetraméthylène phosphonique (EDTMP) $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]_2$ sont similaires, mais des groupes phosphonates remplacent les groupes carboxyliques de l'EDTA.

2.9.2.3 Autres acides

Les catégories d'agent chélateur décrites ci-dessus sont communément produites de façon industrielle (Nowack & VanBriesen, 2005). Néanmoins, il y a toutes sortes d'autres agents chélateurs dans la famille des acides. Parmi eux, il y a notamment l'acide oxalique $[(CO_2H)_2]$, l'acide citrique $[HOC(CH_2CO_2H)_2]$ et les acides fulviques et humiques (acides à structure complexes). Ils sont particulièrement présents dans l'environnement de manière « naturelle ». Ces agents chélateurs sont généralement de taille plus faible que les agents chélateurs industriels et sont facilement biodégradables contrairement aux composés industriels.

2.9.3 Caractéristiques des agents chélateurs

Les agents chélateurs sont avant tout des ligands. Comme vu dans le chapitre 2.4, ceux-ci ont une constante de formation différente en fonction de l'ion avec lequel ils sont liés. Plus la constante de stabilité entre l'agent chélateur et l'ion central est élevée, plus le complexe est fort. Néanmoins, il est important d'inclure la compétitivité des ions en présence d'autres ions : par exemple, il a été démontré que l'EDTA dissout les oxyhydroxydes de fer pour des conditions de pH acide à neutre allant jusqu'à 9 ; en contraste, si le calcium est présent en surplus, la solubilité des oxyhydroxydes de fer est diminuée, car l'EDTA chélate le calcium à la place du fer malgré la constante de formation de complexe plus faible pour le Ca-EDTA²⁻ (Nowack et al., 2001; Nowack & Sigg, 1996). Papassiopi et al. (1999) montrent d'ailleurs que l'extraction de Pb, Zn et Cd par différents ratios d'EDTA se stabilise à haute concentration d'EDTA dans différents sols alors que les concentrations de calcium continuent d'augmenter de manière linéaire.

Les agents chélateurs peuvent avoir la tendance à augmenter ou inhiber la dissolution des surfaces en fonction de leur liaison avec la surface minérale. Dans une conformation polydentate, l'agent chélateur devrait inhiber la dissolution alors que dans une conformation monodentate, l'agent chélateur devrait augmenter la dissolution minérale (Campbell & Eick, 2002 ; Stumm, 1997). Les agents chélateurs vont avoir tendance à former des liaisons monodentates avec la surface à pH faible, car la surface et le ligand sont protonés tandis qu'à pH élevé les surfaces sont déprotonées et le ligand aussi et les agents chélateurs devraient pouvoir former plus de liaisons polydentates (Campbell & Eick, 2002). Les ions compétiteurs aux agents chélateurs (c'est-à-dire les anions) ont tendance à inhiber la dissolution des minéraux, car ils vont empêcher l'agent chélateur de former un lien avec la surface (Campbell & Eick, 2002). Cela a été démontré par Campbell & Eick (2002)

qui mettent en évidence dans leur étude que la présence d'anion (tels que du sélénite, molybdate et phosphate) peut inhiber ou accélérer la dissolution des oxydes de fer en présence d'EDTA dépendant de la place que les anions occupent sur la surface et si ceux-ci forcent l'EDTA à s'attacher à la surface en monodentate ou en polydentate.

2.9.4 Utilisation des agents chélateurs dans l'environnement — Cas de l'EDTA

Les agents chélateurs sont largement utilisés dans l'environnement, principalement dans les techniques d'assainissement des sols. Le lavage des sols est une procédure qui a fait l'objet de recherches approfondies en raison du potentiel de la méthode pour résoudre les problèmes de sols pollués. Dermont et al. (2008) ont fait un examen approfondi des procédures de lavage des sols et d'extraction chimique par les agents chélateurs.

L'EDTA a été et est toujours utilisé pour laver les sols compte tenu de ses puissantes capacités de complexation et est considéré comme une référence en matière de lavage des sols (Klik et al., 2021). Cependant, l'EDTA présente un effet néfaste sur l'environnement à cause de sa faible biodégradabilité et de son potentiel à causer des dommages environnementaux (Hu et al., 2014 ; Jez & Lestan, 2016 ; Oviedo & Rodríguez, 2003). Ceci est dû à son effet inhibiteur de croissance chez les plantes et à sa capacité à capturer et à lixivier des métaux essentiels pour les organismes. De plus, les organismes microbiens et les propriétés des sols sont grandement affectés par l'EDTA (Guo et al., 2016 ; Shahid et al., 2014 ; Wang et al., 2018). L'un des autres inconvénients de l'EDTA est le fait qu'il ne chélate pas correctement les oxyanions tels que l'As, le Se et le Cr (Papassiopi et al., 1999). Néanmoins, l'EDTA peut augmenter la lixiviation de ces métalloïdes par la dissolution des oxyhydroxydes de fer, car ces oxyanions ont une propension à s'adsorber et à coprécipiter avec le fer (Nowack et al., 2001; Q. Yang et al., 2015). L'EDTA peut induire des conditions réductrices ou forcer la dissolution par la présence même d'EDTA formant des liaisons monodentates avec les minéraux. Malgré ses désavantages environnementaux, l'EDTA reste un agent chélateur très intéressant pour le champ de recherche de ce projet qui aura lieu en laboratoire.

L'EDTA a été très utilisé et cette revue de littérature sera probablement non exhaustive sur toutes les expériences ayant été effectuées dans l'environnement avec de l'EDTA. Dans le tableau 2.2, les principales études ayant utilisé l'EDTA comme méthode de remédiation seront abordées en gardant les études les plus intégratrices en termes de cations étudiés et des métalloïdes afin d'avoir un portrait général de la capacité de chélation de l'EDTA.

Tableau 2.2 — Études sur les sols lavés à l'EDTA

| Milieu d'étude | Ions d'intérêt | Conc. d'EDTA | Conc. initiales | Effet EDTA | Conditions opératoires L/ S [-] | Remarques | Références |
|---|----------------------------------|---|--|--|---|--|--------------------|
| Sol — pH 5,5 — naturellement contaminé | Ni Cu Zn Pb Cr | 20 mL 0,5 mM 1 mM 5 mM pH 4,9 | Lixiviable [mg/L] 1 115 3,3 0,5 0,03 55,14 | Lixiviable [mg/L] 0,184 0,54 2,69 0,045 7,34 | 1 g de sol à 200 tpm pendant 30 min, 1 h ou 2 h — C_{fin} 2 h- 5 mM EDTA L/ S = 20 | Laver plus longtemps avec une concentration plus haute, diminue la mobilité des cations dans le sol post-démantèlement | Zhang et al., 2010 |
| Sol — pH 5,15 — Influence minière | As Cd Cu Pb | 0,05 M (2x) | | Enlèvement [%] 10 45,7 21 45 | 150 tpm 30 min L/ S = 15 T 25 °C Négligeable | Double lavage | Wei et al., 2021 |
| 2 Sols — pH 6,25-7,16 Contaminés Zn-Pb Sol 1 moins contaminé que sol 2 | Cd Pb Zn Cd Pb Zn | 0,05 M pH 5 | Totales [mg/kg]: 36 275 1050 15 1300 2250 | Enlèvement [%] Sol 1 : 93 71 62 Sol 2 : 62 56 32 | L/ S = 5 150 tpm 120 min | Étude sur les chélateurs biodégradables en comparaison avec EDTA EDTA réduit considérablement la concentration et change l'association des métaux aux différentes fractions | Wang et al., 2018 |
| Sol | Cd Cu Pb Zn As | 0,01 M | Totales [mg/kg] 1,73 325,01 254,35 258,56 70,41 | Enlèvement [%] 24,2 22,9 27,4 16,8 2,3 | L/ S = 20 120 min — 24 h | Les chercheurs ont fait des rinçages uniquement à l'EDTA, uniquement à l'oxalate et une série de rinçage multiple à alternance de chélateurs ou mélanges | Qiu et al., 2010 |

Tableau 2.2 — Études sur les sols lavés à l'EDTA (Suite)

| Milieu d'étude | Ions d'intérêt | Conc. d'EDTA | Conc. initiales | Effet EDTA | Conditions opératoires L/ S [-] | Remarques | Références |
|--|----------------------|---|--|---|---|--|-------------------------|
| 5 Sols calcaires + 2 rejets miniers contaminés pH entre 8,04 et 8,31 | Pb Zn Cd As | 0,25 M 0,025 0,05 0,125 | Total [g/kg] Éch le plus cont. 34,8 20,2 0,13 2,8 | Enlèvement (après 2 rinçages) [%] 50-98 38-100 28-82 0-21 | L/ S = 10 25 °C 22 h | Rinçage en deux étapes À noter que les échantillons de sols ont été moins bien décontaminés que les échantillons de rejets miniers. Ont utilisé aussi des concentrations de 1M de Na₄EDTA , car soluble à de telles concentrations — Extraction du Zn et du Cd diminuée → suggestion des auteurs : alcalinité de la solution Extraction plus faible à un ratio solide/liquide plus élevé | Papassiopi et al., 1999 |
| Sol — artificiellement contaminé | Cu Pb Zn | 0,005 M pH 4,6 | Total (mg/kg) 7874,5 1414,3 566,1 | Enlèvement [%] (pH 4) 93 % 95 % 94 % | L/S = 40 150 rpm Échelle de pH 4-9 Temps : 0,5-48h | | Klik et al., 2021 |

Tableau 2.2 — Études sur les sols lavés à l'EDTA (Suite)

| Milieu d'étude | Ions d'intérêt | Conc. d'EDTA | Conc. initiales | Effet EDTA | Conditions opératoires L/ S [g/g] | Remarques | Références |
|------------------------------------|----------------------|--|--|--|--|--|------------------|
| 2 Sols contaminés par une fonderie | As Cu Pb Zn | 0,1 M | Concentration totale [mg/kg] 226-1140 270-35,5 622-645 185-135 | Enlèvement [%] 48-1,6 63-18 92-16 38-4,5 | 150 tpm 24 h pH 4-7-10 L/S = 25 | L'extraction dépend fortement de la manière dont les métaux sont liés aux composantes du sol | Kim et al., 2016 |
| Sol agraire contaminé | Cd Cu Pb Zn | 50 mM 3,9 volumes de lit (total de 1500 mL) | Total [mg/kg] 24,2 44 552 854 | Enlèvement [%] 90 88 90 67 | 12 jours 500 g de sol L/S = 3 | Rinçage en colonne toutes les 6-12h | Hu et al., 2014 |

Il peut être noté que les conditions d'extraction varient d'une expérience à l'autre, avec des conditions parfois très différentes. Ce qui revient souvent est que l'extraction des métaux et des métalloïdes va fortement dépendre de la fraction à laquelle ces derniers sont liés.

L'utilisation de l'EDTA est très répandue dans la remédiation des sols mais ne se limite pas à ce domaine. Il peut être utilisé dans le cadre de la médecine, du nettoyage et tout autre domaine nécessitant l'utilisation d'agents chélateurs. L'objectif principal du projet lié à cette revue de littérature est d'utiliser des agents chélateurs comme l'EDTA dans le cadre de la prédition du DNC en réduisant au minimum les phénomènes de sorption et de précipitation de minéraux secondaires.

2.9.5 Utilisation des agents chélateurs dans le but de la prédition du DNC

Comme il a été mentionné précédemment, la prédition du drainage neutre contaminé est un défi, car la saturation des sites de sorption intrinsèques à la roche est lente et la lixiviation des métaux peut l'être aussi. L'utilisation des agents chélateurs peut permettre d'accélérer la lixiviation des métaux en empêchant les phénomènes de sorption et de précipitation d'avoir lieu. La principale hypothèse est que les agents chélateurs « encapsulent » l'ion central, et alors celui-ci est rendu indisponible pour tout mécanisme d'immobilisation dans le matériel (sorption et précipitation). En empêchant les mécanismes d'immobilisation, il est possible de quantifier les concentrations d'ions générés dans une période donnée et ceci permet de calculer un taux de génération de l'ion sans immobilisation. En ayant un taux de génération sans aucun mécanisme d'immobilisation, il est possible de comprendre à quelle vitesse le matériel génère l'ion et si le matériel est capable d'immobiliser l'ion sur le long terme en fonction de la capacité de sorption et la précipitation.

Jusqu'à présent, seuls Lévesque Michaud (2016) et Plante et al. (2015) ont travaillé sur la prédition du drainage contaminé à l'aide des agents chélateurs. Il s'avère que la technique est prometteuse malgré les divers défis qu'elle soulève. D'abord, Plante et al. (2015) a proposé pour la première fois un essai modifié de rinçage en cellule d'altération avec une solution d'EDTA à une concentration fixe de 0,03 M équivalente à une concentration 10 fois plus élevée que la concentration moyenne de cations dans de l'eau déionisée afin d'être sûr d'être capable de capturer tous les métaux en solution (grâce à l'excès). Le choix de l'EDTA a été fondé sur les propriétés mentionnées auparavant et l'utilisation reconnue de l'agent chélateur. Le travail a été effectué sur des stériles frais de la mine de Lac Tio et des stériles altérés durant 25 ans; les essais cinétiques ont

été faits sur la partie fine (<500 microns) des stériles qui est la plus réactive dans les stériles miniers (Price & Kwong, 1997). Les deux stériles ayant été testés avec des solutions de rinçage d'EDTA ont effectivement montré une lixiviation beaucoup plus importante des métaux comme le Zn, le Ni, le Fe, le Co, le Cu que dans le contrôle. Plante et al. (2015) a utilisé la pente des masses cumulées des ions libérés lors des rinçages à l'EDTA pour calculer le taux de lixiviation des métaux qui se stabilise après un certain temps. Les auteurs démontrent à travers la minéralogie post-démantèlement et grâce aux masses cumulées que le fer ne provient pas uniquement de l'oxydation des sulfures (alors qu'il est normalement associé aux phases sulfureuses), mais provient aussi de la réduction d'oxydes de fer. L'étude conclut par des recommandations sur les essais cinétiques modifiés avec agents complexants qui sont les suivantes :

- La comparaison avec un contrôle est importante.
- La concentration doit être révisée, car celle-ci promeut la dissolution des oxyhydroxydes.
- La minéralogie pré- et post- lixiviation est importante afin de définir les changements ayant eu lieu durant l'expérience.

Suivant les essais de Plante et al. (2015), une thèse de maîtrise de Lévesque Michaud (2016) a été effectuée avec la volonté d'approfondir l'utilisation des agents chélateurs (EDTA et citrate) pour les tests de prédiction du DNC. Ces essais ont été effectués sur différents matériaux provenant du projet Métaux Blackrock qui est un projet d'exploitation extractive de fer, de vanadium et de titane. Les échantillons ont été soumis aux essais statiques de génération d'acide et, selon les critères de classification, étaient catégorisés comme non générateurs d'acide ou se trouvaient dans la zone d'incertitude (Lévesque Michaud, 2016). Afin de déterminer leur potentiel de génération de métaux, plusieurs tests ont été menés. Des mini-cellules d'altération et des cellules humides ont été montées avec des stériles et du mineraï provenant du projet Blackrock et rincées, d'une part avec de l'eau déionisée et, d'autre part, avec l'un des deux agents chélateurs. Des barils en conditions de terrain ont aussi été utilisés pour les stériles miniers pour recréer les conditions de rinçage « naturelles ». Néanmoins, il est important de noter que ces essais sur le terrain n'utilisaient pas les agents chélateurs. Les essais avec agents chélateurs ont aussi utilisé une concentration 10 fois plus élevée que la concentration moyenne des cations dans le contrôle. Cette concentration se trouvait à 0,01 M. Il est important de noter qu'il n'est pas clair si la concentration moyenne dans les

différents rejets étaient similaires. On ignore si la concentration d'agent chélateur a été calculée par rapport à la lithologie/roche générant la quantité la plus importante de drainage contaminé ou si la moyenne a été faite sur l'entièreté des lithologies. Les résultats des lixiviations montrent que les lithologies de stériles ont toutes réagi de manière similaire au rinçage à l'eau déionisée. Ceci est aussi le cas dans les rinçages avec agents chélateurs (concentrations entre l'EDTA et le citrate sont différentes, mais les lixiviations des stériles A, B, C, D sont similaires quand ils sont rincés d'une part par l'EDTA et d'autre part au citrate). Le rinçage à l'EDTA génère systématiquement plus d'ions que le citrate qui lui en génère plus que le contrôle, à part pour le Zn. Les résultats suggèrent que la passivation des sulfures est limitée quand de l'EDTA est utilisé, ce qui est en accord avec l'étude de Plante et al. (2015), mais l'étude ne montre pas non plus des preuves minéralogiques de ce phénomène, car la quantité de matériel utilisé en mini-cellule d'altération n'est pas assez grande pour faire des études post-démantèlement. L'article publié par Lévesque Michaud et al. (2017) indique que le rinçage à l'EDTA et au citrate est efficace. Il est suggéré d'effectuer des tests sur des minéraux synthétiques pour bien comprendre l'effet de l'agent chélateur sur les structures minérales. En effet, il est encore peu clair si les agents chélateurs augmentent l'oxydation des sulfures ou s'ils empêchent uniquement la formation de croûtes de passivation autour des sulfures, leur permettant de s'oxyder naturellement. D'autres recommandations ont été émises, notamment :

- Faire des essais sur des matériaux avec potentiel de génération d'oxyanions.
- Déterminer comment la granulométrie impacte le comportement géochimique en présence d'agents chélateurs.
- Faire des extraction pré- et post-démantèlement afin de déterminer la répartition des métaux dans les différentes phases minérales.
- Utiliser les programmes d'équilibre thermodynamique pour mieux définir les potentielles réactions.

Néanmoins, au cours de rinçages modifiés avec du citrate dans des concentrations plus faibles sur des résidus contenant des concentrations bien plus élevées de fer que dans les roches présentes dans l'étude de Lévesque Michaud (2016), il s'est avéré que le citrate est inefficace suite au colmatage de la colonne d'essai. Ceci s'est expliqué par la présence de fer en concentration trop élevée dans la colonne et l'affinité du citrate pour le fer, ayant pour cause de le faire précipiter hors de la

solution (Krishnamurti & Huang, 1993). Les résultats sont actuellement non publiés et doivent être analysés pour plus de clarté.

Les précédentes études n'ont pas utilisé de colonnes de laboratoire pour leurs essais qui fait aussi partie des outils pour prédire le DNC avec des ratios solide liquide plus proches de la réalité. L'autre aspect très important qui est manquant dans toutes ces études est l'association de la génération de métaux (taux de lixiviation) avec des données de sorption afin de déterminer la capacité de sorption de la roche elle-même et voir quel est le risque associé à la génération de contaminants et la potentielle saturation des sites de sorption.

2.10 Microbiologie

La microbiologie est un sujet de plus en plus important dans les caractérisations des rejets miniers. De plus en plus, il est reconnu que la microbiologie joue un rôle fondamental dans la dynamique de lixiviation des métaux dans les rejets miniers (Blackmore et al., 2018; Nordstrom et al., 2015).

2.10.1 Classification des microorganismes (taxonomie)

Les microorganismes sont organisés dans trois grands domaines : les eucaryotes, les archées et les bactéries. Ces domaines sont ensuite divisés en phylum (embranchements) qui eux-mêmes sont divisés en classe. Les divisions suivantes sont l'ordre, la famille, le genre et l'espèce. L'espèce est le niveau de division le plus petit et beaucoup d'espèces microbiennes ne sont pas nécessairement identifiées ou classifiées. La classification de l'organisme n'indique pas nécessairement sa fonction.

2.10.2 Rôles

Les rôles des microorganismes dans l'environnement minier sont divers et variés. Les microorganismes se regroupent en deux grands groupes nommés les archées et les bactéries (Lindsay et al., 2015). Les bactéries sont les organismes dominants dans les rejets miniers à température ambiante et sont mésophiles, à la différence des archées qui sont des microorganismes préférant des conditions de température plus élevée, c'est-à-dire qu'elles sont des thermophiles (Lindsay et al., 2015). Dans la plupart des cas, les rejets miniers vont présenter des températures favorables aux bactéries mésophiles, ce qui a pour conséquences de rendre ces bactéries dominantes.

Les rôles que les bactéries vont avoir dans les rejets miniers vont dépendre des ressources auxquelles elles ont besoin et auxquelles elles ont accès dans les rejets. Les organismes peuvent être classifiés en fonction de leurs besoins en ressources (Miskevich, 2016) :

- La source de carbone
 - o Autotrophe : respiration de carbone inorganique (CO_2)
 - o Hétérotrophe : assimilation de carbone organique
- La source d'énergie
 - o Chimiotrophe : la source d'énergie est chimique
 - o Phototrophe : la source d'énergie est lumineuse

En plus de son besoin d'énergie et de carbone, un organisme est dépendant de son environnement. Son développement optimal est lié tout d'abord à son accès aux ressources dont il a besoin (nutriments autres que les ressources mentionnées ci-dessus), mais également aux conditions environnementales afin qu'il puisse survivre (tolérance à une gamme de pH, température et présence d'eau). Les bactéries ont différents besoins et prérequis pour pouvoir survivre. Dans le drainage minier, l'un des facteurs environnementaux les plus importants pour les bactéries est le pH. Les bactéries neutrophiles préfèrent des gammes de pH neutres et les bactéries acidophiles préfèrent des gammes de pH faibles.(Lindsay et al., 2015 ; Schippers et al., 2010).

Les bactéries se trouvant dans les rejets miniers peuvent acquérir de l'énergie en oxydant le soufre réduit et le Fe^{2+} . Ces bactéries jouent, dès lors, un rôle important dans la génération du drainage minier (en particulier le DMA), mais de manière indirecte, car ce sont elles qui vont être les médiateuses de l'oxydation des sulfures par le Fe^{3+} en oxydant du Fe^{2+} en Fe^{3+} (Lindsay et al., 2015 ; Rohwerder et al., 2003 ; Singer & Stumm, 1970). Il a même été montré par Nordstrom (2003) que l'oxydation du Fe^{2+} en présence des bactéries est jusqu'à 100 000 fois plus élevée qu'en leur absence. Il y a aussi des bactéries qui jouent le rôle inverse, c'est-à-dire de réduire le Fe^{3+} ainsi que le sulfate (Schippers et al., 2010).

2.10.3 Caractéristiques dans le drainage minier neutre

Dans la plupart des cas, les bactéries acidophiles sont observées dans les rejets miniers produisant de l'acidité. Néanmoins, ces bactéries sont aussi couramment observées dans des rejets miniers neutres et contribuent à l'oxydation du soufre et du fer présents dans les sulfures (Blowes et al.,

1998 ; Lindsay et al., 2009). Cela s'explique par la création de micro-environnement à la surface de sulfure en condition acide (Dockrey et al., 2014 ; Southam & Beveridge, 1992).

Nordstrom et al. (2015) avancent néanmoins que la catalyse de l'oxydation des sulfures à pH neutre reste relativement peu importante comparée à l'oxydation chimique. Blackmore et al. (2018) ont fait une étude intégrée de l'impact des microorganismes dans les rejets miniers, en particulier dans les stériles qui sont peu étudiés par rapport à l'ensemble de leur communauté bactérienne, que ça soit en milieu acide ou milieu neutre. Ils se sont aussi intéressés à leur rôle dans l'oxydation de ces roches stériles et ont finalement essayé de combiner la microbiologie et la minéralogie afin de déterminer comment ces facteurs influencent la géochimie des eaux de drainage. Leur étude est intéressante, car elle permet de distinguer les rôles de la microbiologie et de la géochimie. Deux colonnes de roches ont été montées, l'une des colonnes ayant des roches stérilisées à 50 °C tandis que l'autre contenait toujours la population endémique de la mine. L'un des résultats intéressants est la présence très importante de bactéries neutrophiles thiosulfate oxydant même dans une des lithologies générant de l'acidité. Néanmoins, aucune bactérie spécifique n'est dominante dans toutes les lithologies testées (c'est-à-dire que les bactéries étaient retrouvées dans toutes les lithologies et aucune ne dominait). Les communautés microbiennes se sont montrées très différentes entre la roche traitée à la chaleur et la roche non traitée. Il est frappant, dans le cadre de l'étude, de voir l'effet de la suppression des communautés microbiennes sur la géochimie, surtout le pH. En effet, le pH est toujours resté sous la valeur de 5 dans la roche originale. Or, dans la roche où la population a été supprimée, le pH se trouvait aux alentours de 6 avec une augmentation vers la fin de l'expérience à 7. Généralement, la roche originale générait plus de métaux (8 fois plus) et 50 % de plus de sulfates que la roche traitée.

2.10.4 Phylums et genre observés dans le drainage neutre contaminé

Plusieurs études ont été effectuées sur les communautés de microorganismes observées dans les eaux minières contaminées à pH neutre. Blackmore et al. (2018) ont empilé des roches génératrices d'acide sur des roches neutralisantes et ont stérilisé un des deux essais. La colonne traitée produisait un pH beaucoup plus élevé que la colonne originale. Les phylums principaux (provenant du domaine des bactéries) dans les colonnes étaient les suivants : Proteobacteria (alpha, beta, gamma, delta), Bacteriodetes, Acidobacteria, Firmicutes, Actinobacteria, Chloroflexi, Planctomycetes, Candidates, Verrumicrobia. Les archées et eucaryotes, représentent une petite proportion des

microorganismes observés. La colonne avec un pH neutre avait une grande proportion du genre *Thiobacillus*, *Ferritrophicum*, *Acidithiobacillus* et *Acidiferrobacter*, qui sont des genres reconnus dans le domaine du DMA. Kisková et al. (2018) ont mis en avant les communautés microbiennes vivant dans les eaux de drainage minier contaminé en Mn, As, Sb, Fe et SO₄. Les phylums majoritaires sont : Proteobacteria (environ 70 %), Chloroflexi (environ 10 %) et en-dessous de 10 % : Actinobacteria, Planctomycetes, Acidobacteria, Verrucomicrobia, Ignavibacteriaceae, Bacteroidetes, Firmicutes. Le genre *Azotobacter* est le genre dominant suivi par *Pseudomonas*, *Dechloromonas*, *Methyloversatilis* et *Bellilinea*. Les espèces responsables pour l'oxydation du soufre et du fer font partie des genres *Dechloromonas* et *Ferribacterium* tandis que les espèces de *Bellilinea*, *Longilinea* et *Leptolinea* sont responsables de l'oxydation du fer. Ils ont aussi trouvé plusieurs espèces responsables de l'oxydation du soufre tel que des espèces du genre *Acidiferrobacter*. Les auteurs mettent en avant dans leur discussion les différents rôles que les bactéries peuvent jouer dans les eaux minières et observent que certains genres normalement représentés dans les eaux acides ne sont pas présentes dans les eaux neutres. Pakostova et al. (2023) et Prepilková et al. (2023) mettent en avant les communautés observées dans les eaux de drainage neutre contaminées. Les mêmes phylums que précédemment sont observés, c'est-à-dire les Proteobacteria, Actinobacteria, Firmicute avec des exceptions telles que Nitrospira. Il reste encore beaucoup de travail pour déterminer quelles sont les communautés présentes dans le DNC et de comprendre les rôles des différentes espèces dans celui-ci.

2.10.5 Influence des ajouts externes (agents chélateurs)

L'étude de Blackmore et al. (2018) montre l'effet de la suppression des communautés microbiennes sur le comportement géochimique de l'effluent. Dans le cas de cette étude, les communautés microbiennes ne vont pas être supprimées préalablement, mais elles vont recevoir une certaine forme de carbone et d'azote sous forme d'un agent chélateur tel que l'EDTA. Il est pertinent de comprendre quel est l'impact d'un ajout comme la solution d'agent chélateur sur les communautés microbiennes afin d'être sûr que la lixiviation des métaux/métalloïdes n'est pas augmentée en raison d'un facteur biologique. La problématique de l'effet de l'EDTA sur les microorganismes a été abordée dans des projets de remédiation de sols et, indirectement, dans les études de traitement passif des rejets miniers (à travers l'ajout de matière organique qui génère des agents chélateurs « naturellement »).

Dans les études reliées sur la remédiation des sols grâce à des agents chélateurs, en particulier avec de l'EDTA, il a été observé que la respiration basale des microorganismes a été diminuée en présence d'EDTA dans des sols contaminés en Pb (ainsi que le contrôle non contaminé) (Epelde et al., 2008). Jelusic & Lestan (2014) trouvent des résultats similaires sur des sols ayant été lavés à l'EDTA avec une respiration réduite sur des expériences de respiration induite par un média (glucose) où la respiration a fortement diminué après lavage et il en va de même pour une variété d'enzyme bactérienne. Ceci est confirmé par une étude de Kaurin et al. (2018).

Il est très important de noter que les études précédentes ont été menées sur des sols et que dans les sols, les microorganismes ne sont clairement pas les mêmes types d'organismes que les organismes vivants dans des résidus miniers et des stériles. En rappel, les rejets miniers sont très pauvres en nutriments nécessaires pour des organismes hétérotrophes (utilisant le carbone organique comme source de carbone). Il faudra considérer ces études avec prudence lors de potentielles extrapolations des résultats vers les rejets miniers.

De manière naturelle, les rejets miniers peuvent recevoir un ajout de matière organique qui contient des agents chélateurs naturels (matière humique et matière fulvique). Il serait ainsi pertinent d'examiner les effets de l'ajout de la matière organique avec agents chélateurs sur les communautés microbiennes. Néanmoins, cet aspect ne sera pas plus discuté puisque la plupart des études utilisent des amendements organiques qui sont des matrices beaucoup plus complexes qu'un ajout simple d'une substance telle que l'EDTA.

Néanmoins, l'idée de rincer des rejets miniers avec des solutions d'agent chélateur est nouvelle et il sera important de caractériser les changements de la communauté microbienne par rapport à la communauté initiale afin d'avoir une meilleure compréhension du rôle que celle-ci peut avoir dans la lixiviation des métaux/métalloïdes à pH neutre.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODE

Ce chapitre est dédié à la présentation des matériaux utilisés dans cette thèse ainsi que leur provenance (Mine Lac Tio, Mine Canadian Malartic et Mine Eléonore). Une proposition générale de méthodologie pour évaluer le DNC est aussi présentée dans ce chapitre.

3.1 Site de Lac Tio

Le site de la mine Lac Tio est situé près de la ville de Havre-Saint-Pierre dans la municipalité régionale de Minganie sur la Côte-Nord (Québec) (figure 3.1). La mine se trouve à 40 km au nord de la ville de Havre-Saint-Pierre (Plante et al., 2015) et est exploitée depuis les années 1950 pour ses dépôts riches en titane et en fer (composé surtout d'hémo-ilménite) (Plante et al., 2015). Le site se trouve aux coordonnées 50°33' et 63°25' au sein de l'anorthosite du lac Allard. La température moyenne annuelle à Havre-Saint-Pierre est de 2,6 °C avec des précipitations annuelles moyennes de 1201 mm et le climat est considéré comme tempéré froid (*Climat Havre-St-Pierre : Température de l'eau, température moyenne Havre-St-Pierre, pluviométrie, diagramme ombrothermique pour Havre-St-Pierre — Climate-Data.org*, 2021). Le gisement du Lac Tio est réputé pour être l'un des plus grands gisements d'oxydes de titane et de fer connu au monde et est estimé à 138 Mt (Charlier et al., 2010).

3.1.1 Géologie

La mine Lac Tio se trouve dans la suite d'anorthosite de Saint-Jean dans la province de Grenville au sud-est de la province Supérieure du Bouclier Canadien (Davidson, 1995, 2008). Le gisement se serait formé il y a environ 1,060 milliard d'années (Morisset et al., 2009).

Le gisement est en grande partie formé d'hémo-ilménite et avec des variations de plagioclases (Bolle et al., 2014). Ce type de gisement est constitué d'un assemblage de lithologie de type ilménitite (qui est la roche d'intérêt pour l'exploitation) et de lithologie anorthosite-norite comprenant les plagioclases.



Figure 3.1 Localisation de Lac Tio

3.1.2 Traitement du gisement et rejets générés

Le gisement est actuellement considéré comme économiquement exploitable à une teneur de coupure de 76 % d'hémo-ilménite (Poaty et al., 2018). Le minerai est concassé puis est envoyé à Sorel-Tracy pour la fonte du minerai et la récupération du dioxyde de titane ainsi que d'autres produits. Sur le site de la mine Lac Tio, les stériles issus du gisement sont composés principalement d'hémo-ilménite, plagioclase, chlorite, spinelle, enstatite, muscovite et traces de pyrite nickelifère (Plante, 2010).

3.1.3 Matériaux à l'étude

Les stériles miniers de la mine Lac Tio sont connus comme générateurs de Ni-DNC dépassant les limites édictées par le gouvernement du Québec (Benzaazoua et al., 2015 ; Plante, 2010 ; Plante et al., 2011). Les matériaux à l'étude sont des roches stériles fraîches afin de valider la méthode développée comme contrôle positif. Les matériaux de Lac Tio sont intéressants car ils ont déjà été utilisés dans le cadre d'étude proposant l'utilisation de l'EDTA dans des rinçages cinétiques modifiés afin de prédire la contamination de nickel provoquée par les stériles de Lac Tio, mais à une plus petite échelle et à une plus grande concentration d'EDTA (Plante et al., 2015).

3.2 Site de Canadian Malartic

Le site de Canadian Malartic se trouve dans la municipalité régionale de comté de la Vallée-de-l'Or dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue dans la province de Québec (figure 3.2). Canadian Malartic se trouve à 25 km de Val-d'Or et à 80 km de Rouyn-Noranda (Lehouiller et al., 2021). Le projet se situe à la latitude $48^{\circ}22'$ et à la longitude $-78^{\circ}23'$. La température annuelle moyenne est de $1,5^{\circ}\text{C}$ avec des hivers longs et de la neige d'octobre à avril, avec le maximum des précipitations en septembre et des précipitations annuelles moyennes de 874,8 mm (Lehouiller et al., 2021). L'histoire minière du site est complexe et le début des exploitations date des années 1920 (Lehouiller et al., 2021). Le site est exploité pour ses ressources en or. Les ressources sont estimées à 129,2 Mt avec une teneur en or moyenne de 1,12 g/t (Lehouiller et al., 2021).

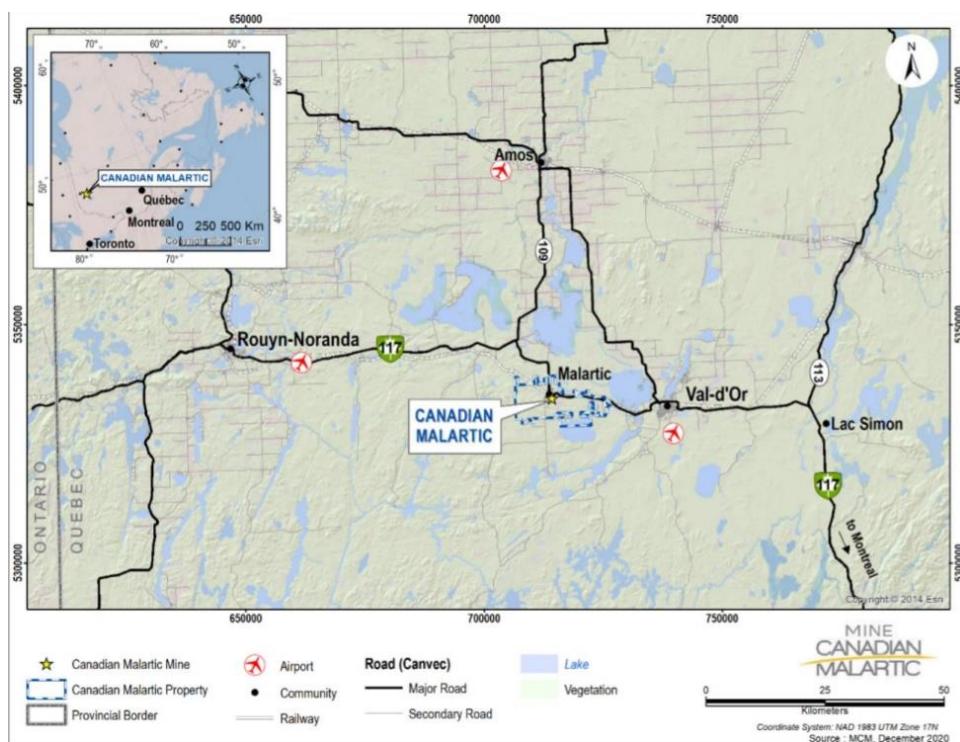


Figure 3.2 Localisation du site Canadian Malartic (Ni 43-101 Lehouiller et al., 2021)

3.2.1 Géologie

Le site se trouve dans le sud-est de la sous-province Abitibi qui fait partie du bouclier archéen canadien. La sous-province d'Abitibi est une ceinture de roches vertes associées à des roches métasédimentaires et des gîtes porphyriques d'or (Helt et al., 2014 ; Sansfaçon et al., 1987 ; Trudel

et al., 1992). Le gisement se trouve à la superposition des sous-provinces Abitibi et Pontiac, le long de la faille Lac Larder et Cadillac (De Souza et al., 2015).

Le type de roche dans lequel se trouve le gisement initialement identifié (fosse Canadian Malartic) est principalement caractérisé par les roches du groupe Pontiac, constitué de paragneiss de minéralogie suivante : biotite, muscovite, oligoclase, chlorite et épidote avec des proportions variables de pyrite, pyrrhotite, ilménite, magnétite, monazite et apatite (De Souza et al., 2015). Le paragneiss est entrecoupé d'intrusion variant d'un quartz-monzodiorite jusqu'à des roches plus felsiques. Ces intrusions sont, en partie, associées à de l'altération hydrothermale carbonatitique, potassique et silicique, en partie responsable pour les gîtes d'or (De Souza et al., 2015 ; Helt et al., 2014 ; Lehouiller et al., 2021). Le gisement se trouve principalement dans les lithologies de roches décrites par Helt et al. (2014) qui consiste en : grauwacke altérée, grauwacke carbonatée (CGR) et porphyre carbonaté (CPO). Néanmoins, le type exact de minéralisation reste controversé dû aux nombreuses théories de formation du gisement. La majorité de l'or est associé à la pyrite (86 %) (Lehouiller et al., 2021). La fosse Canadian Malartic a cessé d'être exploitée en 2023.

La fosse Barnat, quant à elle, est toujours exploitée et est composée de lithologies comparable à la fosse Canadian Malartic (29 % grauwacke carbonatée, 25 % grauwacke altérée, 16 % porphyre carbonaté), mais comprend aussi des roches ultramafiques altérées (AUM) (< 1 %) ainsi que des schistes talc et chlorite (TCH) (21 %) faisant partie du groupe Piché (Lehouiller et al., 2021).

3.2.2 Traitement du gisement et rejets générés

Le minerai est concassé et broyé. Ensuite, l'or est mis en solution puis est électroextracté. Les rejets de concentrateurs sont censés être stockés dans des parcs à résidus. Les stériles miniers devraient occuper un volume de 230 Mm³, ce qui est équivalent à 450 Mt de stériles (Lehouiller et al., 2021).

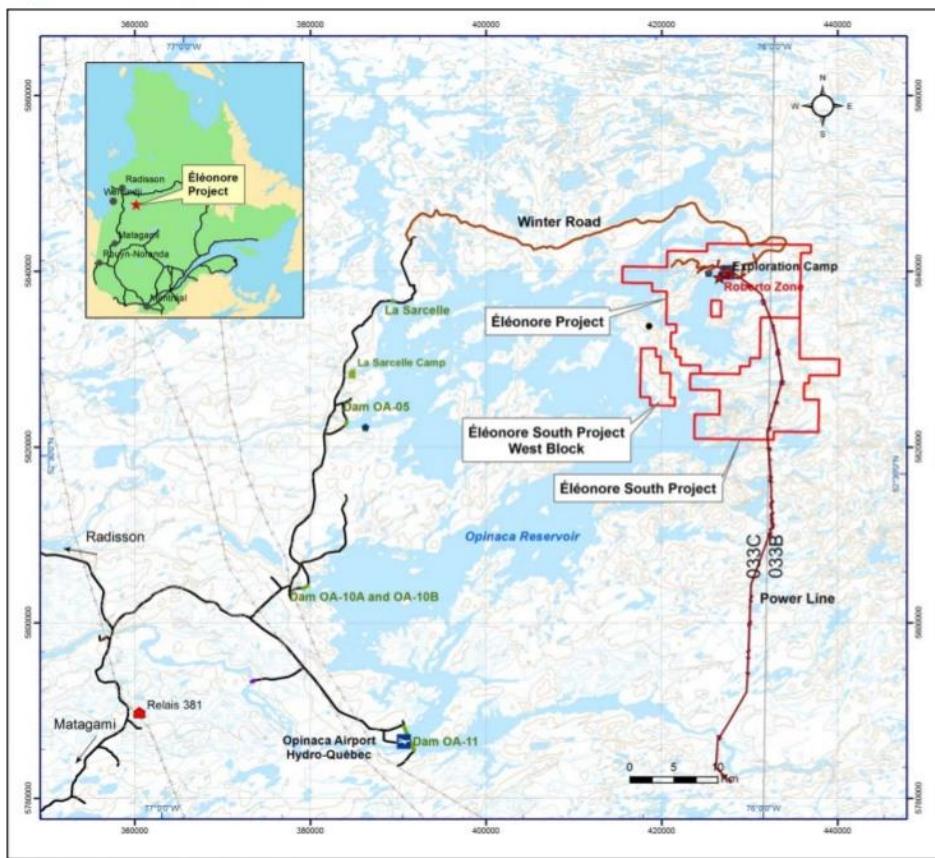
3.2.3 Matériaux à l'étude

Les stériles de Canadian Malartic ont été testés de manière statique dans l'étude d'Amar et al. (2020) et se sont avérés NPGA ou potentiellement générateurs d'acidité sur le long terme (communication personnelle). Les essais avec agents chélateurs de la présente étude ont été exécutés sur quatre lithologies différentes (CPO, CGR, AUM, TCH). Ces lithologies ont été prélevées dans des cellules de terrains préexistantes. Les stériles ont été tamisés à une taille de moins de 2 cm afin d'effectuer les essais en colonnes.

La grauwacke carbonatée a été testée, car elle a le plus grand risque de génération d'acide. Elle est aussi semblable à la lithologie la plus grande proportionnellement, qui est la grauwacke altérée dans les différentes fosses. La lithologie ultramafique altérée et le schiste à talc et chlorite ont été testés, car ils contiennent plus de métaux que d'autres lithologies, mais ne contiennent pas beaucoup de sulfures. Ceci posait des questionnements quant à la lixiviation de ces métaux et au risque associé à cette dernière. Finalement, le porphyre carbonaté (CPO) a été testé, car il représente une bonne proportion des stériles (29%). Tous ces matériaux ont des potentiels de génération de métaux incertains et la méthodologie proposée dans cette thèse était une opportunité pour mieux définir le risque associé au DNC. Ces matériaux sont aussi actuellement considérés comme des matériaux pouvant être utilisés durant la restauration du site et il est nécessaire de comprendre leur comportement géochimique à long-terme.

3.3 Site de la mine Eléonore

Le site de la mine Eléonore est situé en Jamésie (Nord-du-Québec) et se trouve à 350 km de Matagami et Chibougamau (figure 3.3). Les coordonnées du site sont $52^{\circ}7'$, $-76^{\circ}1'$. Le site se trouve au sein du réservoir Opinaca. Le climat est composé d'ététs plutôt froids et courts ainsi que d'hivers froids avec des précipitations annuelles atteignant 2000 mm, de type subarctique (Charland et al., 2018). Eléonore est une mine d'or dont la production a commencé en 2015 (Charland et al., 2018 ; Tuleau, 2018). Les ressources prouvées sont de 3,65 Mt et 5,97 g/t d'or au 30 juin 2018 avec une possibilité totale de 17,78 Mt avec un tonnage de 5,69 g/t d'or (Charland et al., 2018).

Figure 2-1: Location Plan

Note: Goldcorp figure prepared in 2012.

Figure 3.3 — Localisation du site Eléonore (Goldcorp [2018])

3.3.1 Géologie

Le gisement Roberto se trouve en superposition des sous-provinces La Grande et l'Opinaca dans la province supérieure du bouclier archéen canadien. Le gisement se trouve dans des roches sédimentaires métamorphisées de type paragneiss et wacke (Tuleau, 2018). C'est un gîte complexe de style « stockwerk » comprenant un nombre important de déformations qui sont entrecoupées par une série de failles et de pegmatites. La minéralisation d'or serait issue d'un système hydrothermal suivi par du métasomatisme (Domingue, 2017).

La minéralogie du gisement consiste en des veines d'or comprises dans un mélange de quartz, d'arsénopyrite et de dravite. On peut trouver aussi des sulfures tels que la löllingite, l'arsénopyrite, la pyrrhotite et la pyrite dans des concentrations totales de 2 à 5 % (Charland et al., 2018). L'or est contenu dans des zones allant de 2 à 20 m (Charland et al., 2018).

3.3.2 Traitement du minerai et rejets générés

Le traitement du minerai se fait sur place et les détails se trouvent dans le rapport NI 43-101 du projet Eléonore (Charland et al., 2018). Les roches de la zone minéralisée sont broyées et les sulfures sont concentrés par flottation. Par la suite, le résidu qui n'a pas flotté est encore broyé puis est flotté de nouveau. L'or est extrait par cyanuration et deux types de rejets de concentrateurs sont produits : les résidus riches en sulfures et les résidus pauvres en sulfures. Les résidus riches en sulfures sont réutilisés pour cimenter des zones souterraines, alors que les résidus pauvres en sulfures sont filtrés et amenés dans un parc à résidus. Ces résidus filtrés à 85% de solide sont entreposés dans un par à résidus qui intègre un tapis d'étanchéité constitué d'une géomembrane. Les stériles produits sont temporairement stockés en surface, mais sont censés retourner sous terre à la fin de l'exploitation de la mine.

3.3.3 Matériaux à l'étude

Dans le cadre de ce projet, des échantillons des résidus filtrés appauvris en sulfures ont été échantillonnés. Les essais se concentrent sur des résidus produits en 2021. Ces résidus désulfurés sont considérés comme non générateurs d'acidité. Ils ont une granulométrie typique de résidus miniers avec un $D_{90}=123\text{ }\mu\text{m}$ et un $D_{50}=34,7\text{ }\mu\text{m}$ (Bussière, 2007). Ils présentent néanmoins un risque par rapport aux concentrations d'arsenic et d'antimoine pouvant être potentiellement libérés lors de leur altération. L'intérêt de ces échantillons est de pouvoir tester la méthode des agents chélateurs sur des échantillons riches en oxyanions tels que l'arsenic et l'antimoine, de déterminer l'applicabilité de la méthodologie sur des résidus et de déterminer comment la lixiviation des métaux/métalloïdes de ces matériaux va évoluer à l'avenir, alors que ces résidus lixivient déjà des concentrations au-dessus des normes.

3.4 Échantillonnage

L'échantillonnage a été effectué dans l'été 2021 par les différents partenaires dans leurs haldes à stériles ou dans leur parc à résidus. Lors de la réception des matériaux, les stériles ont été tamisés à une granulométrie inférieure à 2 cm, le rejet étant gardé de côté dans des chaudières. Les matériaux ont été stockés dans des chaudières étanches et scellées avant leur usage afin de garder leur teneur en eau initiale. Les matériaux ont été homogénéisés avec la méthode du quartage avant leur usage.

3.5 Caractérisation des matériaux

Les matériaux de la granulométrie inférieur à 2 cm ont été caractérisés physiquement, chimiquement, et minéralogiquement. Certains matériaux après les expériences cinétiques ont aussi été caractérisés plus en profondeur afin de comprendre les effets des essais cinétiques et de répondre à des questions spécifiques.

3.5.1 Caractérisation physique

3.5.1.1 Distribution granulométrique

Les courbes granulométriques pour les stériles (Mine Lac Tio, Mine Canadian Malartic) ont été effectuées par tamisage et détermination des fractions par masse sur une fraction sèche des stériles suivant la norme ASTM D6913-04 (ASTM Committee D-18 on Soil and Rock et al., 2009). Un tamis automatique (Gilson) a été utilisé pour tamiser la fraction grossière et comprenait les tailles suivantes : 20 mm, 14 mm, 10 mm, 5 mm. La fraction de 5 mm a été homogénéisée et séparée grâce à un diviseur à rifles avant d'être passée dans un tamiseur rotatif (Tyler ® Ro-Tap ®) qui comprenait les tailles : 2,5 mm, 1,25 mm, 630 µm, 315 µm, 160 µm, 80 µm. La courbe granulométrique pour les stériles a été tracée avec les masses obtenues des différents tamisages.

Pour la courbe granulométrique des résidus (Mine Eléonore), un granulomètre à laser (Malvern Mastersize) a été utilisé selon la norme D442-63 (ASTM Committee D-18, on Soil and Rock & ASTM Subcommittee D1803, on Texture, 2007).

3.5.1.2 Densité relative des grains

Pour mesurer la densité relative des grains (G_s), un pycnomètre à hélium (Micrometrics Accupyc 1330) a été utilisé suivant la norme ASTM D5550-06 (ASTM Committee D-18, on Soil and Rock & ASTM Subcommittee D1803, on Texture, 2006). La technique utilise un volume précis dans lequel une masse connue du matériel est insérée ; l'instrument mesure le vide rempli par l'hélium et en déduit la densité du matériel et la précision est de l'ordre de 0,03% pour une cellule de 10 cm³ (QuantachromeInstruments, 2019).

3.5.2 Caractérisation chimique

Les trois aliquotes prélevées dans les colonnes contrôle et EDTA (voir section 3.9.1) ont été mélangées de manière homogène afin d'obtenir un échantillon composite représentatif et celui-ci

a été concassé afin d'être pulvérisé par une pulvérisette planétaire à boulet (Fritsch pulverisette 3) pour atteindre 75 µm (tamis à maille 200) avant d'être homogénéisé. Une aliquote du résidu a été séchée et homogénéisée pour les analyses chimiques.

3.5.2.1 Composition chimique

Tous les échantillons solides ont été soumis à une digestion quatre acides (acide nitrique HNO₃, perchlorique HClO₄, fluorhydrique HF, et chlorhydrique HCl) avant d'être analysés par plasma couplé inductif à spectromètre de masse (ICP-MS). La précision des analyses est d'environ 5% (Villeneuve, 2004). Les échantillons ont aussi été soumis à une analyse de roche totale par fluorescence à rayon X (FRX) retournant les pourcentages relatifs en oxydes.

3.5.2.2 Carbone-Soufre

Les concentrations de carbone et de soufre ont été mesurées avec un four à induction (Eltra CS-2000) dont l'erreur relative est d'environ 5%. Celles-ci permettent de déterminer la concentration en soufre et d'utiliser cette mesure pour calculer le potentiel de génération d'acide (PA) ainsi que d'estimer le potentiel de neutralisation (PN) associé aux carbonates (PNC).

Le potentiel de neutralisation (PN) a également été mesuré avec la méthode de Sobek (Sobek et al., 1978) modifiée par Lawrence et Scheske (1997), qui consiste à faire un test préliminaire (test d'effervescence « fizz ») pour déterminer le volume de HCl utilisé pour l'attaque acide. L'échantillon est ensuite titré pour déterminer le potentiel de neutralisation par déduction d'acide excédentaire (Bouzahzah et al., 2014c).

3.5.2.3 Concentrations As et Sb – Activation neutronique

L'échantillon initial de la mine Eléonore ainsi que les échantillons post-démantèlement des essais cinétiques ont été soumis à une analyse par activation neutronique pour l'arsenic et l'antimoine. Ces mesures ont été effectuées avec un Canberry Lynx MCAs, EG & G Ortec Nal Dector Model 725510 avec des détecteurs Ortec à haute pureté Ge. L'erreur relative pour l'As est 4% tandis que l'erreur relative pour le Sb est 2% . Cette analyse consiste à irradier le matériel puis à mesurer l'empreinte des rayons gammas émise par la radioactivité induite. Ceci a permis d'obtenir des résultats plus précis pour ces éléments que si ceux-ci avaient été analysés par ICP-MS (Kelly et al., 2012; Koeberl, 1993; Kučera & Soukal, 1993).

3.5.3 Analyses minéralogiques

Pour les analyses minéralogiques, un échantillon composite formé à partir de trois prélèvements réalisés pendant la construction par couche des colonnes qui allaient être rincées à l'eau déionisée (CTRL) ou à l'EDTA (voir section 3.8) a été prélevé. L'échantillon composite de la colonne contrôle a été analysé afin de déterminer les phases minéralogiques présentes dans les échantillons ainsi que les proportions de ces phases. L'échantillon de la colonne EDTA n'a pas été analysé car il a été postulé que les échantillons composites CTRL et EDTA ne sont vraisemblablement pas différents. Cette hypothèse se base principalement sur les concentrations chimiques initialement observées.

3.5.3.1 Analyse par microscopie à balayage électronique

Les échantillons de stériles ont été préparés individuellement dans une pastille de résine époxy qui est ensuite polie et métallisée grâce à un métalliseur Leica EM ACE600. Les échantillons sont analysés par microscope électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM) (Zeiss Sigma 300 VP) avec un détecteur de type spectromètre à dispersion des énergies (Ultim-Max 170 mm² d'Oxford Instrument). L'analyse des minéraux est effectuée avec le programme d'analyse ARTMin, développé par IOS Services Géoscientifiques, qui fait de la cartographie chimique des échantillons. Ces analyses ont été effectuées systématiquement sur les matériaux initiaux et sur des échantillons post-démantèlement ciblés, comme les résidus de la mine Éléonore.

Les échantillons de résidus (initial et post-essais cinétiques) ont dû être prétraités afin de concentrer les minéraux denses pertinents pour l'étude des résidus (arsénopyrite, löllingite, pyrite) pour obtenir de meilleures statistiques. Ils ont été prétraités par concentration gravimétrique par lit fluidisé qui utilise un processus analogue à une table de Wilfley et breveté par IOS Services Géoscientifiques. Les analyses ont alors été effectuées sur le matériel dense.

3.5.4 Caractérisations microbiologiques

Des échantillons microbiologiques composites ont été prélevés avec du matériel stérilisé lors du montage des colonnes. Une seule analyse a été effectuée par échantillon composite, car ces analyses sont exploratoires et surtout qualitatives (des triplicatas sont nécessaires afin de faire des analyses statistiques quantitatives).

Un échantillon composite de chaque matériel initial a été prélevé (composite contrôle, EDTA) puis congelé en attente de l'extraction d'ADN et l'analyse. Les échantillons des stériles et résidus (contrôle et EDTA) post-essais cinétiques ont été prélevés après homogénéisation (voir section 3.8.4).

Ces échantillons ont été extraits grâce à un kit d'extraction d'ADN (FastDNATM SPIN Kit for Soil) qui permet d'obtenir des échantillons prêts pour analyse PCR. Le séquençage a été effectué avec les amorces 515F/926R pour amplifier les régions V4-V5 (Bacteria et Archea) du gène 16S rRNA au Centre d'excellence en recherche des maladies orphelines – Fondation Courtois à l'UQAM et les espèces ont été identifiées par la dernière version de la base de données Silva (Version 138) par le département de bio-informatique à l'UQAM.

3.6 Bilan acide-base

Afin de vérifier que les matériaux testés sont non-générateurs d'acide, le bilan acide base a été calculé. Le potentiel d'acidité (PA) a été calculé grâce à l'analyse de soufre avec la relation suivante (Sobek et al., 1978) :

$$PA \left[\frac{kg \text{ } CaCO_3}{t} \right] = \%S \cdot 31,25 \quad (39)$$

Le potentiel de neutralisation (PN) a été mesuré selon la méthode de Sobek modifiée décrite plus haut.

Grâce au PA et au PN, le potentiel net de neutralisation (PNN) et le ratio du potentiel de neutralisation (RPN) peuvent être calculés. Le PNN est la différence entre le PN et le PA, et le RPN est le ratio du PN sur le PA (pour plus de détails, voir section 2.7.1.2).

3.7 Essais cinétiques en mini-cellule

Des essais cinétiques préliminaires en mini-cellule (figure 3.4) ont été menés sur les résidus d'Eléonore pour tester l'efficacité de différents agents chélateurs sur la lixiviation de l'arsenic et de l'antimoine. Dès lors, 67 g de matériel sec ont été réparti dans des entonnoirs Büchner préparés avec un filtre pour les essais cinétiques. Les différents matériaux ont été rincés deux fois par semaine avec 50 mL des solutions choisies à concentration fixe qui visaient à doubler la concentration de cations afin d'avoir un excès d'agent chélateur libre. Les solutions étaient les suivantes : i) eau déminéralisée pour le contrôle, ii) une solution d'acide d'éthylène diamine

tétracétique [EDTA] 0,02 M, iii) une solution de glutamate diacétate tétrasodique [GLDA] 0,02 M, iv) une solution de citrate 0,02 M, v) une solution d'oxalate 0,02 M, vi) un mélange d'EDTA (61 %) et de GLDA (39 %), vii) une solution de phosphate de potassium disodique 0,057 mM et viii) une solution d'EDTA 0,02 M combiné au phosphate 5,7 mM. Les rinçages de chaque semaine étaient combinés afin de pouvoir analyser les paramètres physicochimiques (pH, conductivité, ORP) et les concentrations en métal et métalloïdes. Si des problèmes étaient détectés en cours de lixiviation (par exemple, la concentration de certains ions caractéristiques trop faibles), les mini-cellules étaient arrêtées.

Les essais préliminaires ont été effectués afin de choisir un agent chélateur performant pour les essais en colonne. Des agents chélateurs biodégradables ont été inclus (GLDA, citrate et oxalate) car ceux-ci auraient pu être utilisés sur le terrain (contrairement à l'EDTA). Les essais de phosphate essayaient de déterminer si la lixiviation de l'arsenic et de l'antimoine étaient améliorés par la présence d'un ion compétiteur tel le phosphate. Les résultats concernant ces mini-cellules seront présentés dans la discussion (section 5.1).



Figure 3.4 Mini-cellules vues de haut

3.8 Essais cinétiques en colonne

Tous les matériaux ont été soumis aux essais en colonne. Il a été décidé lors des essais en mini-cellules que l'EDTA était la meilleure des options pour les essais cinétiques modifiés tels qu'ils ont été décrits par Lévesque Michaud et al. (2017) et Plante et al. (2015) et les résultats des rinçages avec les autres agents chélateurs décrits ci-dessus seront exposés dans la discussion de cette thèse (section 5.1).

3.8.1 Montage des colonnes

Deux colonnes de stérile avec un diamètre de 14 cm et une hauteur totale de 90 cm par matériau (figure 3.5). C'est-à-dire que 8 colonnes (2 x 4 lithologies) ont été montées pour Canadian Malartic et 2 colonnes ont été montées pour Lac Tio. Ces colonnes ont été montées avec une double couche de géotextile dans le fond de la colonne afin d'éviter que les particules fines s'échappent du système. Chaque matériel (CPO (Canadian Malartic), CGR (Canadian Malartic), AUM (Canadian Malartic), TCH (Canadian Malartic) et TIO (Lac Tio) a été déposé de la manière suivante : deux couches de 20 cm et une dernière couche de 30 cm (à l'exception de CPO dont il n'y avait pas assez de matériel pour faire une colonne de 70 cm, et donc celle-ci a été montée par couche d'environ 3 kg pour atteindre une hauteur de 38 cm). Des aliquotes ont été prélevées pour chaque couche de chaque colonne (CTRL et EDTA) afin de déterminer la teneur en eau ainsi que de former des échantillons composites (en théorie les échantillons initiaux CTRL et EDTA sont censés être similaires comme ils ont subi exactement les mêmes processus de tamisage et d'homogénéisation). Des échantillons microbiologiques ont été prélevés similairement aux échantillons composites avec du matériel stérilisé dans des tubes et ces tubes ont été scellés et conservés au congélateur pour préserver le matériel biologique extrait par la suite. À l'installation de chaque couche, les matériaux étaient légèrement tassés (même s'il est difficile de compacter des matériaux de type stérile pour atteindre une certaine porosité).

Les deux colonnes de résidus (CTRL et EDTA) pour la mine Eléonore ont été montées dans des colonnes de 14 cm de diamètre et 50 cm de hauteur, munies d'une céramique poreuse au fond. La céramique poreuse avait pour but d'appliquer une succion et de favoriser le drainage de la colonne. Néanmoins, à cause d'une défectuosité de la base de la colonne, il n'a pas été possible de maintenir une succion et les colonnes ont dû être drainées par gravité et, parfois, à l'aide d'une pompe péristaltique quand le lixiviat ne s'écoulait pas naturellement. Les résidus ont été déposés en deux couches de 10 cm et une dernière couche de 5 cm pour atteindre un total de 25 cm, compactés pour atteindre la porosité visée ($n=0,43$) à leur teneur en eau tels qu'ils ont été reçus de la mine.



Figure 3.5 Colonne de stériles (Malartic et TIO) avant le début des rinçages. De gauche à droite : CPO CTRL, CPO EDTA, CGR CTRL, CGR EDTA, AUM CTRL, AUM EDTA, TCH CTRL, TCH EDTA, TIO CTRL, TIO EDTA.

3.8.2 Procédure de rinçage des colonnes

Les colonnes contrôles (CPO CTRL, CGR CTRL, AUM CTRL, TCH CTRL, TIO CTRL et EL CTRL) ont été rincées avec 1,7 L d'eau déionisée (préparée au laboratoire). Les colonnes EDTA (CPO EDTA ; CGR EDTA ; AUM EDTA ; TCH EDTA ; TIO EDTA et EL EDTA) ont été rincées avec 1,7 L de solution d'EDTA dibasique disodique ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$), à des concentrations adaptées à la concentration de cations observée au cours des rinçages, ramenées à un pH de 7,5 avec du NaOH (0,1 N) (pour se trouver dans un intervalle de pH proche de ceux observés dans les contrôles après rinçage).

Les concentrations d'EDTA ont été calculées suivant l'approche suivante : la concentration initiale d'EDTA pour chaque matériel a été calculée à partir de la somme de la concentration molaire des cations lixivés (eq. 40) dans le cadre du rinçage du matériel CTRL associé (les rinçages avec eau déionisée ont commencé deux semaines avant les rinçages avec EDTA).

$$2 \cdot \sum \frac{C_i \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{MM_i \left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right]}$$

Cette concentration molaire a été doublée (eq. 40) pour avoir une concentration d'EDTA deux fois plus élevée afin d'accompagner les potentiels cations retenus par sorption et précipitation. Même si cette pratique est arbitraire, elle se fonde sur le fait que, dans les expériences précédentes de Lévesque Michaud et al. (2017) et Plante et al. (2015), la concentration d'EDTA était fixée à 10 fois la concentration en cations et que ces concentrations d'EDTA avaient un impact sur l'altération des oxydes qui ne sont pas censés s'altérer dans des conditions atmosphériques. La concentration d'EDTA a été gardée à cette concentration pendant quatre rinçages afin de prendre en compte le « first flush effect ». À partir du quatrième rinçage, les concentrations d'EDTA ont été réévaluées sur la base des concentrations de cations mesurées sur les lixiviats de la colonne contrôle correspondante afin de juger du surplus ou du manque d'EDTA (la concentration d'EDTA du rinçage n° 5 a été basée sur la complexation de l'EDTA et les concentrations de cations du rinçage n° 4 et ainsi de suite). Cela a été effectué avec le logiciel Visual Minteq V 3.1 qui utilise la base de données thermo.vdb (Gustafsson, 2013). Le logiciel a permis de calculer la spéciation de l'EDTA (en particulier, la proportion d'EDTA libre et la proportion d'EDTA qui complexait les cations). Si la proportion d'EDTA libre se trouvait entre 40 % et 60 %, sa concentration restait la même pour le rinçage suivant. Sinon, sa concentration était ajustée à deux fois la concentration en cations, mais cette fois-ci à la concentration molaire en cation mesurée dans le rinçage d'EDTA (en enlevant le sodium dont il était impossible de déterminer la source, comme la solution d'EDTA en contenait).

Les colonnes de stériles ont été rincées régulièrement toutes les deux semaines tandis que les colonnes de résidus ont été rincées mensuellement dû à leur faible conductivité hydraulique (et des temps de rinçage et d'atteinte de l'état stationnaire plus longs). Les solutions étaient mises en contact avec le matériel pendant 4 h au minimum avant d'ouvrir les valves permettant l'écoulement des lixiviats. Une pompe péristaltique a été nécessaire afin de récupérer les lixiviats des résidus à cause de leur valeur d'entrée d'air trop élevée (causée par la faible taille des particules).

3.8.3 Analyses des lixiviats

Les lixiviats ont été pesés à la fin de la période d'écoulement. Une aliquote de 10 mL de chaque lixiviat a été prélevée et filtrée à travers un filtre de 0,45 µm pour les analyses de métaux et métalloïdes par ICP-OES (Spectromètre d'émission optique à couplage inductif) sur un Agilent 5800 pour 30 éléments : aluminium (Al), argent (Ag), arsenic (As), barium (Ba), beryl (Be), bismuth (Bi), bore (B), cadmium (Cd), calcium (Ca), chrome (Cr), cobalt (Co), cuivre (Cu), fer

(Fe), mercure (Hg), potassium (K), lithium (Li), magnésium (Mg), manganèse (Mn), molybdène (Mo), sodium (Na), nickel (Ni), plomb (Pb), sélénium (Se), silice (Si), strontium (Sr), soufre (S), tellure (Te), titane (Ti), uranium (U), zinc (Zn). Les échantillons provenant des colonnes de la mine Eléonore ont été analysés sur un ICP-MS (Spectromètre de masse à couplage inductif) afin d'avoir les concentrations des éléments cités ci-dessus ainsi que les concentrations d'antimoine (Sb). Un autre aliquote a été prélevé et filtré pour l'analyse des anions par chromatographie ionique. Les échantillons provenant des colonnes CTRL pour l'ICP ont été acidifiés à 2 % HNO₃ afin de les préserver. Les échantillons provenant des colonnes EDTA n'ont pas été acidifiés, car l'EDTA est un agent de conservation dans l'eau. Les échantillons EDTA devaient souvent être dilués pour atteindre des concentrations pouvant être lues par l'ICP-AES.

Le pH, la conductivité électrique et le potentiel d'oxydoréduction (ORP) ont été mesurés sur tous les échantillons liquides après les rinçages. Le pH a été mesuré avec un pH-mètre VWR SympHony B30PCI combiné à une électrode Thermoscientifique Orion GD. La mesure du pH est précis à 0,002 unité (Villeneuve, 2004). La calibration se fait avec des solutions tampons de pH 4 ; 7 et 10. L'ORP est mesuré par le même instrument que le pH, mais l'électrode de lecture est différente (électrode Pt/Ag/AgCl) et est calibrée à 220 mV avec une solution standard. La précision est de 0,02 mV (Villeneuve, 2004). La conductivité se mesure avec un conductimètre VWR® Traceable® Expanded Range calibré à 1413 µS avec une précision de 1%.

Les échantillons de la colonne contrôle ont aussi été soumis à la quantification d'acidité et d'alcalinité. Les échantillons EDTA n'ont été que soumis à la quantification de l'acidité, car l'EDTA libre peut recevoir des électrons et fausser la mesure de l'alcalinité. L'alcalinité et l'acidité ont été mesurées avec un titreur automatique (Methrohm 848 Titrino plus) avec une sonde de pH qui permettait de déterminer les points de fin du titrage (8,3 pour la mesure de l'acidité et 4,5 pour la mesure de l'alcalinité). L'alcalinité était quantifiée avec 0,02 N d'H₂SO₄ et l'acidité avec 0,02 N de NaOH. Pour des échantillons entre 10 et 500 mg CaCO₃/L, une précision de 1 mg CaCO₃/L est attendue (Villeneuve, 2004).

3.8.4 Démantèlement des colonnes

Les colonnes de stérile ont été démantelées après 15 rinçages pour les colonnes contrôles (196 jours) et 14 rinçages pour les colonnes EDTA (182 jours). Les colonnes de résidus ont été démantelées après 13 rinçages pour le contrôle (378 jours) et 12 rinçages pour l'EDTA (327 jours).

Les colonnes contrôles avaient systématiquement un rinçage supplémentaire par rapport aux colonnes EDTA, car il fallait avoir les concentrations de cations dans le contrôle pour déterminer les concentrations d'EDTA visées. Les hauteurs finales des matériaux dans la colonne (après tassemement) ont été mesurées afin de déterminer la porosité finale des matériaux.

Les colonnes de stérile ont été observées macroscopiquement puis vidées au complet dans un baril lavé entre chaque échantillon. Le baril a été roulé sur lui-même plusieurs fois afin d'homogénéiser l'échantillon et une aliquote humide a été prélevée pour les analyses microbiennes avec du matériel stérilisé et conservé au congélateur avant analyse. Un échantillon composite a été prélevé afin de déterminer la teneur en eau de la colonne et de prélever l'échantillon destiné aux expériences de sorption (voir section 3.9) et éventuellement pour d'autres observations ponctuelles (minéralogie post-démantèlement).

Les colonnes de résidu ont été démantelées par couches établies sur les observations macroscopiques. La colonne contrôle a été démantelée en couche suivante depuis le haut : 0-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15- 25 cm. La colonne EDTA a été séparée similairement, à l'exception de la dernière couche (15-20 cm et 20-25 cm), car une distinction était visible entre les couches (la couche inférieure paraissait plus humide). Lors du démantèlement des différentes couches, des prélèvements biologiques ont été faits à l'aide d'une paille désinfectée avec des lingettes désinfectantes au peroxyde d'hydrogène. L'échantillon composite pour l'analyse microbiologique était formé de trois « forages » dans la couche en question et l'échantillon était conservé au congélateur.

3.9 Essais de sorption

Les essais de sorption ont été effectués sur les matériaux initiaux et les matériaux contrôles post-démantèlement afin de déterminer si un changement de capacité de sorption était observable dans le temps. Les échantillons soumis aux essais de sorption ont été tamisés dans un tamis de 2,5 mm, la fraction fine étant responsable du comportement géochimique des stériles (dont les phénomènes de sorption). La taille de 2,5 mm est fondée sur des études de Price & Kwong (1997) et Smith et al. (2000) qui suggèrent que les particules en dessous de 2 mm sont les plus réactives et celles qui contrôlent le plus la qualité de l'eau.

Les conditions de pH ont été fixées à un pH de 6,15 avec une solution tampon à 0,1 M d'acide hemisodique de morpholino-éthane (MES), qui est communément utilisé dans les expériences

biologiques et utilisé dans des expériences de sorption afin de s'assurer que le pH ne varie pas pendant l'expérience (Baeyens & Bradbury, 1995; Bradbury & Baeyens, 2005; Ervanne et al., 2013). Celui-ci a été choisi, car on observait une grande variation du pH au cours des expériences préliminaires. Le MES a également permis de fixer la force ionique à 0,1 M afin d'éviter des effets de charges.

Des solutions mères de nickel (pour Lac Tio), zinc (pour Canadian Malartic) et arsenic (pour Eléonore) ont été préparées pour les expériences de sorption. Ces solutions ont été préparées à partir de sulfate de nickel hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de sulfate de zinc heptahydrate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et de disodium hydrogène arséniate heptahydrate ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Le pH des solutions mères a été ajusté proche de 6,15 afin d'éviter la consommation de MES lors de la fabrication des solutions filles. La plupart des expériences de sorption ont été menées à un ratio liquide solide (LS) de 7,5 g de matériel pour 30 mL de solution (LS = 4 mL/g) (Wang et al., 2009). Un essai statique supplémentaire a été effectué sur le matériel initial de Lac Tio à un L/S = 10 avec 3 g de matériel pour 30 mL de solution afin de voir si le ratio LS affectait la capacité de sorption du matériel.

3.9.1 Cinétique de sorption

Des essais cinétiques de sorption ont été effectués sur les matériaux initiaux avec une seule concentration, afin de déterminer le temps optimal de stabilisation pour les tests statiques de sorption. Le matériel initial de Lac Tio a été mis en contact sur une plaque rotative à 200 tours par minute avec une solution de 150 mg/L de Ni pendant 1 h, 3 h, 6 h, 24 h et 48 h. Les matériaux de Canadian Malartic (CPO, CGR, AUM; TCH) ont été mis en contact avec une solution de 100 mg/L de Zn et le matériel d'Eléonore a été mis en contact avec une solution de 100 mg/L d'As(V). Ceux-ci ont été brassés et prélevés similairement aux échantillons de Lac Tio.

Tous les échantillons étaient des échantillons sacrificiels. Le liquide était filtré dans des tubes pour analyses ICP avec un filtre 0,45 μm et acidifiés à 2 % HNO_3 pour les préserver avant l'analyse ICP-AES. La quantité de contaminants adsorbés est déterminée en soustrayant la concentration de la solution au temps t à la concentration de la solution initiale.

$$q_e = (C_{ini} - C_e) \frac{V}{M} \quad (41)$$

Où q_e est la quantité de ion adsorbé à l'équilibre à la surface (mg/kg), C_{ini} est la concentration initiale de contaminants en solution (mg/L), C_e est la concentration à l'équilibre de contaminants en solution (mg/L), V est le volume en L et M est la masse en kg. Les données des essais de sorption cinétiques ont été utilisés pour déterminer le temps optimal pour les tests statiques, c'est-à-dire 6 h pour la mine Lac Tio et 24 h pour la mine Canadian Malartic et la mine Eléonore. La concentration diminue rapidement pour se stabiliser par la suite similairement à ce qui a été vu dans la figure 2.1. La valeur choisie se trouvait après la baisse de concentration initiale, mais avant la complète stabilisation. À noter, que ces essais auraient pu être menés sur de plus longues périodes pour s'assurer de l'atteinte de l'équilibre, mais l'utilisation est conservatrice dans l'évaluation du risque de DNC.

3.9.2 Essai statique de sorption

Les essais statiques de sorption ont été menés avec les mêmes paramètres décrits dans les sections ci-dessus pour les temps choisis pour chaque matériau. Les matériaux initiaux et les matériaux post-démantèlement de la colonne contrôle de chaque matériau ont été soumis aux essais statiques. Les échantillons de Lac Tio ont été soumis aux concentrations de Ni suivantes : 1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L et 300 mg/L. Les concentrations pour Canadian Malartic étaient plus élevées, car les matériaux démontraient de hautes capacités de sorption pour le Zn et étaient les suivantes : 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, 350 mg/L et 500 mg/L. Les concentrations d'arsenic suivantes ont été utilisées pour Eléonore : 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L et 50 mg/L. Les concentrations ont été transformées en concentration absorbée avec la relation suivante :

L'isotherme de Langmuir suit la formulation suivante (Langmuir, 1918) :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (42)$$

Où q_e est la quantité de métal adsorbé en surface en mg/g, q_{max} est la capacité de sorption maximale en mg/g, K_L est le paramètre de Langmuir en L/mg, C_e est la concentration à l'équilibre en mg/L. L'isotherme peut être calculée avec la méthode des moindres carrés qui permet de calculer les paramètres q_{max} et K_L de manière non linéaire. Il est aussi possible de calculer les paramètres des isothermes de Langmuir en linéarisant les isothermes (Guo & Wang, 2019). À des fins de

comparaison du modèle non linéaire avec le modèle linéaire, la linéarisation suivante a été utilisée (Langmuir 1) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (43)$$

L'utilisation de Langmuir était importante dans l'évaluation des risques de drainage neutre contaminé, car Langmuir permet d'estimer une sorption maximale (q_{max}) contrairement à Freundlich et d'autres modèles de sorption. L'usage de Langmuir est conservateur en terme d'analyse de risque mais peut mener à une surestimation par rapport au risque.

3.10 Gestion du risque du drainage neutre contaminé

Dans cette section, un aperçu conceptuel de la méthode proposée pour la gestion du risque associé au DNC est présenté, et une schématisation est illustrée à la figure 3.6. La méthode proposée dans cette thèse consiste principalement à faire de multiples tests qui permettraient d'avoir une meilleure valuation du risque. L'une des premières étapes, après avoir déterminé que le matériel est non générateur d'acidité ou incertain, est de soumettre le matériel à une analyse générale de la composition chimique et à une cartographie minéralogique-chimique. Les analyses minéralogiques permettent de déterminer où se situent les contaminants dans la matrice minérale. Ceci va déterminer le potentiel de libération de ces contaminants (un contaminant se trouvant dans un sulfure aura une plus grande propension à être lixivié dans des conditions atmosphériques qu'un contaminant emprisonné dans un silicate par exemple). Par la suite, des essais cinétiques modifiés avec agents chélateurs comme l'EDTA sont conseillés pour déterminer à quel point ces contaminants sont lixiviables (il se peut que les contaminants soient compris dans des minéraux ne s'altérant pas par exemple), en comparaison avec un essai en colonne contrôle avec eau déionisée. Les essais cinétiques modifiés permettent aussi de déterminer la lixiviation des contaminants sans aucun phénomène d'immobilisation (sorption et précipitation) et ces taux pourraient être utilisés pour calculer le temps de saturation des sites de sorption (en présumant que les contaminants sont immobilisés uniquement par sorption), donc le délai avant génération de DNC. Finalement, les essais de sorption permettent de déterminer la capacité intrinsèque des matériaux à retenir les contaminants. En comparant cette capacité avec la teneur initiale en métaux/métalloïdes, il est

possible de calculer un ratio de risque (semblable au ratio PN/PA proposé dans la méthode Sobek). Le ratio de risque se calcule comme suit :

$$\frac{q_{max} \left[\frac{mmol}{kg} \right]}{Teneur_{contaminant(s)} \left[\frac{mmol}{kg} \right]} = \text{Ratio de risque} \quad (44)$$

Le ratio de risque peut aussi se calculer avec des valeurs en mg/kg si un seul contaminant est considéré. Un ratio en dessous de 1 signifie qu'il y a plus de contaminants que de sites de sorption disponibles pour accueillir ces contaminants et dès lors le risque est avéré. Plus le résultat du ratio est faible, plus le risque d'avoir du DNC est élevé et plus, il est recommandé de traiter ces matériaux comme matériaux générateurs de contaminants et de prendre des mesures préventives afin d'éviter la lixiviation de ceux-ci. Il faut considérer ces étapes comme essentielles pour comprendre le risque associé au DNC, c'est-à-dire qu'il est possible d'avoir déjà une idée grâce aux teneurs de contaminants dans les solides ainsi que leur emplacement minéralogique, mais les étapes suivantes sont importantes pour comprendre si les contaminants sont effectivement lixivierés et s'ils peuvent être retenus dans le matériel.

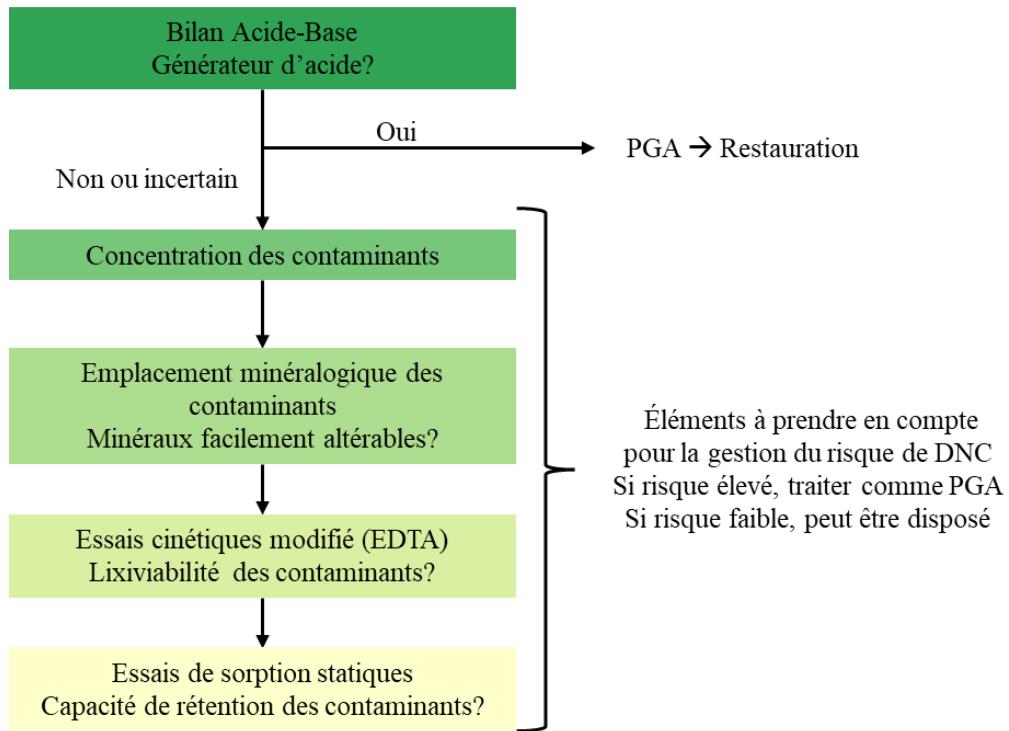


Figure 3.6 - Illustration des étapes de la méthode proposée pour atteindre une meilleure gestion du risque associé au DNC

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES ARTICLES

Ce chapitre présente un résumé des résultats des trois articles de cette thèse appliquant la méthode développée pour la gestion du risque de DNC à différents matériaux. Ces articles peuvent être lus dans leur intégralité dans les Annexes A, B, C. Les informations pertinentes par rapport au contexte, à la problématique, à la littérature existante et à la méthodologie ont été exposées au fil des chapitres 1 à 3.

4.1 Article 1 : “Development of a neutral mine drainage prediction method using modified kinetics tests and assessment of sorption capacities”

Le titre de cet article traduit en français est :« Développement d'une méthode de prédiction du drainage neutre contaminé en utilisant des tests cinétiques modifiés et des tests de sorption» a été soumis le 30 mai 2024 à la revue « Mine Water and the Environment » et a été accepté le 26 septembre 2024 et est en cours de préparation à la publication. L'annexe A contient l'article en anglais tel qu'ils va être publié. Cet article présente les résultats de l'application de la méthode de prédiction du DNC à un matériel qui génère du DNC après plusieurs années. Ce matériel provient de la mine Lac Tio et a été extensivement étudié en lien avec sa génération de DNC contaminé en nickel.

4.1.1 Caractérisations chimiques

Le tableau 4.1 met en évidence les analyses ayant été faites sur les matériaux initiaux prélevés dans les deux colonnes avant les expériences cinétiques en colonne. Les deux échantillons devraient être des échantillons similaires comme ils n'ont subi aucun traitement, mais des différences sont tout de même observables. Ceci est visible pour le nickel qui est plus concentré dans l'échantillon prélevé dans la colonne contrôle avec une concentration de 590 mg/kg versus 270 mg/kg dans l'échantillon prélevé dans la colonne EDTA. Ces concentrations sont néanmoins représentatives de ce qui a déjà été observé dans les stériles de la mine Lac Tio (Benzaazoua et al., 2015; Plante, 2010; Plante et al., 2011; Poaty et al., 2021). Le bilan acide-base suggère que les stériles miniers de Lac Tio se trouvent dans la zone d'incertitude de génération d'acide (PA/PN de 1 à 2) avec un ratio de PA/PN de 1,4 et 1,0 ainsi qu'un PNN de 0,1 à 2,3 mg CaCO₃/kg (zone d'incertitude entre -20 et 20 mg CaCO₃/kg). Lorsqu'un matériel est incertain, des analyses supplémentaires sont

nécessaires afin de mieux circonscrire le risque de génération de DNC. Ces valeurs sont en accord avec les études précédentes.

Tableau 4.1 Composition chimique, analyse du potentiel de génération d'acide et caractéristiques physiques

| | | TIO Initial | TIO initial |
|------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| | | CTRL | EDTA |
| Aluminium | % | 5,2 | 6,0 |
| Calcium | % | 2,7 | 3,0 |
| Cobalt | mg/kg | 91 | 83 |
| Chrome | mg/kg | 920 | 430 |
| Cuivre | mg/kg | 79 | 100 |
| Fer | % | 23 | 18 |
| Potassium | % | 3,0 | 3,4 |
| Magnésium | % | 2,4 | 2,3 |
| Manganèse | mg/kg | 800 | 650 |
| Sodium | % | 1,5 | 1,7 |
| Nickel | mg/kg | 590 | 270 |
| Silice | % | 15,4 | 14,1 |
| Zinc | mg/kg | 89 | 110 |
| Carbone | % | <0,05 | <0,05 |
| Soufre | % | 0,17 | 0,23 |
| PA | mg CaCO ₃ /kg | 5,3 | 7,3 |
| PN Sobek modifié | mg CaCO ₃ /kg | 7,6 | 7,4 |
| PN/PA Sobek | | 1,4 | 1,0 |
| PNN Sobek | mg CaCO ₃ /kg | 2,3 | 0,1 |
| Gs | g/cm ³ | 3,57 | 3,44 |
| D ₁₀ | mm | | 0,2 |
| D ₅₀ | mm | | 4 |
| D ₉₀ | mm | | 11 |

4.1.2 Analyse minéralogique

Le tableau 4.2 contient les résultats des analyses minéralogiques réalisées par microscope à balayage électronique. L'assemblage minéralogique majeur était l'hémo-ilménite (55,8 %) et le plagioclase (24,0 %). La magnétite et l'enstatite étaient des phases présentes à des concentrations de 7,3 % et 7,9 %, respectivement. La pyrite, connue dans le cas de Lac Tio pour être la cause du

DNC en nickel, était présente en concentration mineure dans les stériles (0,7 %), mais comporte des traces de Ni (2,1 % de la composition de la pyrite) et de Co (0,9 % de la composition de la pyrite) ce qui est semblable à des résultats obtenus par Toubri et al. (2022). Des informations plus détaillées sur la minéralogie sont présentées dans l'annexe D, tableau D.1.

Tableau 4.2 Composition minéralogique au microscope à balayage électronique en pourcentage massique

| Minéral | Formule | Traces (%) | Teneur (%) massique |
|-----------------------|--|--|---------------------|
| Hémo-ilménite | Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ | Mg (2,8) Al (0,2) Si (0,2) V (0,4) Cr (0,1) Mn (0,2) | 55,8 |
| Plagioclase | NaAlSi ₃ O ₈ -CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | K (0,6) Fe (0,6) | 24,0 |
| Enstatite | MgSiO ₃ -FeSiO ₃ | Al (1,9) Ca (0,7) Ti (0,4) Mn (0,4) | 7,9 |
| Magnétite | Fe ₃ O ₄ | Mg (0,8) Al (0,4) Si (0,2) Ti (15,6) V (0,8) Cr (0,4) | 7,3 |
| Apatite | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, Cl, F) | Sr (0,7) Y (3,7) | 0,9 |
| Pyrite (Ni-Co-Traces) | FeS ₂ | Ni (2,1%) Co (0,9%) | 0,7 |
| Autres | | | 3,4 |

4.1.3 Expériences cinétiques modifiées

Les résultats de suivi de quelques paramètres géochimiques des essais cinétiques témoin et modifié avec EDTA peuvent être examinés dans la figure 4.1. D'autres ions pertinents peuvent être observés dans l'Annexe A.

Dans les expériences cinétiques, le pH est resté dans la zone neutre pour le contrôle (7,4 - 7,8) et l'EDTA (6,06 - 8,30) (Figure 4.1 a). On peut remarquer que le pH a diminué dans la colonne EDTA au quatrième rinçage. C'est à ce moment-là que la concentration d'EDTA a été augmentée, car l'EDTA ne permettait pas de complexer tous les cations (voir figure 4.2). Cette augmentation de concentration a pu induire la dissolution d'espèces minérales libérant des ions H^+ ou a provoqué des réactions qui ont produit des ions H^+ . Néanmoins, les causes de ce changement de pH n'ont pas complètement été élucidées et le pH s'est de nouveau stabilisé au-dessus d'un pH 7 par la suite.

L'EDTA présent dans les rinçages modifiés a augmenté systématiquement les concentrations de tous les ions lixiviés, multipliant les taux de lixiviation par rapport au contrôle dans une étendue s'étalant de 1,6 fois plus (S) à 5652 fois plus (Cu) (voir tableau 4.3). Le calcium est le cation avec les concentrations les plus élevées dans les essais avec EDTA. En effet, l'EDTA complexe bien le calcium, ce qui a eu pour effet d'augmenter les concentrations dans une étendue allant de 1000 mg/L à 2000 mg/L initialement pour diminuer avec le temps et atteindre 168 mg/L à la fin de l'expérience. Les concentrations de calcium dans la colonne contrôle ont été initialement de 312 mg/L et ont diminué graduellement pour se stabiliser autour de 80-110 mg/L. Ces résultats suggèrent qu'il est possible que l'EDTA exacerbé la lixiviation du calcium à cause de sa forte affinité pour celui-ci, causant éventuellement la dissolution excessive de minéraux contenant du calcium comme le plagioclase. Il est aussi possible que l'EDTA empêche la précipitation de phases contenant du Ca. Ceci a déjà été mis en évidence par Lévesque Michaud et al. (2017) et Plante et al. (2015).

Le magnésium, quant à lui, montre l'importance de la concentration d'EDTA (figure 1c). En effet, les concentrations initiales de magnésium ont été augmentées de deux fois par rapport au contrôle (11 mg/L), mais lors du quatrième rinçage, lorsqu'il a été décidé d'augmenter la concentration d'EDTA, le magnésium a commencé d'être lixivié de manière beaucoup plus importante. Ceci s'explique par le fait que la complexation du magnésium par l'EDTA n'est pas aussi favorisée que pour la plupart des autres ions (Lévesque Michaud, 2016; Smith et al., 2004). C'est pour cela que

la concentration d'EDTA doit être recalculée après chaque rinçage afin que les concentrations restent proportionnellement stables par rapport aux ions que l'EDTA est capable de complexer. Néanmoins, il est aussi possible que les augmentations d'EDTA causent la dissolution des minéraux magnésiens, même si les indices liés à la complexation de l'EDTA suggèrent plutôt le manque d'EDTA pour la complexation du Mg.

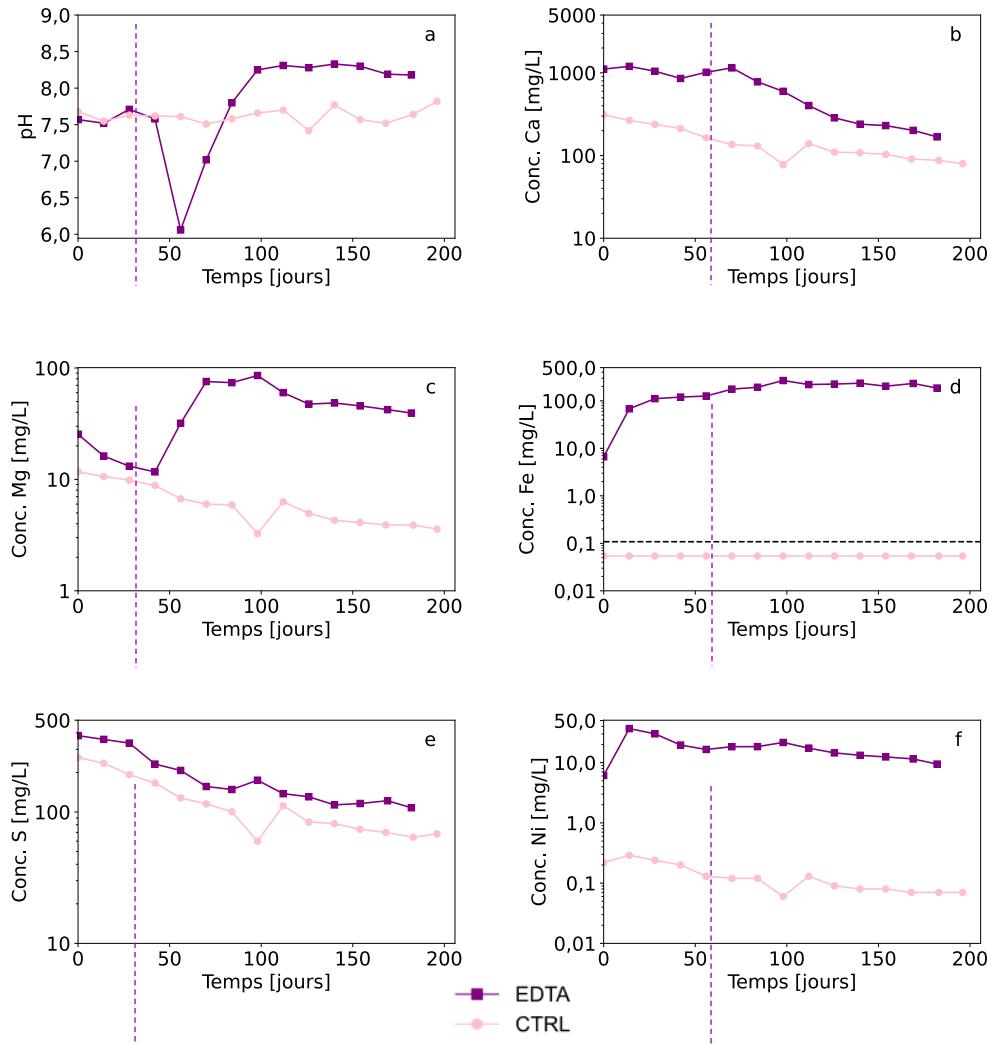


Figure 4.1 Évolution du pH (a) et des concentrations métalliques dans le contrôle (point rose) et dans les expériences avec EDTA (carré violet) : Ca (b), Mg (c), Fe (d), S (e), Ni (f). Attention à l'échelle logarithmique sur tous les graphes sauf (a). La ligne pointillée représente la limite de détection. Ligne pointillée pour montrer quand la concentration d'EDTA a été augmentée.

Adaptée de l'article dans l'annexe A

Le fer (figure 4.1d) montre la plus forte hausse de concentration par rapport au contrôle. Les lixiviat issus de la colonne contrôle avaient des concentrations en dessous de la limite de détection, suggérant que le fer est immobilisé, vraisemblablement par de la précipitation et de la sorption, car les conditions de pH et de Eh sont propices à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer (par ex. Bigham & Nordstrom, 2000; Cravotta III, 2008). L'ajout d'EDTA a eu pour conséquence d'empêcher ces processus d'immobilisation. Il n'est pas impossible que l'EDTA agisse similairement sur les minéraux contenant du Fe(III) que sur les minéraux contenant du calcium. Néanmoins, les observations microscopiques n'ont pas démontré une altération en treillis de l'ilmenite, caractéristique d'une suraltération par l'EDTA (Plante et al., 2015) (voir figure 4.3).

Le soufre a eu des concentrations très similaires dans le contrôle et dans l'EDTA, bien que légèrement plus élevé dans la colonne avec EDTA (figure 4.1e). Ceci s'explique par le fait que le soufre n'est pas nécessairement immobilisé dans des conditions de pH neutre et que l'EDTA peut légèrement accélérer l'oxydation des sulfures en empêchant la formation d'encroûtement des sulfures par des couches d'altération formées d'oxyhydroxydes de fer.

Dans le cas de Lac Tio, les concentrations les plus préoccupantes dans le matériel initial étaient celles du nickel, surtout que l'examen minéralogique a révélé que celui-ci était inclus dans les sulfures. Dans la figure 4.1f, les rinçages à l'EDTA montrent que le nickel est lixiviable lorsque les processus d'immobilisation (dans le cas du nickel, la sorption) sont empêchés par l'EDTA. Le nickel a atteint des concentrations allant jusqu'à 37 mg/L pour diminuer à 9,5 mg/L à la fin des 182 jours dans la colonne rincée à l'EDTA. Les concentrations de Ni dans la colonne contrôle ont atteint un maximum de 0,22 mg/L et ont diminué pour atteindre des concentrations de 0,07 mg/L. La différence de concentration est expliquée par la sorption du Ni sur les surfaces dans la colonne contrôle. L'estimation de la capacité de sorption du matériel est alors cruciale pour estimer le risque de DNC associé au Ni dans les stériles de la mine Lac Tio.

4.1.4 Variations de la concentration d'EDTA pendant les expériences cinétiques

La concentration d'EDTA a été adaptée pendant l'expérience cinétique afin de s'assurer de ne pas avoir un excès d'EDTA ou un manque d'EDTA, car l'EDTA en surplus attaque les surfaces et l'EDTA en manque ne complexe pas tous les cations. Pour ce faire, une concentration initiale a été choisie comme le double de la concentration de cations lixiviés par la colonne contrôle. Cette

concentration initiale a été laissée fixe pour les quatre premiers rinçages afin de considérer l'effet de « first-flush » qui est un effet observé lorsque des rejets miniers sont soumis à des rinçages en présence de sels efflorescents (Maest & Nordstrom, 2017; Nordstrom, 2009). Après le quatrième rinçage, les besoins en EDTA ont été réadaptés en vérifiant la complexation de l'EDTA via des calculs d'équilibre thermodynamiques. Si celle-ci était de $50 \pm 10\%$ (environ 50 % d'EDTA libre), la concentration d'EDTA restait inchangée. Ces valeurs sont arbitraires, car il n'y a pas d'étude qui montre en particulier à quel stade d'excès l'EDTA attaque les surfaces minérales, à part quand la concentration d'EDTA est dix fois celle des cations (Plante et al., 2015). La figure 4.2 montre la fluctuation de la concentration d'EDTA dans le temps ainsi que les concentrations de tous les cations, de certains cations sélectionnés (majoritaires, soit Ca, Mg, Mn et Fe) et la proportion de cations versus l'EDTA. Durant les quatre premiers rinçages, la concentration d'EDTA était inférieure à la concentration de cations. Après le quatrième rinçage, la concentration a été augmentée à 0,54 mM pour compenser le manque d'EDTA et de retrouver le double de la concentration de cations. L'EDTA supplémentaire a permis de complexer plus de cations, comme on peut voir dans les rinçages 5 et 6. Ensuite, la concentration en cations a diminué ; la concentration en EDTA a été adaptée conséquemment. Les deux courbes bleues montrent qu'il ne serait pas forcément nécessaire de prendre en compte tous les cations pour faire les calculs, mais juste les ions majeurs comme Ca, Mg, Mn et Fe. Ceci est dépendant des ions majeurs lixiviés dans le matériel avec l'EDTA.

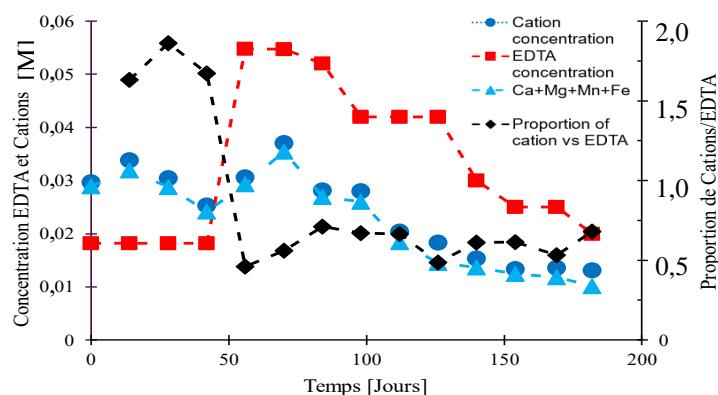


Figure 4.2 Sur l'axe y de droite : Concentration molaire d'EDTA [M], concentration molaire cationique totale (sans le Na, présent dans le sel d'EDTA) et la concentration molaire de Ca+Mg+Mn+Fe [M]. Sur l'axe y de gauche, la proportion de cations versus EDTA calculé à partir des concentrations totale de cations et d'EDTA en solution.

4.1.5 Taux de lixiviation

Les taux de lixiviation de chaque expérience sont présentés dans le tableau 4.3. Les ratios les plus faibles entre l'expérience contrôle et l'expérience avec l'EDTA sont les ratios du soufre, du calcium et du magnésium. Cela s'explique par le fait que ces ions sont relativement peu immobilisés dans le matériel par des phénomènes de sorption ou précipitation en comparaison avec les autres ions, comme le fer, l'aluminium et le cuivre, connus pour précipiter à pH neutre. Le Ni, le Mn, le Zn et le Co vont avoir tendance à être immobilisés à pH neutre par sorption et en les rinçant avec de l'EDTA, ces phénomènes d'immobilisation ont été empêchés. Les taux de « réelle » lixiviation, c'est-à-dire sans immobilisation, peuvent permettre de calculer le temps que cela prendrait pour saturer les sites de sorption avant d'observer du DNC. Il faut néanmoins être prudent, car il se peut que l'EDTA surlixivie légèrement les cations.

Tableau 4.3 Taux de lixiviation en mol par kg par jour et le ratio entre les taux de lixiviation

| Élément | Taux de lixiviation CTRL [mol kg ⁻¹ jour ⁻¹] | Taux de lixiviation EDTA [mol kg ⁻¹ jour ⁻¹] | EDTA/contrôle [-] |
|---------|---|---|------------------------|
| Ca | 2,1E-5 | 3,8E-5 | 4,57 |
| Mg | 1,5E-6 | 1,1E-5 | 7,33 |
| Fe | 5,7E-9 | 1,9E-5 | 3333 |
| S | 2,2E-5 | 3,5E-5 | 1,59 |
| Cu | 2,3E-10 | 1,3E-6 | 5652 |
| Ni | 1,3E-8 | 1,8E-6 | 138 |
| Mn | 1,5E-9 | 3,7E-6 | 2467 |
| Al | 7,1E-9 | 5,9E-6 | 831 |
| Zn | 4,8E-9 | 2,7E-7 | 56,3 |
| Co | 7,2E-10 | 5,0E-7 | 694 |

4.1.6 Impact de l'EDTA sur les surfaces minérales

L'un des objectifs était de déterminer si la concentration d'EDTA correspondant à deux fois la concentration en cation serait suffisante pour empêcher la précipitation d'oxyhydroxydes sur les surfaces des grains de sulfures et serait insuffisante pour altérer l'ilménite qui a tendance à être réfractaire à l'altération. Des observations au microscope optique sur l'échantillon post-essai EDTA ont montré des grains de pyrite légèrement altérés avec une légère couche de passivation et

l'ilménite n'a pas montré des traces de suraltération (altération en tartan) comme observée dans Plante et al. (2015). Il se peut que les couches d'altération observées sur la pyrite correspondent à des couches ayant été présentes avant les rinçages à l'EDTA et ayant été partiellement dissoutes.

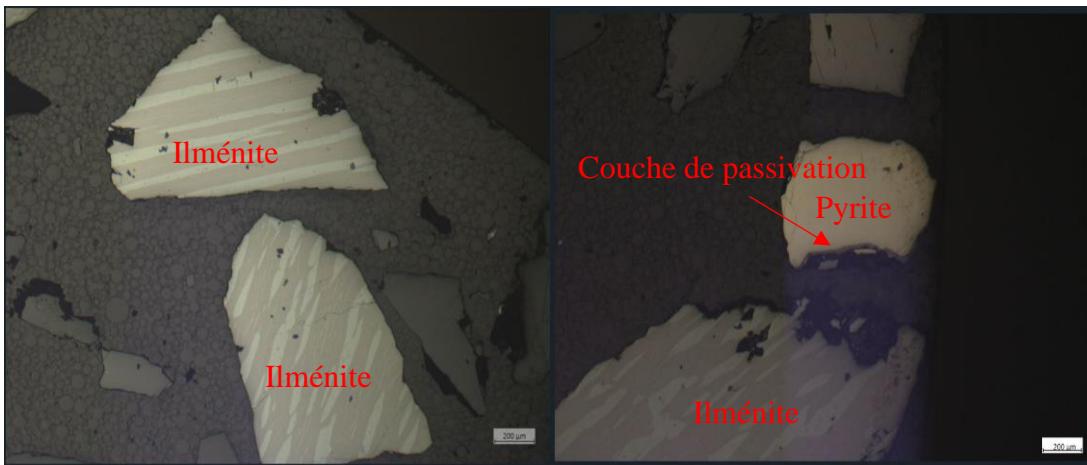


Figure 4.3 Observation au microscope optique d'ilménite dans l'échantillon EDTA post-démantèlement ne présentant pas de traces de suraltération et observation d'un grain de pyrite légèrement passivé sur sa surface inférieure, mais ayant l'air frais sur sa surface supérieure

4.1.7 Charges cumulatives et ratios molaires

Pour vérifier que les processus d'oxydation usuels ont lieu dans les expériences avec EDTA, il est possible de calculer la charge cumulative des éléments relâchés par les sulfures et comparer les métaux libérés avec le soufre cumulative. Par exemple, dans le matériel de Lac Tio, la pyrite (FeS_2) est le seul minéral sulfureux observé dans les matériaux utilisés dans cette thèse et si l'EDTA empêche la précipitation et la sorption, il est attendu qu'une mole de Fe est relâchée pour deux moles de S. La pente attendue en relation avec la charge cumulative devrait être de 2 si le Fe est sur l'axe x et le S sur l'axe y. Dans la figure 4.4a, il est possible de voir que le ratio entre Fe et S n'a pas été constant. En effet, au début de l'expérience, lorsque la concentration d'EDTA est insuffisante pour complexer tous les cations, le ratio est de 4,3, impliquant que pour 1 mole de fer, il y a 4,3 moles de soufre relâchées. Comme la concentration d'EDTA n'est pas suffisante, il est probable que celui-ci ne complexe pas l'entièreté du Fe qui est lixivié et celui-ci a pu précipiter en dehors de la solution, impliquant une carence en fer dans le ratio. La première partie de la courbe n'est pas véritablement représentative du ratio que l'on obtiendrait si l'entièreté des cations était complexée. Lorsqu'on a augmenté la concentration d'EDTA, la tendance se renverse, avec un ratio de 1. Il y a donc 1 mole de fer pour 1 mole de soufre qui est relâché dans le lixiviat. On a alors un

surplus de fer par rapport au soufre, ce qui pourrait être expliqué par la dissolution d'ilménite, même si celle-ci ne montre pas de signe distinctif d'altération, ou encore d'oxyhydroxydes de fer. Ces tendances sont similaires si on considère que la pyrite est probablement contaminée avec des métaux et que ceux-ci sont aussi lixivierés pendant l'oxydation de la pyrite (Figure 4.4b).

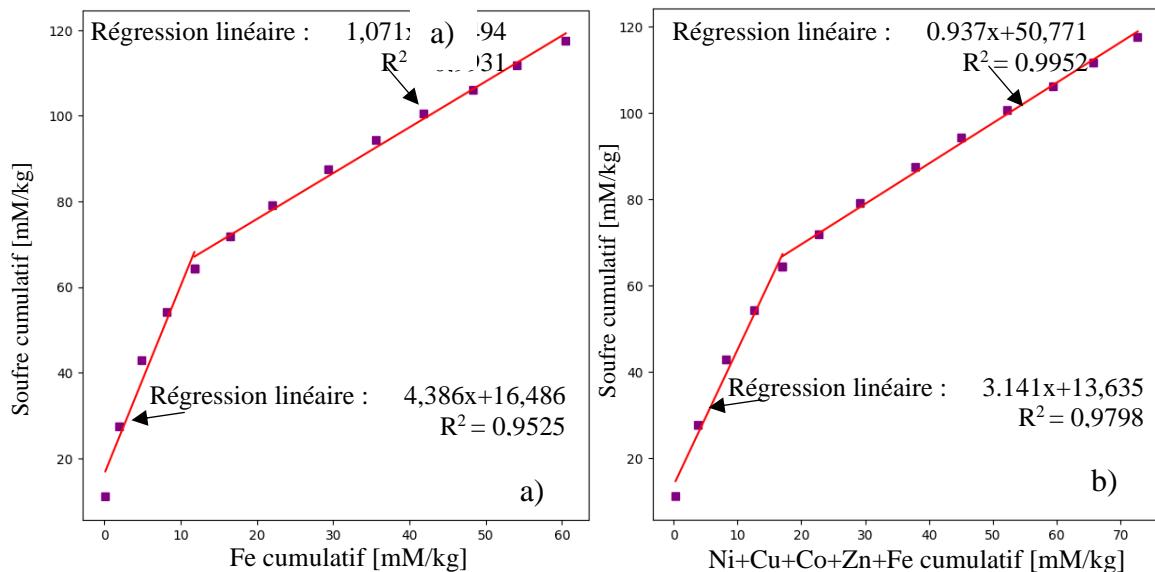


Figure 4.4 Charges cumulatives du fer versus soufre (a) et des cations pouvant être inclus dans les sulfures (Ni, Cu, Co, Zn et Fe) versus soufre

4.1.8 Expériences de sorption

Les expériences de sorption en lot sont centrales dans la gestion du risque proposée dans cette thèse. Pour juger de la capacité de sorption des matériaux et voir s'il y avait une différence entre la capacité de sorption initiale et finale, les matériaux ont été soumis à des essais de sorption à pH et ratio solide liquide fixe et la concentration a été variée afin de pouvoir tracer les isothermes de sorption, qui peuvent être linéarisées ou non en fonction de l'approche souhaitée. L'approche non linéaire est plus adéquate à utiliser avec des programmes de résolution mathématiques comme Excel. Toutefois, l'approche linéaire est plus simple et devrait tout de même donner des résultats semblables à l'approche non linéaire.

Dans la figure 4.5a, le matériel initial a été soumis aux expériences en ayant un ratio liquide/solide de 4, tandis que dans la figure 4.5b, le même matériel a été soumis aux expériences de sorption avec un ratio liquide/solide de 10. Ceci a été fait pour voir s'il y avait une différence de sorption maximale observée entre les deux ratios. Les résultats montrent qu'il y a une différence (L/S= 4 :

127 mg/kg, L/S=10 : 163 mg/kg), mais il est difficile de juger de la signification de ces résultats, car il faudrait une compilation extensive de triplicatas afin de déterminer la différence significative statistique.

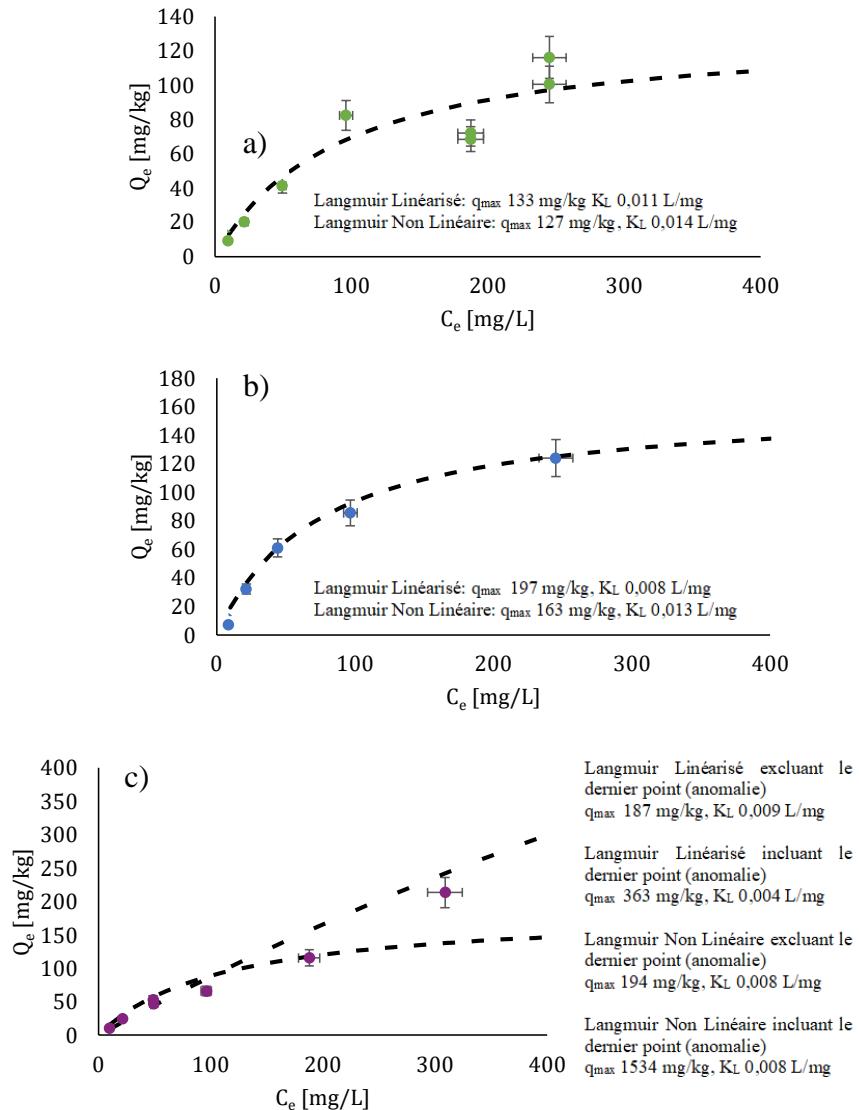


Figure 4.5 Isotherme de sorption de Langmuir [linéaire (coloré) et non linéaire (noir)] pour le Ni à pH 6,15 : a) le matériel initial à un ratio L/S de 4, b) pour le matériel initial à un ratio L/S de 10, c) pour le matériel contrôle post expérience cinétique à un ratio L/S de 4.

La figure 4.5c montre les résultats de sorption pour le matériel final. Le dernier point mesuré sur l'isotherme, quand il est inclus dans les calculs d'isotherme, donne des valeurs qui paraissent en contradiction avec les valeurs observées dans le matériel initial. C'est pourquoi les calculs ont été faits pour l'inclure et l'exclure du calcul. Ceci est aussi important à noter, car cela signifie que les

isothermes peuvent tout de même être sensibles aux mesures faites et que plus, il y a de points acquis sur la courbe, plus il sera facile de déterminer adéquatement la capacité de sorption maximale du matériel. Les expériences effectuées dans le cadre de cette thèse n'ont pas permis de déterminer comment le changement des sites de sorption dans le temps influence la capacité de sorption, mais cela reste un point très important à clarifier.

4.1.9 Gestion du risque de DNC : Intégration du ratio q_{\max}/C_{ini} et des expériences cinétiques

La méthode s'établit sur la comparaison de la capacité de sorption maximale pour un ion en particulier et la teneur du matériel par rapport à cet ion. Pour Lac Tio, il a été déterminé que les concentrations initiale de Ni étaient de 270 à 590 mg/kg et que celui-ci était situé dans des pyrites qui lixivient ce nickel dans les eaux de drainage. La capacité de sorption maximale estimée pour le Ni sur le matériel initial (sur la fraction < 2,5 mm) est de 127 à 197 mg/kg. Différents ratios peuvent être calculés allant de 0,2 à 0,7 en fonction des valeurs que l'on utilise. Un ratio q_{\max}/C_{ini} en dessous de 1 signifie que le matériel à moins de site de sorption que de métal dans le matériel et présente un risque de DNC. En effet, lorsque tous les sites de sorption seront saturés, il n'y aura plus de site qui pourront accommoder la lixiviation de métal. Par conséquent, la méthode confirme que le matériel de Lac Tio est, en effet, générateur de Ni-DNC dans le temps. Le ratio est encore plus faible si les métaux analogues au nickel (Co et Zn par exemple) sont inclus dans le calcul comme ceux-ci peuvent occuper les mêmes sites de sorption à cause de leur taille et de leur charge.

Comme le matériel est sujet à un risque de DNC avéré, il est possible d'inclure le taux de lixiviation du nickel obtenu dans les rinçages cinétiques pour estimer le temps que cela prendrait pour observer du DNC au laboratoire. Dans le cas de Lac Tio, l'estimation du délai de DNC en Ni est entre 5 à 3,3 ans, c'est-à-dire que l'on verrait les concentrations de Ni augmenter après cette durée de délai.

4.2 Article 2 : Contaminated neutral drainage prediction for different waste rock lithologies – Case Study of Canadian Malartic

Le titre de cet article peut se traduire par « Prédiction du drainage neutre contaminé pour différentes lithologies – Cas d'étude de la mine Canadian Malartic ». Cet article a été soumis le 28 août 2024 à la revue « Journal of Geochemical exploration » et a été renvoyé par l'éditeur pour révisions majeures le 7 novembre 2024. Cet article utilise la méthode de prédiction de DNC développée et confirmée par le contrôle positif de la mine Lac Tio dans le contexte de quatre différentes lithologies de la mine Canadian Malartic. Il met de l'avant la nécessité de déterminer l'emplacement des contaminants dans l'assemblage minéralogique pour avoir une meilleure appréciation du risque de DNC.

4.2.1 Caractérisations chimiques et potentiel de génération d'acide

Le potentiel de génération d'acidité des lithologies de Canadian Malartic a été quantifié. Les caractéristiques concernant le potentiel de génération d'acide des roches de Canadian Malartic peuvent être observées dans le tableau 4.4. Les roches stériles les plus riches en carbone font partie de la lithologie TCH avec une moyenne de 2,03 % de carbone suivie par AUM (1,19 %), CPO (0,48 %) et CGR (0,31 %), tandis que les roches stériles contenant le plus de sulfure font partie de la lithologie CGR avec une moyenne de 0,49 % de soufre suivi d'AUM (0,33 %), TCH (0,2 %) et CPO (0,18 %). En combinant ces informations, CPO, AUM et TCH ont un ratio PN/PA bien supérieur au ratio de 2 et un PNN supérieur à 20 kg CaCO₃/t, ce qui les classe comme des matériaux non générateurs d'acide. CGR, quant à lui, se trouve dans la zone d'incertitude, selon les critères édictés par le MEND (2009).

Tableau 4.4 Teneur en carbone/soufre et analyse du potentiel de génération d'acide des matériaux initiaux de Canadian Malartic

| | Carbone (%) | Soufre (%) | PN (Sobek modifié) | PA | PN/PA | PNN |
|----------|------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|
| | % | % | kg CaCO₃/t | kg CaCO₃/t | - | kg CaCO₃/t |
| CPO CTRL | 0,46 | 0,22 | 37,6 | 6,9 | 5,5 | 30,7 |
| CPO EDTA | 0,49 | 0,13 | 39,4 | 4,2 | 9,5 | 35,2 |
| CGR CTRL | 0,32 | 0,47 | 27,9 | 14,8 | 1,9 | 13,2 |
| CGR EDTA | 0,29 | 0,50 | 25,6 | 15,7 | 1,6 | 9,9 |
| AUM CTRL | 1,15 | 0,38 | 81,0 | 11,8 | 6,9 | 69,3 |
| AUM EDTA | 1,43 | 0,27 | 95,4 | 8,3 | 11,5 | 87,1 |
| TCH EDTA | 1,91 | 0,21 | 112,2 | 6,6 | 17,0 | 105,6 |
| TCH EDTA | 2,14 | 0,19 | 131,4 | 5,8 | 22,5 | 125,6 |

Afin de déterminer le risque de génération de DNC selon la méthode proposée dans cette thèse, les teneurs de métaux dans les matériaux doivent être mesurées. Dans le tableau 4.5, on peut noter les choses suivantes : CPO contient des teneurs en métal inférieures à 100 mg/kg, CGR a des concentrations moyennes de Ni de 110 à 200 mg/kg, alors que TCH et AUM ont des concentrations de Ni de 940 à 1300 mg/kg. Ceci peut être à première vue un indicateur que ces matériaux peuvent générer du DNC en Ni, mais les analyses minéralogiques et cinétiques amélioreront la connaissance du risque de lixiviation des métaux. En se basant sur les concentrations observées, le Zn paraît, à priori, moins problématique que le Ni. Néanmoins, il faut effectuer les essais de lixiviation avec EDTA et considérer les termes sources de ces éléments afin de confirmer le risque de lixiviation des contaminants.

Tableau 4.5 Caractérisations chimiques des matériaux initiaux

| | Si | Al | Ca | Fe | K | Mg | Na | Ti | Ba | Sr | Cr | Mn | Ni | Zn | Co | Cu | Pb |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | % | % | % | % | % | % | % | % | mg/ kg |
| CPO CTRL | 30,3 | 3,4 | 1,1 | 1,8 | 1,3 | 0,5 | 2,1 | 0,05 | 1100 | 320 | 41 | 240 | 44 | 49 | 8,6 | 14 | 23 |
| CPO EDTA | 28,9 | 4,8 | 1,9 | 2,9 | 2,0 | 1,0 | 3,1 | 0,22 | 1100 | 460 | 45 | 340 | 46 | 60 | 12 | 17 | 31 |
| CGR CTRL | 27,1 | 4,2 | 1,3 | 2,6 | 1,4 | 1,0 | 1,6 | 0,07 | 590 | 250 | 190 | 410 | 200 | 59 | 19 | 49 | 16 |
| CGR EDTA | 30 | 5,1 | 1,9 | 4,1 | 2,2 | 1,6 | 2,6 | 0,30 | 510 | 300 | 120 | 500 | 110 | 77 | 23 | 58 | 14 |
| AUM CTRL | 22,1 | 3,9 | 4,2 | 6,8 | 1,6 | 10,0 | 0,9 | 0,23 | 360 | 200 | 890 | 1000 | 990 | 99 | 74 | 63 | 8 |
| AUM EDTA | 21,7 | 3,8 | 4,4 | 6,6 | 1,7 | 9,9 | 0,7 | 0,22 | 410 | 200 | 810 | 1000 | 910 | 96 | 65 | 47 | 7 |
| TCH CTRL | 19,2 | 2,4 | 3,4 | 5,0 | 0,8 | 7,9 | 0,2 | 0,04 | 290 | 130 | 830 | 940 | 880 | 61 | 66 | 51 | 5 |
| TCH EDTA | 18,8 | 2,8 | 5,5 | 7,7 | 0,9 | 13,0 | 0,2 | 0,14 | 260 | 190 | 1100 | 1300 | 1200 | 76 | 85 | 73 | 6 |

4.2.2 Analyses minéralogiques

Les quantifications minéralogiques au microscope électronique à balayage peuvent être observées dans le tableau 4.6. Celles-ci ont révélé que les concentrations de Ni dans AUM et TCH se trouvaient surtout dans le talc (respectivement 0,25 % et 0,26 %). Or, le talc est réfractaire à l'altération (Eggleton & Boland, 1982) et ne libère pas nécessairement le nickel dans l'eau à moins d'être fortement attaqué avec de l'acide. La pyrite est le sulfure le plus présent et n'est pas contaminée en métal (à part en Co pour TCH). D'autres grains de sulfures ont été détectés dans les matériaux, mais en traces. Les analyses minéralogiques nous indiquent qu'il y a une faible probabilité que le Ni soit relâché dû à son emplacement dans la matrice minérale. Néanmoins, les essais cinétiques ont permis de confirmer ces hypothèses. Le Zn n'a pas pu être détecté dans CGR et TCH tandis que CPO contenait un grain de sphalérite et AUM contenait de la chromite riche en Zn (3,5 %). Des informations plus détaillées sur la minéralogie sont présentées dans l'annexe D, tableaux D.2, D.3, D.4 et D.5.

Tableau 4.6 Caractérisations minéralogiques au microscope à balayage électronique pour les quatre lithologies de stériles

| Minéral | Formules | CPO % | CGR % | AUM % | TCH % |
|----------------------|--|--------|--------|-------|--------|
| Quartz | SiO ₂ | 28,3 | 36,1 | 3,1 | 1,3 |
| Albite | NaAlSi ₃ O ₈ | 30,7 | 6,9 | 7,4 | 3,7 |
| Feldspath potassique | (K,Na)AlSi ₃ O ₈ | 7,1 | 1,7 | 0,5 | 0,1 |
| Plagioclase | NaAlSi ₃ O ₈ - CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 4,9 | 25,5 | 1,6 | 0,5 |
| Muscovite | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂ | 13,5 | 5,4 | 0,1 | Traces |
| Biotite | K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂ | 5,6 | 17,1 | 30,0 | 20,8 |
| Chlorites | (Fe,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ | 2,4 | 1,5 | 21,6 | 17,7 |
| Calcite | CaCO ₃ | 2,0 | 1,5 | 1,8 | 5,8 |
| Dolomite | CaMg(CO ₃) ₂ | Traces | Traces | 4,6 | 9,8 |
| Hornblende | (Ca,Na,K) ₂ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ [Si ₆ (Al,Si) ₂ O ₂₂](OH,F) ₂ | 0,4 | 0,3 | 0,4 | NA |
| Épidote | Ca ₂ (Fe,Al)Al ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH) | 0,3 | 0,9 | 0,5 | Traces |

Tableau 4.6 Caractérisations minéralogiques au microscope à balayage électronique pour les quatre lithologies de stériles (suite)

| Minéral | Formules | CPO % | CGR % | AUM % | TCH % |
|------------|---|--------|--------|--------------|--------------|
| Trémolite | $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH},\text{F})]_2$ | Traces | 0,3 | NA | NA |
| Actinolite | $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ | Traces | Traces | 10,6 | 15,0 |
| Pyrite | FeS_2 | 0,6 | 1,7 | 1,9 | 2,4 |
| Magnétite | Fe_3O_4 | 2,8 | Traces | 1,9 | 4,8 |
| Apatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ | 0,7 | 0,2 | 0,4 | 0,2 |
| Talc | $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | Traces | Traces | 11,4 0,25 | 16,1 0,26 |
| Autres | | 0,7 | 0,9 | 2,2 | 1,8 |

4.2.3 Expériences cinétiques

Les résultats des essais cinétiques sont en partie illustrés dans la figure 4.6 (pour les autres ions, voir Annexe B).

Le pH des lixiviats est resté stable pour les lithologies contrôles avec un pH entre 7 et de 8,6 (figure 4.6a). Le pH des lithologies avec EDTA a augmenté dans le temps (initialement aux alentours de 8 pour finir vers 8,5) avec l'augmentation de la concentration d'EDTA (figure 4.6b) sauf pour AUM qui avait plutôt un pH autour de 7. Les concentrations des cations ont toutes été augmentées grâce à l'EDTA, similairement à ce qui a été observé pour Lac Tio. Le calcium (figure 4.6c) a atteint des concentrations de 1000 à 1200 mg/L lorsque les concentrations d'EDTA ont été augmentées, car il n'y avait pas assez d'EDTA pour complexer le calcium ou son affinité est tellement forte avec les minéraux contenant du calcium que ceux-ci sont dissous en entrant en contact avec l'EDTA. Le magnésium (figure 4.6d) montre les mêmes tendances que dans l'étude sur Lac Tio, où les concentrations de magnésium augmentent avec la disponibilité d'EDTA après le quatrième rinçage. Les concentrations de fer (figure 4.7e) sont fortement augmentées dans le traitement à l'EDTA, car les oxyhydroxydes de fer ne peuvent pas précipiter en présence d'EDTA, qui complexe le fer. Les concentrations de soufre n'ont pas nécessairement augmenté dans les rinçages avec EDTA et sont restées très proches des valeurs contrôles, à part dans le cadre de CPO, où les concentrations ont été diminuées dans le rinçage à l'EDTA, et qui peut s'expliquer par un effet pépite (les teneurs en S dans la colonne EDTA sont plus faibles que celles dans la colonne

CTRL). Les concentrations de Ni (figure 4.6g) et de Zn (4.6h) ont été augmentées par l'EDTA, mais avec des concentrations en dessous de 1 mg/L dans les deux cas.

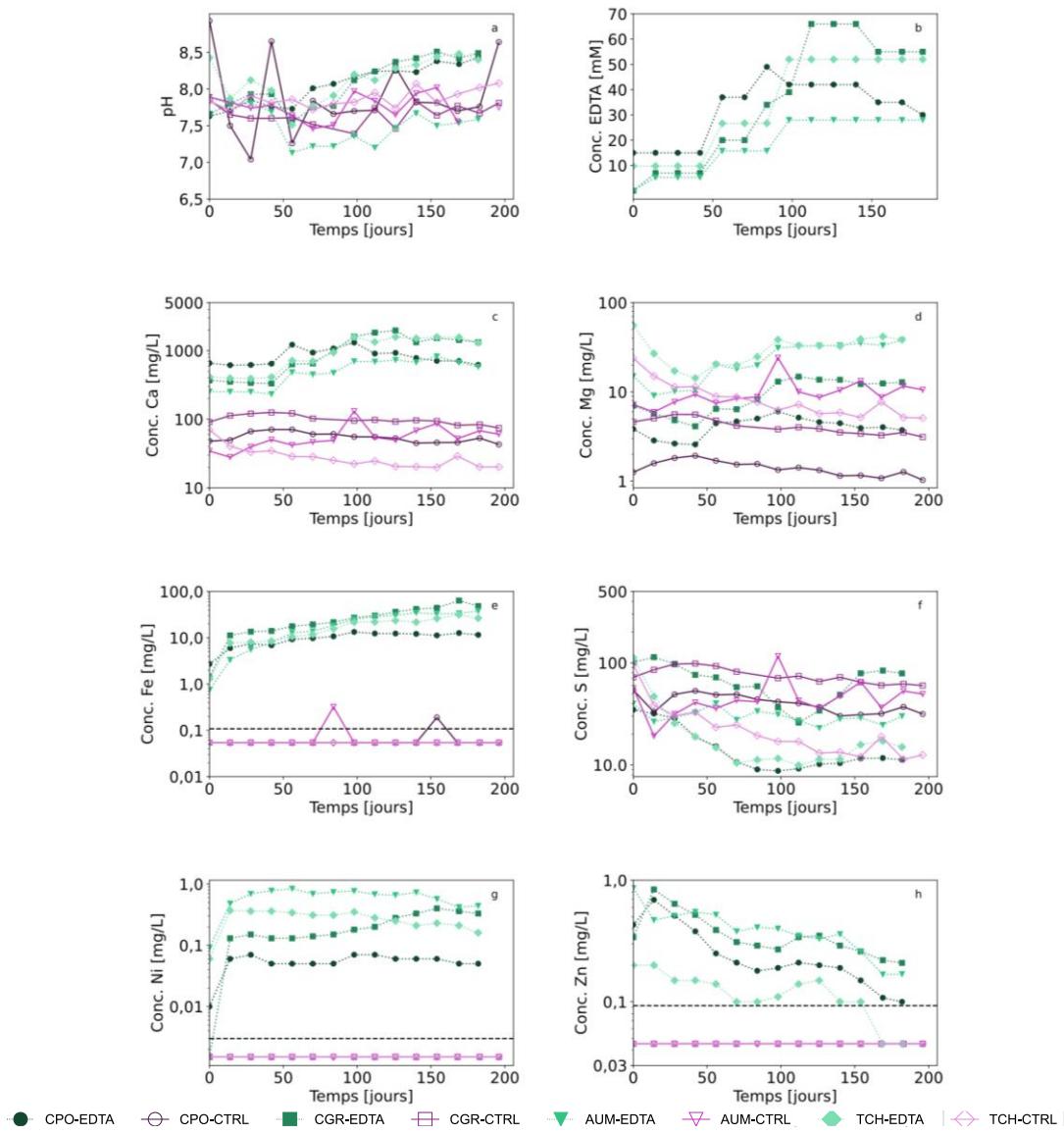


Figure 4.6 Évolution du pH (a), de la concentration d'EDTA (b) et des concentrations métalliques dans le contrôle (couleur violette) et dans les expériences avec EDTA (couleur verte) pour toutes les lithologies : Ca (c), Mg (d), Fe (e), S (f), Ni (g), Zn (h). Attention à l'échelle logarithmique sur tous les graphes sauf a et b. La ligne noire pointillée représente la limite de détection

4.2.4 Potentiel de génération d'acidité (essais cinétiques)

Les essais cinétiques ont permis de représenter les courbes d'oxydation-neutralisation établies sur les phénomènes de l'oxydation des sulfures et de la neutralisation des minéraux neutralisants afin de confirmer le potentiel de génération d'acide. En effet, lorsque les sulfures s'oxydent, ils relâchent du soufre qui s'oxyde en sulfate et de l'acidité. L'acidité est neutralisée par les minéraux neutralisants qui contiennent souvent du Ca, Mg ou du Mn. En faisant la projection des charges calculées à partir des essais cinétiques, il est possible de déterminer si le matériel est générateur d'acide ou non, en fonction de la teneur de la roche en soufre et en Ca+Mg+Mn. Si les données sont au-dessus de la courbe d'oxydation et neutralisation (du côté Ca+Mg+Mn), la roche est considérée comme non génératrice d'acide, car celle-ci contient plus de minéraux neutralisants que de sulfure et, inversement, si les données se situent en dessous de la courbe d'oxydations (du côté SO₄) (Benzaazoua et al., 2004). Dans le cas des stériles de Canadian Malartic, toutes les lithologies se trouvent du côté non génératrice d'acide, permettant de clarifier le potentiel de génération d'acidité de CGR et de confirmer le potentiel de génération d'acidité pour les autres lithologies (figure 4.7).

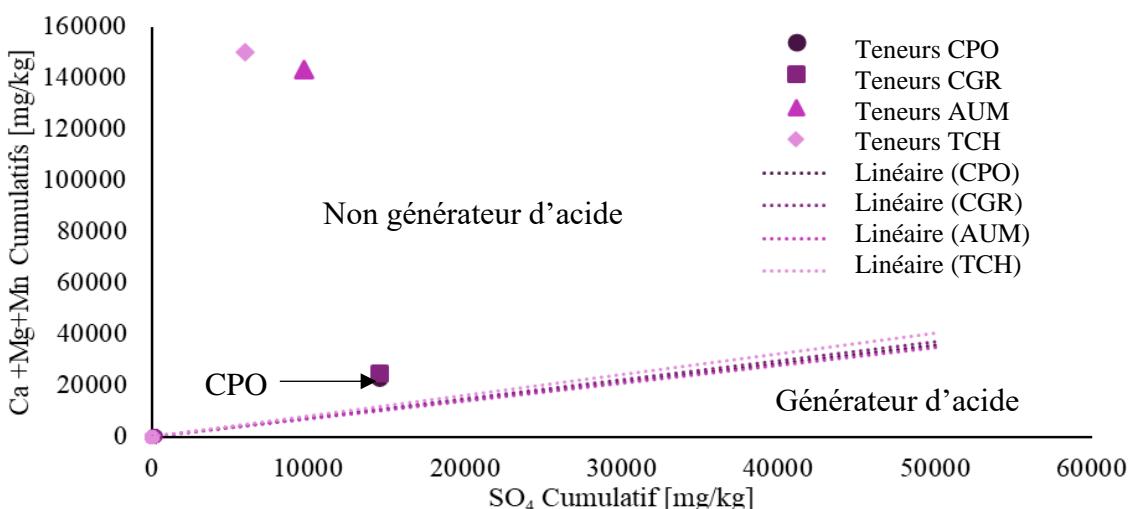


Figure 4.7 Projection des courbes oxydations-neutralisation et position des lithologies par rapport aux courbes. Les teneurs représentées sont les teneurs moyennes de la colonne CTRL et EDTA ($n=2$) pour chaque lithologie.

4.2.5 Taux de lixiviation des métaux

Les taux de lixiviation des métaux sont présentés dans la figure 4.7. Les échantillons contrôles ont des concentrations en dessous des limites de détection pour le Fe, Cu, Co, Ni et Zn, ce qui est normal, car ceux-ci sont immobilisés par des phénomènes de sorption et précipitation. Quand l'EDTA est ajouté, ces métaux sont lixivierés. Le nickel est plus faiblement lixivieré dans CPO et CGR que le Zn et inversement, le Zn est plus faiblement lixivieré dans TCH et AUM par rapport au nickel. Ces taux pourraient signifier que l'apparition de DNC, s'il devait y en avoir, prendrait du temps à s'installer en fonction de la capacité de sorption du matériel et la vitesse de saturation des sites.

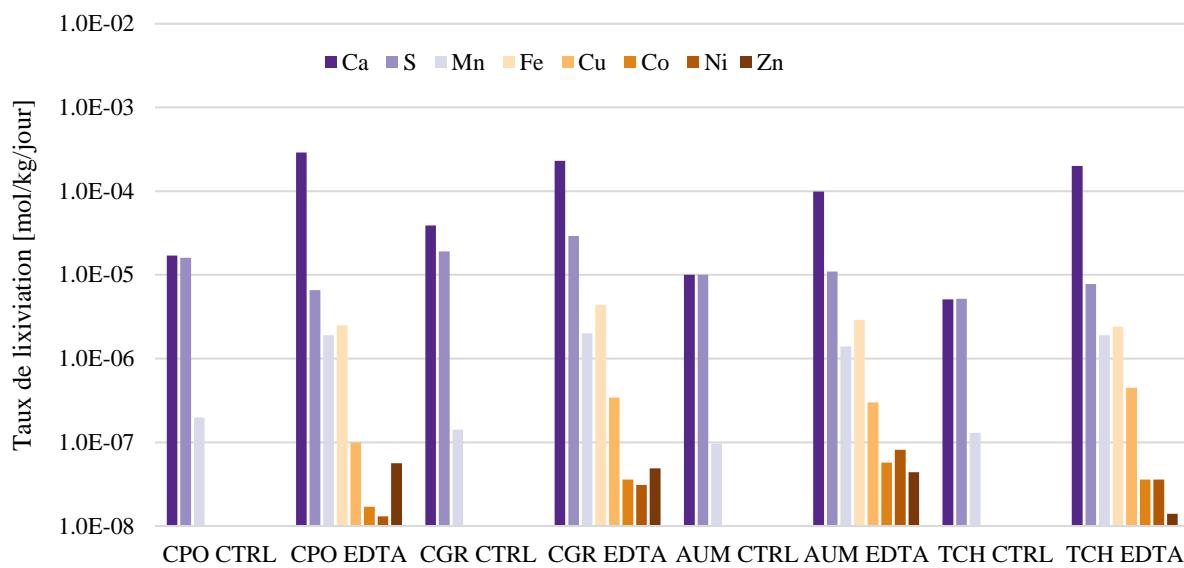


Figure 4.8 Taux de lixiviation en fonction de la lithologie et des cations

4.2.6 Expériences de sorption en lot

Les résultats des expériences de sorption en lot peuvent être examinés dans la figure 4.9. Les capacités de sorption ont été déterminées avec du Zn établi à partir des recommandations faites par la mine Canadian Malartic, mais elles pourraient être déterminées avec du Ni étant donné que le Zn et le Ni ont été lixivieré de manière similaire avec l'EDTA. Les résultats montrent que tous les matériaux ont une capacité de sorption élevée par rapport au Zn et que les isothermes linéaires et non linéaires sont concordants pour CPO, CGR et AUM. TCH semble avoir des points d'anomalie aux dernières concentrations testées (concentration initiale de Zn de 500 mg/kg) et il se peut que ces points suivent plutôt une isotherme de Freundlich qu'une isotherme de Langmuir, car les calculs thermodynamiques ne suggèrent pas la précipitation du Zn. Les q_{\max} les plus faibles (qui sont des

valeurs plus conservatrices en termes de gestion du risque) pour CPO, CGR, AUM et TCH sont 1298 mg/kg, 1214 mg/kg, 1054 mg/kg et 1023 mg/kg.

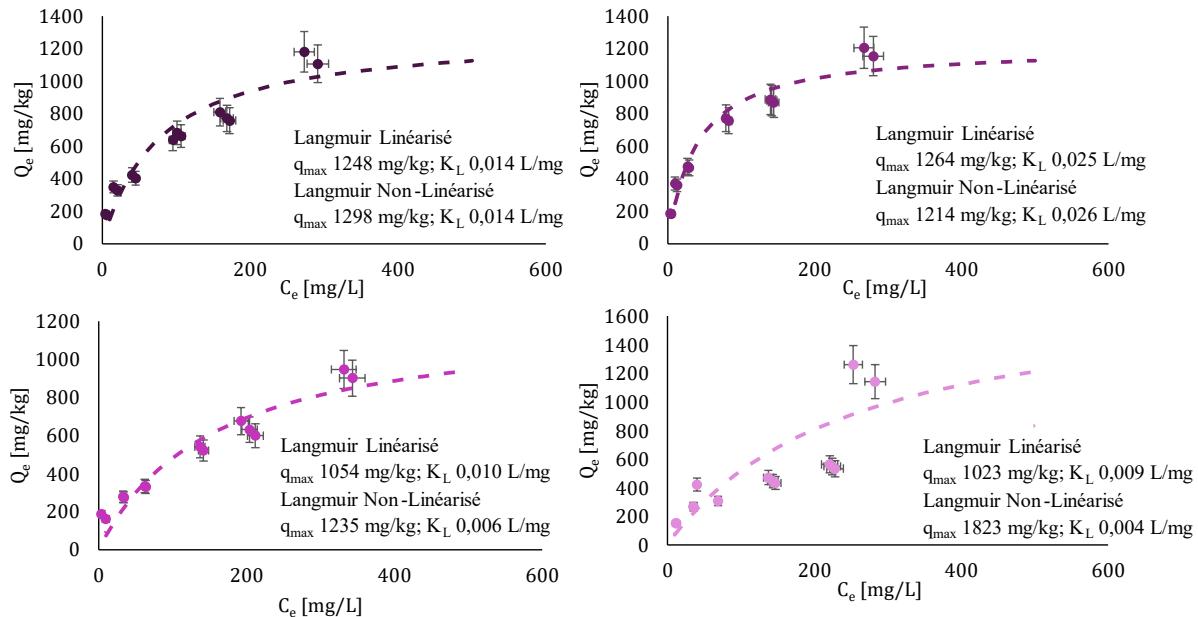


Figure 4.9 Capacité de sorption pour le Zn à un ratio liquide/solide de 4 et à pH de 6.15 pour le matériel initial et final a) CPO, b) CGR, c) AUM, d) TCH

4.2.7 Gestion du risque de DNC : Intégration du ratio q_{\max}/C_{ini} et des expériences cinétiques

Afin de déterminer le risque de DNC, il est possible de comparer le ratio q_{\max}/C_{ini} . Si on prend uniquement les concentrations de Zn, les ratios sont les suivants : CPO : 22, CGR : 17, AUM : 11 et TCH : 15, indiquant qu'il y a plus de sites de sorption pour le Zn que de Zn à l'intérieur des roches stériles. Néanmoins, si on inclut le Ni, le Co, le Cu et le Mn, qui sont similaires au Zn en termes de lixiviation, les ratios changent drastiquement, notamment à cause du Ni et Mn. Les ratios de CPO et CGR deviennent respectivement 2,6 et 1,4, ce qui est toujours au-dessus du ratio de 1 sous lequel on estime qu'il peut y avoir un risque de DNC. Par contre, AUM (0,43) et TCH (0,38) ont des ratios en dessous de 1. Dès lors, si l'on admet que le Ni peut aussi occuper les sites de sorption du Zn et que tout le Zn et le Ni est complètement lixiviable, il est possible d'avoir un risque de DNC éventuel pour TCH et AUM.

Ceci n'est valide bien évidemment que si l'on estime que tous les métaux peuvent être lixivierés et que ceux-ci s'adsorbent sur les mêmes sites de sorption que le Zn. En effet, on a remarqué que le

Ni était lixivié dans les essais cinétiques mais il reste à confirmer que le talc est véritablement altéré dans des conditions sur le terrain dans TCH et AUM. Dépendant du degré de libération, il serait aussi possible d'inclure cela dans les calculs de risque, car il est possible que le talc ne soit pas complètement libéré et rende le Ni inaccessible à l'altération.

4.3 Article 3 : The use of EDTA leaching method to predict As and Sb Neutral Mine Drainage from the Eleonore tailings

Le titre de cet article peut être traduit en français comme « L'utilisation de la méthode de lixiviation à l'EDTA pour prédire le drainage neutre contaminé en As et Sb dans les résidus d'Eléonore ». Cet article a été soumis au « Journal of Geochemical Exploration » le 10 septembre 2024. Il est évalué au moment de la soutenance de la thèse (novembre 2024). Cet article met en avant l'utilisation de la méthode de lixiviation avec EDTA pour les oxyanions tels que l'As et le Sb. Les résultats suggèrent que les mécanismes contrôlant la lixiviation des oxyanions dans le cadre des résidus d'Eléonore sont probablement la co-précipitation plutôt que la sorption.

4.3.1 Caractérisations chimiques et potentiel de génération d'acide

Les teneurs en métal et les caractéristiques de génération d'acide peuvent être observées dans le tableau 4.7. Le résidu désulfuré de la mine Eléonore contient des teneurs d'arsenic mesurées à 527 mg/kg, qui est l'anion observé dans les eaux de lixiviat actuels. Le potentiel de génération d'acidité du matériel est entre non générateur et incertain selon le critère utilisé : le ratio PN/PA est au-dessus de ce que recommande le MEND (ratio recommandé de plus de 2) mais le PNN est dans la zone d'incertitude.

Tableau 4.7 Teneurs en métaux et métalloïdes, potentiel de génération d'acide du résidu désulfuré de la mine Éléonore

| Teneur en métal et métalloïdes | | |
|--|--------------------------|-------|
| Aluminium | % | 6,9 |
| Antimoine | mg/kg | 59 |
| Arsenic | mg/kg | 527 |
| Calcium | % | 2,8 |
| Cobalt | mg/kg | 8 |
| Chrome | mg/kg | 308 |
| Cuivre | mg/kg | 74 |
| Fer | % | 3,2 |
| Potassium | % | 2,7 |
| Magnésium | % | 2,5 |
| Manganèse | mg/kg | 678 |
| Sodium | % | 1,3 |
| Nickel | mg/kg | 59 |
| Zinc | mg/kg | 59 |
| Potentiel de génération d'acide (test statique) | | |
| Carbone | % | 0,05 |
| Soufre | % | 0,099 |
| PA | mg CaCO ₃ /kg | 3,1 |
| PN Sobek modifié | mg CaCO ₃ /kg | 10,1 |
| PN/PA | | 3,1 |
| PNN | mg CaCO ₃ /kg | 6,9 |

4.3.2 Analyse minéralogique initiale

Le résidu a été traité par méthode gravimétrique (lit fluidifié) afin d'avoir de meilleures statistiques sur les minéraux sulfureux et arsénieux. Les chiffres affichés dans le tableau 4.8 reflètent les pourcentages massiques du concentré. Le concentré contient de multiples phases différentes dont les minéraux arsénieux et sulfureux suivants : löllingite (FeAs₂), pyrrhotite (Fe_(1-x)S), arsénopyrite (FeAsS), pyrite (FeS₂) et gudmundite (FeSbS). La löllingite est le minéral le plus concentré avec la pyrrhotite. La löllingite contient la majorité de l'arsenic et contient des traces de Ni (0,92 %) et de Sb (0,44 %) et est complètement libérée dans le concentré du résidu. La pyrrhotite contient

0,17 % de Ni tandis que l'arsénopyrite contient 0,42 % de Ni et 1,12 % de Sb. Des informations plus détaillées sur la minéralogie sont présentées dans l'annexe D, tableau D.6.

Tableau 4.8 Pourcentage poids des phases minérales présentes dans le rejet désulfuré, **concentré par lit fluidifié** et analysé par microscopie à balayage électronique

| Minéral | Formule | % mass. |
|----------------------|---|---------|
| Quartz | SiO_2 | 18,0 |
| Biotite | $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ | 18,2 |
| Plagioclase | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 10,0 |
| Trémolite-Actinolite | $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH},\text{F})_2]_2 - \text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ | 8,9 |
| Tourmaline | $\text{XG}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3\text{T}_6\text{O}_{18}(\text{OH},\text{O})_3(\text{OH},\text{F},\text{O})$ Avec $\text{X} = (\text{Ca},\text{Na},\text{K})$ $\text{G} = (\text{Mg},\text{Li},\text{Al},\text{Mn},\text{Fe}^{2+,3+},\text{V},\text{Cr},\text{Ti},\text{Cu})$ $\text{Z} = (\text{Al},\text{Mg},\text{Cr},\text{V},\text{Fe}^{3+},\text{Ti})$ $\text{T} = (\text{Si},\text{Al},\text{B},\text{Be})$ | 7,4 |
| Feldspath potassique | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ | 6,0 |
| Apatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ | 5,0 |
| Zoïsite | $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{OH})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ | 5,1 |
| Albite | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | 1,7 |
| Clinochlore | $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ | 1,7 |
| Titanite | $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ | 1,6 |
| Anorthoclase | $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ | 1,1 |
| Muscovite | $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ | 1,1 |
| Anorthite | $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ | 1,0 |
| Löllingite | FeAs_2 | 5,5 |
| Pyrrhotite | Fe_{1-x}S | 1,3 |
| Arsénopyrite | FeAsS | 0,3 |
| Pyrite | FeS_2 | 0,03 |
| Gudmundite | FeSbS | 0,03 |

4.3.3 Expériences cinétiques (épuisement de l'As)

Les résultats des expériences cinétiques sont visibles dans la figure 4.10 (voir annexe C pour les résultats d'Al, de Co, de Mg, de Mn). Le pH (figure 4.10a) est resté stable pour le contrôle autour de 7,5 tandis que l'EDTA a eu initialement pour effet d'augmenter le pH avec la probable

dissolution de minéraux ayant un effet neutralisant. Puisqu'aucun carbonate n'a été observé, le phosphate provenant de l'apatite a probablement contribué à l'augmentation du pH.

La concentration d'EDTA (figure 4.10b) est restée stable pendant les premiers rinçages puis a été diminuée pour respecter l'étendue de 30 à 60 % d'EDTA libre afin d'éviter le surplus d'EDTA. Les rinçages à l'EDTA ont permis de lixivier les métaux et métalloïdes à des taux plus élevés que ceux dans le contrôle. En effet, l'EDTA a aussi été efficace pour augmenter les concentrations d'arsenic et d'antimoine (figure 4.10c et d) dans les lixivias bien que l'EDTA complexe seulement les cations dont le Fe qui a une affinité pour l'As et le Sb. Les concentrations maximales d'arsenic dans les rinçages avec EDTA étaient de 811 mg/L tandis que les concentrations maximales dans le contrôle étaient de 1,6 mg/L. Ceci s'explique vraisemblablement par le fait que l'EDTA a permis : (1) de dissoudre des oxyhydroxydes de fer sur lesquels l'arsenic et l'antimoine ont tendance à s'adsorber et coprécipiter; et (2) d'empêcher la formation d'oxyhydroxydes et d'occuper des sites de sorption dédiés à la sorption d'oxyanions (l'EDTA est chargé négativement à pH neutre). En effet, une augmentation notable de la lixiviation du Fe a aussi été observée dans les lixivias avec EDTA (figure 4.10f). Similairement aux autres matériaux précédemment discutés, la lixiviation du calcium est aussi augmentée dans des concentrations allant de 300 à 2000 mg/L dans les rinçages à l'EDTA (en comparaison, le contrôle lixivie 100 mg/L en moyenne). La concentration du soufre (figure 4.10g) n'a pas l'air d'être affectée par les rinçages à l'EDTA, ce qui confirme les études précédentes. Le cuivre (figure 4.10h) est lixivié dans les rinçages à l'EDTA à des concentrations atteignant 117 mg/L alors qu'aucune phase notable dans le matériel a été identifiée comme porteuse de cuivre. Ceci est un point qui mériterait d'être approfondi bien que le cuivre ait tendance à précipiter à pH neutre. Le Ni (figure 4.10i) est lixivié à des concentrations atteignant 42 mg/L dans la colonne EDTA, mais diminue avec le temps pour atteindre des concentrations en dessous de 1 mg/L. Celui-ci provient vraisemblablement de la löllingite, de la pyrrhotite et d'arsénopyrite. Le Zn (figure 4.10j) a été lixivié à des concentrations atteignant 69 mg/L et, similairement au cuivre, aucune trace de minéral n'a été identifiée pour expliquer ces concentrations (il y a très peu de sphalérite dans le matériel, 0,001 % massique).

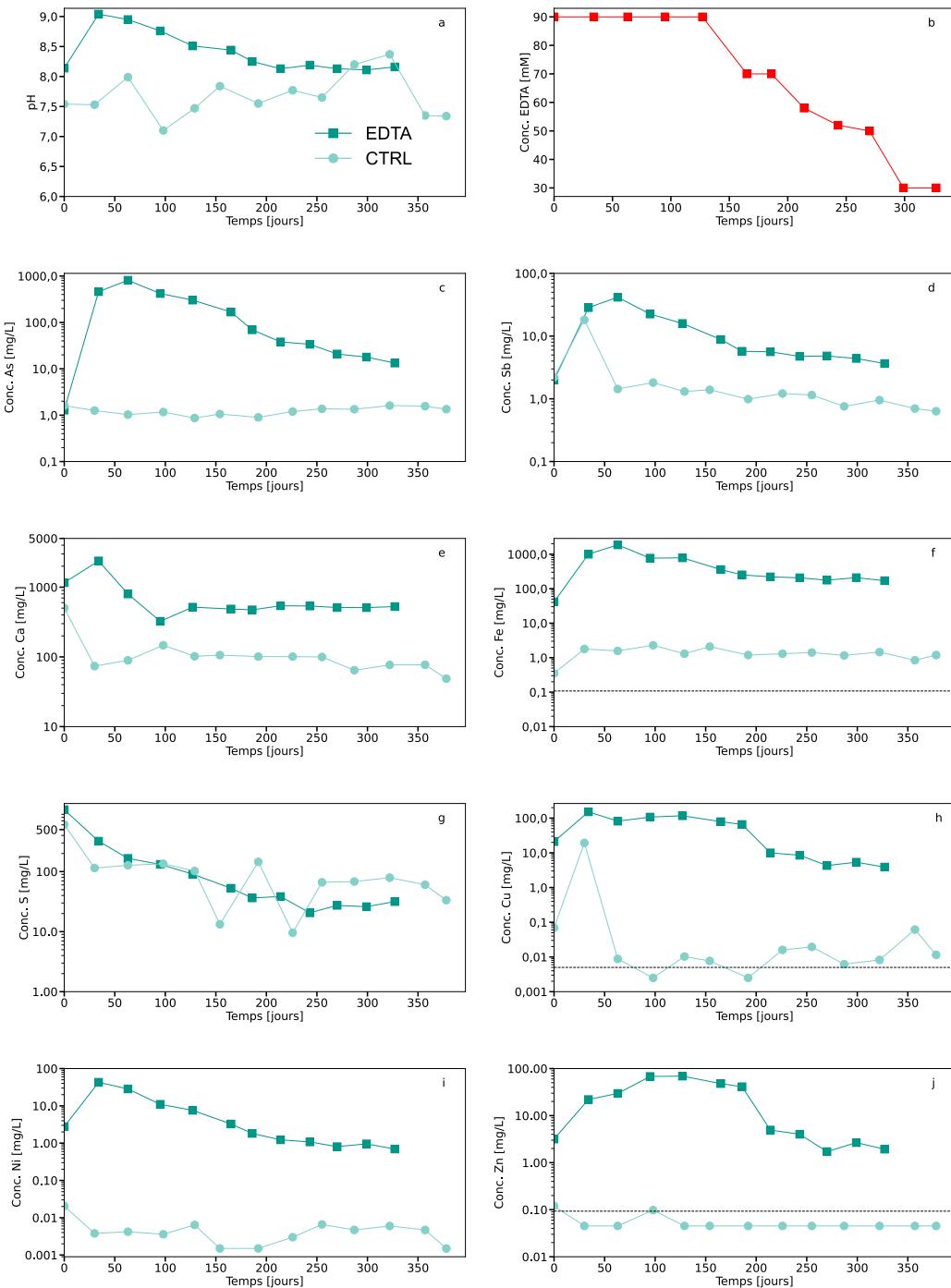


Figure 4.10 Évolution du pH (a), de la concentration d'EDTA (b) et des concentrations des métaux et des métalloïdes dans le contrôle (couleur pâle) et dans les expériences avec EDTA (couleur foncée): As (c), Sb (d), Ca(e), Fe (f), S (g), Cu (h), Ni (i), Zn (j). Attention à l'échelle logarithmique sur l'axe y

L'arsenic a été fortement lixivié dans les essais avec EDTA et son épuisement peut être observé dans la figure 4.11. En observant la figure, il est possible de voir qu'en théorie, avec les charges calculées, l'arsenic aurait dû être épuisé à partir de 250 jours. Or, on continue à voir une déplétion après 250 jours, ce qui signifierait que le matériel lixivie plus d'arsenic que ce qu'il contient. Ceci est physiquement impossible, mais l'incertitude sur les calculs de charges peut être expliquée par les raisons suivantes : l'incertitude de concentration donnée par l'ICP, les potentielles dilutions qui ont dû être faites pour analyser les lixiviat, l'incertitude sur la pesée du lixiviat ainsi que les incertitudes sur la quantification de l'arsenic dans le matériel. Les observations de concentrations finales dans le solide montrent néanmoins que le matériel est fortement appauvri en As (figure 4.12). Le matériel contenait initialement 527 mg/kg d'As et ses concentrations ont légèrement baissé en surface dans le matériel de la colonne contrôle. Toutefois, les concentrations ont diminué à des concentrations de 20 mg/kg dans la colonne EDTA avec une légère hausse de la concentration en profondeur. L'As a été épuisé à 96 % tandis qu'en profondeur, celui-ci a été épuisé à 90 %. Les observations minéralogiques au microscope électronique confirment ces observations sur un concentré semblable à l'analyse initiale effectué sur certaines couches du matériel démantelé. Le matériel en surface final ne contenait plus qu'un seul grain de löllingite et pas d'arsénopyrite, tandis que le matériel en profondeur de la colonne EDTA ne contenait plus aucune arsénopyrite et löllingite et des traces de sulfures altérés contenant de l'arsenic (0,01 % du bilan).

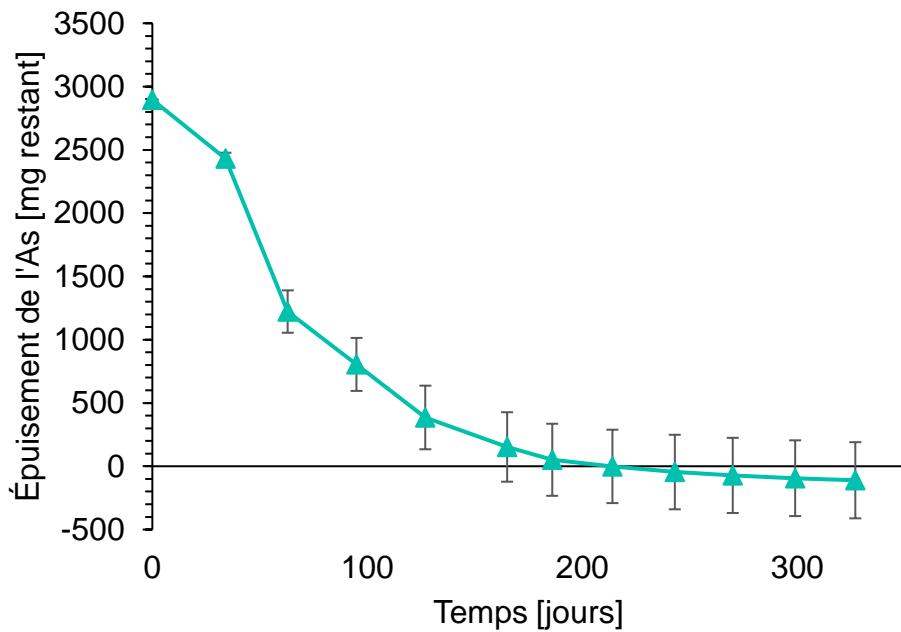


Figure 4.11 Épuisement de l'arsenic dans le matériel de la colonne EDTA (Comparaison de la teneur initiale d'arsenic versus la charge cumulative d'As lixivieré)

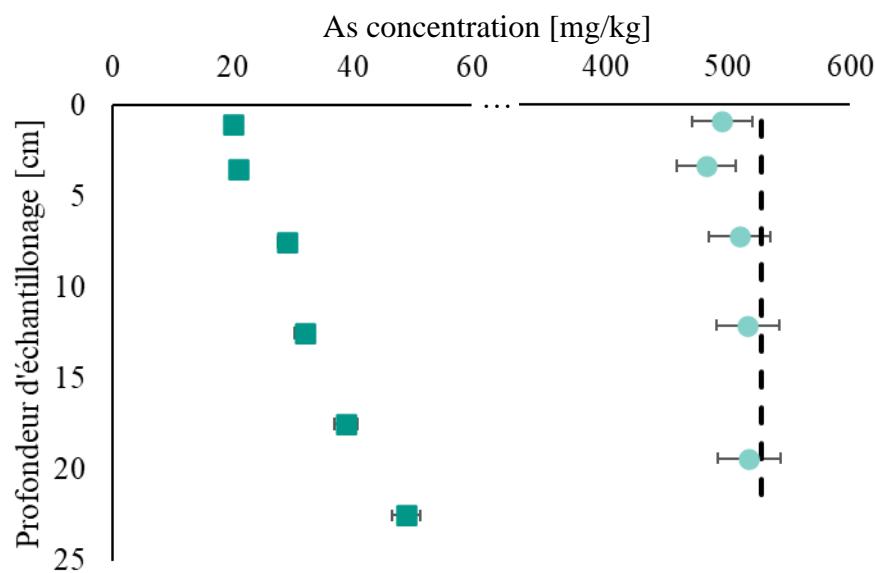


Figure 4.12 Analyse de l'arsenic dans les couches du matériel contrôle (cercles) et du matériel EDTA (carrés) après les expériences cinétiques

4.3.4 Charge cumulative molaire dans les essais cinétiques (EDTA)

Les ratios molaires permettent de déterminer les sources potentielles des métaux et des métalloïdes. Dans la figure 4.13, on peut voir le ratio As vs Fe (a), S vs Fe (b) ainsi que le ratio As+S+Sb vs Fe (c). Les ratios censés être obtenus sont affichés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9 – Quantités molaires que les minéraux relâchent, s’ils se dissolvent de manière congruente de même que les ratios attendus

| Nom | Fe (mol) | S (mol) | As (mol) | Sb (mol) | Fe/S | Fe/As | Fe/(As+Sb+S) |
|--------------|----------|---------|----------|----------|------|-------|--------------|
| Arsenopyrite | 1 | 1 | 1 | | 1/1 | 1/1 | 1/2 |
| Löllingite | 1 | | 2 | | 1/0 | 1/2 | 1/2 |
| Pyrite | 1 | 2 | | | 1/2 | 1/0 | 1/2 |
| Pyrrhotite | 1 | 1 | | | 1/1 | 1/0 | 1/1 |
| Gudmundite | 1 | 1 | | 1 | 1/1 | 1/0 | 1/2 |

On peut voir que dans le graphique As vs Fe, il y a un point d’infexion dans la courbe des ratios molaires cumulatifs. La pente entre l’As et le Fe initialement lixivieré est de 3, c’est-à-dire que pour 1 mole d’As 3 moles de Fe sont lixivierées. Ceci est loin du ratio molaire attendu provenant de la löllingite qui devrait lixivier 1 mole de Fe pour 2 moles d’As ($FeAs_2$) si celle-ci se dissout de manière congruente. L’arsénopyrite devrait générer, quant à elle, un ratio de 1 mole de Fe pour 1 mole d’As si elle se dissolvait de manière congruente ($FeAsS$). Ceci implique qu’il y a trop de fer par rapport à l’As, ce qui peut être expliqué par la dissolution de pyrrhotite qui met en solution du Fe mais pas d’As. Il est aussi possible de voir que la dynamique de lixiviation d’As change après le septième rinçage, car en théorie l’As a été épuisé ou que celui-ci est beaucoup moins lixivieré que le Fe. Ce qui explique pourquoi le ratio bascule en direction du fer pour donner un ratio de 10, puisque celui-ci continue d’être lixivieré. Le ratio fer versus soufre résulte en un ratio de 1 mole de soufre pour 4 moles de fer. Le soufre provient autant de l’arsénopyrite que de la pyrrhotite, mais pas de la löllingite, tandis que le fer provient en même temps de l’arsénopyrite, de la löllingite et de la pyrrhotite. La löllingite dans ce cas peut expliquer le surplus de Fe par rapport au soufre. Dans la figure 4.13 (c), l’ensemble des oxyanions présents dans la löllingite, l’arsénopyrite et la pyrrhotite sont pris en compte pour être représentés par rapport au Fe. Si l’on considère la dissolution congruente de chacun des minéraux, on obtient 1 mole de Fe pour 2 moles As dans le cadre de la löllingite, 1 mole de Fe pour 1 mole de S et 1 mole d’As dans le cadre de l’arsénopyrite,

et environ 1 mole de Fe pour 1 mole de S dans le cadre de la pyrrhotite. Si l'on additionne cela, on obtient 3 moles de Fe pour 5 moles de As+S (+Sb, qui contribue minoritairement) ce qui est équivalent à un ratio de 0,6, signifiant que le fer ne provient pas uniquement des arséniures et des sulfures. Celui-ci provient vraisemblablement de silicates qui contiennent du fer comme la biotite, la tourmaline ou le clinochlore ou encore des oxyhydroxydes de fer peu cristallisés.

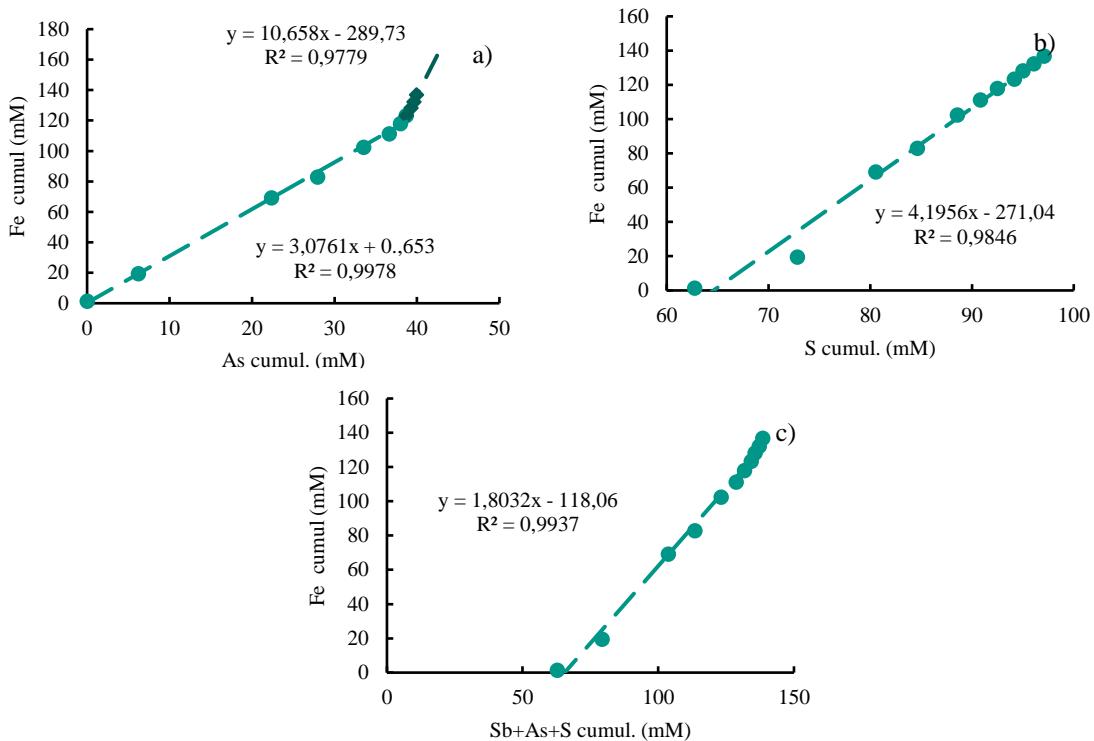


Figure 4.13 - Ratio molaire cumulatif dans l'expérience avec EDTA: a) ratio As versus Fe, b) ratio S versus Fe et c) ratio oxyanions versus Fe

4.3.5 Expérience de sorption en lot

Les résultats des expériences de sorption en lot menées sur les résidus initiaux d'Eléonore ainsi que les matériaux finaux de la colonne contrôle (couche supérieure et couche inférieure) peuvent être observés dans la figure 4.14. Le matériel initial a une capacité de sorption pour l'arséniate de 43 mg/kg tandis que le matériel final a des capacités légèrement supérieures (50 et 76 mg/kg d'arséniate). Il est difficile de juger si la différence entre ces résultats est significative puisqu'il n'y avait pas de triplicata dans ces expériences. La légère hausse de capacité de sorption pourrait être expliquée par la précipitation d'oxyhydroxydes de fer qui a une forte affinité de sorption pour l'arsenic (Fendorf et al., 1997; Manceau, 1995; Shi et al., 2021).

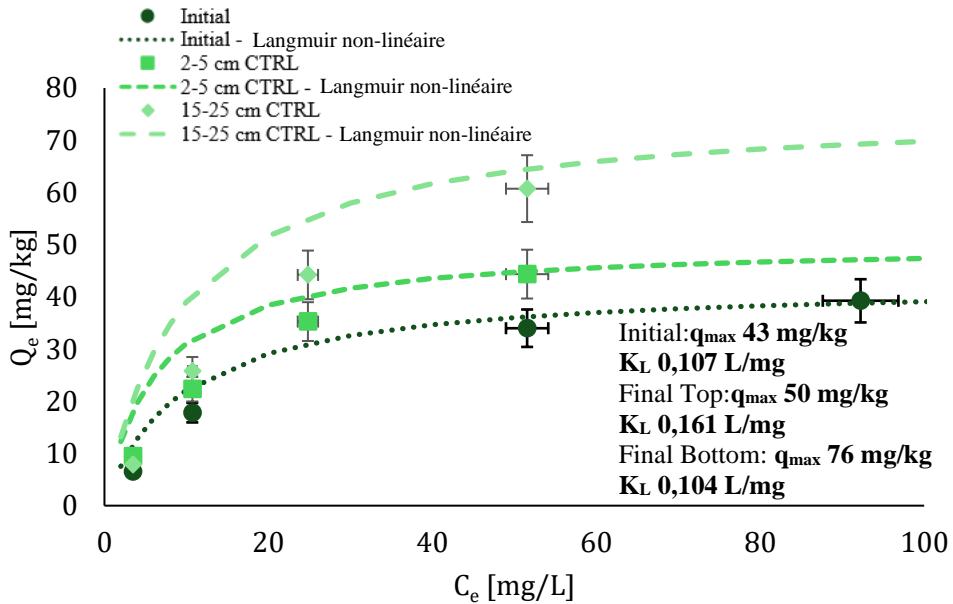


Figure 4.14 Données de sorption et isothermes de Langmuir (non linéarisés) sur le résidu initial et final (couche supérieure et inférieure de la colonne à pH 6.15)

4.3.6 Gestion du risque et prédition du DNC

Les résidus d'Eléonore dans la colonne contrôle lixivient de l'arsenic à des teneurs au-dessus des réglementations qui imposent une concentration moyenne mensuelle d'As à 0,2 mg/L et à 0,4 mg/L pour les concentrations maximales en tout temps (Directive 019, MDDEP, 2012). Ceci s'explique notamment par la faible capacité de sorption (43 mg/kg) versus la teneur en As dans le matériel (527 mg/kg). Il est possible que la capacité de sorption augmente avec l'altération et permette une légère hausse de la rétention de l'As dans le matériel. Cependant, il serait nécessaire d'étudier cela plus en profondeur afin de déterminer comment les sites de sorption évoluent dans ce matériel sur une durée plus longue qu'une année. Il pourrait être pertinent de comparer les résultats de la cellule de terrain à Eléonore qui a été montée il y a six ans avec les résultats obtenus dans ce travail. On remarque néanmoins dans le contrôle que la concentration d'arsenic n'est pas exacerbée dans le temps comme on pourrait s'attendre d'un matériel dont la capacité de sorption est complètement saturée. Ceci peut s'expliquer par le fait que la sorption dans le cadre de la rétention de l'As dans ce matériel n'est vraisemblablement pas le mécanisme prédominant. Il est possible que la co-précipitation et la précipitation jouent un rôle essentiel dans la rétention de l'As dans ces rejets. Les calculs Visual Minteq ont permis de déterminer que l'arséniate de barium ($\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) était sursaturé dans les rinçages contrôles ainsi que les phases riches en fer étaient

sursaturées (ferrihydrite, goethite, hématite, jarosite, lépidocrocite, et maghemite) qui sont connus pour coprécipiter l'arsenic. Les observations par MEB n'ont néanmoins pas permis d'observer ces phases, probablement à cause de la faible taille de ces précipités. Il faudrait utiliser des techniques plus précises pour essayer de d'identifier les potentielles phases secondaires d'As.

En termes de gestion du risque dans le temps, il est nécessaire que ces matériaux soient traités comme générateurs de DNC. Il est surtout important de surveiller le ratio de Fe vs As dans les lixivias sur le terrain afin de voir si le fer est toujours sursaturé et immobilise l'As lorsque qu'il précipite. Il est aussi essentiel de s'assurer que les conditions sur le terrain restent oxydantes, car si les oxyhydroxydes ont la possibilité de se dissoudre, ceux-ci pourraient libérer de l'arsenic. De plus, la capacité de sorption pourrait éventuellement diminuer, ce qui causerait des concentrations élevées d'As. Afin de réduire le risque de DNC dans ces résidus, il serait pertinent de trouver une méthode qui viendrait enlever la löllingite et l'arsénopyrite de ces résidus ou de diminuer leur lixiviation.

CHAPITRE 5 DISCUSSION

Au fil de ce chapitre, les résultats de certaines expériences qui n'ont pas été intégrées dans les articles seront présentés et discutés. À la fin du chapitre s'ensuivra une discussion qui permettra de prendre un recul sur l'usage et les limitations de la méthode présentée dans cette thèse.

5.1 Mini-cellules d'altération – Choix de l'agent chélateur

Au début de la thèse, il avait été décidé de faire des essais préliminaires sur le résidu provenant d'Eléonore pour tester différents agents chélateurs. Initialement, plusieurs agents chélateurs ont été identifiés pour des rinçages cinétiques modifiés et il était nécessaire de déterminer lequel de ces agents chélateurs était efficace pour lixivier des oxyanions. La biodégradabilité des agents chélateurs a aussi été prise en considération dans le choix des agents chélateurs testés. En effet, il était prévu à la base de faire des essais sur le terrain (qui, au final, n'ont pas eu lieu dû à la gestion du risque de rinçage avec des agents chélateurs). Or, il n'était pas désirable qu'un produit tel l'EDTA se retrouve éventuellement dans la nature, car celui-ci n'est pas biodégradable. Une alternative prometteuse était le glutamate diacétique acide (GLDA) qui est structurellement très semblable à l'EDTA, mais qui est biodégradable. L'autre alternative connue était le citrate, utilisé dans les expériences de Lévesque Michaud et al. (2017). L'oxalate est aussi connu pour ses compétences d'agents chélateurs et a donc aussi été testé. Finalement, des tests ont aussi été menés sur des cellules rincées avec du phosphate pour voir si l'apport supplémentaire en phosphate entraînait en compétition avec l'arsenic pour la sorption. Une cellule EDTA+phosphate a aussi été construite pour voir si la lixiviation était améliorée en présence de phosphate. Finalement, une autre cellule combinant EDTA et GLDA a aussi été construite pour voir si les effets du GLDA (qui vont être présentés ci-dessous) pouvaient être atténués, car le GLDA a empêché l'oxydation complète des sulfures en sulfates dans les lixiviat. Les concentrations de tous les agents chélateurs ont été fixées à 0,02 M, représentant deux fois la concentration en cations présents initialement dans la mini-cellule contrôle, et ont été maintenues pendant toute l'expérience. Le phosphate a été mis dans des concentrations représentant le double de la concentration d'arsenic (c'est-à-dire 0,057 mM) quand il était seul et il a été multiplié par 100 dans le cadre des expériences avec EDTA pour voir si cela jouait un rôle sur la lixiviation de l'arsenic (5,7 mM de phosphate).

5.1.1 Résultats de lixiviation des mini-cellules

L'objectif des essais en mini-cellules était de voir si l'agent chélateur était autant capable de complexer les cations de manière générale, que de lixivier l'arsenic et l'antimoine, qui étaient les deux oxyanions pertinents dans le contexte du DNC des résidus d'Eléonore.

5.1.2 Citrate

Le citrate a été arrêté après trois semaines de rinçage en mini-cellule, car celui-ci avait une affinité particulière avec le Fe. Malgré son usage dans les travaux de Lévesque Michaud et al. (2017), des travaux internes non publiés ont été faits sur un autre matériel relâchant beaucoup de Fe, où la colonne de rinçage a dû être démantelée à cause du colmatage au fond de la colonne par une substance gélantineuse de couleur rougeâtre, suggérant que le citrate précipitait avec le fer dans le fond de la colonne. Le citrate peut causer la précipitation d'oxyhydroxydes de fer telle que la lépidocrocite (Krishnamurti & Huang, 1993) et le citrate précipite avec d'autres cations tels que le nickel à pH alcalin (Gylien et al., 2004). Cela dit, les premiers rinçages au citrate ont permis d'augmenter la lixiviation d'arsenic, avec des concentrations de 15 à 76 mg/L (le contrôle lixivait environ 1 mg/L d'As). À la lumière des expériences faites avec le citrate, il a été décidé que celui-ci ne serait pas le meilleur des candidats pour développer la méthode.

5.1.3 Oxalate

L'oxalate a été arrêté après trois semaines, car celui-ci interférait fortement avec le calcium, dont la concentration maximale était de 0,75 mg/L dans le cadre des rinçages à l'oxalate, signifiant que l'oxalate précipitait vraisemblablement avec le calcium (Ihli et al., 2015; Ruiz-Agudo et al., 2017). Pour référence, la mini-cellule contrôle lixivait du calcium dans une gamme de concentration allant de 10 à 135 mg/L. Néanmoins, l'oxalate faisait ressortir 16 à 24 mg/L d'arsenic durant les trois rinçages ayant été faits. L'oxalate a été déterminé comme non pertinent pour développer la méthode à cause de son interférence avec le calcium.

5.1.4 Phosphate

L'utilisation du phosphate à une concentration représentant le double de la concentration initiale d'arsenic a montré des effets mitigés sur les concentrations d'arsenic dans le lixiviat. En effet, l'ajout de phosphate a permis de doubler les concentrations d'arsenic lixivieré par rapport au rinçage contrôle (Figure 5.1), montrant que le phosphate a effectivement interféré dans le processus de

rétention de l'arsenic. Cependant, cette augmentation est marginale en comparaison avec les rinçages avec les agents chélateurs. Il a été décidé de voir si l'ajout de phosphate avec l'EDTA aurait un effet particulier sur la dynamique de lixiviation de l'arsenic (section 5.1.1.5).

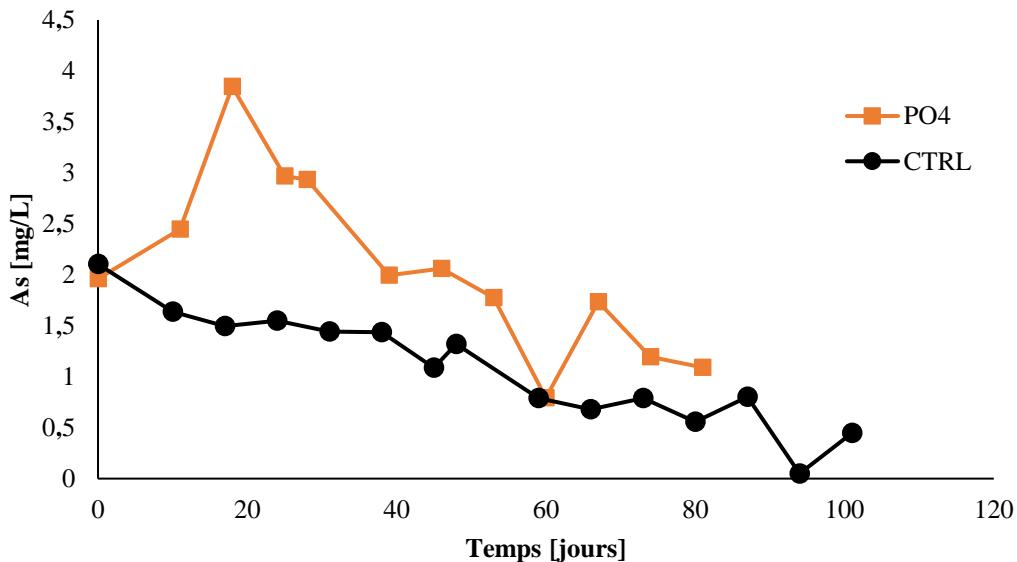


Figure 5.1 Concentration d'As dans les rinçages de mini-cellule 0,057 mM PO₄ et CTRL (eau déionisée)

5.1.5 Comparaison GLDA et EDTA

Le GLDA était l'agent chélateur étant le plus prometteur des agents biodégradables en comparaison avec l'EDTA. En effet, celui-ci était capable de lixivier jusqu'à 92 mg/L d'As, mais les concentrations de lixiviation de l'arsenic étaient irrégulières en comparaison avec celles observées dans l'EDTA (figure 5.2). Ceci a été aussi observé dans les concentrations de fer, qui étaient plus stables dans les rinçages EDTA (figure 5.3). On peut aussi voir que les variations sont plus importantes dans les rinçages avec GLDA. En termes de performance au niveau des cations et de la lixiviation, le GLDA a quand même été prometteur. Ce qui a disqualifié le GLDA a été deux aspects particuliers : son prix plus élevé que l'EDTA et son usage moins répandu, ainsi que son impact sur les espèces de soufre en solution. En effet, il est attendu du soufre (S²⁻) qui s'oxyde d'être entièrement transformé en sulfate (S⁶⁺), mais la présence de GLDA a empêché la complète oxydation du soufre en formant des thiosulfates (S₂O₃²⁻) malgré les conditions oxydantes des rinçages (Eh 296-379 mV). À cause de cet effet, un essai supplémentaire a été fait en mélangeant

de l'EDTA à parts égales avec du GLDA pour voir si cet effet était diminué par la présence d'EDTA (section 5.1.7).

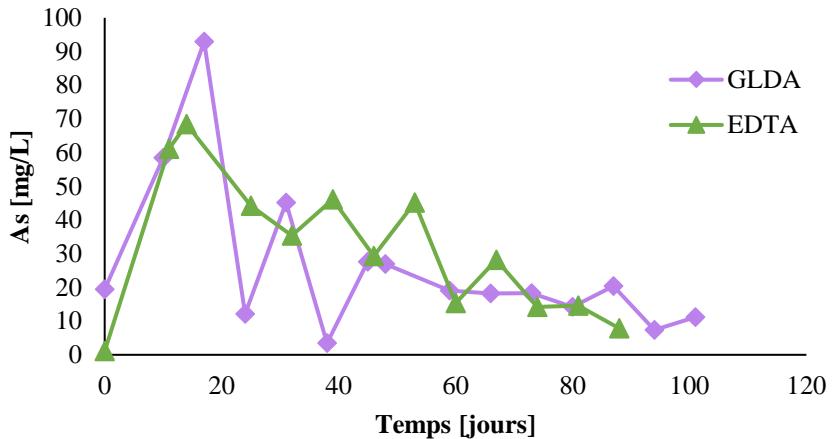


Figure 5.2 Concentrations d'arsenic dans les rinçages en mini-cellule avec 0,02 M d'EDTA et 0,02 M de GLDA (séparément)

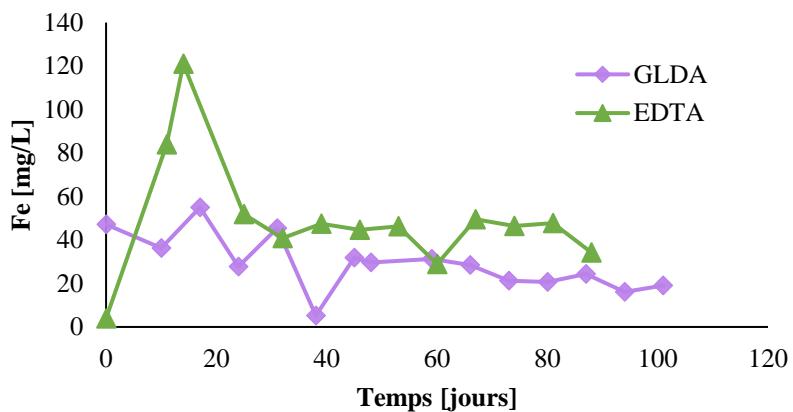


Figure 5.3 Concentrations de fer dans les rinçages en mini-cellules avec 0,02 M d'EDTA et 0,02 M de GLDA (séparément)

5.1.6 EDTA et 5.7 mM Phosphate

L'ajout de phosphate dans la solution d'EDTA visait à déterminer si le phosphate empêcherait la sorption de l'As sur les surfaces. Dans la figure 5.4, on peut observer que l'ajout de phosphate dans la solution n'a pas eu d'impact sur la lixiviation d'arsenic. L'utilisation du phosphate a été dès lors abandonnée.

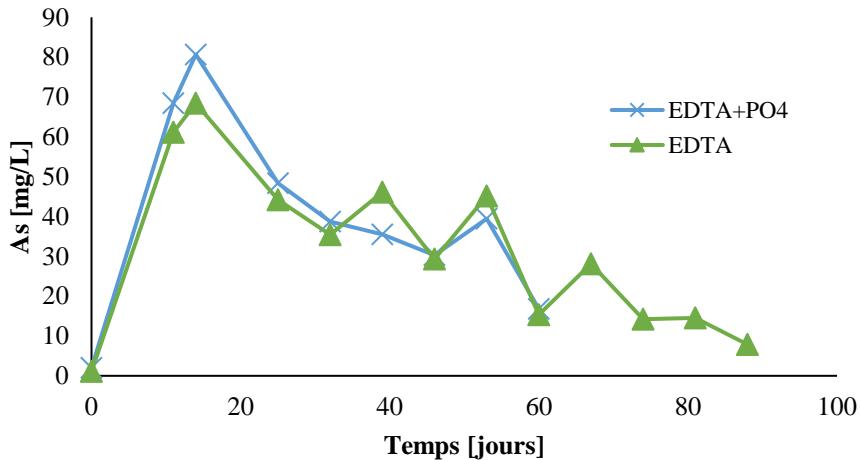


Figure 5.4 Concentrations d'arsenic dans les rinçages en mini-cellules avec 0,02 M d'EDTA et le mélange EDTA (0,02 M)+PO₄ (5,7 mM)

5.1.7 Solution mélangée d'EDTA et GLDA

Le mélange des deux agents chélateurs a été aussi efficace que les agents chélateurs seuls (Figure 5.5). Les espèces de thiosulfates ont aussi été réduites lors du mélange des agents chélateurs (en dessous de la limite de détection de 1 mg/L pour l'EDTA et le mélange EDTA+GLDA tandis que les concentrations dans le GLDA seules variaient de 67 à 443 mg/L).

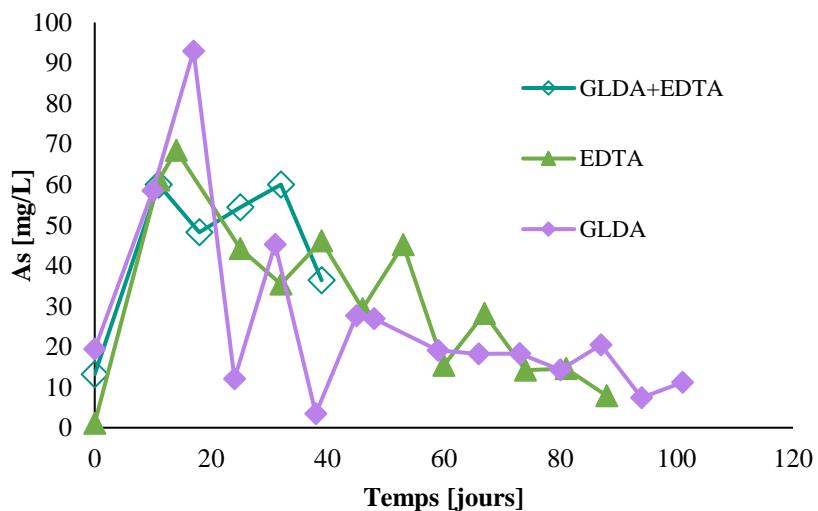


Figure 5.5 Concentrations d'arsenic dans les rinçages en mini-cellules avec 0,02 M d'EDTA, 0,02 M GLDA et le mélange EDTA (0,01 M)+GLDA (0,01 M)

5.1.8 Choix de l'agent chélateur

À la suite des expérimentations en mini-cellule, il a été décidé que l'EDTA restait le meilleur agent chélateur qui pouvait être utilisé lors d'essais cinétiques modifiés au laboratoire. En effet, celui-ci a des effets bien connus et reste l'une des meilleures options sur le marché en termes d'efficacité et de coût. De plus, puisque les essais ont finalement été conçus pour l'application en laboratoire, il n'était plus tellement pertinent de trouver une option biodégradable en cas de lixiviation dans la nature. Bien sûr, il faut considérer les contraintes qui sont pertinentes aux essais et que s'il advenait qu'il soit pertinent d'utiliser la méthode sur des essais cinétiques de terrain. Il faudrait dès lors envisager un protocole très rigoureux de rinçage et de collecte des lixiviats afin d'éviter la lixiviation de métaux et métalloïdes dans la nature avec un agent chélateur non biodégradable.

5.2 Microbiologie qualitative

Durant ce projet, des analyses microbiennes ont été faites afin d'acquérir une meilleure connaissance de la microbiologie des rejets miniers ainsi que pour voir l'effet de l'EDTA sur la diversité des communautés. Pour ce faire, un échantillon pré-essai cinétique a été prélevé, puis un échantillon post-essai cinétique dans la colonne contrôle ainsi que dans la colonne EDTA ont été prélevés. Des échantillons ont été prélevés à plusieurs profondeurs dans les résidus d'Eléonore.

Les échantillons ont été congelés avant de pouvoir être extraits avec un kit d'extraction d'ADN et soumis à une analyse du gène 16S des microorganismes par analyse PCR. Les résultats présentés ici sont à dessein qualitatifs, car un seul échantillon par colonne a été extrait. On s'attend néanmoins à ce que cela soit représentatif, car l'échantillon utilisé pour l'extraction est une aliquote de plusieurs échantillons prélevés pendant les échantillonnages.

5.2.1 Quantité de séquences récupérées par échantillon

Les échantillons après PCR sont traités informatiquement pour enlever les séquences d'amorces d'ADN des échantillons et sont filtrés afin d'enlever les potentielles contaminations d'échantillons avec l'échantillon blanc. Ce qui peut être noté est que l'ADN récupéré dans les résidus d'Eléonore rincés avec de l'EDTA a grandement diminué par rapport à l'initial et au contrôle (Tableau 5.1). Par contre, dans les échantillons de stériles, l'EDTA ne semble pas avoir affecté la quantité d'ADN récupérable (Tableau 5.2). Une explication possible de la baisse de quantité d'ADN de l'essai

EDTA sur les rejets d'Eléonore est que l'eau interstitielle générée était toxique pour les microorganismes.

Tableau 5.1 Tableau montrant la médiane de séquences ayant été analysées dans le résidu initial et contrôle ainsi que le nombre de séquences analysées dans le résidu Eléonore exposé à l'EDTA dans les différentes profondeurs

| Médiane Séquence CTRL+INI | EL EDTA 0-2 cm | EL EDTA 2-5 cm | EL EDTA 5-10 cm | EL EDTA 10-15 cm | EL EDTA 15-20 cm | EL EDTA 20-25 cm |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 32607 | 65 | 10 | 28 | 6859 | 2 | 569 |

Tableau 5.2 Tableau montrant le nombre de séquences ayant été analysées dans les roches stériles initiale, contrôle et EDTA

| | INI | CTRL | EDTA |
|-----|------------|-------------|-------------|
| CPO | 23 805 | 17 911 | 28 973 |
| CGR | 18 858 | 27 254 | 30 825 |
| AUM | 25 745 | 17 897 | 28 335 |
| TCH | 24 508 | 27 471 | 25 269 |
| TIO | 2 213 | 28 627 | 20 141 |

Il est aussi important de noter que, plus on descend dans les embranchements taxonomiques (domaine, phylum, classe, ordre, famille, genre et espèce), plus une grande partie des organismes peuvent être déterminés comme « non classifiés » c'est-à-dire qu'ils ne rentrent dans aucune catégorie pré définie (Tableau 5.3). Par exemple, moins de 97 % des espèces d'organismes sont dans la catégorie « non classifié », tandis qu'il n'y a que 0,006 % des organismes à qui aucun domaine n'est attribué. Cela démontre à quel point il y a encore beaucoup de travail à faire dans le domaine de la taxonomie microbiologique.

Tableau 5.3 Proportion d'échantillons « non classifiés » par niveau taxonomique

| Niveau taxonomique | Proportion médiane d'échantillons « non classifiés » (%) |
|--------------------|--|
| Domaine | 0,006 |
| Phylum | 0,23 |
| Classe | 1,6 |
| Ordre | 4,1 |
| Famille | 10 |
| Genre | 49 |
| Espèce | 97 |

Les données présentées ci-dessous ne prennent pas en compte des espèces non classifiées. Néanmoins, il est important de se souvenir de l'existence de ces organismes qui peuvent représenter une grande proportion de microorganismes dépendant du niveau de taxonomie.

5.2.2 Comparaison des phylums majoritaires et effet de l'EDTA

La majorité de l'ADN récupéré est de l'ADN bactérien (93,8 à 100 %), avec un faible pourcentage archéen et d'eucaryotes. Le phylum majoritaire dans toutes les lithologies et tous les traitements confondus est le phylum Proteobacteria, ce qui est concordant avec d'autres études sur du drainage DNC (Kisková et al., 2018; Pakostova et al., 2023). Le deuxième phylum est celui des Acidobacteriota et le troisième le plus représenté est Bacteroidota (voir figures 5.6, 5.7, 5.8).

L'effet de l'EDTA est très visible sur la diversité dans tous les échantillons de roches stériles. Ce qui peut être observé est que l'échantillon EDTA (dernière colonne de chaque regroupement de types de roche) a une proportion beaucoup plus élevée de Proteobacteria que l'initial (première colonne) et le contrôle (seconde colonne), car la proportion de Proteobacteria passe d'environ 30-40 % à environ 60-95 %. La proportion d'Acidobacteriota, cependant, diminue dans tous les échantillons EDTA (en passant d'une médiane de 20 % à une médiane de 1 %). Ainsi, de manière

générale, la diversité semble affectée par les rinçages d'EDTA, car les *Proteobacteria* semblent être surreprésentées par rapport aux autres phylums (Figures 5.6 et 5.7) après les rinçages EDTA.

L'effet de l'EDTA est évident sur le résidu d'Eléonore dû à la baisse de la quantité de séquences génétiques identifiables dans les résidus post-essai (tableau 5.1). Ce qui est remarquable aussi est la différence entre l'analyse de l'échantillon de résidu initial et les échantillons suite au rinçage avec eau déionisée : le phylum *Bacteriodota* était bien représenté dans l'échantillon initial, mais semble faible dans tous les échantillons finaux et inversement pour *Gemmatimonatoda* ainsi que *Verrucomicrobiota* (plus importantes dans les échantillons finaux vs initiaux) (Figure 5.8).

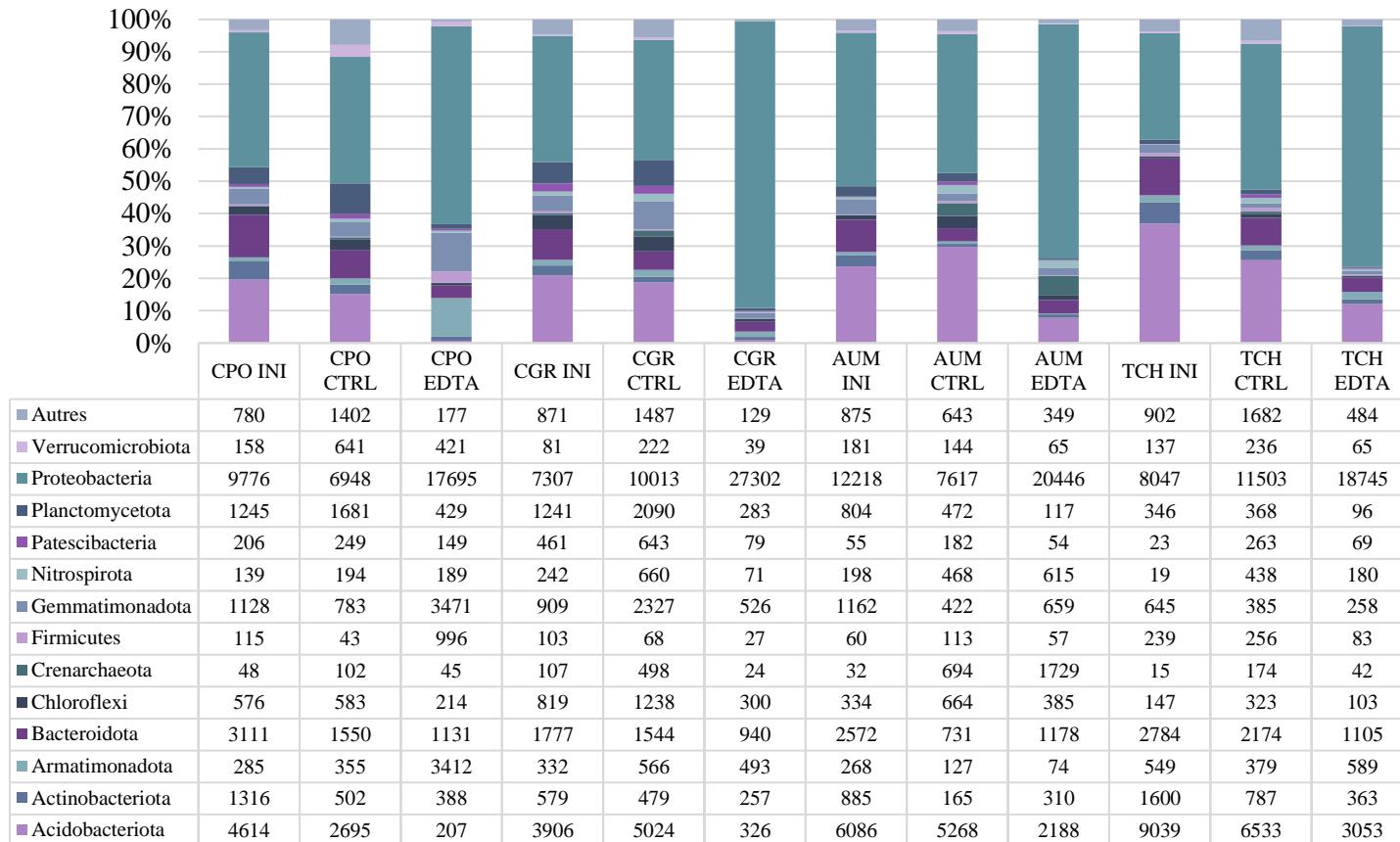


Figure 5.6 Proportion des phylums dominants dans les échantillons de Canadian Malartic par traitement (Initial, Final Contrôle, Final EDTA) avec un tableau recensant le nombre de microorganismes identifiés appartenant aux différents phylums ci-dessus

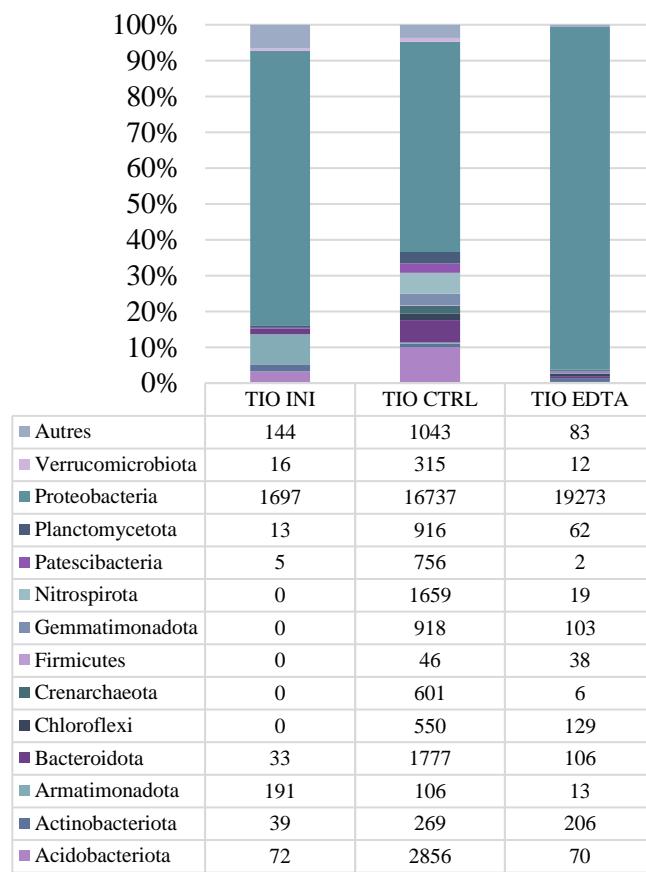


Figure 5.7 Proportion des phylums dominants dans les échantillons de Lac Tio par traitement (Initial, Final Contrôle, Final EDTA) avec un tableau recensant le nombre de microorganismes identifiés appartenant aux différents phylums ci-dessus. À noter que peu de séquences ont pu être récupérées dans l'échantillon initial de Lac Tio

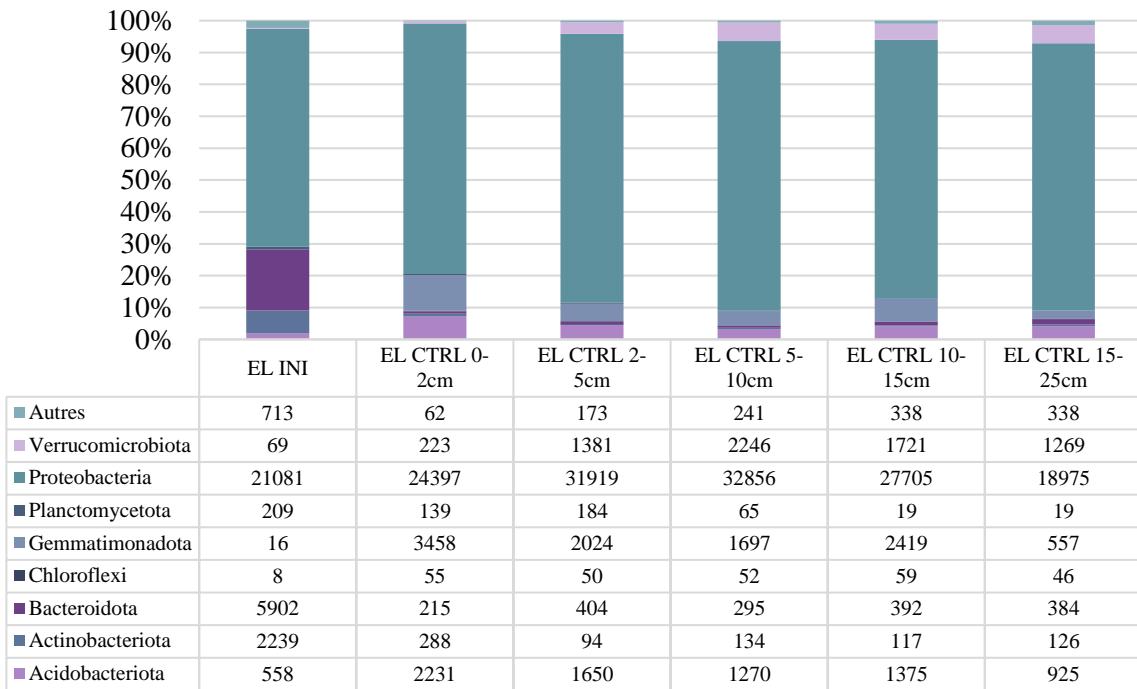


Figure 5.8 Proportion des phylums dominants dans les échantillons d’Eléonore par traitement (Initial, Final Contrôle) avec un tableau recensant le nombre de microorganismes identifiés appartenant aux différents phylums ci-dessus. L’EDTA n’est pas représenté, car il y a trop peu de séquences ayant été identifiées

5.2.3 Genres représentés dans les échantillons (>1 %)

Les genres représentés dans les échantillons sont très diversifiés et dépendent de la roche mère initiale ainsi que des essais qu’elle a subi. Certains genres de bactéries sont présents à moins d’un pour cent et vont proportionnellement être plus présents dans les expériences finales et inversement. Il est difficile de systématiquement parler de ces genres et une étude à part entière serait nécessaire afin de déterminer leur rôle spécifique dans les roches stériles et les résidus.

Les genres à réapparaître le plus souvent sont les suivants, avec les fonctions connues de ces genres indiqués entre parenthèses :

- Caenimonas (Aérobique, capable d’oxyder les thiosulfates)
- Ellin6067 (Capable d’oxyder l’ammoniaque)
- Fluviicola (Aérobique)
- Massilia (Aérobique, hétérotrophe)
- MND1 (Capable d’oxyder l’ammoniaque)

- *Nitrosospira* (Aérobique, lithoautorophes, capable d’oxyder l’ammoniaque)
- *Novosphingobium* (Aérobique, chimioorganotrophes, capable d’oxyder les hydrocarbures polyaromatiques)
- *Polycyclovorans* (Aérobique, capable d’oxyder les hydrocarbures polyaromatiques)
- *Sphingomonas* (Aérobique, hétérotrophe)
- *Subgroup 10* (Famille des thermoanaerobaculaceae, thermophile, neutrophile anaérobique)
- *Sulfurifustis* (Oxyde le soufre, autotrophe)
- *Thiobacillus* (Oxyde le soufre, autotrophe, neutrophile)

L’un des genres les plus dominants à travers tous les types de roche et tous les traitements est le genre *Thiobacillus*. Ceci n’est pas surprenant, car ce genre est observé dans des conditions de pH neutre dans le drainage minier et est réputé pour oxyder le soufre (Mielke et al., 2003; Pakostova et al., 2023). Le genre *sulfurifustis* est aussi fortement représenté dans tous les matériaux et est aussi connu pour ses fonctions oxydant le soufre (Pakostova et al., 2023).

Les traitements à l’EDTA ont l’air d’avoir augmenté la proportion de *Luteimonas* et de *Thiobacillus* dans la plupart des expériences. Le genre de *Luteimonas* a déjà été observé dans des expériences de dégradation de détergent à base d’EDTA (Chen et al., 2019).

De multiples auteurs ont déjà souligné l’importance de la microbiologie dans le contexte des études géochimiques (Blackmore et al., 2018; Nordstrom et al., 2015). L’échantillonnage dans cette thèse n’a pas été suffisant pour parler de changement en termes statistiques. Néanmoins, les résultats suggèrent que les rinçages en colonne, que ce soit à l’eau déionisée ou à l’EDTA, ont un impact variable sur les communautés microbiennes et sur leur diversité et qu’il pourrait être pertinent de prendre ces changements en compte lors de l’interprétation des données.

5.3 Recommandation d’utilisation et limitations

La méthode présentée dans cette thèse comporte certaines limitations et des recommandations d’usage sont nécessaires afin de l’utiliser adéquatement.

Premièrement, dans les matériaux testés, le matériel de Lac Tio était le seul à être connu comme témoin positif pour valider la méthode. Bien que celle-ci aurait prédit adéquatement le DNC dans le cadre de Lac Tio, il aurait été souhaitable d’avoir d’autres matériaux confirmés comme générant du DNC à long terme pour les utiliser comme contrôles positifs. La problématique liée à cela est

que souvent la lixiviation des métaux/métalloïdes dans le cadre du DNC prend du temps et que peu de matériaux sont déjà connus pour leur production future de DNC, contrairement à la mine de Lac Tio ouverte depuis assez longtemps pour générer du DNC.

D'ailleurs, les recommandations actuelles du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020) du gouvernement québécois indiquent, pour les matériaux non acidogènes, de les soumettre aux essais TCLP (Toxic characteristic leaching procedure – essai de lixiviation pour évaluer la mobilité des espèces inorganiques 1), SPLP (Synthetic Precipitation leaching procedure – essai de lixiviation pour évaluer la mobilité des espèces inorganiques 2) et CTEU-9 (essai de lixiviation pour évaluer la mobilité des espèces inorganiques 3). Or, tous ces essais donnent seulement des indications sur la lixiviation des métaux à un temps précis de l'échantillonnage et n'informent en aucun cas sur l'évolution potentielle de la génération des contaminants. De plus, le TCLP et le SPLP donnent un aperçu de la mobilité des métaux du matériel dans un contexte acide (pH 2,9 TCLP et 4,2 pour SPLP) pendant une durée fixe (24 h pour le TCLP et 18 h pour le SPLP), en milieu fermé de surcroît, ce qui est loin de donner des indications sur la dynamique de lixiviation dans le temps et n'est pas représentatif des pH neutres que l'on observe dans du DNC. Le CTEU-9, quant à lui, est un essai de lixiviation dans de l'eau déionisée pendant huit jours, ce qui cible surtout les métaux qui sont facilement lixivierés dans l'eau, soit par échange ionique, ou par dissolution. Seulement après ces essais, le guide recommande d'éventuellement soumettre les matériaux à des essais cinétiques standards qui se sont montrés inefficaces pour démontrer le potentiel de lixiviation dans le contexte du DNC (Plante et al., 2015). L'une des recommandations de cette thèse est notamment de tester les matériaux non générateurs d'acide de manière beaucoup plus systématique avec l'approche proposée en complément aux essais mentionnés ci-dessus.

5.3.1 Recommandations sur les différents essais

5.3.1.1 Teneur en métal

Pour mesurer la teneur en métal dans les matériaux, une digestion quatre acides a été utilisée et celle-ci est considérée comme une digestion (presque) complète. Néanmoins, les chiffres obtenus à partir d'une telle digestion fournissent un biais en termes de potentiel de génération, car il se peut qu'une partie des métaux détectés se trouvent dans des phases qui ne s'altèrent pas dans des conditions atmosphériques. Il serait possible d'imaginer de quantifier les métaux et les métalloïdes

à travers des méthodes permettant d'estimer la quantité de métaux lixiviables de manière plus réaliste. Par exemple, les recommandations pourraient être les suivantes: (1) l'utilisation d'une méthode de digestion moins forte (telle que celle à l'eau régale au lieu de quatre acides, comme la méthode MA.100 – lix.com du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2023) ; (2) le recours aux extractions séquentielles ou parallèles (Kim & Baek, 2015; Macías et al., 2012; Mehdaoui et al., 2023; Rakotonimaro et al., 2021; Roy et al., 2022) ; (3) déterminer la granulochimie pour connaître les teneurs en métaux des fractions les plus fines ayant un plus grand potentiel de lixiviation ; ou encore (4) déterminer le diamètre de libération physique des minéraux contenant les contaminants potentiels (Botero et al., 2024; Elghali et al., 2023).

5.3.1.2 Essais minéralogiques

Comme il a été vu pendant les expériences avec les échantillons de Canadian Malartic, il est important de faire une analyse minéralogique avec de la cartographie chimique. En effet, des matériaux comme AUM et TCH avaient des teneurs en nickel qui auraient pu être interprétés comme potentiellement générateurs de Ni dans le temps. Or, l'analyse minéralogique au microscope à balayage électronique a permis de déterminer que le Ni ne se trouvait pas dans des sulfures, mais dans des silicates comme le talc. Dans une situation comme celle-ci, le ratio de risque calculé à partir des teneurs de métaux initiaux dans les matériaux ne serait pas réellement pertinent, surtout qu'il a pu être observé dans les expériences cinétiques que le Ni était faiblement lixivié. Par ailleurs, il pourrait être pertinent d'inclure un facteur de lixiviation potentielle en fonction des termes sources du métal dans la matrice minérale pour pondérer les teneurs utilisées pour le calcul du ratio de risque. De plus, il se peut que les minéraux contenant les contaminants forment des zonations chimiques des contaminants dans les minéraux comme dans le cadre de la mine Lac Tio. Ces zonations chimiques peuvent influencer la dynamique de lixiviation et certains métaux peuvent préférentiellement être lixivierés par rapport à d'autres (Pedrosa et al., 2021). Il y a peu de littérature à ce sujet et cela mériterait d'être étudié plus en détail.

En même temps, au-delà de l'inclusion des contaminants dans les minéraux, il faut aussi analyser la libération des minéraux dans lesquels les contaminants se trouvent. Il se peut que la libération de certains minéraux ne permette pas leur lixiviation (Brough et al., 2017; Elghali et al., 2018; Smith et al., 2000) et que ces contaminants deviennent alors inaccessibles.

5.3.1.3 Essais cinétiques avec EDTA

L'une des parties majeures de ce travail s'est concentrée sur les essais cinétiques avec agent chélateur, en particulier avec EDTA. Ces essais cinétiques modifiés sont bien sûr sujets à de multiples potentielles améliorations, même si les avancées faites ici sont significatives. Tout d'abord, la concentration d'EDTA a été grandement diminuée par rapport aux précédents essais cinétiques modifiés, ce qui n'a pas l'air d'avoir extensivement attaqué les surfaces, même si des analyses minéralogiques plus poussées avaient pu être menées afin de définir la portée de l'attaque de l'EDTA sur les surfaces des minéraux primaires et sur les minéraux secondaires. La concentration d'EDTA qui s'établit sur le double de la concentration des cations, choisie arbitrairement, semblait concordante avec ce qui a été observé dans les calculs thermodynamiques. Il serait même possible d'imaginer de baser le calcul de la concentration de l'EDTA sur les cations bivalents majeurs (par exemple, Ca, Mg, Mn et Fe). Dans la présente étude, les concentrations d'EDTA utilisées dans les roches stériles variaient de 7 à 55 mM et allaien jusqu'à 92 mM dans le résidu. Afin de rendre l'approche plus simple, il serait pertinent de trouver une concentration fixe qui ne nécessite pas d'ajustement pendant les rinçages, avec le risque d'être sous-dosé pendant les rinçages initiaux, mais le risque aussi d'être surdosé pendant les derniers rinçages. Néanmoins, il faudrait faire des expériences extensives sur des minéraux primaires avec des concentrations d'EDTA variables pour déterminer le point à partir duquel la concentration d'EDTA est excessive et attaque des surfaces minérales.

La méthode s'est appuyée sur des essais en colonne alors que de précédents essais avec agents chélateurs avaient été menés sur des mini-cellules d'altération (Lévesque Michaud et al., 2017; Plante et al., 2015). Il est connu qu'il y a un effet d'échelle important entre les essais de laboratoire et la lixiviation sur le terrain (Plante et al., 2014) ; il est donc important de prendre cela en compte. En effet, si l'on compare les résultats obtenus dans cette thèse avec les stériles de Lac Tio avec les résultats de mini-cellules effectués par Plante et al. (2014), on peut remarquer que le taux de lixiviation est dix fois inférieur dans les colonnes rincées à l'EDTA par rapport aux expériences en mini-cellules rincées à l'EDTA, et cela peut être expliqué par la différence de granulométrie dans les essais (< 2 cm dans les essais en colonnes et 500 µm dans les mini-cellules). Plus d'études sont nécessaires afin d'être capable de comprendre l'effet d'échelle entre les essais en laboratoire et l'utilisation des taux de lixiviation dans le cadre de prédiction à l'échelle d'une pile de stérile ou d'un parc à résidus. Idéalement, des essais à plus grandes échelles devraient être menés afin de

vérifier le potentiel d'échelonnage de la méthode. En revanche, il faudrait éventuellement trouver un agent chélateur biodégradable pour minimiser les potentiels impacts en cas de déversement, ou de réaliser les essais avec EDTA et une gestion serrée des lixiviats.

Le facteur du ratio solide-liquide est aussi à considérer dans le cadre des essais cinétiques. Il pourrait être pertinent de faire des essais dans lesquels le ratio solide-liquide est échelonné en fonction des précipitations observées sur le terrain afin d'obtenir des taux de lixiviation plus proches de ceux qui sont observés sur le terrain.

5.3.1.4 Recommandation de concentration

À des fins de facilitation des essais cinétiques, il serait souhaitable d'avoir des recommandations simples par rapport aux concentrations initiales d'EDTA. En effet, devoir calculer la concentration d'EDTA en s'établissant sur la spéciation estimée via des calculs d'équilibre thermodynamiques peut être fastidieux.

Il a été remarqué dans les expériences cinétiques que les concentrations pour les stériles après ajustement (donc après les premiers rinçages) variaient de 15 à 66 mM d'EDTA, qui étaient des concentrations d'EDTA dans lesquelles entre 40 à 60 % de l'EDTA était libre. Afin d'être conservateur, une concentration d'EDTA de 50 mM pour les stériles pourrait être utilisée. En effet, même dans le cadre des stériles les plus générateurs d'ions de la présente étude, cette concentration permet un léger excès d'EDTA. Cet excès (ou manque) doit être calculé soit avec un outil de calcul thermodynamique comme Visual MINTEQ ou confirmé en calculant les concentrations molaires des cations dans la solution d'EDTA et en les additionnant.

Il en va de même pour les résidus exceptés que ceux-ci sont souvent plus fins, et donc plus réactifs à cause de leur surface spécifique plus élevée. Puisque dans cette étude, il n'y avait qu'un seul résidu, il est difficile de se prononcer sur la gamme de concentration de plusieurs résidus. Le résidu de la mine Eléonore a été rincé avec des concentrations allant de 30 à 92 mM d'EDTA. Afin d'avoir une concentration à peu près médiane, on pourrait fixer la concentration d'EDTA recommandée à 70 mM pour commencer les essais modifiés sur résidus. Comme pour le cas des stériles, il est important de recalculer les concentrations d'EDTA au cours du temps avec les outils mentionnés ci-dessus.

Il est aussi pertinent de noter que ces recommandations de concentration s'appliquent d'abord en colonne. En effet, les expériences menées par Plante et al. (2015) et Lévesque Michaud et al. (2017) ont été effectuées dans des mini-cellules et des cellules d'altération avec des concentrations de 0,01 à 0,03 M, qui représentait 10 fois la concentration en cation moyenne à l'équilibre. Comme les mini-cellules et les cellules humides sont privilégiées dans le cadre de nouveaux projets de mine, il sera nécessaire d'adapter les concentrations d'EDTA à la baisse pour des expériences cinétiques en mini-cellules.

Des calculs ont aussi été aussi effectués pour vérifier si la conductivité électrique des rinçages contrôles pouvait estimer le calcul de concentration d'EDTA, car ce paramètre est lié, entre autres, à la concentration en cations. En effet, la Figure 5.9 montre une bonne corrélation entre la concentration en cations et la conductivité électrique dans les rinçages des colonnes de contrôle. Néanmoins, faire le lien entre la conductivité dans le contrôle et la concentration d'EDTA dans les rinçages modifiés est complexe. En effet, dans les rinçages avec EDTA, il y a en théorie les cations que l'on trouve dans les rinçages contrôles, mais également tous les cations qui ne sont plus immobilisés par sorption ou précipitation, ainsi que l'EDTA qui interfère avec la mesure de la conductivité électrique. Plus d'études seraient nécessaires pour trouver un lien entre la conductivité mesurée dans les lixiviat d'EDTA et la concentration en cation dans ceux-ci (en déduisant l'EDTA et le sodium associé), ce qui permettrait de recalculer les concentrations d'EDTA sans avoir à faire les analyses ICP rapidement pour obtenir les concentrations en cations avant le rinçage suivant pour faire l'adaptation de concentration.

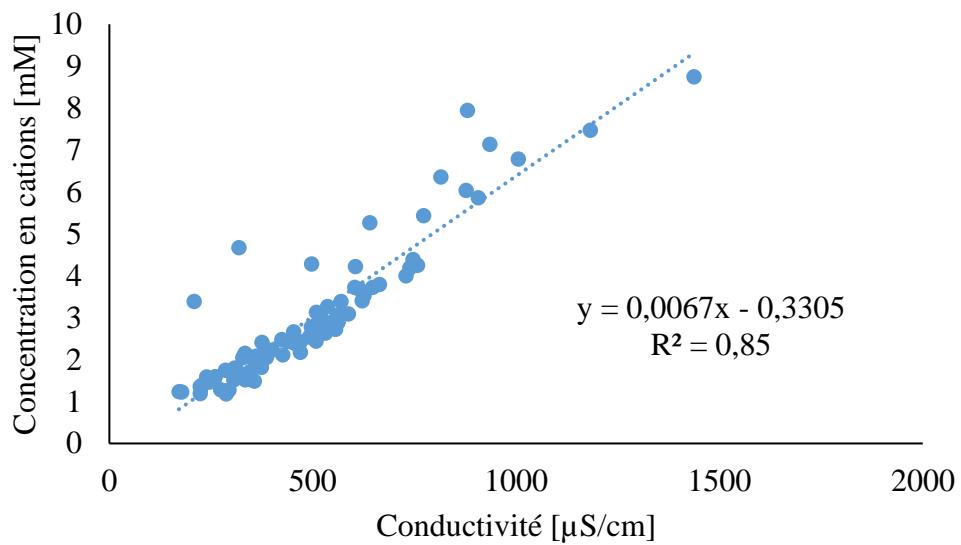


Figure 5.9 Conductivité versus Concentration de cations dans les rinçages contrôles

Pour le calcul de la concentration des cations dans les rinçages avec EDTA, il est recommandé d'avoir un chiffrier avec la masse molaire de chaque cation pertinent au cas d'étude (et il est important de ne pas inclure le contre-ion inclus dans le sel d'EDTA pour fabriquer les solutions, comme le sodium). Si une simplification supplémentaire est souhaitée, il est possible d'uniquement calculer la concentration des cations bivalents/trivalents majeurs que l'EDTA complexe, comme Al, Ca, Mg, Mn et Fe, qui comptent pour plus de 80 % des cations présents dans les solutions d'EDTA de cette étude (médiane à 90 % des cations et un écart-type de 5 %). Les cations monovalents peuvent aussi être intégrés dans le calcul, même s'ils ne sont pas autant complexés par l'EDTA que les cations bivalents et trivalents. Dès lors que la concentration en cations dans les rinçages EDTA est connue, il suffit de multiplier le chiffre par deux pour obtenir une estimation de la concentration en EDTA nécessaire pour avoir un surplus d'environ 50 %.

Le surplus de 50 % a été déterminé de manière arbitraire, bien que celui-ci s'appuyait sur les méthodes de lixiviation de Lévesque Michaud et al. (2017) et de Plante et al. (2015). Ce surplus procure une marge de manœuvre quant à la lixiviation des cations, mais est relative à la concentration en cations, c'est-à-dire que plus la concentration en cations va être faible, plus la concentration d'EDTA en surplus va être faible (Figure 5.10). Par exemple, une concentration de cations de 2 mM nécessite 4 mM si l'on applique l'approximation de 50 % tandis qu'une

concentration de cations de 50 mM nécessite 100 mM, ce qui peut être considéré comme un large excès. On peut alors proposer d'utiliser une approche de surplus fixe comme un surplus de 10 mM en tout temps par rapport à la concentration en cations. Ceci fait qu'à de faibles concentrations de cations (par exemple 2 mM), la concentration en EDTA sera relativement plus élevée (12 mM, donc 6 fois plus d'EDTA que nécessaire (83 % d'EDTA libre)) que quand les concentrations en cations seront plus élevées (50 mM de cations nécessite 60 mM d'EDTA, donc un surplus de 18 % d'EDTA). En soi, le point important est d'avoir un excès d'EDTA le plus faible possible qui permet de complexer les cations sans avoir des effets délétères de l'EDTA sur les surfaces minérales.

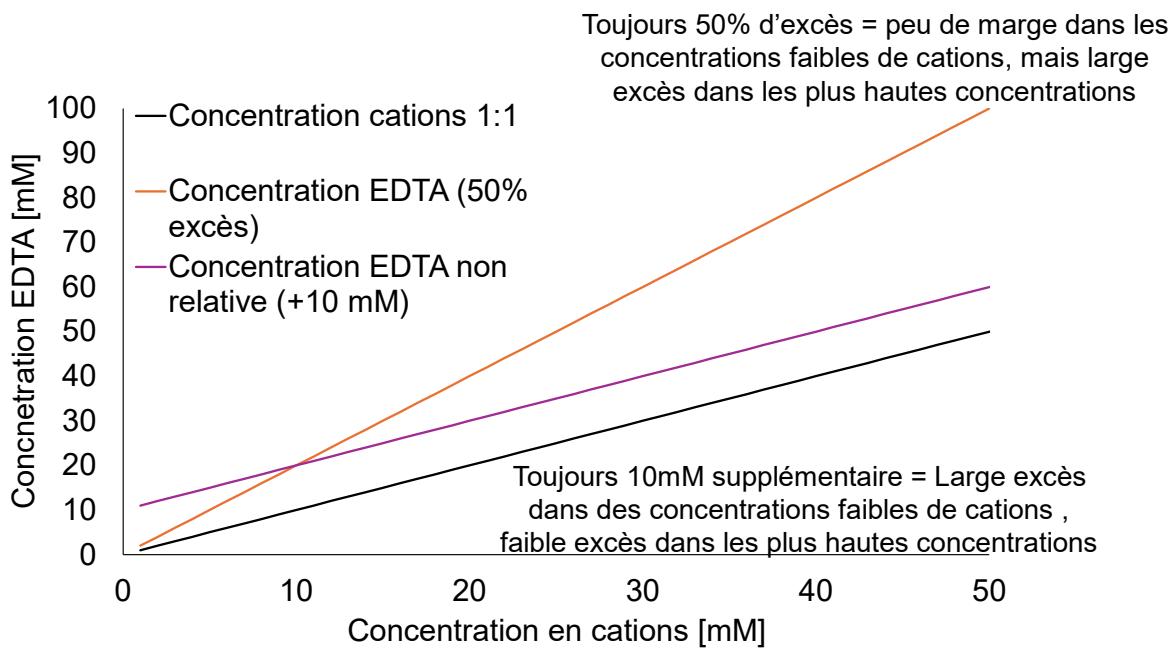


Figure 5.10 Mise en perspective des excès de concentration d'EDTA relative ou fixe

5.3.1.5 Essais de sorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer les essais de sorption en lot, tels que : le temps d'équilibre, la température, le ratio solide-liquide, la vitesse d'agitation, la granulométrie du matériel, l'évolution du pH de la solution durant un essai, les concentrations du contaminant, le nombre d'échantillons pris pour tracer les isothermes, la compétition des cations pour les sites de sorption, et la modification de la capacité de sorption dans le temps.

Le temps d'équilibre dans le cas des expériences effectuées dans le cadre de cette thèse s'est fondé sur des expériences cinétiques de sorption menées en amont des expériences statiques. La sorption

d'ions sur des matériaux solides suit souvent une courbe asymptotique où une forte diminution de la concentration de l'ion dans l'eau prend place tout d'abord, suivi par une stabilisation plus lente dans l'atteinte de l'équilibre (voir Figure 5.11), qui peut être un processus très long. Dans notre cas, le temps d'équilibre a été établi sur un scénario conservateur qui considère le temps où la diminution de la concentration commence à ralentir, c'est-à-dire à partir du stade où une faible diminution de concentration était observable entre les temps d'échantillonnage. De plus, ce choix s'est aussi appuyé sur le temps de contact utilisé dans les essais en colonne qui est, en général, 4 h. En théorie, quand on mesure la capacité de sorption, il est souhaitable de la mesurer à l'équilibre à laquelle la concentration ne change plus.

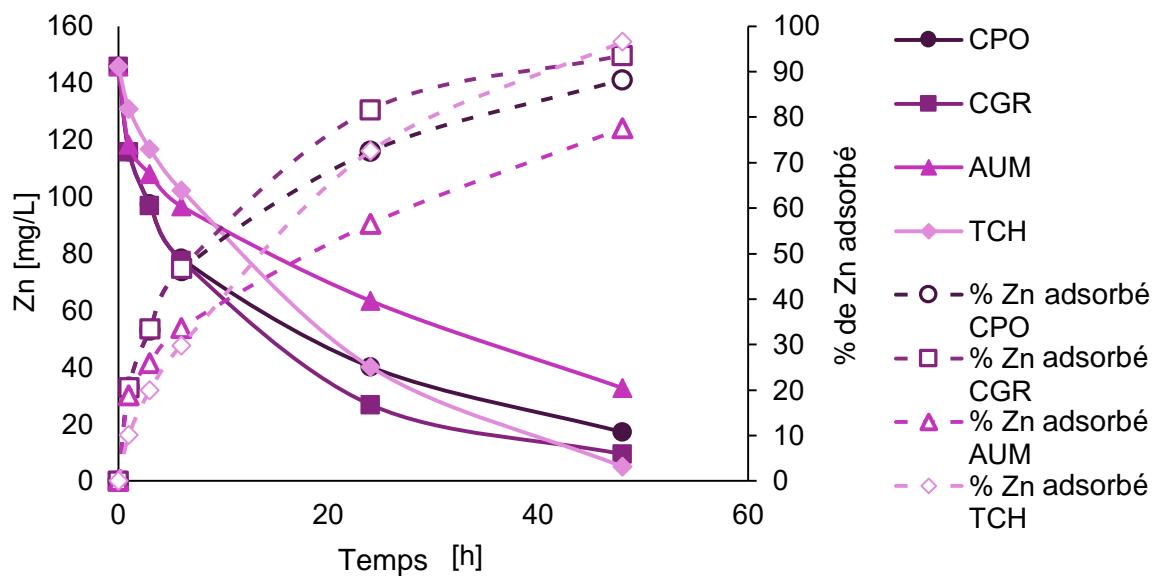


Figure 5.11 Adsorption du Zn sur les différents matériaux de la mine Canadian Malartic. Adapté de Marmier et al. (2024b)

La température est un facteur important, car les isothermes sont réalisées à des températures précises. Les expériences dans cette thèse ont été menées à une température de 20 °C, mais il a été démontré que des températures plus faibles entraînent des capacités de sorption plus faibles (p. ex. Scheckel & Sparks, 2001; Scheinost et al., 2001). Cela dit, l'oxydation des sulfures est aussi plus faible à faible température, et donc la lixiviation des métaux peut également être réduite. La question est de savoir lequel de ces phénomènes est le phénomène limitant la lixiviation. À cause de ces phénomènes influencés par la température, il est aussi possible de se questionner sur l'application de la capacité de sorption sur le terrain, surtout que la différence de température dans les rejets miniers entre l'été et l'hiver peut être grande, en particulier dans des régions nordiques.

Le volume de liquide et la masse de solide sont interreliés aux ratios liquide-solide (ratio L/S) qui influencent aussi la capacité de sorption (Du & Hayashi, 2006; Jain & Ali, 2000; Yang et al., 2011). Dans le cadre du développement de la méthode, il a été choisi d'utiliser un ratio L/S de 4 (30 mL de solution pour 7,5 g de matériel), qui procurait un bon compromis entre la quantité d'échantillons requises, un volume de liquide suffisant aux analyses, et un ratio relativement faible permettant de s'approcher du ratio L/S d'un rinçage typique des colonnes utilisées par rapport à la norme ASTM 4646-16, qui recommande un ratio de 20 mL/g (ASTM, 2023) (pour les stériles, environ 1700 mL pour 18 000 g, correspondant à un LS de 0,1 mL/g, sauf CPO, qui contenait 10 000 g, donc LS de 0,17 mL/g ; pour Eléonore, 1700 mL pour 6500 g, soit un LS de 0,26 mL/g). Peu de différences ont néanmoins été observées dans le cadre des expériences sur les stériles de la mine Lac Tio à des ratios de 4 mL/g et 10 mL/g, même si les points du ratio de 10 mL/g suivaient une isotherme plus claire que les points du ratio 4 mL/g.

L'agitation dans les expériences de sorption doit aussi être considérée dans l'application de la capacité de sorption. En effet, les échantillons de sorption sont agités à un certain taux de rotation par minute. Cependant, les particules ne sont pas agitées dans un contexte d'empilement de roche stérile ou de résidus. L'écoulement percolé à travers l'empilement avec éventuellement une stagnation à certains endroits où il y a la possibilité d'interaction entre le contaminant et la surface. Ainsi, l'exposition des surfaces aux contaminants et le temps de contact dans un empilement sur le terrain risquent d'être différents et vraisemblablement plus faibles que ce qui peut être observé en laboratoire.

La norme ASTM 4646-16 (ASTM, 2023) suggère l'utilisation d'une taille de grains inférieure à 2 mm, ce qui a été fait dans le cadre de cette expérience. Des particules plus fines vont avoir une meilleure capacité de sorption que des particules grossières à cause de leur surface spécifique. Ceci a bien sûr des conséquences sur le terrain, où les particules fines vont se ségréguer à certains endroits, dans les empilements de stériles et, dans une moindre mesure, dans les parcs à résidus. On peut alors s'attendre à une variabilité de capacité de sorption en fonction de la répartition des grains dans les empilements.

Il a été remarqué initialement que le pH était fortement influencé durant les essais de sorption avec les matériaux utilisés (pH initial de 6,15 qui augmentait jusqu'à 7,5 pendant une période de 24 h sur tous les matériaux). Il est connu que le pH influence fortement les charges des surfaces sur

lesquels les contaminants s'adsorbent. Afin de résoudre cette problématique, il a été décidé d'utiliser un agent tampon afin de minimiser les fluctuations du pH pendant l'expérience. Cet agent tampon est l'acide sulfonique de morpholinoethane (avec une composition hémisodique) qui a permis de fixer le pH à 6,15. Le MES est un agent tampon de Good qui est souvent utilisé dans les expériences biologiques et qui a déjà été utilisé dans des expériences de sorption (Baeyens & Bradbury, 1995; Good et al., 1966; Xiao et al., 2020). Néanmoins, un pH de 6,15 peut être considéré comme la limite basse pour du drainage neutre contaminé (pH de 6 à 9). De plus, à pH 6,15, les surfaces minérales vont être chargées plus positivement qu'à un pH plus élevé. Dès lors, la capacité de sorption d'un matériel par rapport à des cations à pH 6,15 est vraisemblablement plus faible qu'à un pH plus élevé (et inversement pour les anions). Ceci est positif (conservateur) quand un cas de pire éventualité veut être dressé pour les cations. Néanmoins, il serait pertinent d'essayer d'avoir un pH plus proche de ce qui est observé dans les essais cinétiques en laboratoire et sur le terrain.

Il est important de choisir des concentrations de contaminants qui suffisent à saturer les sites de sorption, mais qui ne précipitent pas. Pour cela, il est recommandé de faire des calculs d'équilibre thermodynamique pour déterminer les concentrations adéquates pour les essais de sorption.

Afin de tracer des isothermes, une quantité définie d'échantillons sacrificiels doivent être utilisés. Plus il y a de points sur la courbe, plus l'isotherme va être précise pour les conditions données, et plus il va être facile de déterminer éventuellement des points erratiques. Néanmoins, plus il y a de points à analyser, plus les coûts d'analyses résultants sont élevés. Il est nécessaire de trouver un compromis qui permet de minimiser les coûts sans compromettre l'intégrité des isothermes.

L'un des points qui est probablement très pertinent et qui n'a pas pu être inclus dans cette thèse est la compétitivité des ions pour les mêmes sites de sorption. En effet, il est connu que les ions en solution entrent en compétition pour des sites de sorption, ce qui peut jouer un rôle majeur sur la capacité de sorption. C'est d'ailleurs pour cela que dans la plupart des calculs qui sont proposés dans cette thèse, les ions compétiteurs ont été inclus dans les calculs. Néanmoins, il a été assumé qu'un site de sorption peut également accueillir un contaminant de manière non discriminatoire. La réalité est beaucoup plus complexe, car certains ions sont sûrement adsorbés sur des sites spécifiques et que certains ions soient favorisés dans le processus. Par exemple, Echeverria et al. (1998) ont observé une séquence préférentielle dans des zéolites Pb>Cu>Zn>Cd>Ni. Les

matériaux ont aussi une minéralogie différente qui a des affinités différentes en fonction des ions adsorbés (Covelo et al., 2007). Des études supplémentaires seraient nécessaires afin de déterminer quelles sont les concentrations à partir desquelles la sorption d'un contaminant domine par rapport à un autre et avoir une meilleure compréhension de la manière dont les ions entrent en compétition les uns avec les autres, de même que l'impact résultant sur les capacités de sorption.

L'un des autres points majeurs qui est très peu discuté dans la littérature est l'impact du changement de la capacité de sorption dans des roches stériles et des résidus dans le temps. En effet, les essais statiques mesurent la capacité de sorption dans l'état actuel des échantillons, mais n'indiquent aucunement comment celle-ci peut évoluer avec l'altération. Les sites de sorption ne sont pas figés dans le temps. Tout d'abord, des minéraux précipitent sûrement dans les rejets miniers et cela peut avoir des impacts différents : si la précipitation a lieu sur des surfaces existantes (ce qui est vraisemblable), la capacité de sorption peut augmenter, car le précipité a une meilleure capacité de sorption que le minéral sur lequel il précipite, ou elle peut diminuer si le précipité a une capacité de sorption inférieure au minéral qu'il vient de couvrir. Néanmoins, au-delà de la précipitation, l'altération des surfaces (par oxydation et neutralisation) peut aussi affecter la capacité de sorption. La question est de savoir comment celle-ci évolue sur plusieurs années. Il serait ainsi pertinent de s'attarder là-dessus, car cela va directement influencer le ratio de risque calculé dans le cadre de la méthodologie proposée.

5.3.2 Problématique des oxyanions

La méthodologie proposée au courant de cette thèse s'est montrée utile afin d'avoir une meilleure gestion du risque pour les DNC causés par la sorption de cations. Les essais cinétiques ont bien fonctionné sur les oxyanions, mais l'un des questionnements qui reste est de savoir si la méthode au complet est pertinente pour les oxyanions. En effet, les essais ont montré sur les matériaux d'Eléonore que la lixiviation de l'arsenic était importante, mais que celle-ci n'était vraisemblablement pas contrôlée par la sorption à cause de la faible capacité de sorption du matériel. La co-précipitation est probablement le mécanisme d'immobilisation dominant, mais sa quantification est plus complexe. De plus, à pH neutre, les surfaces minérales sont pour la plupart chargées négativement, ce qui n'implique pas des conditions favorables pour la sorption des oxyanions (Appelo & Postma, 2005; Goh et al., 2008; Khamphila et al., 2017). Il reste à trouver des types de DNC qui ont lieu suite à la saturation graduelle des sites de sorption. Si des doutes

sont émis par rapport à un matériel quant à sa capacité de lixiviation d'oxyanions, il est tout de même recommandé de soumettre celui-ci à des essais de lixiviation à l'EDTA. Les taux de lixiviation résultants de ces essais donneront non seulement des indications de la lixivierabilité des oxyanions à partir de leurs minéraux sources, mais aussi le potentiel de lixiviation si les minéraux secondaires avec lesquels ils précipitent sont aussi lixivierés.

5.3.3 Zone d'incertitude dans la quantification du risque

La méthode présentée dans cette thèse s'appuie sur la comparaison entre la teneur initiale de contaminants et la capacité du matériel à retenir les métaux, de manière analogue à la méthode Sobek qui utilise le potentiel de génération d'acide et le potentiel de neutralisation des minéraux neutralisants. Comme dans toute méthode, il y a une zone d'incertitude dans la quantification du risque. Contrairement aux méthodes de bilans acide base, les critères ne sont pas encore clairs pour définitivement séparer un matériel de non générateur de DNC d'un matériel incertain ou générateur. Le critère devrait être déterminé au cas par cas, dépendamment des risques, des conséquences, et de la tolérance au risque qui peut être permise face aux contaminants potentiels en question. Au moment de rédiger cette thèse, il n'y a pas encore assez de recul avec suffisamment de matériaux pouvant servir de contrôles positifs pour délimiter la zone d'incertitude en termes de génération, et plus de travail est nécessaire dans ce sens.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Cette thèse présente les résultats du développement d'une méthode de prédition en laboratoire permettant d'améliorer la gestion du risque du drainage neutre contaminé. Les exploitations minières sont responsables de la gestion adéquate des rejets qu'elles génèrent et des conséquences potentielles d'une mauvaise gestion de ceux-ci, comme en cas de dépassement des concentrations acceptables dans les eaux rejetées dans l'environnement. Pour déterminer la manière dont les rejets doivent être entreposés et éviter des conséquences futures en cas d'entreposage inapproprié (comme le traitement de l'eau, qui a un coût très élevé pour l'industrie et ne génère pas de bénéfice), des tests géochimiques sont menés afin de définir le risque environnemental associé à ces rejets. L'une des préoccupations majeures par rapport à la géochimie des rejets est celle liée au potentiel de génération d'acide. Ces essais, utilisés à des fins de prédition, sont utilisés depuis plusieurs décennies et se sont montrés efficaces dans la prise de décision par rapport à la gestion des rejets afin de minimiser les impacts ou néanmoins prendre des mesures en amont de l'apparition des problèmes. Ceci est important, car les conséquences de l'acidification et des concentrations métalliques générées par le drainage minier acide sont visibles et affectent fortement la viabilité des écosystèmes en aval des effluents miniers.

Néanmoins, dans certains cas, des rejets ont été initialement classés comme non-générateur d'acide suite à ces tests géochimiques, mais génèrent des métaux à des concentrations ne respectant pas les normes après plusieurs années d'exposition à l'atmosphère. La conséquence directe de ceci est que ces rejets, considérés initialement comme non problématiques, étaient, en fait, problématiques. Dans certains cas, la génération de métaux n'a été néanmoins qu'observable seulement qu'après plusieurs années en raison des mécanismes de sorption et de précipitation qui retiennent les métaux à l'intérieur du rejet et retardent la détection de la contamination.

Les essais proposés par le gouvernement (TCLP, SPLP, CTEU-9) pour déterminer le risque associé aux rejets générant du drainage neutre contaminé sont des essais peu adéquats, car ils reproduisent des conditions acides, qui ne sont pas représentatives des conditions réelles de DNC ou utilisent simplement de l'eau déionisée qui ne permet pas de déterminer à quel point les phénomènes d'immobilisation sont prédominants. La durée de ces essais est trop courte pour déterminer le risque de DNC. Pour ces raisons, des essais ont été proposés récemment utilisant des agents chélateurs pouvant empêcher l'immobilisation des métaux d'intérêt dans les rejets miniers.

Cependant, ces essais ne suffisent pas à eux seuls afin de prédire le DNC. C'est pourquoi cette thèse a proposé de créer une méthode intégratrice visant à prédire le potentiel de génération de DNC.

La méthodologie proposée pour atteindre l'objectif principal de la thèse peut être résumée comme suit :

- Caractérisation des teneurs en métaux et métalloïdes des matériaux (C) et détermination des contaminants pouvant être problématiques à cause de leur concentration;
- Caractérisation minéralogique avec cartographie chimique pour déterminer où se trouvent les contaminants (une attention particulière doit être portée aux minéraux sulfureux qui lixivient souvent les contaminants problématiques);
- Essais cinétiques modifiés avec EDTA (avec une concentration étant égale à deux fois la concentration en cation) afin de déterminer si les contaminants sont lixiviables et les taux de lixiviation sans immobilisation;
- Essais de sorption afin de déterminer la capacité de rétention maximale (q_{\max}) des contaminants dans le matériel par sorption avec une isotherme de Langmuir;
- Calcul du ratio q_{\max}/C pour déterminer le risque de DNC. Si le ratio est inférieur à 1, le risque de DNC est avéré. Si le ratio est bien supérieur à 1, le risque de DNC est faible. Sinon, le risque est incertain
- Caractérisation post-démantèlement permettant de mieux comprendre les mécanismes de génération de contaminants

L'article 1 (voir Annexe A) met en évidence l'utilisation de la méthode sur les roches stériles provenant de Lac Tio, Québec. L'article 1 permet de répondre à l'objectif spécifique 1 et 2. L'objectif spécifique 1 était de tester la méthode sur un contrôle positif tandis que l'objectif spécifique 2 était d'adapter la concentration d'EDTA pour éviter un surplus ou un manque d'EDTA. L'utilisation de la méthodologie sur ces matériaux était essentielle, car ces matériaux sont connus comme matériaux générateurs de nickel, et donc utiles pour valider l'adéquation de la méthode pour prédire le drainage neutre contaminé. Les résultats ont montré que les teneurs de contaminants préoccupants dans le matériel était le nickel qui variait de 270 à 590 mg/kg. Les analyses minéralogiques par microscopie à balayage électronique ont révélé que le nickel était présent dans la pyrite à une teneur moyenne de 2,1 % de Ni, suggérant la vraisemblance que ce Ni

est lixiviable lorsque la pyrite s'oxyde. Les essais avec EDTA ont démontré que le Ni était effectivement lixiviable et atteignait des concentrations de 37 mg/L alors que les concentrations maximales observées dans les rinçages contrôles ne dépassaient pas 0,22 mg/L. Le taux de lixiviation du Ni a été estimé à $1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/kg/jour, ce qui équivaut à 0,106 mg par kg par jour. La capacité maximale de sorption du matériel estimée pour le Ni varie entre 127 et 197 mg/kg. Le calcul du ratio de risque donne un ratio q_{\max}/C_{Ni} de 0,33 pour la plus haute capacité de sorption et la plus grande concentration et diminue à 0,21 si la plus petite capacité de sorption est utilisée pour le calcul. Il en va de même avec les teneurs plus faibles de Ni observées avec des ratios bien inférieurs à 1, suggérant le potentiel avéré de génération de DNC en Ni dans ce matériel.

Alors que la méthodologie s'est montrée efficace sur un matériel que l'on connaissait pour sa génération de DNC, il était nécessaire d'appliquer la méthode à d'autres matériaux pour déterminer leur risque de DNC. L'article 2 (voir annexe B) met en avant l'utilisation de la méthode sur de multiples matériaux provenant de la mine Canadian Malartic et répond à l'objectif spécifique 2. Les matériaux nécessitaient d'être testés, car ceux-ci étaient soupçonnés d'avoir un risque associé au DNC en Zn et ils étaient aussi envisagés comme matériaux de restauration sur le site. Les teneurs en métaux étaient faibles pour CPO et CGR. CGR présentait un risque incertain de drainage minier acide. Toutefois, AUM et TCH avaient des teneurs élevées en nickel (910-990 mg/kg pour AUM et 880-1200 mg/kg). Tous les matériaux avaient des concentrations en Zn inférieures à 100 mg/kg et les matériaux autres que CGR ont été classés comme non générateur d'acide avec les tests statiques. La microscopie à balayage a relevé des quantités variables de grains de pyrite (CPO 0,6 %, CGR 1,7 %, AUM 1,9 %, TCH 2,4 %) mais ceux-ci ne contenaient pas de contamination en Ni ou en Zn. Dans AUM et TCH, le nickel était situé surtout dans le talc qui est une phase minérale majeure dans les deux échantillons. Le talc n'est pas une phase minérale qui s'altère facilement en contact avec l'oxygène. Ceci indiquait que la probabilité de lixiviation du Ni et du Zn était relativement faible. Les essais avec EDTA ont confirmé ce fait : le Ni n'a pas dépassé 1 mg/L, avec AUM et TCH étant les lithologies dans lesquelles le Ni était le plus lixivié. Les concentrations de Zn étaient aussi inférieures à 1 mg/L et le Zn était lixivié similairement par AUM, CGR et CPO et TCH lixivait légèrement moins de Zn. Les matériaux ont démontré des capacités de sorption pour le Zn très élevées (approximativement 1100 mg/kg), ce qui est bien supérieur aux concentrations de Zn dans les matériaux. Le risque de DNC résultant est dès lors

faible concernant le Zn. Cet article a démontré l'importance d'inclure la minéralogie dans les caractérisations pour déterminer le risque associé au DNC.

Il était aussi pertinent de tester la méthode de prédiction et de lixiviation à l'EDTA sur un matériel qui lixivie des oxyanions. C'est cette problématique qui est abordée dans l'article 3 (voir annexe C). Les résidus provenant de la mine Eléonore sont désulfurés et épaissis avant leur déposition. Le processus de désulfuration n'enlève pas complètement la löllingite qui est un minéral arsénieux (FeAs_2) et l'arsénopyrite (FeAsS) qui lixivient de l'arsenic dans les eaux de drainage à des concentrations de 1 à 2 mg/L. Il était important, dès lors, de comprendre la dynamique de lixiviation des minéraux arsénieux dans ces résidus, de déterminer si les rinçages cinétiques avec agent chélateur étaient pertinents pour les oxyanions et de savoir comment la problématique pouvait évoluer à l'avenir. Les concentrations initiales d'arsenic du matériel étaient de 527 mg/kg et le matériel était considéré comme non générateur d'acide. Le résidu a été concentré par gravimétrie par lit fluidisé analogue à une table de Wilfey (procédé breveté IOS) afin d'avoir de meilleures statistiques sur les minéraux sulfureux et arsénifères. Les résultats ont montré que le minéral arsénifère dominant dans le concentré obtenu était la löllingite (5,5 % poids dans le concentré, légèrement contaminée en Sb à 0,44 %) et que celle-ci était complètement libérée suivi par de l'arsénopyrite (0,3 % poids dans le concentré, légèrement contaminée en Sb à 1,12 %). De la pyrrhotite a aussi été détectée dans le concentré (1,3 % poids dans le concentré avec des traces de Ni à 0,17 %). Ces informations indiquent que la löllingite est le minéral le plus concentré et vraisemblablement le coupable de la lixiviation avec l'arsénopyrite. Les essais cinétiques avec EDTA ont montré que la lixiviation des oxyanions (Sb et As) a été très effective, au point où en une année d'essais cinétique, l'As était, en théorie, complètement épuisé. Ceci était surprenant et des analyses post-démantèlement ont effectivement montré que les teneurs en As avaient diminué de 527 mg/kg à 20 mg/kg en surface des résidus avec un léger gradient de concentration en profondeur pour atteindre 49 mg/kg. Les expériences de sorption ont été effectuées sur le matériel initial et sur le résidu contrôle final, couche supérieure (2-5 cm) et sur la couche inférieure (15-25 cm). Les résultats montrent des capacités faibles de sorption (43 mg/kg pour l'initial, 50 mg/kg pour le final supérieur et 76 mg/kg pour le final inférieur). Il est difficile d'interpréter les différences de résultats entre le matériel initial et le final car la différence de capacité reste faible, mais il est possible que la capacité de sorption augmente avec le temps dans le cas de ces résidus. Néanmoins, la sorption n'est pas assez élevée pour contrebalancer la lixiviation de l'arsenic et ne

semble pas être le mécanisme dominant. En effet, les ratios fer-arsenic suggèrent que l'arsenic devrait coprécipiter avec les oxydes de fer et si le ratio reste constant, les concentrations d'arsenic devraient rester stables dans le temps. Plus de recherche est nécessaire pour déterminer la pertinence de la sorption dans le cas des oxyanions comme l'As et le Sb.

Des résultats supplémentaires ont été présentés dans la discussion. Les essais en mini-cellules sur les résidus d'Eléonore ont permis de sélectionner l'agent chélateur le plus approprié pour les essais cinétiques en colonne. En effet, le citrate et l'oxalate ne sont pas recommandés malgré leur biodégradabilité, car le citrate a une forte affinité avec le fer et va avoir tendance à précipiter si celui-ci est trop concentré tandis que l'oxalate a une forte affinité avec le calcium qui lui aussi va précipiter en trop grandes concentrations. L'un des agents chélateurs biodégradables qui aurait pu être prometteur est le GLDA, surtout pour des essais de terrain. Néanmoins, il faut être conscient que le GLDA est encore peu étudié et plus d'études sont nécessaires pour comprendre les impacts que celui-ci a sur les phases minérales, surtout sur l'oxydation des sulfures. L'EDTA restait la meilleure alternative pour les essais cinétiques au laboratoire, car celui-ci est connu et efficace pour sa capacité de complexation des cations. Les résultats d'analyse d'ADN microbien ont démontré que la microbiologie dans les rejets miniers est très diversifiée et que les essais en colonne standards et modifiés avec agent chélateur avaient des impacts majeurs sur les communautés de bactéries. Les implications de ces changements est complexe et n'a pas pu être analysées dans le cadre de cette thèse mais il est suggéré de commencer d'intégrer plus souvent des caractérisations microbiologiques dans les études géochimiques.

Pour terminer, des recommandations peuvent être soulignées par rapport aux limites et aux nuances émises dans la discussion :

- Afin d'affiner les prédictions fournies par la méthode, il serait envisageable de travailler de manière plus approfondie sur les différents essais :
 - Faire des caractérisations initiales en fonction des fractions granulométriques afin de mieux comprendre la répartition des contaminants dans les fractions granulométriques
 - Faire des digestions partielles qui permettraient de ne pas prendre en compte des métaux qui sont dans des minéraux réfractaires à l'oxydation
 - Inclure la libération minérale dans les calculs de risque

- Étudier l'altération de minéraux contaminés qui ont des zonations chimiques
- Effectuer des essais cinétiques avec EDTA sur des minéraux purs pour déterminer à quelles concentrations l'EDTA est excessif en termes d'altération minérale
- Effectuer des essais cinétiques avec EDTA à plus grande échelle (avec toutes les précautions que ça prend) pour comprendre l'effet d'échelle
- Continuer d'étudier d'éventuelles alternatives à l'EDTA comme agent chélateur
- Approfondir les connaissances par rapport aux essais de sorption en comprenant les rôles des différentes variables (le temps d'équilibre, la température, le volume de liquide, la masse de solide, le ratio solide-liquide, l'agitation, la granulométrie du matériel, le pH de la solution, les concentrations du contaminant, le nombre d'échantillons pour isothermes, la compétition des cations pour les sites de sorption, et l'évolution de la capacité de sorption dans le temps).
- Comprendre les effets d'échelle afin de pouvoir faire des tests à plus petites échelles pour des sites en exploration ou en développement et pouvoir extrapoler les résultats
- Tester la méthode sur des matériaux qui génèrent du DNC en oxyanions après plusieurs années
- Mieux comprendre et répertorier les cas de DNC en oxyanions
- Approfondir la compréhension du rôle de la microbiologie dans les rejets miniers
- Une approche plus systématique telle qu'elle a été présentée dans cette thèse doit être abordée avec les rejets miniers considérés comme non générateur d'acide. Celle-ci doit être appliquée à d'autres matériaux connus pour leur génération de DNC afin de gagner en précision et de déterminer des ratios précis de risque de DNC.

RÉFÉRENCES

- Académie Française. (2024). Chélate. Dans Dictionnaire de l'Académie Française. <https://www.dictionnaire-academie.fr/article/A9C1858>
- Aleksakhin, R. (2009). Radioactive contamination as a type of soil degradation. *Eurasian Soil Science*, 42, 1386-1396.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Allada, R. K., Peltier, E., Navrotsky, A., Casey, W. H., Johnson, C. A., Berbeco, H. T., & Sparks, D. L. (2006). Calorimetric determination of the enthalpies of formation of hydrotalcite-like solids and their use in the geochemical modeling of metals in natural waters. *Clays and Clay Minerals*, 54(4), 409-417. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540401>
- Amar, H., Benzaazoua, M., Elghali, A., Bussière, B., & Duclos, M. (2020). Upstream environmental desulphurisation and valorisation of waste rocks as a sustainable AMD management approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 215, 106555. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106555>
- Amos, R. T., Blowes, D. W., Bailey, B. L., Sego, D. C., Smith, L., & Ritchie, A. I. M. (2015). Waste-rock hydrogeology and geochemistry. *Environmental Geochemistry of Modern Mining*, 57(Supplement C), 140-156. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.020>
- Anderson, M. P. (1984). Movement of contaminants in groundwater: Groundwater transport-advection and dispersion. *Groundwater contamination*, 37-45.
- Appelo, C., & Postma, D. (2005). *Groundwater and pollution*. Rotterdam: Balkema.
- Arbel, A., Katz, I., & Sarig, S. (1991). Dissolution of hydroxyapatite by calcium complexing agents. *Journal of Crystal Growth*, 110(4), 733-738. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90630-N](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90630-N)
- Association française de normalisation. (1995). Chélation. Dans Agents de surface : Vocabulaire. (1st ed.). International Organization for Standardization; WorldCat.org.

- Asta, M. P., Cama, J., Ayora, C., Acero, P., & de Giudici, G. (2010). Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions. *Chemical Geology*, 273(3-4), 272-285.
- ASTM. (2013). D5744-18, Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D5744-18>
- ASTM. (2023). D4646-16 Standard Test Method for 24 h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments. <https://doi.org/10.1520/D4646-16R23>
- ASTM Committee D-18 on Soil and Rock, American Society for Testing and Materials, & ASTM Subcommittee D1803 on Texture, P. and D. C. of S. (2009). Standard test methods for particle-size distribution (gradation) of soils using sieve analysis. ASTM International; WorldCat.
- ASTM Committee D-18 on Soil and Rock, & ASTM Subcommittee D1803 on Texture, P. and D. C. of S. (2006). Standard test method for specific gravity of soil solids by gas pycnometer. ASTM International; WorldCat.
- ASTM Committee D-18 on Soil and Rock, & ASTM Subcommittee D1803 on Texture, P. and D. C. of S. (2007). Standard test method for particle-size analysis of soils. ASTM International; WorldCat.
- Baevens, B., & Bradbury, M. H. (1995). A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part II: Sorption measurements. Paul Scherrer Inst.(PSI).
- Ball, J. W., & Nordstrom, D. K. (1989). Final revised analyses of major and trace elements from acid mine waters in the Leviathan mine drainage basin, California and Nevada-October 1981 to October 1982. *Water-Resources Investigations Report*, 89, 4138.
- Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., & Lawrance, G. A. (1996). Heavy metals in wastewater : Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant. *Waste Management*, 16(8), 717-725. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(97\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(97)00014-7)
- Barnes, A., Thomas, D., Bowell, R., Sapsford, D., Kofoed, J., Dey, M., Williams, K., Annells, R., & Grogan, J. (2009). The Assessment of the ARD potential for a 'Climax' type porphyry molybdenum deposit in a high Arctic environment. 22-26.

- Battistel, M., Stolze, L., Muniruzzaman, M., & Rolle, M. (2021). Arsenic release and transport during oxidative dissolution of spatially-distributed sulfide minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124651. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124651>
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1113-1>
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Plante, B., Pepin, G., Aubertin, M., Chouteau, M., Dawood, I., Intissar, R., Lessard, G., Monzon, M., Peregoedova, A., Zagury, G., Molson, J., & Laflamme, D. (2015). Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio. *Déchets, sciences et techniques*. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2238>
- Biela, R., & Kučera, T. (2016). Efficacy of Sorption Materials for Nickel, Iron and Manganese Removal from Water. *International Conference on Efficient & Sustainable Water Systems Management toward Worth Living Development, 2nd EWaS 2016*, 162, 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.012>
- Bigham, J. M., & Nordstrom, D. K. (2000). Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1), 351-403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Blackmore, S., Vriens, B., Sorensen, M., Power, I. M., Smith, L., Hallam, S. J., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2018). Microbial and geochemical controls on waste rock weathering and drainage quality. *Science of The Total Environment*, 640-641, 1004-1014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.374>
- Blowes, D. W., Carol J. Ptacek, Frind, E. O., Johnson, R. H., Robertson, W. D., & Molson, J. W. (1994). Acid-neutralization reactions in inactive mine tailings impoundments and their effect on the transport of dissolved metals. *Proceedings America Society of Mining and Reclamation*, 429-438.
- Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (1990). The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied geochemistry*, 5(3), 327-346.

- Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., & Gould, W. D. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, 13(6), 687-705.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., & Puls, R. W. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers 11 Disclaimer : The U. S. Environment Protection Agency through its Office of Research and Development partially funded and collaborated in the research described here under assistance agreement number CR-823017 to the University of Waterloo. It has not been subjected to Agency review and therefore does not necessarily reflect the views of the Agency, and no official endorsement should be inferred. Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement or recommendation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(1), 123-137. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(00\)00122-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00122-4)
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., & Weisener, C. G. (2005). The Geochemistry of Acid Mine. *Environmental geochemistry*, 9, 149.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. Dans *Treatise on Geochemistry* (p. 131-190). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0>
- Bolle, O., Charlier, B., Bascou, J., Diot, H., & McEnroe, S. A. (2014). Anisotropy of magnetic susceptibility versus lattice- and shape-preferred orientation in the Lac Tio hemo-ilmenite ore body (Grenville province, Quebec). Methods and applications of magnetic anisotropy: A tribute to Graham Borradaile, 629, 87-108. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.01.012>
- Bolster, C. H., & Hornberger, G. M. (2007). On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal*, 71(6), 1796-1806. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0304>
- Bolt, G. H. (1979). Chapter 1 : The Ionic Distribution in the Diffuse Double Layer. Dans G. H. Bolt (Éd.), *Developments in Soil Science* (Vol. 5, p. 1-26). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70656-1](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70656-1)
- Bondu, R., Cloutier, V., Rosa, E., & Benzaazoua, M. (2017). Mobility and speciation of geogenic arsenic in bedrock groundwater from the Canadian Shield in western Quebec, Canada.

Science of The Total Environment, 574, 509-519.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.210>

Botero, Y. L., Demers, I., Cisternas, L. A., Ávila, A., & Benzaazoua, M. (2024). A cleaner production strategy for acid mine drainage prevention of waste rock: A porphyry copper case. *International Journal of Mining Science and Technology*, 34(8), 1163-1177. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2024.07.012>

Bouzahzah, H. (2013). Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédition fiable du drainage minier acide [UQAT]. WorldCat.org. <http://depositum.uqat.ca/id/eprint/578/>

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014a). Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment*, 33. <https://doi.org/10.1007/s10230-013-0249-1>

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014b). Recommandations sur l'utilisation des outils de prédition du drainage minier acide. *Déchets, sciences et techniques*, 68. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.111>

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014c). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédition du drainage minier acide. *Déchets, sciences et techniques*, 66. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.340>

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2015). ASTM Normalized Humidity Cell Kinetic Test: Protocol Improvements for Optimal Sulfide Tailings Reactivity. *Mine Water and the Environment*, 34, 242-257. <https://doi.org/10.1007/s10230-014-0307-3>

Bowell, R. J., Alpers, C. N., Jamieson, H. E., Nordstrom, D. K., & Majzlan, J. (2014). The environmental geochemistry of arsenic—An overview—. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1), 1-16.

Bowell, R., Sapsford, D. J., Dey, M., & Williams, K. P. (2006). PROTOCOLS AFFECTING THE REACTIVITY OF MINE WASTE DURING LABORATORY-BASED KINETIC TESTS. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 2006, 247-270. <https://doi.org/10.21000/JASMR06020247>

- Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2005). Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17), 4187-4197. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.014>
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- Brough, C., Strongman, J., Bowell, R., Warrender, R., Prestia, A., Barnes, A., & Fletcher, J. (2017). Automated environmental mineralogy; the use of liberation analysis in humidity cell testwork. *Sustainable Minerals*, 107, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.006>
- Brown, A. D., & Jurinak, J. J. (1989). Mechanism of Pyrite Oxidation in Aqueous Mixtures. *Journal of Environmental Quality*, 18(4), 545-550. <https://doi.org/10.2134/jeq1989.00472425001800040028x>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004 : Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052. <https://doi.org/10.1139/T07-040>
- Bussière, B., Aubertin, M., Mbonimpa, M., Molson, J. W., & Chapuis, R. P. (2007). Field experimental cells to evaluate the hydrogeological behaviour of oxygen barriers made of silty materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(3), 245-265. [WorldCat.org](https://doi.org/10.1139/t06-120). <https://doi.org/10.1139/t06-120>
- Bussière, B., & Guittonny, M. (Éds.). (2021). Hard Rock Mine Reclamation : From Prediction to Management of Acid Mine Drainage (1re éd.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315166698>
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., Bussière, B., & Potvin, R. (2016). Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 310, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.069>
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., & Zagury, G. J. (2018). Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management*, 212, 142-159. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.002>

Campbell, J. L., & Eick, M. J. (2002). Effects of oxyanions on the edta-promoted dissolution of goethite. *Clays and Clay Minerals*, 50(3), 336-341. <https://doi.org/10.1346/00098600260358094>

Castaldi, P., Mele, E., Silvetti, M., Garau, G., & Deiana, S. (2014). Water treatment residues as accumulators of oxoanions in soil. Sorption of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.037>

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2023). Méthode d'analyse MA.100-Lix.Com Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>

Charland, A., Perron, M., Rispoli, A., Bussière, M., & Bergeron, S. (2018). Éléonore Opérations, Québec, Canada, NI 43'101 [Technical Report]. Goldcorp.

Charlier, B., Namur, O., Malpas, S., de Marneffe, C., Duchesne, J.-C., Auwera, J. V., & Bolle, O. (2010). Origin of the giant Allard Lake ilmenite ore deposit (Canada) by fractional crystallization, multiple magma pulses and mixing. *Lithos*, 117(1), 119-134. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.02.009>

Chen, X. (2015). Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information*, 6(1). <https://doi.org/10.3390/info6010014>

Chen, Y., Wang, C., Dong, S., Jiang, L., Shi, Y., Li, X., Zou, W., & Tan, Z. (2019). Microbial community assembly in detergent wastewater treatment bioreactors : Influent rather than inoculum source plays a more important role. *Bioresource Technology*, 287, 121467. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121467>

Chopard, A., Marion, P., Mermillod-Blondin, R., Plante, B., & Benzaazoua, M. (2019). Environmental Impact of Mine Exploitation : An Early Predictive Methodology Based on Ore Mineralogy and Contaminant Speciation. *Minerals*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/min9070397>

Christl, I., & Kretzschmar, R. (1999). Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface : Implications for surface site density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), 2929-2938. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00266-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00266-5)

Church, S. E., Von Guerard, P., & Finger, S. E. (2007). Integrated investigations of environmental effects of historical mining in the Animas River Watershed, San Juan County, Colorado (Report 1651; Version 1.0, Professional Paper). USGS Publications Warehouse. <https://doi.org/10.3133/pp1651>

Climat Havre-St-Pierre : Température de l'eau à, Température moyenne Havre-St-Pierre, Pluviométrie, diagramme ombrothermique pour Havre-St-Pierre—Climate-Data.org. (2021). <https://fr.climate-data.org/amerique-du-nord/canada/quebec/havre-st-pierre-857594/>

Coelho, C., Foret, C., Bazin, C., Leduc, L., Hammada, M., Inácio, M., & Bedell, J. P. (2018). Bioavailability and bioaccumulation of heavy metals of several soils and sediments (from industrialized urban areas) for Eisenia fetida. *Science of The Total Environment*, 635, 1317-1330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.213>

Colmer, A. R., & Hinkle, M. E. (1947). The role of microorganisms in acid mine drainage : A preliminary report. *Science*, 106(2751), 253-256.

Colmer, A. R., Temple, K. L., & Hinkle, M. E. (1950). An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *Journal of Bacteriology*, 59(3), 317-328. PubMed. <https://doi.org/10.1128/jb.59.3.317-328.1950>

Commission d'enrichissement de la langue française (France). (2005). Polydenté. Dans FranceTerme. FranceTerme. https://gdt.oqlf.gouv.qc.ca/ficheOqlf.aspx?Id_Fiche=26537785

Coudert, L., Bondu, R., Rakotonimaro, T. V., Rosa, E., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2020). Treatment of As-rich mine effluents and produced residues stability : Current knowledge and research priorities for gold mining. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121920. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121920>

Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., & Bussière, B. (2011). Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills : A leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), 1467-1476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.070>

Covelo, E. F., Vega, F. A., & Andrade, M. L. (2007). Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1), 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.018>

- Cravotta, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 1 : Constituent quantities and correlations. Sulfide Oxidation - Sulfide Oxidation: Insights from Experimental, Theoretical, Stable Isotope, and Predictive Studies in the Field and Laboratory, 23(2), 166-202. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.011>
- Cravotta III, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2 : Geochemical controls on constituent concentrations. Applied Geochemistry, 23(2), 203-226. USGS Publications Warehouse. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.003>
- Crawford, R. J., Harding, I. H., & Mainwaring, D. E. (1993). Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. Langmuir, 9(11), 3050-3056. <https://doi.org/10.1021/la00035a051>
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates : A multi-tool approach. Applied geochemistry, 16(7-8), 803-819.
- Dabrowska, M., Debiec-Andrzejewska, K., Andrunik, M., Bajda, T., & Drewniak, L. (2021). The biotransformation of arsenic by spent mushroom compost – An effective bioremediation agent. Ecotoxicology and Environmental Safety, 213, 112054. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112054>
- Dalacorte, L., Escosteguy, P. A. V., & Bortoluzzi, E. C. (2019). Sorption of Copper and Zinc from Aqueous Solution by Metabasalt Residue and its Mineralogical Behavior. Water, Air, & Soil Pollution, 230(4), 90. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4141-x>
- Davidson, A. (1995). A review of the Grenville orogen in its North American type area. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 16(1), 3-24.
- Davidson, A. (2008). Late Paleoproterozoic to mid-Neoproterozoic history of northern Laurentia : An overview of central Rodinia. Precambrian Research, 160(1-2), 5-22.
- De Klerk, R. J., Feldmann, T., Daenzer, R., & Demopoulos, G. P. (2015). Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization : The effect of circuit

- staging, co-ions and equilibration pH on long-term arsenic retention. *Hydrometallurgy*, 151, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.003>
- De Souza, S., Dubé, B., McNicoll, V. J., Dupuis, C., Mercier-Langevin, P., Creaser, R. A., & Kjarsgaard, I. M. (2015). Geology, hydrothermal alteration, and genesis of the world-class Canadian Malartic stockwork-disseminated Archean gold deposit, Abitibi, Quebec. *Targeted geoscience initiative*, 4, 113-126.
- Deepatana, A., & Valix, M. (2006). Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes : Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 925-933. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.015>
- Demers, I. (2008). Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide [Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue]. WorldCat.org. <http://depositum.uqat.ca/id/eprint/116/>
- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M., & Aubertin, M. (2011). Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 219(1-4), 113-128. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0692-6>
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 21(4), 317-329.
- Demers, I., Molson, J., Bussière, B., & Laflamme, D. (2013). Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Applied Geochemistry*, 33, 346-356. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.02.025>
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Laflèche, M. (2008). Soil washing for metal removal : A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 1-31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.043>
- Dockrey, J. W., Lindsay, M. B., Mayer, K. U., Beckie, R. D., Norlund, K. L., Warren, L. A., & Southam, G. (2014). Acidic microenvironments in waste rock characterized by neutral drainage : Bacteria–mineral interactions at sulfide surfaces. *Minerals*, 4(1), 170-190.

- Domingue, C. (2017). Modélisation 3D de l'écoulement de l'eau souterraine et évaluation de l'efficacité de différentes méthodes de cimentation pour la réduction d'infiltrations d'eau à la mine Éléonore. Université Laval.
- Drahota, P., Ettler, V., Culka, A., Rohovec, J., & Jedlička, R. (2022). Effect of relative humidity on oxidation products of arsenopyrite and löllingite. *Chemical Geology*, 605, 120945. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120945>
- Du, Y. J., & Hayashi, S. (2006). A study on sorption properties of Cd²⁺ on Ariake clay for evaluating its potential use as a landfill barrier material. *Applied Clay Science*, 32(1), 14-24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.01.003>
- Duval, C., & Duval, R. (1978). Ligand. Dans *Dictionnaire de la chimie et de ses applications* (3ème). Technique et documentation.
- Dzombak, D. A. (1986). Toward a uniform model for the sorption of inorganic ions on hydrous oxides.
- Echeverria, J. C., Morera, M. T., Mazkiaran, C., & Garrido, J. J. (1998). Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental pollution*, 101(2), 275-284.
- Egginton, R. A., & Boland, J. N. (1982). Weathering of Enstatite to Talc Through a Sequence of Transitional Phases. *Clays and Clay Minerals*, 30(1), 11-20. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300102>
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Bussière, B., & Villarraga-Gómez, H. (2018). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part I: Mineralogical approach. *Applied Geochemistry*, 99, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.021>
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Bouzahzah, H. (2019). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement. *Applied Geochemistry*, 100, 316-325. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.010>
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Genty, T. (2019). Spatial Mapping of Acidity and Geochemical Properties of Oxidized Tailings within the Former Eagle/Telbel Mine Site. *Minerals*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/min9030180>

- Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait-khouia, Y., Bouzahzah, H., & Hakkou, R. (2023). Prediction of acid mine drainage: Where we are. *Earth-Science Reviews*, 241, 104421. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104421>
- Epelde, L., Hernández-Allica, J., Becerril, J. M., Blanco, F., & Garbisu, C. (2008). Effects of chelates on plants and soil microbial community: Comparison of EDTA and EDDS for lead phytoextraction. *Science of The Total Environment*, 401(1), 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.024>
- Eriksson, N., & Destouni, G. (1997). Combined effects of dissolution kinetics, secondary mineral precipitation, and preferential flow on copper leaching from mining waste rock. *Water Resources Research*, 33(3), 471-483. <https://doi.org/10.1029/96WR03466>
- Ervanne, H., Puukko, E., & Hakanen, M. (2013). Modeling of sorption of Ni, Se, Nb, Mo, Sn, Eu, Pa, Th and U on kaolinite and illite in Olkiluoto groundwater simulants (p. 86). http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:45087777
- Everett, D. H. (1972). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4), 577-638. <https://doi.org/10.1351/pac197231040577>
- Fawcett, S. E., & Jamieson, H. E. (2011). The distinction between ore processing and post-depositional transformation on the speciation of arsenic and antimony in mine waste and sediment. *Chemical Geology*, 283(3), 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.02.019>
- Feldmann, J. (2003). Other organometallic compounds in the environment. *Organometallic compounds in the environment*, 353.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., & Sparks, D. L. (1997). Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2), 315-320. <https://doi.org/10.1021/es950653t>
- Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A., & Tavares, T. (2011). Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study. *Geoderma*, 164(3), 232-237. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.06.016>

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Ford, R. G., Scheinost, A. C., & Sparks, D. L. (2001). FRONTIERS IN METAL SORPTION/PRECIPITATION MECHANISMS ON SOIL MINERAL SURFACES. *ADVANCES IN AGRONOMY*, 74, 42-63. WorldCat.org.
- Frost, M., Grey, I., Harrowfield, I., & Mason, K. (1983). The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia. *Mineralogical Magazine*, 47(343), 201-208.
- Frostad, S. R., Price, W. A., & Bent, H. (2003). Operational NP determination—Accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. *Mining and the environment*, Sudbury, 231-237.
- Fukuma, T. (2010). Water distribution at solid/liquid interfaces visualized by frequency modulation atomic force microscopy. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(3), 033003. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/3/033003>
- Gaillard, N., Williams-Jones, A. E., Clark, J. R., Lypaczewski, P., Salvi, S., Perrouty, S., Piette-Lauzière, N., Guilmette, C., & Linnen, R. L. (2018). Mica composition as a vector to gold mineralization : Deciphering hydrothermal and metamorphic effects in the Malartic district, Quebec. *Ore Geology Reviews*, 95, 789-820. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.009>
- Giles, D. E., Mohapatra, M., Issa, T. B., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3011-3022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.018>
- Godbout, J., Bussiere, B., Benzaazoua, M., & Aubertin, M. (2010). Influence of pyrrhotite content on the mechanical and chemical behaviour of cemented paste backfill. 163-173. https://doi.org/10.36487/ACG_rep/1063_14_Godbout
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review. *Water Research*, 42(6), 1343-1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>

- Good, N. E., Winget, G. D., Winter, W., Connolly, T. N., Izawa, S., & Singh, R. M. M. (1966). Hydrogen Ion Buffers for Biological Research*. *Biochemistry*, 5(2), 467-477. <https://doi.org/10.1021/bi00866a011>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>
- Guo, X., Wei, Z., Wu, Q., Li, C., Qian, T., & Zheng, W. (2016). Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability : Field experiments. *Chemosphere*, 147, 412-419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.087>
- Gustafsson. (2013). Visual MINTEQ (Version 3.1) [Software]. <https://vminteq.com/download/>
- Gylienė, O., Aikaitė, J., & Nivinskienė, O. (2004). Recycling of Ni(II)-citrate complexes using precipitation in alkaline solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1), 105-111. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.008>
- Hamdi, J. (2011). Mesures expérimentales des concentrations en oxygène sur le terrain et modélisations numériques pour évaluer le flux de diffusion dans la couverture du site minier LTA [École polytechnique de Montréal]. http://gateway.proquest.com/openurl?url_ver=Z39.88-2004&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:dissertation&res_dat=xri:pqdiss&rft_dat=xri:pqdiss:MR88156 WorldCat.org.
- Hao, W., Flynn, S. L., Alessi, D. S., & Konhauser, K. O. (2018). Change of the point of zero net proton charge (pHPZNPC) of clay minerals with ionic strength. *Chemical Geology*, 493, 458-467. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.023>
- Harter, R. D., & Baker, D. E. (1977). Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Science Society of America Journal*, 41(6), 1077-1080.
- Heikkinen, P. M., & Räisänen, M. L. (2009). Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments. *Applied Geochemistry*, 24(7), 1224-1237. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.007>

- Heikkinen, P. M., Räisänen, M. L., & Johnson, R. H. (2009). Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments : Acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 28(1), 30-49.
- Helt, K. M., Williams-Jones, A. E., Clark, J. R., Wing, B. A., & Wares, R. P. (2014). Constraints on the genesis of the Archean oxidized, intrusion-related Canadian Malartic gold deposit, Quebec, Canada. *Economic Geology*, 109(3), 713-735. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.3.713>
- Henry, W., & Banks, J. (1803). III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 93, 29-274. <https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>
- Hensen, E. J. M., & Smit, B. (2002). Why Clays Swell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(49), 12664-12667. <https://doi.org/10.1021/jp0264883>
- Herath, I., Vithanage, M., & Bundschuh, J. (2017). Antimony as a global dilemma : Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution*, 223, 545-559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>
- Hornberger, R. J., & Brady, K. B. C. (1998). Kinetic (Leaching) Tests for the Prediction of Mine Drainage Quality. *Dans B. of M. and R. Pennsylvania, Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*. Pennsylvania Dept. of Environmental Protection.
- Hu, P., Yang, B., Dong, C., Chen, L., Cao, X., Zhao, J., Wu, L., Luo, Y., & Christie, P. (2014). Assessment of EDTA heap leaching of an agricultural soil highly contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, 117, 532-537. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.081>
- Huminicki, D. M. C., & Rimstidt, J. D. (2009). Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, 24(9), 1626-1634. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.032>
- Ihli, J., Wang, Y.-W., Cantaert, B., Kim, Y.-Y., Green, D. C., Bomans, P. H. H., Sommerdijk, N. A. J. M., & Meldrum, F. C. (2015). Precipitation of Amorphous Calcium Oxalate in Aqueous Solution. *Chemistry of Materials*, 27(11), 3999-4007. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01642>

- Inglezakis, V. J., Fyrillas, M. M., & Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 224-245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.023>
- International Network for Acid Prevention. (2009). The Global Acid Rock Drainage Guide. INAP. <http://www.gardguide.com>
- Islam, K., & Murakami, S. (2021). Global-scale impact analysis of mine tailings dam failures : 1915–2020. *Global Environmental Change*, 70, 102361. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102361>
- Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Adsorption of cadmium on riverine sediments : Quantitative treatment of the large particles. *Hydrological Processes*, 14(2), 261-270. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(20000215\)14:2<261::AID-HYP924>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(20000215)14:2<261::AID-HYP924>3.0.CO;2-N)
- Jakomin, L. M., Marbán, L., Grondona, S., Gloc Galli, M., & Martínez, D. E. (2015). Mobility of Heavy Metals (Pb, Cd, Zn) in the Pampeano and Puelche Aquifers, Argentina : Partition and Retardation Coefficients. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 95(3), 325-331. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1602-9>
- Jambor, J., Dutrizac, J., Groat, L., & Raudsepp, M. (2002). Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology*, 43(1), 1-17.
- Jamieson, H. E., Walker, S. R., & Parsons, M. B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *Environmental Geochemistry of Modern Mining*, 57, 85-105. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.014>
- Janzen, M. P., Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. (2000). Pyrrhotite reaction kinetics : Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1511-1522. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00421-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00421-4)
- Jelusic, M., & Lestan, D. (2014). Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties. *Science of The Total Environment*, 475, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.049>
- Jez, E., & Lestan, D. (2016). EDTA retention and emissions from remediated soil. *Chemosphere*, 151, 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.088>

- Jin, Q., Huang, L., Li, A., & Shan, A. (2017). Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity. *Chemosphere*, 185, 518-528. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.051>
- Jurjovec, J., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2002). Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings : A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), 1511-1523.
- Kalonji-Kabambi, A., Demers, I., & Bussière, B. (2020). Reactive transport modeling of the geochemical behavior of highly reactive tailings in different environmental conditions. *Applied Geochemistry*, 122, 104761. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104761>
- Katz, L. E., & Hayes, K. F. (1995). Surface Complexation Modeling : II. Strategy for Modeling Polymer and Precipitation Reactions at High Surface Coverage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(2), 491-501. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1128>
- Kaurin, A., Cernilogar, Z., & Lestan, D. (2018). Revitalisation of metal-contaminated, EDTA-washed soil by addition of unpolluted soil, compost and biochar : Effects on soil enzyme activity, microbial community composition and abundance. *Chemosphere*, 193, 726-736. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.082>
- Kelly, D. G., Mattson, K. M., Nielsen, K. S., Weir, R. D., & White, S. D. (2012). Neutron activation analysis of antimony in soils : A comparison of NAA with digestion/ICP-MS methods and 'consensus' laboratory data. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291(1), 89-94. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1240-6>
- Kent, D. B., Davis, J. A., Anderson, L. C. D., Rea, B. A., & Coston, J. A. (2002). Effect of adsorbed metal ions on the transport of Zn- and Ni-EDTA complexes in a sand and gravel aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17), 3017-3036. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00908-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00908-0)
- Khamphila, K., Kodama, R., Sato, T., & Otake, T. (2017). Adsorption and post adsorption behavior of schwertmannite with various oxyanions. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 5(2), 90-106.

- Kim, C., Lee, Y., & Ong, S. K. (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51(9), 845-853. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00155-3)
- Kim, D.-H., Shin, M.-C., Choi, H.-D., Seo, C.-I., & Baek, K. (2008). Removal mechanisms of copper using steel-making slag : Adsorption and precipitation. European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Sani Resort 22–25 April 2007, Halkidiki, Greece, 223(1), 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.226>
- Kim, E. J., & Baek, K. (2015). Enhanced reductive extraction of arsenic from contaminated soils by a combination of dithionite and oxalate. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.004>
- Kim, E. J., Jeon, E.-K., & Baek, K. (2016). Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA. *Chemosphere*, 152, 274-283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.005>
- Kisková, J., Perháčová, Z., Vlčko, L., Sedláková, J., Kvasnová, S., & Pristaš, P. (2018). The Bacterial Population of Neutral Mine Drainage Water of Elizabeth's Shaft (Slovinky, Slovakia). *Current Microbiology*, 75(8), 988-996. <https://doi.org/10.1007/s00284-018-1472-6>
- Klik, B., Gusiatin, Z. M., & Kulikowska, D. (2021). A holistic approach to remediation of soil contaminated with Cu, Pb and Zn with sewage sludge-derived washing agents and synthetic chelator. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127664. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127664>
- Koeberl, C. (1993). Instrumental neutron activation analysis of geochemical and cosmochemical samples : A fast and reliable method for small sample analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 168(1), 47-60. <https://doi.org/10.1007/BF02040877>
- Koppelman, M. H., & Dillard, J. G. (1977). A Study of the Adsorption of Ni(II) and Cu(II) by Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 25(6), 457-462. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250612>

- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides : 50years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1-61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>
- Kosmulski, M. (2020). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 275, 102064. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102064>
- Krishnamurti, G. S. R., & Huang, P. M. (1993). Formation of Lepidocrocite from Iron(II) Solutions : Stabilization by Citrate. *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 861-867. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700030037x>
- Kučera, J., & Soukal, L. (1993). Determination of As, Cd, Cu, Hg, Mo, Sb, and Se in biological reference materials by radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 168(1), 185-199. <https://doi.org/10.1007/BF02040891>
- Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2005). Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 288-292.
- Kumar, N., Andersson, M. P., van den Ende, D., Mugele, F., & Siretanu, I. (2017). Probing the Surface Charge on the Basal Planes of Kaolinite Particles with High-Resolution Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 33(50), 14226-14237. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03153>
- Kwon, J.-S., Yun, S.-T., Lee, J.-H., Kim, S.-O., & Jo, H. Y. (2010). Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria : Kinetics and equilibria of sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 307-313. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.052>
- Kwong, Y. T. J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective (1.32.1; MEND/NEDEM). Canadian Centre for Mineral and Energy Technology.
- Kwong, Y. T. J., & Ferguson, K. (1997). Mineralogical changes during NP determinations and their implications. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, 1, 435-447.

- Lacroix, E., Brovelli, A., Holliger, C., & Barry, D. A. (2012). Evaluation of Silicate Minerals for pH Control During Bioremediation : Application to Chlorinated Solvents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(5), 2663-2684. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1058-4>
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larochelle, C. G., Bussière, B., & Pabst, T. (2019). Acid-generating waste rocks as capillary break layers in covers with capillary barrier effects for mine site reclamation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 1-16.
- Lawrence, R. W., Poling, G. P., & Marchant, P. B. (1989). Investigation of predictive techniques for acid drainage (1.16.1 (a); MEND/NEDEM). *Energy and Mines ressources, Canada*.
- Lawrence, R. W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32(2), 100-106. <https://doi.org/10.1007/s002540050198>
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, 449-464.
- Lehouiller, P., Lampron, S., Gagnon, G., Houle, N., & Bouchard, F. (2021). Canadian Malartic Mine, Québec, Canada, NI 43-101 [Technical Report]. Canadian Malartic.
- Lévesque Michaud, M. (2016). Développement d'une méthode de prédition cinétique du drainage neutre contaminé avec agent complexant : Application au projet minier blackrock [Mémoire de Maîtrise]. École Polytechnique de Montréal.
- Lévesque Michaud, M., Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Leroux, J. (2017). Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 58-68. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.001>

- Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., & Li, A. (2011). Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin : Isotherm and kinetic modeling. *Water Research*, 45(3), 1177-1188. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.009>
- Li, M. G. (1997). Observed Mineral Dissolution in Humidity Cell Tests for Louvicourt Tailings. 22-26.
- Lindsay, M. B., Condon, P. D., Jambor, J. L., Lear, K. G., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2009). Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2212-2221.
- Lindsay, M. B. J., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Environmental Geochemistry of Modern Mining*, 57, 157-177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Liu, G., Wang, J., Xue, W., Zhao, J., Wang, J., & Liu, X. (2017). Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption. *Journal of Soils and Sediments*, 17(12), 2810-2821. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1712-6>
- Macías, F., Caraballo, M. A., & Nieto, J. M. (2012). Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *Journal of Hazardous Materials*, 229, 107-114.
- Mackay, D., & Wolkoff, A. W. (1973). Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 7(7), 611-614.
- Maest, A. S., & Nordstrom, D. K. (2017). A geochemical examination of humidity cell tests. *Applied Geochemistry*, 81, 109-131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.016>
- Maleki, A., Hayati, B., Najafi, F., Gharibi, F., & Joo, S. W. (2016). Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO₂ nanohybrid : Preparation, characterization and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.060>

- Manceau, A. (1995). The mechanism of anion adsorption on iron oxides : Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), 3647-3653. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00275-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00275-5)
- Marion, S. P., & Thomas, A. W. (1946). Effect of diverse anions on the pH of maximum precipitation of “aluminum hydroxide”. *Journal of Colloid Science*, 1(3), 221-234. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(46\)90044-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(46)90044-X)
- Martel, V. B., Bussière, B., Côté, J., & Mbonimpa, M. (2015). Laboratory column experiment to evaluate oxygen diffusion through covers with capillary barrier effects subjected to freeze-thaw cycles. *Dans Cold Regions Engineering 2015* (p. 34-45).
- Martínez, C. E., & McBride, M. B. (1998). Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in Iron Oxides : Solid Phase Transformation and Metal Solubility after Aging and Thermal Treatment. *Clays and Clay Minerals*, 46(5), 537-545. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460507>
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., & Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(5), 916-932. <https://doi.org/10.1139/t03-040>
- MDDEP. (2012). Directive 019 sur l'industrie minière : Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec.
- Medicinal Chemistry | Chelation Therapy. (2021). Pharmafactz. <https://pharmafactz.com/medicinal-chemistry-chelation-therapy/>
- Mehdaoui, H. Y., Guesmi, Y., Jouini, M., Neculita, C. M., Pabst, T., & Benzaazoua, M. (2023). Passive treatment residues of mine drainage : Mineralogical and environmental assessment, and management avenues. *Minerals Engineering*, 204, 108362. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108362>
- MEND. (2009). Report 1.20.1 : Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geological materials. Natural Resources Canada.
- Metal and Diamond Mining Effluent Regulations, SOR/2002-222 (2023).
- Mielke, R. E., Pace, D. L., Porter, T., & Southam, G. (2003). A critical stage in the formation of acid mine drainage : Colonization of pyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans under pH-

- neutral conditions. *Geobiology*, 1(1), 81-90. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4669.2003.00005.x>
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. (2020). Guide de Caractérisation des résidus miniers et du minerai (p. 52). <http://www.environnement.gouv.qc.ca/Industriel/secteur-minier/guidecaracterisation-minerai.pdf>
- Miskevich, F. (2016). *Microbiology* (1-1 online resource). BarCharts Publishing Inc.; WorldCat.org. <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1534221>
- Missana, T., Colàs, E., Grandia, F., Olmeda, J., Mingarro, M., García-Gutiérrez, M., Munier, I., Robinet, J.-C., & Grivé, M. (2017). Sorption of radium onto early cretaceous clays (Gault and Plicatules Fm). Implications for a repository of low-level, long-lived radioactive waste. *Applied Geochemistry*, 86, 36-48. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.09.009>
- Moldoveanu, S. C., & David, V. (2013). Chapter 7—Mobile Phases and Their Properties. Dans S. C. Moldoveanu & V. David (Éds.), *Essentials in Modern HPLC Separations* (p. 363-447). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385013-3.00007-0>
- Moncur, M. C., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2009). Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Geochemistry and Mineralogy of Metalliferous Minewastes: An Issue in Honor of John Jambor*, 24(12), 2362-2373. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.013>
- Morin, K. A., & Cherry, J. A. (1986). Trace amounts of siderite near a uranium-tailings impoundment, Elliot Lake, Ontario, Canada, and its implication in controlling contaminant migration in a sand aquifer. *Chemical Geology*, 56(1-2), 117-134.
- Morin, K. A., Cherry, J. A., Dave, N. K., Lim, T. P., & Vivyurka, A. J. (1988). Migration of acidic groundwater seepage from uranium-tailings impoundments, 1. Field study and conceptual hydrogeochemical model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2(4), 271-303.
- Morisset, C.-E., Scoates, J. S., Weis, D., & Friedman, R. M. (2009). U-Pb and 40Ar/39Ar geochronology of the Saint-Urbain and Lac Allard (Havre-Saint-Pierre) anorthosites and

their associated Fe–Ti oxide ores, Québec : Evidence for emplacement and slow cooling during the collisional Ottawan orogeny in the Grenville Province. *Precambrian Research*, 174(1-2), 95-116.

Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S., & Mills, A. L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1561-1571.

Nagar, R., Sarkar, D., Makris, K. C., & Datta, R. (2013). Inorganic arsenic sorption by drinking-water treatment residual-amended sandy soil : Effect of soil solution chemistry. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(1), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0106-y>

Nair, A. G., Babu, D. S., Damodaran, K., Shankar, R., & Prabhu, C. (2009). Weathering of ilmenite from Chavara deposit and its comparison with Manavalakurichi placer ilmenite, southwestern India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34(2), 115-122.

Narayanan, N., Gupta, S., Gajbhiye, V., & Manjaiah, K. (2017). Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. *Chemosphere*, 173, 502-511.

Neculita, C. M., & Rosa, E. (2019). A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*, 214, 491-510. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.106>

Nérón, A., Bédard, L. P., & Girard, R. (2017). Automated gold grain counting : A quantum leap in drift exploration.

Ng, K. C., Burhan, M., Shahzad, M. W., & Ismail, A. B. (2017). A Universal Isotherm Model to Capture Adsorption Uptake and Energy Distribution of Porous Heterogeneous Surface. *Scientific Reports*, 7(1), 10634. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11156-6>

Nicholson, R. (2004). Review of Water Quality issues in Neutral pH drainage : Examples and Emerging Priorities for the Mining Industry in Canada. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada.

Nicholson, R. V. (2004). Review of Water Quality issues in Neutral pH drainage : Examples and Emerging Priorities for the Mining Industry in Canada. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada.

Nobile, C. M., Bravin, M. N., Tillard, E., Becquer, T., & Paillat, J.-M. (2018). Phosphorus sorption capacity and availability along a toposequence of agricultural soils : Effects of soil type and a decade of fertilizer applications. *Soil Use and Management*, 34(4), 461-471. <https://doi.org/10.1111/sum.12457>

Nordstrom, D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. Dans J. A. Kittrick, D. S. Fanning, & L. R. Hossner (Éds.), SSSA Special Publications (p. 37-56). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub10.c3>

Nordstrom, D. K. (2003). Effects of microbiological and geochemical interactions in mine drainage. *Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series*, 31, 227-238.

Nordstrom, D. K. (2009). Acid rock drainage and climate change. Abandoned and active mining sites: From contamination to remediation, 100(2), 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.002>

Nordstrom, D. K. (2011a). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied geochemistry*, 26(11), 1777-1791.

Nordstrom, D. K. (2011b). Mine waters : Acidic to circumneutral. *Elements*, 7(6), 393-398.

Nordstrom, D. K. (2015). Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. *Environmental Geochemistry of Modern Mining*, 57, 17-34. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.010>

Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. *The environmental geochemistry of mineral deposits*, 6(October), 133-160.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage : An update. *Environmental Geochemistry of Modern Mining*, 57, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>

- Norecol, E. C. L. (1991). New methods for determination of key mineral species in acid generation prediction by acid base accounting. (1.161c; MEND/NEDEM). Canadian Centre for Mineral and Energy Technology.
- Norén, K., Loring, J. S., Bargar, J. R., & Persson, P. (2009). Adsorption Mechanisms of EDTA at the Water–Iron Oxide Interface: Implications for Dissolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(18), 7762-7771. <https://doi.org/10.1021/jp809190m>
- Nowack, B., Kari, F. G., & Krüger, H. G. (2001). The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 125, 243-257.
- Nowack, B., & Sigg, L. (1996). Adsorption of EDTA and Metal–EDTA Complexes onto Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(1), 106-121. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0011>
- Nowack, B., & VanBriesen, J. M. (2005). Chelating Agents in the Environment. Dans *Biogeochemistry of Chelating Agents* (Vol. 910, p. 1-18). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2005-0910.ch001>
- Nurchi, V. M., & Villaescusa, I. (2012). Sorption of toxic metal ions by solid sorbents : A predictive speciation approach based on complex formation constants in aqueous solution. *European Group of Thermodynamics of Metal Complexes*, 256(1), 212-221. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.09.002>
- Oremland, R. S., & Stolz, J. F. (2005). Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends in Microbiology*, 13(2), 45-49. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2004.12.002>
- Organisation internationale de normalisation. (1973). Agent complexant. Dans *Metallic coatings : Electroplating and related processes : Vocabulary* = Revêtements métalliques : Dépôts électrolytiques et opérations s'y rattachant : Vocabulaire (1st ed.). International Organization for Standardization; WorldCat.org.
- Organisation internationale de normalisation. (1984). Complexation. Dans *Surface active agents : Vocabulary* = Agents de surface : Vocabulaire. (1st ed.). International Organization for Standardization; WorldCat.org.
- Oviedo, C., & Rodríguez, J. (2003). EDTA : The chelating agent under environmental scrutiny. *Química Nova*, 26(6), 901-905. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600020>

- Pakostova, E., Hilger, D. M., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2023). Microbial processes with the potential to mobilize As from a circumneutral-pH mixture of flotation and roaster tailings. *Scientific Reports*, 13(1), 23048. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50435-3>
- Paktunc, A. D. (1999a). Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage. Dans J. M. Azeue (Éd.), *Environmental Impacts of Mining Activities* (p. 19-40). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59891-3_3
- Paktunc, A. D. (1999b). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39(2), 103-112.
- Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., & Kanellopoulos, N. K. (2009). Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 1347-1354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.022>
- Papassiopi, N., Tambouris, S., & Kontopoulos, A. (1999). Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching. *Water, Air, and Soil Pollution*, 109(1), 1-15. <https://doi.org/10.1023/A:1005089515217>
- Papelis, C., & Hayes, K. F. (1996). Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy. A collection of papers presented at the Symposium on Colloidal and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments, 107, 89-96. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03370-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03370-X)
- Parfitt, R. L. (1977). Phosphate Adsorption on an Oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, 41(6), 1064-1067. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100060009x>
- Parimal, S., Prasad, M., & Bhaskar, U. (2010). Prediction of equilibrium sorption isotherm : Comparison of linear and nonlinear methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6), 2882-2888.
- Park, H.-J., Park, H.-J., Yang, H. I., Park, S.-I., Lim, S.-S., Kwak, J.-H., Lee, G.-T., Lee, S.-M., Park, M., & Choi, W.-J. (2019). Sorption of Pb in chemical and particle-size fractions of soils with different physico-chemical properties. *Journal of Soils and Sediments*, 19(1), 310-321. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1978-3>

- Pasquet, C., Monna, F., van Oort, F., Gunkel-Grillon, P., Laporte-Magoni, C., Losno, R., & Chateau, C. (2018). Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(11), 638. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>
- Pathak, P. (2017). An assessment of strontium sorption onto bentonite buffer material in waste repository. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 8825-8836. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8536-1>
- Patra, M., & Sharma, A. (2000). Mercury Toxicity in Plants. *Botanical Review*, 66(3), 379-422. <https://doi.org/10.1007/BF02868923>
- Payne, T. E., Brendler, V., Comarmond, M. J., & Nebelung, C. (2011). Assessment of surface area normalisation for interpreting distribution coefficients (Kd) for uranium sorption. *South Pacific Environmental Radioactivity Association: 2008 conference*, 102(10), 888-895. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.04.005>
- Pedrosa, E. T., Fischer, C., Morales, L. F. G., Rohlfs, R. D., & Luttge, A. (2021). Influence of chemical zoning on sandstone calcite cement dissolution : The case of manganese and iron. *Chemical Geology*, 559, 119952. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119952>
- Peltier, E., Allada, R., Navrotsky, A., & Sparks, D. L. (2006). Nickel Solubility and Precipitation in Soils : A Thermodynamic Study. *Clays and Clay Minerals*, 54(2), 153-164. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540202>
- Pépin, G. (2009). Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement génératrices de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. *École Polytechnique de Montréal*.
- Pfingsten, W. (2014). The influence of stable element inventory on the migration of radionuclides in the vicinity of a high level nuclear waste repository exemplified for ^{59}Ni . *Geochemistry for Risk Assessment: Hazardous waste in the Geosphere*, 49, 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.002>
- Pinto, I. S. S., Neto, I. F. F., & Soares, H. M. V. M. (2014). Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications—A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(20), 11893-11906. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2592-6>

- Plante, B. (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédition du drainage neutre contaminé. Université du Québec à en Abitibi-Témiscamingue.
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011). Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 2-21. <https://doi.org/10.1007/s10230-010-0127-z>
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M. C., & Pratt, A. R. (2010). Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry*, 25(12), 1830-1844. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.09.010>
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kandji, E.-H.-B., Chopard, A., & Bouzahzah, H. (2015). Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks : Case of the Lac Tio mine. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7882-7896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4106-6>
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Schudel, G. (2020). Generation of acid mine drainage. Dans B. Bussière & M. Guittonny (Éds.), *Hard Rock Mine Reclamation : From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (1re éd., p. 1-20). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315166698>
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003>
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2014). Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration*, 137, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>
- Poaty, B., Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2022). Assessment of hydrogeochemical behavior of layered waste rock stockpiles : A meso-scale laboratory experiment. *Applied Geochemistry*, 136, 105154. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105154>
- Poaty, B., Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M., Pabst, T., Aubertin, M., Martin, V., Thériault, 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. *Proceedings of Tailings and Mine Waste Conference*, Keystone, CO, 30, 811-821.

- Poaty, B., Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Thériault, M. (2021). A column study of the impact of layering the different Lac Tio mine waste rock lithologies on drainage water quality. *Journal of Geochemical Exploration*, 229, 106823. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106823>
- Prepilková, V., Perháčová, Z., Schwarz, M., & Trnková, K. (2023). Isolation and Identification of Bacterial Communities in Neutral Mine Drainage in Central Slovakian Neovolcanites (Slovakia). *Water*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/w15050951>
- Price, W. A., & Kwong, Y. T. J. (1997). Waste rock weathering, sampling and analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment database. *Proceedings of 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver, 31-45.
- Ptacek, C., & Blowes, D. W. (1994). Influence of siderite on the pore-water chemistry of inactive mine-tailings impoundments. ACS Publications.
- Qiu, R., Zou, Z., Zhao, Z., Zhang, W., Zhang, T., Dong, H., & Wei, X. (2010). Removal of trace and major metals by soil washing with Na2EDTA and oxalate. *Journal of Soils and Sediments*, 10(1), 45-53. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0083-z>
- QuantachromeInstruments. (2019). Ultrapyc, True volume and density analyser, Operating Manual.
- Rakotonimaro, T., Guittony, M., & Neculita, C. (2021). Compaction of peat cover over desulfurized gold mine tailings changes: Arsenic speciation and mobility. *Applied Geochemistry*, 128, 104923.
- Ratnaike, R. N. (2003). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate Medical Journal*, 79(933), 391-396. <https://doi.org/10.1136/pmj.79.933.391>
- Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6)
- Reynel-Avila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Olumide, A. A., & Bonilla-Petriciolet, A. (2016). A survey of multi-component sorption models for the competitive removal of heavy metal ions using bush mango and flamboyant biomasses. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 1041-1054. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.061>

- Richard, D. (2020). Traitement passif du drainage minier neutre contaminé au nickel : Cinétique et isothermes de sorption, essais en mode cuvée et essais en colonnes. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
- Richer, J.-C. (1993a). Atome central. Dans Compendium de terminologie chimique et lexique anglais-français (Éditions Lavoisier, 1-VIII). Groupe Communication Canada.
- Richer, J.-C. (1993b). Complexe. Dans Compendium de terminologie chimique et lexique anglais-français (Éditions Lavoisier, 1-VIII). Groupe Communication Canada.
- Rinker, M. J., Nicholson, R. V., Venhuis, M. A., & Swarbrick, B. (2003). Implications of Non-Acid Metal Leaching on Mine Rock Management at a Nickel Mine in Permafrost Terrain : 1—Mine Rock Evaluation. 1.
- Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., & Sand, W. (2003). Bioleaching review part A. Applied microbiology and biotechnology, 63(3), 239-248.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L., & Gan, J. (2013). Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. Science of The Total Environment, 458-460, 614-623. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.032>
- Ross, S., & Olivier, J. P. (1964). On physical adsorption. Interscience Publishers.
- Roy, M., & McDonald, L. M. (2015). Metal Uptake in Plants and Health Risk Assessments in Metal-Contaminated Smelter Soils. Land Degradation & Development, 26(8), 785-792. <https://doi.org/10.1002/ldr.2237>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2022). Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate. Applied Geochemistry, 146, 105481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>
- Roy, V., Demers, I., Plante, B., & Thériault, M. (2020). Kinetic Testing for Oxidation Acceleration and Passivation of Sulfides in Waste Rock Piles to Reduce Contaminated Neutral Drainage Generation Potential. Mine Water and the Environment, 39(2), 242-255. <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00680-z>

- Ruiz-Agudo, E., Burgos-Cara, A., Ruiz-Agudo, C., Ibañez-Velasco, A., Cölfen, H., & Rodriguez-Navarro, C. (2017). A non-classical view on calcium oxalate precipitation and the role of citrate. *Nature Communications*, 8(1), 768. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00756-5>
- Safonov, A., Popova, N., Andrushenko, N., Boldyrev, K., Yushin, N., & Zinicovscaia, I. (2021). Investigation of materials for reactive permeable barrier in removing cadmium and chromium(VI) from aquifer near a solid domestic waste landfill. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4), 4645-4659. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10743-x>
- Sağ, Y., & Aktay, Y. (2000). Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. *Process Biochemistry*, 36(1), 157-173. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00200-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00200-4)
- Sansfacon, R., Grant, M., & Trudel, P. (1987). *Geologie de la mine Canadian Malartic : District de Val d'Or*. Ministere de l'energie et des ressources, Service de la geologie.
- Sapsford, D. J., Bowell, R. J., Dey, M., & Williams, K. P. (2009). Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering*, 22(1), 25-36. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.03.008>
- Scheckel, K. G., & Sparks, D. L. (2001). Temperature Effects on Nickel Sorption Kinetics at the Mineral-Water Interface. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3), 719-728. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.653719x>
- Scheinost, A. C., Abend, S., Pandya, K. I., & Sparks, D. L. (2001). Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 35(6), 1090-1096. <https://doi.org/10.1021/es000107m>
- Schippers, A., Breuker, A., Blazejak, A., Bösecker, K., Kock, D., & Wright, T. L. (2010). The biogeochemistry and microbiology of sulfidic mine waste and bioleaching dumps and heaps, and novel Fe (II)-oxidizing bacteria. *Hydrometallurgy*, 104(3-4), 342-350.
- Schwertmann, U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil*, 130(1), 1-25. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>
- Seigneur, N., Vriens, B., Beckie, R. D., & Mayer, K. U. (2021). Reactive transport modelling to investigate multi-scale waste rock weathering processes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 236, 103752. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103752>

- Shahid, M., Austruy, A., Echevarria, G., Arshad, M., Sanaullah, M., Aslam, M., Nadeem, M., Nasim, W., & Dumat, C. (2014). EDTA-Enhanced Phytoremediation of Heavy Metals : A Review. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(4), 389-416. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.831029>
- Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic : Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743-759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Shi, M., Min, X., Ke, Y., Lin, Z., Yang, Z., Wang, S., Peng, N., Yan, X., Luo, S., Wu, J., & Wei, Y. (2021). Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides. *Science of The Total Environment*, 752, 141930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141930>
- Shtangeeva, I., Bali, R., & Harris, A. (2011). Bioavailability and toxicity of antimony. *Sustainability of Geochemical Cycling*, 110(1), 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.07.003>
- Siebecker, M. G., Li, W., & Sparks, D. L. (2018). The Important Role of Layered Double Hydroxides in Soil Chemical Processes and Remediation : What We Have Learned Over the Past 20 Years. *Dans Advances in Agronomy* (Vol. 147, p. 1-59). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.10.001>
- Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.
- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic Mine Drainage : The rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Singh, U., & Uehara, G. (2018). Electrochemistry of the double layer : Principles and applications to soils. *Dans Soil physical chemistry* (p. 1-46). CRC Press.
- Smith, K. S., Ramsey, C. A., & Hageman, P. L. (2000). Sampling strategy for the rapid screening of mine-waste dumps on abandoned mine lands. US Dept. of the Interior, US Geological Survey,.
- Smith, R. M., Martell, A. E., & Motekaitis, R. J. (2004). NIST standard reference database 46. NIST critically selected stability constants of metal complexes database Ver, 2.

- Sobek, A., Schuller, W., Freeman, J., & Smith, R. (1978). Field and Laboratory methods applicable to overburdens and minesoil. (Technical Report EPA/600/2-78/054 (NTIS PB280495)). U.S. Environmental Protection Agency.
- Soetaredjo, F. E., Kurniawan, A., Ki, O. L., & Ismadji, S. (2013). Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. *Chemical Engineering Journal*, 219, 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.077>
- Southam, G., & Beveridge, T. J. (1992). Enumeration of thiobacilli within pH-neutral and acidic mine tailings and their role in the development of secondary mineral soil. *Applied and environmental microbiology*, 58(6), 1904-1912.
- Sparks, D. L., Singh, B., & Siebecker, M. G. (2022). Environmental soil chemistry. Elsevier.
- Sposito, G. (2008). The chemistry of soils. Oxford university press.
- Sposito, G. (2019). Characterization of particle surface charge. Dans Environmental particles (p. 291-314). CRC Press.
- Sracek, O., Filip, J., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Majer, V., & Veselovský, F. (2011). Attenuation of dissolved metals in neutral mine drainage in the Zambian Copperbelt. *Environmental Monitoring and Assessment*, 172(1), 287-299. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1334-6>
- Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2008). Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2), 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.048>
- Steefel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P. C., Mayer, K. U., Meeussen, J. C. L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S. B., & Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3), 445-478. <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x>
- Strawn, D. G. (2021). Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils. *Soil Systems*, 5(1). <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>
- Strawn, D. G., Bohn, H. L., & O'Connor, G. A. (2020). Soil chemistry. John Wiley & Sons.

- Strawn, D. G., & Sparks, D. L. (1999). The Use of XAFS to Distinguish between Inner- and Outer-Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2), 257-269. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6330>
- Strebl, F. (2024). Radioactivity in the Soil-Plant System. *Handbook of Processes and Modeling in the Soil-Plant System*, 149.
- Stumm, W. (1997). Reactivity at the mineral-water interface : Dissolution and inhibition. *Aquatic Colloid and Surface Chemistry*, 120(1), 143-166. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03866-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03866-6)
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry : Chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley & Sons.
- Sun, G., Fu, F., & Tang, B. (2022). Fate of metal-EDTA complexes during ferrihydrite aging : Interaction of metal-EDTA and iron oxides. *Chemosphere*, 291, 132791. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132791>
- Sun, Y. C., & Yang, J. Y. (1999). Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 395(3), 293-300. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00321-9)
- Sverdrup, H. Ulrik. (1990). *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Lund University Press; WorldCat.org.
- Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's Theory of Adsorption : A Centennial Review. *Langmuir*, 35(16), 5409-5426. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tao, Y., Su, H., Li, H., Zhu, Y., Shi, D., Wu, F., & Sun, F. (2021). Ecological and human health risk assessment of antimony (Sb) in surface and drinking water in China. *Journal of Cleaner Production*, 318, 128514. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128514>

- Tester, C. C., Aloni, S., Gilbert, B., & Banfield, J. F. (2016). Short- and Long-Range Attractive Forces That Influence the Structure of Montmorillonite Osmotic Hydrates. *Langmuir*, 32(46), 12039-12046. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03265>
- Tewari, P. H., & McLean, A. W. (1972). Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40(2), 267-272. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90016-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90016-1)
- Thomas, J. E., Jones, C. F., Skinner, W. M., & Smart, R. S. C. (1998). The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et cosmochimica acta*, 62(9), 1555-1565.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tõnsuaadu, K., Viipsi, K., & Trikkel, A. (2008). EDTA impact on Cd²⁺ migration in apatite–water system. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1), 491-497. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.051>
- Tóth, J. (1994). Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *Journal of colloid and interface science*, 163(2), 299-302.
- Toubri, Y., Plante, B., Demers, I., & Fillion, M. (2022). Probing cleaner production opportunities of the Lac Tio pyrite-enriched tailings generated to alleviate sulfur dioxide emissions. *Journal of Cleaner Production*, 357, 132027. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132027>
- Toy, A., & Uhing, E. (1964). Aminomethylenephosphinic Acids, salts therof, and process for their production (United States Patent Office Patent 3:130,632).
- Trudel, Pierre., Sauvé, Pierre., Québec (Province)., & Direction générale de l'exploration géologique et minérale. (1992). Synthèse des caractéristiques géologiques des gisements d'or du district de Malartic. Ministère de l'énergie et des ressources; /z-wcorg/.
- Tsafak Mouafo, V., Plante, B., Demers, I., Gravel, J., Lévesque Michaud, M., & Lamontagne, A. (2022). Geochemistry of the future Lac Guéret graphite mine waste rocks. 1-9.

- Tuleau, J. (2018). Contribution à la conception minière dans un contexte de transition vers une mine sous hautes contraintes et active sismiquement : Le cas de la mine Éléonore.
- Van Santen, R. A. (1984). The Ostwald step rule. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(24), 5768-5769. <https://doi.org/10.1021/j150668a002>
- Vaxevanidou, K., Papassiopi, N., & Paspaliaris, I. (2008). Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques. *Chemosphere*, 70(8), 1329-1337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.025>
- Vega, F. A., Covelo, E. F., & Andrade, M. L. (2006). Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils : Influence of mine soil characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 582-592. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.012>
- Verburg, R., Bezuidenhout, N., Chatwin, T., & Ferguson, K. (2009). The global acid rock drainage guide (GARD Guide). *Mine Water and the Environment*, 28(4), 305.
- Vidal, M., Santos, M. J., Abrão, T., Rodríguez, J., & Rigol, A. (2009). Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma*, 149(3), 189-198. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.040>
- Viipsi, K., Sjöberg, S., Shchukarev, A., & Tönsuaadu, K. (2012). Surface phase transformations, surface complexation and solubilities of hydroxyapatite in the absence/presence of Cd(II) and EDTA. *Applied Geochemistry*, 27(1), 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.010>
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., & Monroy, M. (2003). The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. *Proc Tailings and Mine Waste*, 3, 269-279.
- Villeneuve, Mathieu. (2004). Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétique [École polytechnique de Montréal]. http://gateway.proquest.com/openurl?url_ver=Z39.88-2004&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:dissertation&res_dat=xri:pqdiss&rft_dat=xri:pqdiss:MR03927 WorldCat.org.

- Vriens, B., Peterson, H., Laurenzi, L., Smith, L., Aranda, C., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2019). Long-term monitoring of waste-rock weathering at the Antamina mine, Peru. *Chemosphere*, 215, 858-869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.105>
- Vriens, B., Seigneur, N., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2020). Scale dependence of effective geochemical rates in weathering mine waste rock. *Journal of Contaminant Hydrology*, 234, 103699. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103699>
- Vriens, B., Skierszkan, E. K., St-Arnault, M., Salzsauler, K., Aranda, C., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2019). Mobilization of Metal(oid) Oxyanions through Circumneutral Mine Waste-Rock Drainage. *ACS Omega*, 4(6), 10205-10215. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01270>
- Walker, F. P., Schreiber, M. E., & Rimstidt, J. D. (2006). Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7), 1668-1676. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.010>
- Wang, C., Carranza, E. J. M., Zhang, S., Zhang, J., Liu, X., Zhang, D., Sun, X., & Duan, C. (2013). Characterization of primary geochemical haloes for gold exploration at the Huanxiangwa gold deposit, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 40-58. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.07.011>
- Wang, G., Zhang, S., Zhong, Q., Xu, X., Li, T., Jia, Y., Zhang, Y., Peijnenburg, W. J. G. M., & Vijver, M. G. (2018). Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties. *Science of The Total Environment*, 625, 1021-1029. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.019>
- Wang, T.-H., Li, M.-H., & Teng, S.-P. (2009). Bridging the gap between batch and column experiments : A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 409-415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.112>
- Wang, X., Wang, Z., Peak, D., Tang, Y., Feng, X., & Zhu, M. (2018). Quantification of Coexisting Inner- and Outer-Sphere Complexation of Sulfate on Hematite Surfaces. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(4), 387-398. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00154>
- Warrender, R., Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Florence, K. M., Brown, A. R., Sapsford, D. J., Bowell, R. J., & Dey, M. (2011). Field Trials of Low-cost Reactive Media for the Passive

- Treatment of Circum-neutral Metal Mine Drainage in Mid-Wales, UK. *Mine Water and the Environment*, 30(2), 82-89. <https://doi.org/10.1007/s10230-011-0150-8>
- Weber, J. B., & Miller, C. T. (1989). Organic Chemical Movement over and through Soil. *Dans Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils* (p. 305-334). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.2136/ssaspecpub22.c12>
- Wei, M., Chen, J.-J., & Xia, C.-H. (2021). Remediation of arsenic-cationic metals from smelter contaminated soil by washings of Na₂EDTA and phosphoric acid : Removal efficiencies and mineral transformation. *Environmental Technology*, 42(14), 2211-2219. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1696413>
- Weisener, C. G., Smart, R. S. t. C., & Gerson, A. R. (2003). Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. *Advances in Oxide and Sulfide Mineral Surface Chemistry*, 67(5), 823-830. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01276-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01276-0)
- Westin, K.-J., & Rasmuson, Å. C. (2003). Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA. *Desalination*, 159(2), 107-118. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)90063-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)90063-4)
- White, A. F., & Brantley, S. L. (Éds.). (1995). *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* (p. I-II). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9781501509650-fm>
- Worlanyo, A. S., & Jiangfeng, L. (2021). Evaluating the environmental and economic impact of mining for post-mined land restoration and land-use : A review. *Journal of Environmental Management*, 279, 111623. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111623>
- Xiao, C.-Q., Huang, Q., Zhang, Y., Zhang, H.-Q., & Lai, L. (2020). Binding thermodynamics of divalent metal ions to several biological buffers. *Thermochimica Acta*, 691, 178721. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178721>
- Xiao, Y., Azaiez, J., & Hill, J. M. (2018). Erroneous Application of Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics Model : Ignored Assumptions and Spurious Correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(7), 2705-2709. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04724>
- Yang, Q., Culbertson, C. W., Nielsen, M. G., Schalk, C. W., Johnson, C. D., Marvinney, R. G., Stute, M., & Zheng, Y. (2015). Flow and sorption controls of groundwater arsenic in

- individual boreholes from bedrock aquifers in central Maine, USA. *Science of The Total Environment*, 505, 1291-1307. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.089>
- Yang, X., Yang, S., Yang, S., Hu, J., Tan, X., & Wang, X. (2011). Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.039>
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., Colvin, V. L., & Tomson, M. B. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research*, 20(12), 3255-3264. <https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0403>
- Yu, Y., Zhu, Y., Gao, Z., Gammons, C. H., & Li, D. (2007). Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8–12.6 and 15–45 °C. *Environmental Science & Technology*, 41(18), 6460-6464. <https://doi.org/10.1021/es070788m>
- Zawierucha, I., & Nowik-Zajac, A. (2019). Evaluation of permeable sorption barriers for removal of Cd(II) and Zn(II) ions from contaminated groundwater. *Water Science and Technology*, 80(3), 448-457. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.288>
- Zhang, W., Tong, L., Yuan, Y., Liu, Z., Huang, H., Tan, F., & Qiu, R. (2010). Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 578-587. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.124>
- Zhang, Y. L., & Evangelou, V. P. (1996). INFLUENCE OF IRON OXIDE FORMING CONDITIONS ON PYRITE OXIDATION. *Soil Science*, 161(12). https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1996/12000/INFLUENCE_OF_IRON_OXIDE_FORMING_CONDITIONS_ON.5.aspx
- Zhang, Y., Liu, X., Zhang, C., He, M., & Lu, X. (2017). Interlayer Structures and Dynamics of Arsenate and Arsenite Intercalated Layered Double Hydroxides : A First Principles Study. *Minerals*, 7(4). <https://doi.org/10.3390/min7040053>
- Zhu, C. (2002). Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite. *Chemical Geology*, 188(1), 23-32. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00060-8)

Zhu, Y., An, F., & Tan, J. (2011). Geochemistry of hydrothermal gold deposits : A review. *Geoscience Frontiers*, 2(3), 367-374. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2011.05.006>

ANNEXE A ARTICLE 1 : « DEVELOPMENT OF A NEUTRAL MINE DRAINAGE PREDICTION METHOD USING MODIFIED KINETICS TESTS AND ASSESSMENT OF SORPTION CAPACITIES »

Cet article a été accepté le 26 septembre 2024 et est en processus de finalisation dans la revue *Mine and the Environment*. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

Auteurs

Vincent Marmier¹, Benoît Plante², Isabelle Demers³, Mostafa Benzaazoua⁴

¹Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, vincent.marmier@uqat.ca, ORCID 0000-0003-4793-3142

²Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, benoit.plante@uqat.ca, ORCID 0000-0001-5266-3138

³Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, isabelle.demers@uqat.ca, ORCID 0000-0003-1406-0840

⁴Geology & Sustainable Mining Institute (GSMI), University Mohamed IV Polytechnique (UM6P), Ben Guerir Morocco Mostafa.benzaazoua@um6p.ma, ORCID 0000-0001-9925-4657

Contributions du premier auteur

Conception du projet, méthodologie, expérimentation, traitement et validation des données, figures, rédaction du manuscrit.

Keywords

Modified kinetic column tests, Sorption tests, Risk assessment, Metal Leaching

Abstract

Prediction of neutral mine drainage (NMD) chemistry is difficult with the prediction tools developed for acid mine drainage (AMD) and AMD prediction methods do not consider sorption mechanisms. To address this problem, a methodology to assess NMD risk was developed in the present work using Lac Tio Mine waste rock as a positive control for the method.

The methodology compares the maximum potential for contaminant release (in this case, nickel) using the waste rock's total metal content and the sorption capacity of the material (q_{\max}) combined with a mineralogical assessment and modified kinetic leaching experiments that use a chelating agent to prevent immobilization processes to occur.

The results indicate that the potential NMD risk associated with Lac Tio waste rock would be assessed as probable with the proposed methodology. Indeed, the total nickel concentrations in Lac Tio waste rock range from 270 to 590 mg/kg. The nickel is found in Ni-rich pyrites, which proved to effectively leach when no immobilization occurred (using ethylenediaminetetraacetic acid, or EDTA, leaching). The material sorption capacities are between 127 and 197 mg/kg of Ni. The sorption capacity to total Ni content ratio of the material is below 1, indicating that the material has fewer sorption sites than Ni contained within the material, thereby underscoring the potential risk of Ni leaching over time. The approach proposed in this work will provide an additional and alternative tool for the assessment water quality risk associated with NMD.

A.1 Introduction

Mining activities have been increasing in response to the growing demand for metal/mineral resources. As a result, mining claims have more than doubled in Québec since the 2000s, and total investments in exploration and mining infrastructures have tripled (Institut de la statistique du Québec 2016). The increased mining activity can have impacts on the environment in various ways if responsible waste management approaches are neglected. In the past, mine wastes were often left on sites after exploitation without consideration of their physical and geochemical behaviors or the environmental effects they might have. Such mining activities have resulted in many contaminated sites that are now under government responsibility for their surveillance and eventual remediation (Gouvernement du Québec 2023). To prevent sites from becoming a public financial liability as a result of bankruptcy, the Québec government requires mining companies to provide an extensive assessment of the mining project's financial feasibility, remediation and waste management plans, an environmental impact assessment, and financial guarantees to cover the cost of reclamation of their mine sites.

Mining generates wastes with low economic value due to residual metals lost or not valorized. These mine wastes come in two main forms: waste rock from ore excavation and tailings from ore processing of primarily sulfide orebodies (Bussière and Guittonny 2020).

For long-term geochemical risk assessment of mine wastes, it is crucial to consider the potential for acid generation (PAG), through the well-known acid-base accounting (ABA) methods. Iron-containing sulfides, which are frequently found in many mine wastes, produce acidity when exposed to the atmosphere (Blowes et al. 2005; Kirby and Cravotta III 2005; Nordstrom et al. 2015). To assess the risk of acid generation, static and kinetic methods were developed (e.g. Bouzahzah et al. 2014; MEND 2009; Plante et al. 2020). These methods compare the sulfides' acid generation capacity (or potential) to the neutralizing capacity (or potential) of other minerals, such as carbonates and silicates. The ABA assessment is crucial in determining whether the mine wastes are likely to form acid mine drainage (AMD), which is a mine effluent characterized by a pH below 6 and high concentrations of sulfate, metals and other dissolved species that have harmful effects on the environment (e.g. Dubé et al. 2005; Rozon-Ramilo et al. 2011; Steyn et al. 2019).

However, in some cases, mine wastes may not exhibit acid generation due to low sulfide concentrations and/or high neutralization potential, resulting in an effluent or leachate with a near-

neutral pH (e.g., Heikkinen et al. 2009; Heikkinen and Räisänen 2009; Nicholson and Rinker 2000). Despite the neutral pH, there is still a risk of contaminant concentrations exceeding regulatory limits and/or adversely affecting the receiving environment (MDDEP 2012). These mine drainage are commonly referred to as neutral mine drainage (NMD). Prediction of mine drainage chemistry is done systematically for the project evaluation phase, but NMD is difficult to predict, and new predictive tools are needed.

Predicting NMD is challenging because of the lag time required to release metals and other contaminants in mined materials that are not potentially acid generating (Plante et al. 2011a). Indeed, the metals released at near neutral pH can be controlled temporarily by sorption phenomena (Heikkinen et al., 2009; Plante et al., 2010). To date, kinetic AMD prediction methods, such as weathering cells (e.g., Villeneuve et al. 2003), humidity cells (ASTM 2013) and leaching columns (Lawrence et al. 1989) have been used to predict NMD, but these methods have not yet yielded conclusive results for NMD prediction. When sorption controls the water quality by preventing metals to leach out of the kinetic tests, metal leaching will only be detected upon saturation of sorption sites, which can take more time than the duration of most of kinetic tests traditionally used (from 10-20 weeks to a few years; MEND 2009; Bouzahzah et al. 2014; Plante et al. 2020). Therefore, NMD prediction can be challenging using these methods when sorption controls water quality, as is the case for the Lac Tio waste rock (Demers et al. 2013; Pepin 2009; Plante et al. 2010, 2011a, b, 2014, 2015; Poaty et al. 2021), and new prediction tools need to be developed.

Plante et al. (2015) proposed a NMD prediction method using a modified leaching procedure on fresh and altered waste rock samples from the Lac Tio Mine that involved rinsing the material with an ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) solution, which has a strong complexing ability, in weathering cells. In fact, EDTA ($[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$) is a strong cation chelator that has been used for soil remediation since the late 1980s (Evangelista and Zownir 1988; Gluhar et al. 2020; Pociecha and Lestan 2012). Once metals are released in solution by their host minerals, they are rapidly bound by EDTA as shown in eq. A.1, and this prevents them from precipitating or sorbing to surfaces, suppressing a leaching delay (Plante et al. 2015).



Where $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ and HEDTA^{3-} are the most prevalent species of EDTA at neutral pH (which might protonate or deprotonate depending on the pH; pKa values are 0, 1.5, 2, 2.7, 6.2, 10.4) and

Me^{2+} is any bivalent cation (stability constants of different metal-EDTA complexes are listed in Supplementary Table A.S4). Therefore, with EDTA, it is possible to assess the “true” amplitude (worst case scenario) and rate of metal leaching. Lévesque Michaud et al. (2017) describes a study on other materials comparing the use of chelating agents such as EDTA with that of citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) for predicting metal leaching; citrate was used because it is biodegradable and could be applied in the field. Both studies used an excess of EDTA, which altered the mineral surfaces of more refractory phases that were not altered in control tests using deionized water. However, citrate is to be avoided in cases where iron leaching is expected, because iron citrate (solubility in water of approximately 5 g/L, or 20 mM) easily precipitates at the citrate concentrations needed for chelating all cations in typical mine waters. Therefore, an EDTA-modified kinetic test approach that enables metal leaching while minimizing extensive dissolution of phases refractory in water needs to be developed.

The objective of this study was to provide a general method for predicting NMD formation by building on the results of previous studies and refining the modified kinetic leaching procedure proposed by Plante et al. (2015) using Lac Tio waste rock as a positive control. The method combines modified kinetic tests with EDTA leaching and estimation of the sorption potential for Ni. To do that, waste rock from the Lac Tio Mine site were used, because they were classified as Ni-rich (main contaminant) NMD generators.

A.2 Methods

A.2.1 Material and Methods

Lac Tio Mine is located 43 km north of Havre-Saint-Pierre in the Côte-Nord region of Québec, Canada. The mine has been in operation since the mid-1950s and exploits one of the largest known massive hematite-ilmenite deposits. There is no milling at the mine site, and ore is transported by rail and barge to the Sorel-Tracy metallurgical complex in Québec, Canada. Significant tonnage of waste rock is stockpiled at the mine site.

Some of the waste rock is known to produce Ni-NMD (Demers et al. 2013; Plante et al. 2011a, b; Poaty et al. 2021). Field observations have also shown that Ni-NMD takes years to decades to develop after exposure to atmospheric conditions (Benzaazoua et al. 2013), depending on the waste rock composition and storage conditions. The in-situ water quality is characterized by neutral pH

(pH ~7) and Ni concentrations up to 4.5 mg/L (e.g., Poaty et al. 2021, 2022). As the waste rock of Lac Tio has been extensively studied (e.g., Benzaazoua et al. 2013; Demers et al. 2011, 2013; Plante et al. 2010), and the Lac Tio Mine is still in operation and generating fresh waste rock, it is an ideal source material to evaluate the method proposed in this paper as a positive control.

A.2.2 Chemical, mineralogical and physical properties

Waste rock was deposited in the piles less than 1 year before sampling and had an average ilmenite content of 45 %, which is representative of the waste rock piles' average. The material was homogenized and sieved to < 2 cm, which is the recommended size for the column used in this study (14 cm internal diameter). A fraction of the sieved homogenized rock was sieved to < 2.5 mm and homogenized again for use in the sorption experiments. As the rock was layered for the column experiments, samples were taken after each third of the column was filled. These samples were dried separately and combined into a composite sample for each column. After homogenization, the samples were split in two, with one part stored and the other part crushed and pulverized with a Fritsch Planetary Ball Mill pulverisette 3, rehomogenized, then split into different bags for chemical and mineralogical analysis.

The metal content was analyzed by ICP-MS after a four-acid digestion (HNO₃, HClO₄, HF, HCl). Total carbon and sulfur were determined using an ELTRA CS-2000 induction furnace. The samples were subjected to ABA analysis using the sulfur content to calculate the acid production potential (AP), while the neutralization potential (NP) was determined using a modified Sobek procedure NP (Lawrence and Wang 1997). The specific gravity (Gs) was determined using a Micromeritics Helium Pycnometer according to ASTM standard D4892. The automated SEM-EDS analysis was performed by IOS-Services Géoscientifiques (Chicoutimi, Québec, Canada) to quantify the mineral phases using a Zeiss Sigma 300 VP field emission scanning electron microscope (FE-SEM) equipped with an Ultim-Max 170 mm² electron dispersive spectrometer (EDS-SD) from Oxford Instruments. Results were analyzed with the IOS-Services Géoscientifiques ARTmin in-house built program.

A.2.3 Kinetic column leaching

The material was subjected to column leaching experiments. The column consisted of a 14-cm diameter, 90-cm high hard plastic (HDPE) tube. The bottom of the column contained a gridded

base to allow water to flow gravitationally to the outlet. A double layer of geotextile was installed over the base to prevent loss of fines during flushing. Waste rock samples were placed in the column by homogeneous stacking to avoid preferential flow paths and ensure homogeneous properties.

Two columns were constructed: a control column flushed using deionized water and a second column flushed using an EDTA leaching solution. The material in each column reached a height of 70 cm with a wet mass of 19.4 kg and 19 kg, respectively, and an initial porosity of 0.5. The porosity of the columns after the experiment was 0.33, and the final height was 52 cm, due to material displacement and compaction over time. Both columns were leached and dried at room temperature (20°C). The control column was rinsed with 1.7 L of deionized water (initial pH 6) twice a month for 197 days (6.5 months), while the EDTA column was rinsed with 1.7 L of adaptive concentrations of EDTA solution (initial pH 7.5) twice a month for 183 days (6 months). Therefore, leachate samples were collected every 14 days. The volume of leaching solution was based on previous studies that replicated the volume of average monthly rainfall representative of Havre-Saint-Pierre (Pépin, 2009; Poaty et al., 2021). The initial EDTA concentration used in this study was 0.018 M, which is twice the total cation concentration in the initial leachate sample ($t=0$ days) of the control column. The concentration of EDTA was doubled to completely chelate the cations expected to leach (control solution) and the excess EDTA was intended to chelate the ions not leached from the control column experiment due to potential sorption and precipitation reactions. Doubling the concentration was based on the fact that a previous experiment used ten times more EDTA than the expected initial control cation concentration (Lévesque Michaud et al., 2017; Plante et al., 2015), but it affected the surfaces of more refractory minerals such as ilmenite. Therefore, the choice of reducing the concentration to twice the cation concentration was made to minimize the effect of EDTA on weathering of refractory minerals. EDTA can induce reductive dissolution of surfaces depending on the manner in which it binds to the surface (Nowack & Sigg, 1996). The concentration was kept constant for the leachate samples from $t=0$ days to $t=42$ days to account for the first flush effect, which happens when the salts are dissolved with precipitation occurs after an extended dry period (Nordstrom, 2011a). Because EDTA was expected to dissolved iron oxides and different precipitates than salts, the fourth leachate sample ($t=46$ days) was chosen arbitrarily as the best time for concentration re-equilibration. The EDTA concentration was then modified for each subsequent leachate sample based on twice the total cation concentration in the

previous leachate. For example, the EDTA concentration for leachate sample at $t= 126$ days was based on the cation concentration in EDTA previous leachate sample at $t=112$ days. Speciation of EDTA was also checked using Visual MINTEQ at each leachate samples to verify the excess or deficiency of EDTA and make adjustments accordingly in the following leachate samples.

The leaching solutions were in contact with the material for at least 4 h before being drained from the column. Due to the grain size distribution, only the residual leaching solution was present between leachate samples, and no external control on the oxygen saturation (or water content) was applied.

Leachates were collected and analyzed for pH using a Thermo Scientific Orion Green pH combination electrode with a VWR® SympHony B30PCI meter and for conductivity using a VWR® Traceable® Expanded Range Conductivity Meter. Leachates were filtered through a 0.45- μm filter. The control column samples were acidified with 2 % HNO_3 for ICP analysis, while the EDTA column samples were not acidified, because EDTA acts as a preservative in water, and adding acid would cause a precipitate to form in the sample. The samples were analyzed on an Agilent 5800 ICP-OES for 30 elements : aluminium (Al), silver (Ag), arsenic (As), barium (Ba), beryllium (Be), bismuth (Bi), boron (B), cadmium (Cd), calcium (Ca), chromium (Cr), cobalt (Co), copper (Cu), iron (Fe), mercury (Hg), potassium (K), lithium (Li), magnesium (Mg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), sodium (Na), nickel (Ni), lead (Pb), selenium (Se), silicium (Si), strontium (Sr), sulfur (S), tellurium (Te), titanium (Ti), uranium (U) and zinc (Zn). Values below detection limit (DL) are displayed in graphs as half the DL.

A.2.4 Batch sorption experiments (kinetic test and isotherm)

The material used for the sorption experiment was the 2.5-mm fraction of the starting material. The solution used for the kinetic experiment was 100 mg/L Ni solution buffered to pH 6.15 with 0.1 M 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid hemisodium salt (MES), which also served as an ionic strength stabilizer. The initial material and the post-test dismantling material from the column leaching experiments were subjected to the batch sorption experiments by using 30 mL of the Ni-MES solution in combination with 7.5 g of material to achieve a liquid/solid ratio (L/S ratio) of 4 mL/g, which is more relevant and representative for sorption experiments (T.-H. Wang et al., 2009). To achieve higher saturation of sorption sites and confirm the data obtained at a L/S ratio

of 3, another test was conducted using a L/S ratio of 10 mL/g, with 3 grams of material in 30 mL of the Ni-MES solution.

A kinetic sorption experiment was necessary to determine the optimum time duration for the sorption experiments. To do so, five (5) duplicate 250-mL Erlenmeyer flasks were used, and sacrificial samples were collected at 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, and 48 h. Samples were stirred on a rotary shaker at 200 rpm. Batch experiments for the sorption isotherm were conducted for 6 h, based on the stabilization time obtained through the kinetic experiments, and concentrations of 1, 10, 25, 50 and 250 mg/L Ni were chosen. Filtered and acidified liquid aliquots were analyzed by ICP-AES to determine Ni concentrations in solution. The following calculation (eq. A.2) was used to obtain the concentration of Ni sorbed by the material:

$$(C_i - C_e) \cdot \frac{V_{liquid}}{M_{solid}} = q_e \quad (A.2)$$

The Langmuir isotherm can be used to plot q_e , the amount of metal adsorbed at equilibrium in mg/kg; C_i is the initial concentration in mg/L, C_e is the equilibrium concentration in mg/L, V_{Liquid} is the volume of liquid in L, and M_{solid} is the mass of solid in g. The Langmuir isotherm equation (eq. A.3) is as follows (Langmuir 1918):

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (A.3)$$

In the Langmuir isotherm, q_{max} is the maximal sorption capacity in mg/kg and K_L is the Langmuir constant in L/mg. The equation can be linearized in four different ways, as shown by Kumar and Sivanesan (2005); Narayanan et al. (2017) and Parimal et al. (2010), and presented in Supplementary Table A.S1. Among these linear forms, the Langmuir 1 and 4 are considered to be best for parameter estimation of the non-linear form of the Langmuir isotherm (Guo & Wang, 2019). Due to the widespread use of the Langmuir 1 linearized form, emphasis was placed on this type of linearization, as well as on a non-linear regression using the least-squares method.

The q_{max} parameter is important in this method since it allows determination of the maximum sorption capacity, which can then be compared to the total metal concentration in the material, in this case Ni. The Langmuir isotherm model is preferred to Freundlich isotherm model because it enables the calculation of a maximum sorption capacity, whereas the Freundlich isotherm model does not, even though it may fit the data better.

A.3 Results and Interpretation

Supplementary Table A.S2 shows the initial composition of the materials prior to the column experiments. The difference between both samples can be explained by a potential heterogeneity of the waste rock samples. The nickel average concentration in the control and EDTA materials for the <2 cm waste rock was 430 ± 160 mg/kg (n=2). These concentrations are within those obtained on the same waste rock samples in previous studies (e.g., Benzaazoua et al. 2013; Demers et al. 2011, 2013; Plante, 2011a, 2011b). Another element with high concentrations is manganese, ranging from 650 to 800 mg/kg. The concentrations of carbon and sulfur suggest that the waste rock samples have an uncertain potential for acid generation according to the NP/AP ratio and net neutralization potential (NNP) of Sobek (Sobek et al., 1978).

A.3.1 Mineralogy

The mineralogical modal composition determined by automated SEM-EDS analyses of the Lac Tio waste rock is shown in Supplementary Table A.S3. Ilmenite (including hematite exsolutions), plagioclase, enstatite, and magnetite comprise up to 95.6 % of the waste rock, with the remainder being traces of apatite, pyrite, and other minerals. The main nickel-bearing mineral responsible for the NMD at Lac Tio is Ni- and Co-rich pyrite (mean of approx. 2.1 % Ni and 0.92 % Co), similar to what was observed by Toubri et al. (2022) on similar materials.

A.3.2 Kinetic testing

Figure A.1 shows the evolution of pH, and metal concentrations in the leachates during the column experiments. In the kinetic experiments, the pH remained neutral throughout the duration of both the control (7.4-7.8) and EDTA leaching columns (6.06-8.30) (Fig. A.1a). The pH dropped in the EDTA column when the EDTA concentrations were raised after the fourth leachate sample (thus at t=56). The surplus EDTA might have induced mineral dissolution that released H⁺ ions during the process or induced geochemical reactions that released H⁺; the specific cause was not investigated further, and the pH returned to values higher than 7 in the subsequent leachate samples.

Metal concentrations in the EDTA experiment were always higher than those in the control experiment and generally decreased over time after reaching peak values. Aluminum (Al) concentrations in the control remained near the detection limit (<DL, 0.05 mg/L) (Fig. A.1b). However, in the EDTA experiment, the Al concentrations ranged from 2.4 to 74 mg/L (Fig. A.1b).

In the control experiment, the calcium (Ca; Fig. A.1c) concentration was 312 mg/L at the beginning of the test and stabilized between 80 and 110 mg/L. In the EDTA column, the Ca concentration varied from 1000 to 1200 mg/L in the leachates samples (t=0 to t=70 days) and gradually decreased to 168 mg/L at the end of the experiment. These results illustrate that Ca leaching is increased by the presence of EDTA, as Ca is leached from relatively reactive minerals like carbonates and Ca feldspars; these results are consistent with previous studies (Plante et al. 2015, Michaud Lévesque 2017).

In the control column, Co (Fig. A.1d) concentrations were slightly above the detection limit during the first rinses (0.01 mg/L) and then decreased to 0.002 mg/L. In the EDTA experiment, cobalt was detected at 5.7 mg/L and gradually decreased to 1.2 mg/L. Copper concentrations (Fig. A.1e) showed a similar trend as Co, with concentrations below the detection limit (<0.005 mg/L) in the control and increasing concentrations in the EDTA column ranging from 18 to 10 mg/L in the first five leachate samples (from t=0 to t=56 days). The subsequent increase in Cu concentration to 24 mg/L suggests that either the EDTA concentration was not high enough to chelate all the ions and complexes with those for which it has a higher affinity, or that the increased EDTA concentration leached more Cu-containing minerals. Thermodynamic equilibrium calculations (not shown) suggested that Cu precipitated as secondary oxyhydroxides in the control column. Therefore, since Cu oxyhydroxides are sparingly soluble at near-neutral pH (Baltpurvins et al., 1996; Eriksson & Destouni, 1997; Kim et al., 2008), the Lac Tio waste rock will likely not leach significant Cu, as long as the drainage pH remains near-neutral.

In the control experiment, Fe concentrations (Fig. A.1f) remained below the detection limit of 0.1 mg/L. Fe oxyhydroxides are likely to precipitate at neutral pH in the control column (e.g., Bigham and Nordstrom 2000; Cravotta 2008). However, in the EDTA experiment, Fe concentrations increased from 6.6 to 267 mg/L and remained around 200 mg/L after the leachate sample at t=96 days. Plante et al. (2015) demonstrated that EDTA can leach Fe from iron oxides, such as ilmenite. Mineralogical observations were made at the end of the experiment, and no "trellis" pattern, typical of ilmenite weathering (Frost et al., 1983; Nair et al., 2009; Plante et al., 2015), was observed in ilmenite grains on the EDTA-leached material, suggesting no excessive leaching. Therefore, it is likely that the Fe released is mostly from sulfide oxidation and the dissolution of secondary Fe-oxyhydroxides and amorphous phases at too low concentration to be detected at the start of the experiment.

The concentrations of Mg (Fig. A.1g) in the control decreased from 11 to 3.6 mg/L throughout the experiment. However, Mg exhibited the most significant change in the EDTA experiment. Initially, Mg levels ranged from 13 to 32 mg/L when the EDTA concentration was the lowest. When the EDTA concentration was increased, Mg concentration increased by 2 to 3 times, peaking at 85 mg/L, and then decreased to 39 mg/L. The sudden rise in concentration can be attributed to the fact that Mg has the lowest stability constant for its complexation with EDTA within the elements analyzed (i.e. the lowest affinity), and therefore EDTA was chelating other metals before Mg until there was sufficient EDTA to chelate the Mg (Lévesque Michaud et al., 2017; R. M. Smith et al., 2004) (See Supplementary Table A.S4 for affinity constants of EDTA and cations), which happened much more when EDTA concentration was increased. Manganese concentrations (Fig. A.1h) in the control leachates were detectable until the leachate sample at t=56 days (0.07-0.01 mg/L), after which they fell below the detection limit (0.004 mg/L). In the EDTA experiment, concentrations peaked at 8.9 mg/L and decreased to 0.84 mg/L over time (Fig. A.1j).

In the control column, Ni concentrations (Fig. A.1i) began to leach at 0.22 mg/L and decreased to 0.070 mg/L over time. In the EDTA experiments, Ni concentrations initially reached up to 37 mg/L and decreased to 9.5 mg/L after 182 days of experiment. Sulfur concentrations (Fig. A.1j) were comparable in the control and EDTA experiments, with somewhat higher levels in the EDTA phase (381 mg/L – 107 mg/L S in EDTA vs. 259 mg/L – 64 mg/L S in the control). Zinc concentrations (Fig. A.1k) exhibited a similar pattern to cobalt, mostly below the detection limit in the control and reaching concentrations between 11 and 0.57 mg/L in the EDTA experiment.

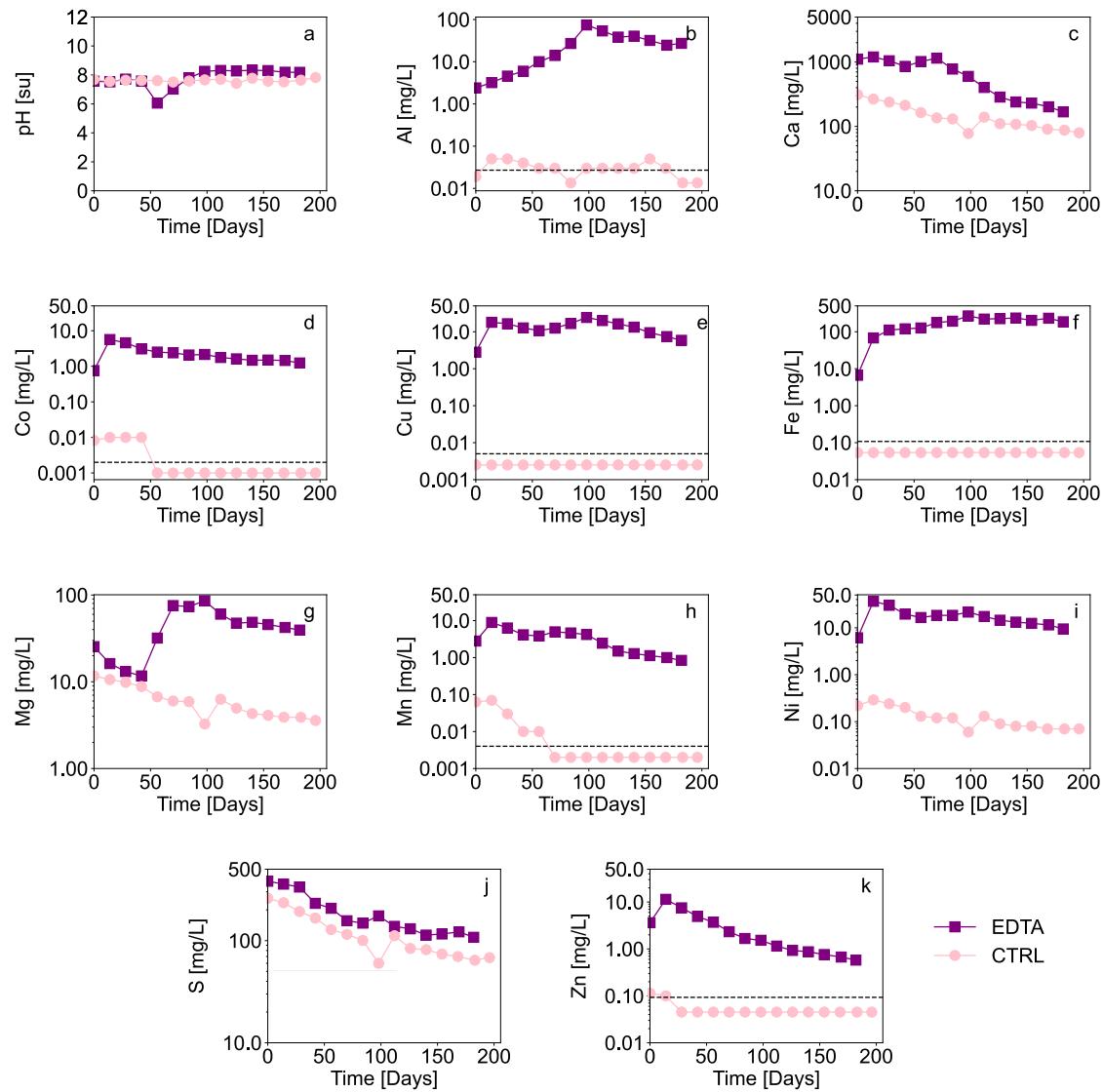


Fig. A.1 Evolution of (a) pH, and dissolved metal concentrations in the control (CTRL, pink dots), and EDTA experiments (purple squares): (b) Al, (c) Ca, (d) Co, (e) Cu, (f) Fe, (g) Mg, (h) Mn, (i) Ni, (j) S, (k) Zn Note the logarithmic scale for all graphs except a and b. The horizontal dashed line represents the detection limit

Figures A.2a and A.2b depict an inset (Fig. A.2a) and an extrapolation of the oxidation-neutralization curve (Fig. A.2b) derived from the control kinetic test, using cumulative loadings of subsequent leachate samples from the control kinetic tests normalized by waste rock mass from the control column experiment. The oxidation-neutralization curve is representative of sulfide oxidation to sulfate (and subsequent acid generation) and acid consumption by neutralizing

minerals (which typically consume the acidity and release calcium, magnesium, and manganese as a result; (Benzaazoua et al., 2004)). The projection of the Ca+ Mg+Mn and the S initial solid content on the graph allows for the prediction of whether the rock is prone to acid generation. If the initial solid content of Ca+Mg+Mn vs SO₄ is located above the projected curve (Fig. A.2b), the material will have enough neutralizing material to compensate for the acidity generated by sulfide oxidation. However, if the initial solid content of Ca+Mg+Mn vs SO₄ is located below the projected curve, the material will end up using all of the neutralizing minerals, before complete depletion of sulfide minerals and AMD will occur. The projection of the average Lac Tio waste rock sample results suggests that the sample is non-acid-generating as the Ca+Mg+Mn vs SO₄ is located above the extrapolation of the oxidation-neutralization curve.

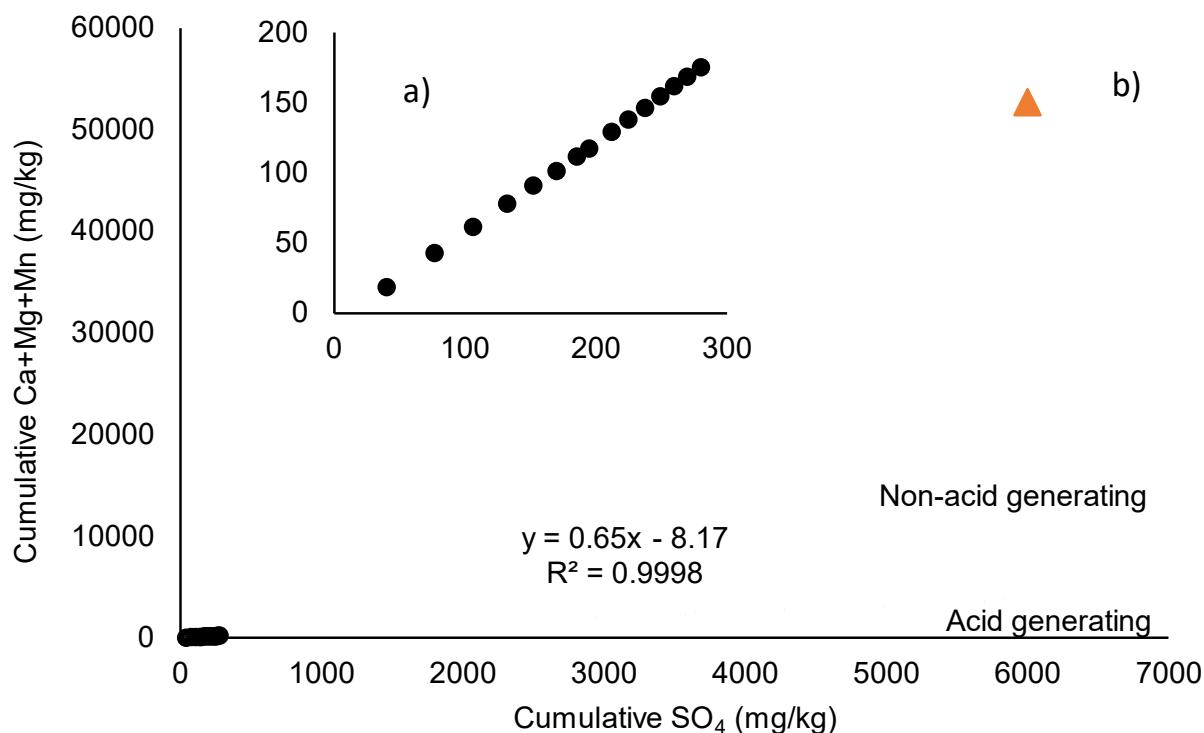


Fig. A.2a) Experimental data of cumulative subsequent sulfate and cumulative Ca+Mg+Mn loadings [mg] normalized to the mass of rock [kg] in the control kinetic experiment (inset) and A.2b) projection of the Lac Tio control waste rock sample (mean values of the initial two samples) on the extrapolation of the neutralization curves

A.3.3 EDTA concentrations during kinetic testing

The concentration of EDTA was kept as low as possible to avoid problems of over-alteration of oxide phases, as observed in Plante et al. (2015). Therefore, the concentration of EDTA was adjusted during the kinetic experiment to remain as close as possible to twice the concentration of cations in the EDTA leachate samples (as opposed to 10 times the concentration in previous studies). This was done on the assumption that one mole of EDTA chelates one mole of cations, and that there should be a slight excess to chelate everything that can be chelated, but not so much as to attack mineral surfaces.

Fig. A.3a and A.3b depicts the EDTA complexation during the ETDA kinetic experiment. The initial EDTA leachate sample ($t=0$ days) is not shown in Fig. A.3a and A.3b because Visual Minteq was not able to calculate the equilibrium constants in the initial EDTA sample. The modified kinetic experiments were started with a concentration of 0.018 M EDTA, which is twice the cation concentration measured in the initial leachate at $t=0$ days of the conventional control test, based on the hypothesis that twice the cation concentration in the control could potentially be leached with EDTA chelation. This EDTA concentration was maintained for leachate samples up to (and including) $t=42$ days. After the leachate sample at $t=42$ days, the EDTA concentration was re-evaluated because the cation concentration of the fourth flush was less affected by the “first flush effect” that generally occurs within the first leachate samples (e.g., Maest and Nordstrom 2017; Nordstrom 2009). This time EDTA concentration was calculated as twice the cation concentration in the EDTA leachate sample at $t=42$ days. Therefore, for the leachate sample at $t=56$ days, the total EDTA concentration was increased to 0.054 M because the concentration of cations was higher than what the EDTA could chelate in the leachate sample at $t=42$ days. This can be seen in Fig. A.3a, where free EDTA species (and HEDTA^{3-}) do not represent a significant fraction of the EDTA species in leachates samples from $t=14$ days to $t=42$ days. However, after $t=42$ days, the proportion of free EDTA (HEDTA^{3-}) increased (Fig. A.3a), the proportion of CaEDTA^- decreased (Fig. A.3a), and the proportions of Fe-, Mg- and Al-EDTA complexes increased (Fig. A.3b). This confirms that adjusting the EDTA concentrations promoted the leaching of Fe, Mg and Al, which were not fully chelated before the adjustment due to a lack of EDTA (Fig. A.3b). After $t=70$ days, the total EDTA concentration was decreased gradually to maintain the free EDTA (HEDTA^{3-}) representing between 40 % and 60 % of the overall EDTA species (Fig. A.3a). This range was

chosen arbitrarily and it aimed to have a slight excess of EDTA in comparison to the overall cation concentration in the EDTA leachate samples.

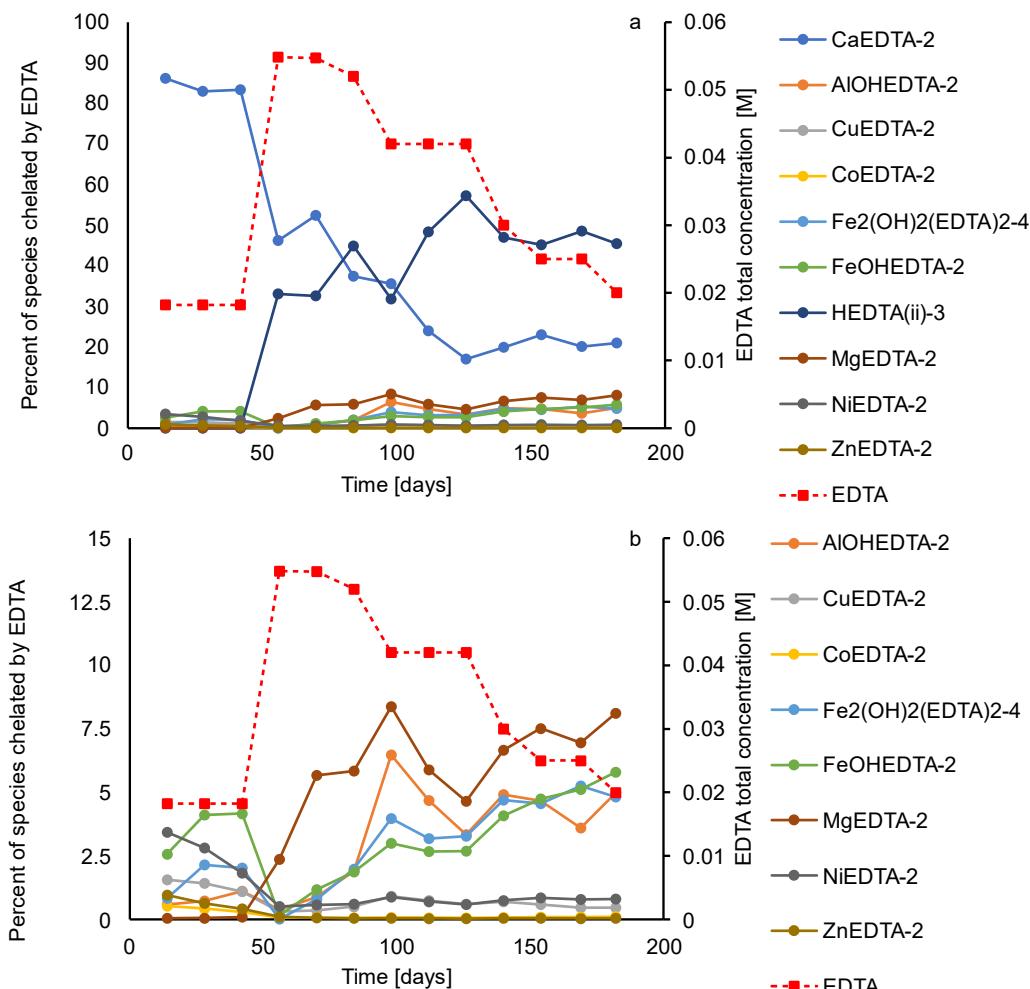


Fig. A.3 Evolution of EDTA speciation during column testing with EDTA (total EDTA concentrations shown in red squares, see right y axis): (a) Calcium and unchelated H-EDTA form (dominant form of EDTA at neutral pH) with other species, (b) species (other than Ca) that occupy less than 10 % of the EDTA

Figure A.4 displays as well that there was not enough EDTA to chelate the leached cations (ratio of cation to EDTA > 100 %). It decreased when the EDTA concentration was increased to accommodate the excess cation. It also shows that VMinteq is not necessary to calculate the EDTA concentration needed to chelate the cations. In fact, the EDTA concentration could have been adjusted from the total cation concentration (blue circles). In addition, a further simplification could be made by adding the major cations chelated by EDTA, namely Ca, Mg, Mn and Fe.

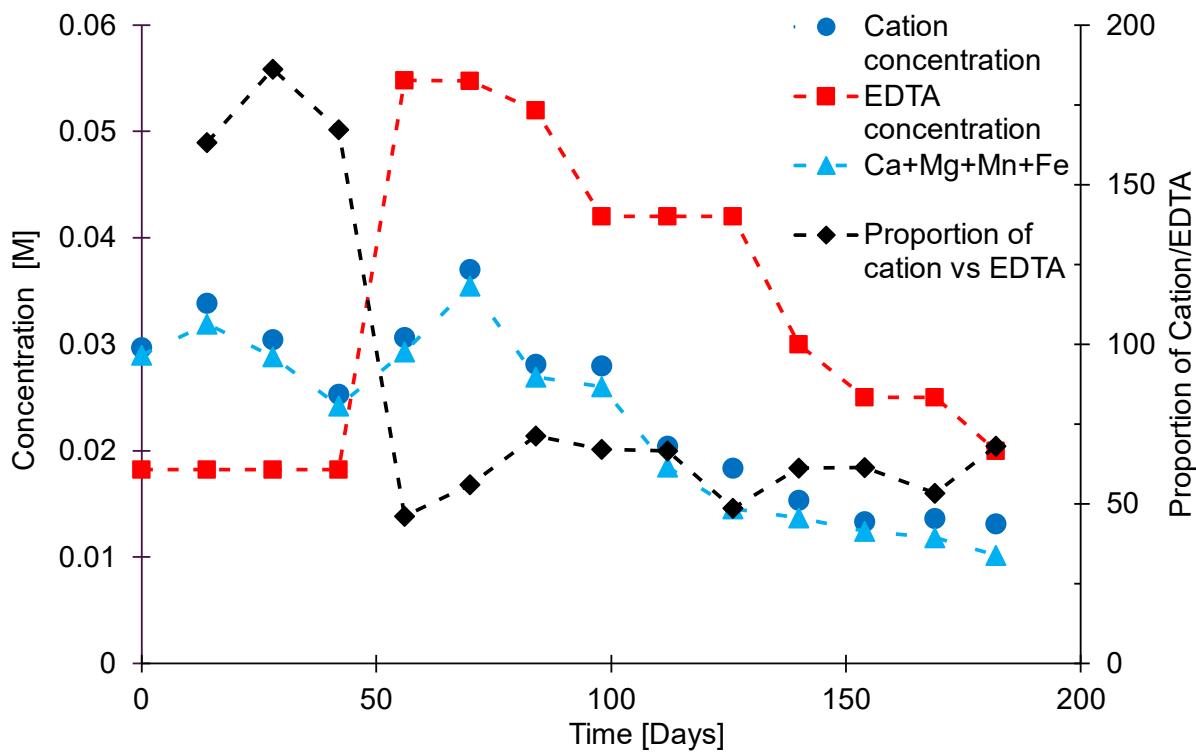


Fig. A.4 On the left y axis: total EDTA molar concentrations (red squares), total molar concentration of cations (without Na, which is present in the EDTA salt) (dark blue circles) and Ca+Mg+Mn+Fe molar concentrations (light blue triangles). On the right y axis, proportion of total cations chelated with EDTA (black diamonds)

A.3.4 Leaching rates

EDTA significantly increased the leaching rate of all ions except sulfur by several orders of magnitude compared to the control. Indeed, the leaching rates of all cations increased because EDTA prevented their immobilization by sorption and secondary precipitation, resulting in their leaching (Table A.1). However, the sulfur leaching rate increased by a factor of only 1.6 over the course of the experiment. This result was expected because the EDTA prevents the accumulation of secondary oxyhydroxides on the sulfide surfaces, optimizing the available surfaces for oxidation (Plante et al. 2015; Rumball and Richmond 1996) and also prevents the precipitation of sulfate minerals due to the chelation of cations by the EDTA. In the post-dismantlement samples, it was observed that sulfides did not accumulate Fe-oxyhydroxide coatings over time (see next section) due to the chelating power of EDTA with Fe, resulting in an oxidation rate slightly higher in the EDTA test than in the control indicated by S release rate.

Next to the release rates of S, the release rates of Ca, Mg and Zn were the least affected by the EDTA leaching procedure, whereas Fe, Cu and Mn were highly influenced by the EDTA leaching procedure, implying that the EDTA prevented the immobilization of those elements (by precipitation and sorption).

Table A.1 Leaching rates in the control and the EDTA experiment

| Element | Leaching Rate CTRL [mol kg ⁻¹ day ⁻¹] | Leaching Rate EDTA [mol kg ⁻¹ day ⁻¹] | EDTA/control [-] |
|---------|---|---|-----------------------|
| Ca | 2.1E-5 | 3.8E-5 | 4.57 |
| Mg | 1.5E-6 | 1.1E-5 | 7.33 |
| Fe | 5.7E-9 | 1.9E-5 | 3333 |
| S | 2.2E-5 | 3.5E-5 | 1.59 |
| Cu | 2.3E-10 | 1.3E-6 | 5652 |
| Ni | 1.3E-8 | 1.8E-6 | 138 |
| Mn | 1.5E-9 | 3.7E-6 | 2467 |
| Al | 7.1E-9 | 5.9E-6 | 831 |
| Zn | 4.8E-9 | 2.7E-7 | 56.3 |
| Co | 7.2E-10 | 5.0E-7 | 694 |

A.3.5 Impact of EDTA on mineral surfaces

EDTA is known to enhance mineral weathering of mineral phases when used in excess (Lévesque-Michaud et al. 2017; Plante et al. 2015). EDTA could also weather surfaces of more refractory minerals that are unlikely to weather in regular leaching conditions, leading to an increase in ion release. In this study, an attempt was made to adjust the proportion of free EDTA between 40 and 60% of the total EDTA concentration to ensure sufficient chelation of additional ions while minimizing excessive weathering; microscopic observations made on the post-dismantlement materials suggest the success of this approach.

Indeed, observations were made on ilmenite grains due to the tendency of excess EDTA to promote ilmenite weathering, forming trellis textures on ilmenite surfaces (Plante et al., 2015). In this case, the ilmenite remained devoid of such trellis textures even after 6 months of bi-monthly EDTA leaching. Some pyrite particles showed a slight passivation rim, typical of sulfide weathering, suggesting that the EDTA concentration was high enough to prevent the formation of a complete passivation rim, but still allowing some precipitates to form on the pyrite surface (Fig. A.5). It is

also possible that the slight passivation rims observed were remnants of passivation rims already present at the beginning of the column test and were partially dissolved by EDTA.

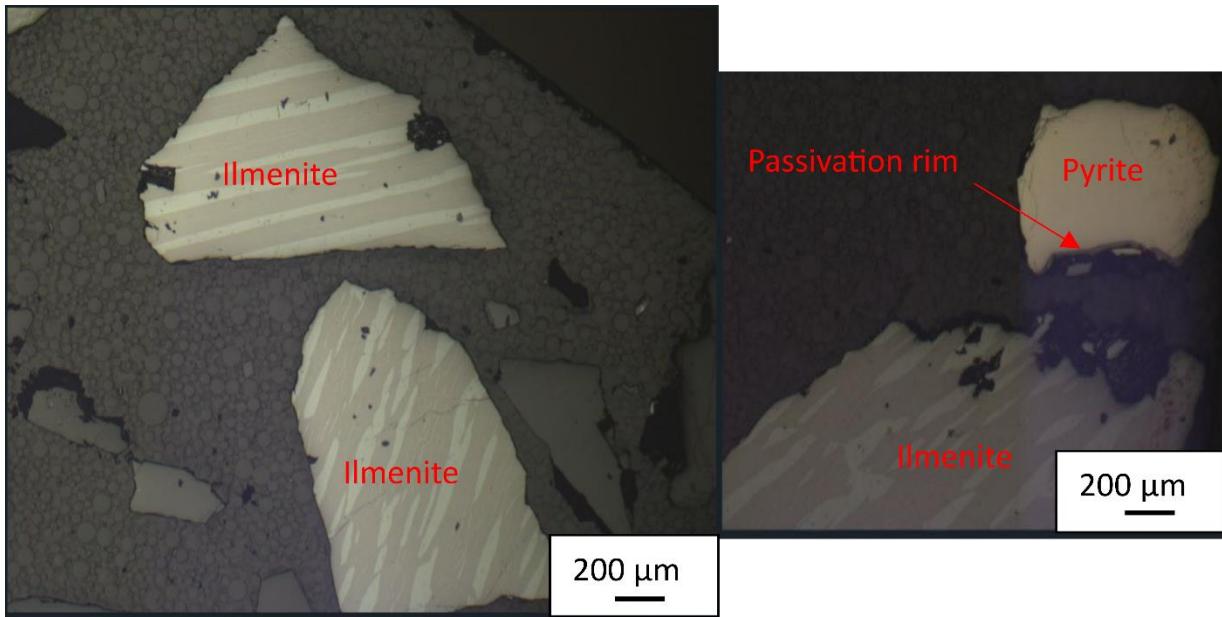


Fig. A.5 Mineralogical observations in a sample from the EDTA experiment with unaltered ilmenite (no "trellis" pattern observed) and slightly altered pyrite; scale bars are 200 μm

A.3.6 Cumulative molar loadings

According to classical oxidation processes, pyrite (FeS_2) is expected to react congruently, releasing one mole of Fe for every two moles of S. However, pyrite from the Lac Tio waste rock contains impurities, such as Ni, Cu, Co, and Zn, which either substitute for Fe or are contained in other sulfides present in trace levels as inclusions, such as chalcopyrite (CuFeS_2) and sphalerite (ZnS). As a result, it is expected that sulfide oxidation will release between one to two moles of metals ($\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Co}+\text{Zn}$) for every mole of sulfur (depending on the sulfide). Figure A.6a shows the change in the Fe:S ratio and the change in the metal:S ratio in the EDTA experiment (Fig. A.6b). After the leachate sample at $t=46$ days, the concentration of EDTA was increased, which resulted in an increase in the concentration of Fe and other metal cations. This caused a shift in the S/Fe ratio from 4.4 to 1.1 (Fig. A.6a), and from 3.1 to 0.9 when considering all metals (Fig. A.6b). The first part of the graph might not be representative of a stoichiometric dissolution because the EDTA concentrations are not high enough to complex all the ions (including iron).

The S/Fe and S/metal trends during the first 4 flushes were above an expected ratio of 2 (for pyrite), indicating that Fe was not leached as congruently as S. Indeed, Fe might be adsorbing or

precipitating because there was not enough EDTA to chelate the metals released. However, increasing the concentration of EDTA resulted in more complete chelation and leaching of the metals. In general, metals were leached in the same molar ratio as sulfur (1 mole of sulfur released for 1 mole of metals), which is less than expected because pyrite is the dominant sulfide (ratio of 2 expected). Although no evidence of ilmenite weathering by EDTA was observed, it cannot be completely ruled out. It is possible that Fe leached from ilmenite that could not be chelated initially due to a lack of EDTA was released by the subsequent addition of EDTA (and the increase in free EDTA concentrations).

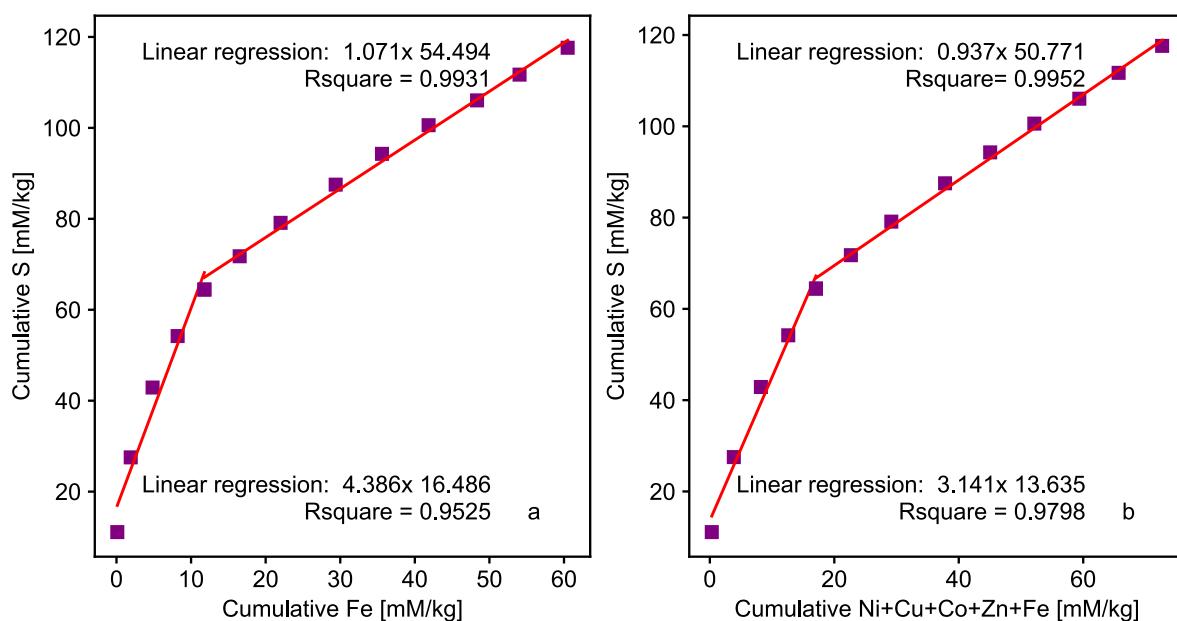


Fig. A.6 Cumulative loadings per kg of rock in the EDTA experiment, showing the relationship between (a) Fe and S and (b) Fe+Ni+Cu+Co+Zn and S

A.3.7 Sorption Isotherms

Batch sorption experiments were conducted on the < 2.5-mm fraction of both the initial and final waste rock material from the control experiment. The Langmuir isotherms for the initial waste rock with a L/S ratio of 4 and 10 are displayed respectively in Fig. A.7 and a.8, while Fig. A.9 shows the isotherms for post-dismantlement column samples at a L/S ratio of 4.

At a L/S ratio of 4, the linearized isotherm suggests a maximum Ni sorption capacity of 133 mg/kg, while the non-linear Langmuir isotherm showed a capacity of 127 mg/kg (Fig. A.7). A slightly higher maximum sorption capacity was found for the same waste rock sample with a L/S ratio of

10, namely 197 mg/kg for the linearized isotherm and 163 mg/kg for the non-linearized isotherm (Fig. A.8). The values from the two L/S ratios are similar in magnitude.

The isotherms on the post-dismantlement material (Fig. A.9) shows one data point that could be considered an outlier at $C_e = 309$ mg/L. One potential explanation for the outlier might be that, at higher concentrations observed in the solution, the Langmuir model might not be ideal. Indeed, the Langmuir model considers homogeneous sorption sites organized in a single layer. However, at high enough concentrations, multiple layers of sorption sites can develop. Although the Freundlich model considers multiple layers and might be better suited at these higher concentrations, it does not provide the q_{\max} value needed for the present study, and it was therefore decided to use the Langmuir model despite its limitation. A linearized isotherm was performed on the data, both including and excluding this potential outlier. The resulting q_{\max} values were 187 mg/kg when excluding the point and 363 mg/kg when including it. When applying the non-linear Langmuir isotherm, the q_{\max} value is 194 mg/kg excluding the potential outlier and 1519 mg/kg including it. It is possible that the sorption capacity has increased over time due to potential precipitation of oxides upon weathering, which tends to increase the sorption capacity, but an increase as important as what is suggested by the non-linearized isotherm including the potential outlier seems unlikely, given that it is the only method that predicts such a high value. In order to remain conservative in the NMD risk assessment, this higher value will not be considered.

The total amount of Ni leached from the EDTA column, normalized to the mass of material in the column, is calculated to be 42 mg/kg. Thus, should the maximum sorption capacity remain unchanged despite weathering, the sorption capacity of the post-dismantlement material from the control column should decrease by approximately 42 mg/kg compared to its initial capacity. However, results show that the sorption capacity has not markedly changed upon weathering. These results demonstrate that the sorption capacity evolution in time needs more investigations. The potential saturation of sites and the generation of new sorption sites are dynamic processes and might cancel each other. Although predicting the changes in sorption capacity over time seems challenging, assuming that it remains as determined on the initial material is the best approach that should be used when assessing the risk of NMD generation due to the lack of knowledge on the evolution of sorption sites in time.

Comparatively, Plante et al. (2010) studied the sorption of Ni on Lac Tio waste rock and found maximal sorption capacities of around 1000 mg/kg for fresh rocks. The higher capacity than the present study can be attributed to a finer particle size ($<500 \mu\text{m}$), a pH that was fixed at the start of the experiment (although it may have changed during the experiment), and a sorption time of 72 hours, which allowed for a longer contact time with the surface.

The waste rock samples showed variability in Ni concentrations, ranging from 270 to 590 mg/kg. The linearized isotherm interpretation suggests the maximal sorption capacities between 127 and 197 mg/kg for the initial material. Therefore, the ratio between the highest Ni concentration (590 mg/kg) and the highest initial sorption capacity (197 mg/kg) is 3, which suggests that there are not sufficient sorption sites for the Ni potentially released. This ratio increases to 4.6 when considering the lowest sorption capacity measured (127 mg/kg). In addition, competition for Ni sorption sites by other cations potentially released, such as Co and Zn, decreases the ratio even more (assuming they are competing for the same sorption sites), which suggest an even higher risk of NMD generation. This shows that using the Langmuir isotherms enables to predict the risk of Ni leaching from fresh Lac Tio waste rock. Thus, considering the uncertainties surrounding Ni concentrations and sorption capacity, the described methodology can be used to predict the risk of Ni leaching in Lac Tio waste rock.

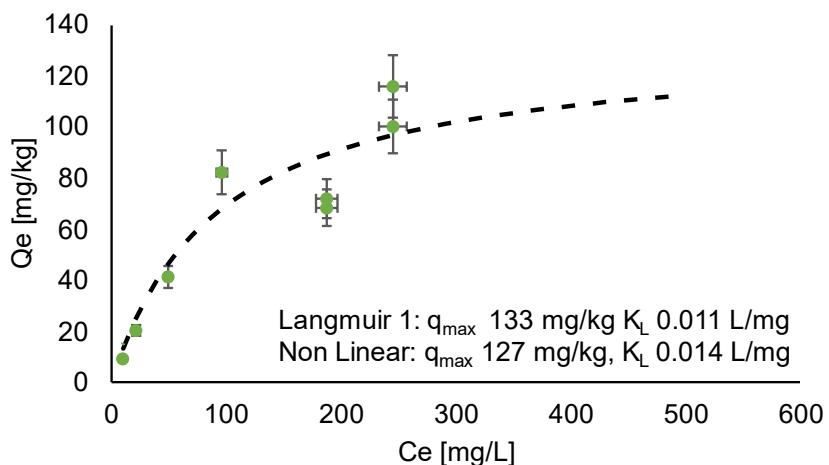


Fig. A.7 Langmuir 1 (dotted green), non-linearized (black dashes) sorption isotherms for Ni at pH 6.15 and experimental points (individual points) on initial material before column experiments, L/S 4

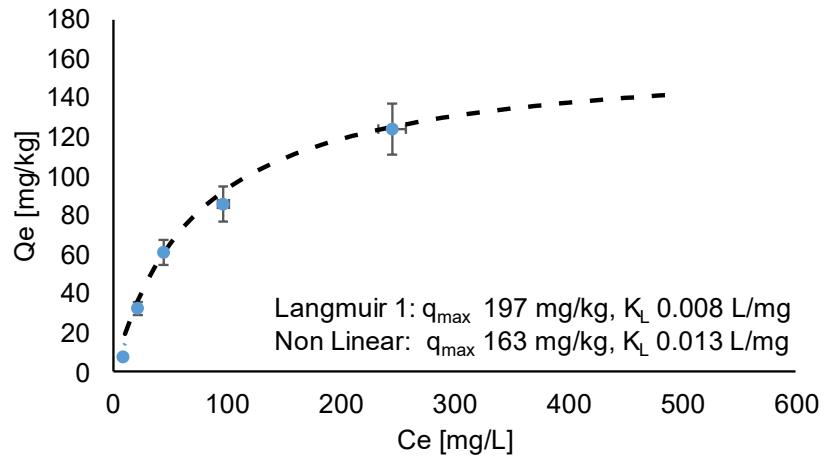


Fig. A.8 Langmuir 1 (dotted blue), non-linearized (black lines) sorption isotherms for Ni at pH 6.15 and experimental points (individual points) on initial material before column experiments, L/S 10

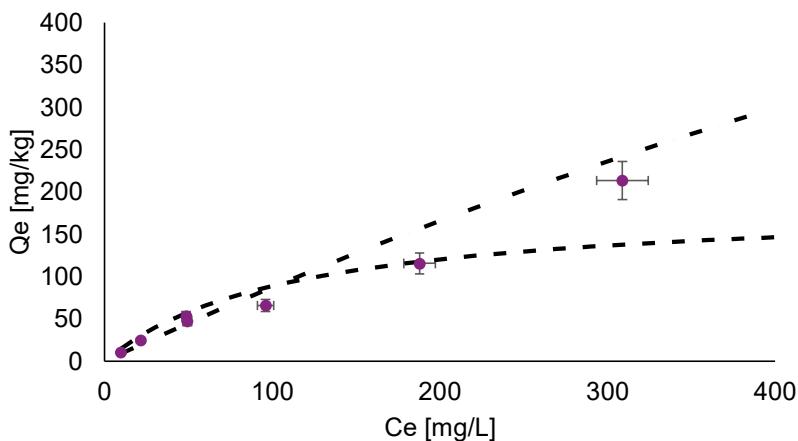


Fig. A.9 Langmuir 1 isotherm excluding the outlier at equilibrium concentration (C_e) = 309 mg/L (dotted medium purple dotted line), q_{max} 187 mg/kg and K_L 0.009 L/mg, which is overlaying the non-linearized isotherm excluding the outlier (black dashed line), q_{max} 194 mg/kg and K_L 0.008 L/mg. Langmuir isotherm-1 including the outlier (light purple dotted lines), q_{max} 363 mg/kg and K_L 0.004 L/mg, and non-linearized sorption isotherms including the outlier (black dotted and dashed line), 1534 mg/kg and K_L 0.008 L/mg. Experimental points (individual points) on the post-dismantlement column material for Ni at pH 6.15.

A.3.8 Integration of kinetic and sorption results as an assessment of the risk for NMD

Ni-leaching rates were estimated at 1.8E-6 mol/kg/day, equivalent to 0.105 mg/kg/day, through the EDTA column experiment. Considering that the highest estimated initial waste rock sorption capacity was 197 mg/kg, should the Ni leaching rate remain constant and sorption sites gradually saturate, it would take approximately 5 years to reach saturation under the conditions of the column test. However, assuming a lower sorption capacity of 127 mg/kg, it would take approximately 3 years to reach saturation under these conditions.

Although Co, Mn, and Zn displayed lower leaching rates, they may also contribute to sorption site saturation. If their leaching rates are combined to that of Ni, the total is equivalent to 0.152 mg/kg/day of metals competing for the Ni sorption sites. Based on the highest estimated sorption capacity of 197 mg/kg, it would take approximately 4 years to saturate the sorption sites in the conditions of the column study, whereas with the lowest estimate of 127mg/kg of sorption capacity, it would saturate in approximately 2 years.

A.4 Conclusion

This study examined a method for predicting neutral mine drainage using waste rock that produced Ni-NMD over time as a confirmation material for the method's effectiveness. The method combined quantifying metal concentrations with assessing the mineralogy to determine the association of metals in the mineral matrix and to identify potentially leachable metals. Additionally, a modified kinetic leaching experiment using EDTA as a chelator was conducted to estimate the leaching rate of metals, especially Ni in this context, without immobilization phenomena such sorption and precipitation. Finally, sorption experiments were performed to estimate the maximum sorption capacity of Ni by the waste rock themselves, which was often the primary medium for retention in the field.

Overall, the results indicate that:

- The concentrations of Ni in the waste rock samples ranged from 270 to 590 mg/kg.
- Ni was primarily present in pyrite, which oxidized under atmospheric conditions.
- Kinetic tests with adaptive EDTA concentrations showed that Ni was leached, indicating that EDTA prevented the immobilization of Ni within the waste rock.

- The waste rock's initial Ni sorption capacity was found to range from 127 to 197 mg/kg.
- The comparison of the initial concentration of Ni and its sorption capacity suggested a smaller number of sorption sites compared to the Ni content in the waste rock, indicating a risk of developing NMD.
- The leaching rates from the column experiment can be used to assess the time to saturation of sorption sites, which was from 3 to 5 years in the context of the column experiment, assuming that the sorption sites were occupied by Ni only.
- Competition for Ni sorption sites by other potentially leachable metals like Co and Zn decreased over time until the sorption sites were saturated (2 to 4 years).

This information was consistent with previous studies, and the method proved effective for Lac Tio waste rock. However, further testing is required to validate the method on other materials, including those that produce metallic cations like Zn, Mn, and Co, as well as materials that generate oxyanions as contaminants at neutral pH, such as Sb, As, Cr, and Mo. Further tests are also necessary to more precisely address the link between the concentration of EDTA and the potential weathering of more refractory minerals (or increased leaching of more soluble minerals). More research is also needed to understand the source of the excess of ions such as Fe as a comparison to S if stoichiometric dissolution is considered. To enhance the accuracy of the NMD prediction method, it may be necessary to consider the role of particle size distribution, liberation and sorption, the degree of oxygen saturation and temperature, as well as a more accurate quantification of the material's sorption capacity. The sorption capacity of the material can be influenced by competitive sorption mechanisms, pH variation over time, and temperature fluctuations. This work will help practitioners manage risks associated with the generation of neutral mine drainage.

Supplementary material for “Development of a Neutral Mine Drainage Prediction Method Using Modified Kinetics Tests and Assessment of Sorption Capacities”

Supplementary Table A.S1. Linearized Langmuir isotherms from Guo and Wang (2019) and references therein

| Model | Equation |
|------------|---|
| Langmuir 1 | $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$ |
| Langmuir 2 | $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}}$ |
| Langmuir 3 | $Q_e = \frac{C_e}{C_e} \frac{1}{K_L} + q_{max}$ |
| Langmuir 4 | $\frac{Q_e}{C_e} = K_L Q_e + q_{max} K_L$ |

Supplementary Table A.S2 Material chemical and physical characteristics

| Element | Unit | Initial CTRL | initial EDTA |
|-----------------|--------------------------|--------------|--------------|
| Aluminum | % | 5.2 | 6.0 |
| Calcium | % | 2.7 | 3.0 |
| Cobalt | mg/kg | 91 | 83 |
| Chromium | mg/kg | 920 | 430 |
| Copper | mg/kg | 79 | 100 |
| Iron | % | 23 | 18 |
| Potassium | % | 3.0 | 3.4 |
| Magnesium | % | 2.4 | 2.3 |
| Manganese | mg/kg | 800 | 650 |
| Sodium | % | 1.5 | 1.7 |
| Nickel | mg/kg | 590 | 270 |
| Silica | % | 15.4 | 14.1 |
| Sulfur | % | 0.12 | 0.13 |
| Zinc | mg/kg | 89 | 110 |
| Carbon | % | <0.05 | <0.05 |
| Sulfur | % | 0.17 | 0.23 |
| AP | mg CaCO ₃ /kg | 5.3 | 7.3 |
| NP Sobek | mg CaCO ₃ /kg | 7.6 | 7.4 |
| NP/AP Sobek | | 1.4 | 1.0 |
| NNP Sobek | mg CaCO ₃ /kg | 2.3 | 0.1 |
| Gs | g/cm ³ | 3.57 | 3.44 |
| D ₁₀ | mm | 0.2 | |
| D ₅₀ | mm | 4 | |
| D ₉₀ | mm | 11 | |

Supplementary Table A.S3 Material mineralogical characteristics

| Mineral Name | SEM %wt. |
|------------------------|----------|
| Hemo-ilmenite | 55.8 |
| Plagioclase | 24.0 |
| Enstatite | 7.9 |
| Magnetite | 7.3 |
| Apatite | 0.9 |
| Pyrite (Ni, Co-Traces) | 0.7 |
| Other | 3.4 |

Supplementary Table A.S4 Stability constants (log K) of EDTA with cations for ions at 20°C and 0.1M (Smith et al., 2004; Lévesque Michaud, 2016)

| Element | Stability constant (Log K) |
|------------------|-------------------------------|
| Mg | 8.69 |
| Ca | 10.7 |
| Mn | 13.6 |
| Fe ²⁺ | 14.3 |
| Fe ³⁺ | 25.7 |
| Al | 16.1 |
| Co | 16.2 |
| Cd | 16.5 |
| Zn | 16.5 |
| Pb | 18.0 |
| Ni | 18.6 |
| Cu | 18.8 |

Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada as well as the Fonds de recherche du Québec for their financial support. The authors also thank the different industrial partners, especially Rio Tinto Iron and Titanium, as well as the Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale for their technical support. DeepL Write was used to improve language and readability.

Funding and/or Conflicts of interests/Competing interests

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada with the contribution of Canadian Malartic, Glencore-mine Raglan, Newmont - mine Éléonore, IAMGOLD, mines Agnico Eagle, Rio Tinto Fer et Titane and the Fonds de recherche du Québec. The authors have no financial or proprietary interests in any material discussed in this article.

References

ASTM (2013) D5744-18, Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. ASTM Int., West Conshohocken, PA

Baltpurvins KA, Burns RC, Lawrence GA (1996) Heavy metals in wastewater: Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant. *Waste Manag.* 16:717–725. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(97\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(97)00014-7)

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais A-M, Archambault M (2004) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environ. Geol.* 46:1086–1101. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1113-1>

Benzaazoua M, Bussière B, Demers I, et al (2013) Comportement géochimique et hydrogéologique des stériles de la mine Lac Tio. *Environ., Ing. & Dév.* N°64-Juin 2013:7837. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2238>

Bigham JM, Nordstrom DK (2000) Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Rev. Mineral. Geochem.* 40:351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>

Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, Weisener CG (2005) The Geochemistry of Acid Mine. *Environ. Geochem.* 9:149

Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussière B, Plante B (2014) Recommandations sur l'utilisation des outils de prédition du drainage minier acide. Déchets, sciences et techniques. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.111>

Bussière B, Guittonny M (eds) (2020) Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage, 1st edn. CRC Press

Cravotta CA (2008) Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 1: Constituent quantities and correlations. *J. Appl. Geochem.* 23:166–202. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.011>

Demers I, Bussière B, Aachib M, Aubertin M (2011) Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 219:113–128. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0692-6>

- Demers I, Molson J, Bussière B, Laflamme D (2013) Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *J. Appl. Geochem.* 33:346–356. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.02.025>
- Dubé MG, MacLatchy DL, Kieffer JD, et al (2005) Effects of metal mining effluent on Atlantic salmon (*Salmo salar*) and slimy sculpin (*Cottus cognatus*): using artificial streams to assess existing effects and predict future consequences. *Sci. Total Environ.* 343:135–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.037>
- Eriksson N, Destouni G (1997) Combined effects of dissolution kinetics, secondary mineral precipitation, and preferential flow on copper leaching from mining waste rock. *Water Resour. Res.* 33:471–483. <https://doi.org/10.1029/96WR03466>
- Evangelista RA, Zownir AP (1988) Lead Extraction from Excavated Soil. Roy F. Weston, Incorporated
- Frost M, Grey I, Harrowfield I, Mason K (1983) The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia. *Mineral. Mag.* 47:201–208
- Gluhar S, Kaurin A, Lestan D (2020) Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Technological feasibility, remediation efficiency and environmental sustainability. *Chemosphere* 257:127226. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127226>
- Gouvernement du Québec (2023) Cadre de référence de la gestion des sites contaminés sous la responsabilité de l'État. Gouvernement du Québec
- Guo X, Wang J (2019) Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *J. Mol. Liq.* 296:111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>
- Heikkinen PM, Räisänen ML (2009) Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments. *J. Appl. Geochem.* 24:1224–1237. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.007>
- Heikkinen PM, Räisänen ML, Johnson RH (2009) Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water Environ.* 28:30–49

Institut de la statistique du Québec (2016) Investissements miniers totaux par régions administratives à partir des relevés des dépenses d'exploration, de mise en valeur et d'aménagement du complexe minier

Kim D-H, Shin M-C, Choi H-D, et al (2008) Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. Desalination 223:283–289. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.226>

Kirby CS, Cravotta III CA (2005) Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Appl. Geochem.* 20:1920–1940

Kumar KV, Sivanesan S (2005) Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 123:288–292

Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

Lawrence RW, Poling GP, Marchant PB (1989) Investigation of predictive techniques for acid drainage. *Energy and Mines ressources, Canada*

Lévesque Michaud M (2016) Développement d'une méthode de prédition cinétique du drainage neutre contaminé avec agent complexant: application au projet minier Blackrock. Mémoire de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal

Lévesque Michaud M, Plante B, Bussière B, et al (2017) Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage. *J. Geochem. Explor.* 181:58–68. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.001>

Maest AS, Nordstrom DK (2017) A geochemical examination of humidity cell tests. *Appl. Geochem.* 81:109–131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.016>

MDDEP (2012) Directive 019 sur l'industrie minière: Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec

MEND (2009) Report 1.20.1: Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geological materials. Natural Resources Canada, Ottawa, Canada

- Nair AG, Babu DS, Damodaran K, et al (2009) Weathering of ilmenite from Chavara deposit and its comparison with Manavalakurichi placer ilmenite, southwestern India. *J. of Asian Earth Sci.* 34:115–122
- Narayanan N, Gupta S, Gajbhiye V, Manjaiah K (2017) Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. *Chemosphere* 173:502–511
- Nicholson R, Rinker M (2000) Metal leaching from sulphide mine waste under neutral pH conditions. 5th International ICARD
- Nordstrom DK (2011) Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Appl. Geochem.* 26:1777–1791
- Nordstrom DK (2009) Acid rock drainage and climate change. *J. Geochem. Explor.* 100:97–104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.002>
- Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57:3–16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Nowack B, Sigg L (1996) Adsorption of EDTA and Metal–EDTA Complexes onto Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 177:106–121. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0011>
- Parimal S, Prasad M, Bhaskar U (2010) Prediction of equilibrium sorption isotherm: comparison of linear and nonlinear methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49:2882–2888
- Pépin G (2009) Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement génératrices de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. École Polytechnique de Montréal
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011a) Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests. *Mine Water Environ.* 30:2–21
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, et al (2010) Study of Ni sorption onto TiO₂ mine waste rock surfaces. *Appl. Geochem.* 25:1830–1844. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.09.010>

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011b) Kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells to characterize the potential to generate contaminated neutral drainage. *Mine Water Environ.* 30:22–37

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, et al (2015) Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22:7882–7896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4106-6>

Plante B, Benzaazoua M, Schudel G (2020) Generation of acid mine drainage. In: Bussière B, Guittonny M (eds) *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage*, 1st edn. CRC Press, Boca Raton, pp 1–20

Plante B, Bussière B, Benzaazoua M (2014) Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *J. Geochem. Explor.* 137:37–47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>

Poaty B, Plante B, Bussière B, et al (2021) A column study of the impact of layering the different Lac Tio mine waste rock lithologies on drainage water quality. *J. Geochem. Explor.* 229:106823. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106823>

Poaty B, Plante B, Bussière B, Benzaazoua M (2022) Assessment of hydrogeochemical behavior of layered waste rock stockpiles: A meso-scale laboratory experiment. *Appl. Geochem.* 136:105154. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105154>

Pociecha M, Lestan D (2012) Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil. *Chemosphere* 86:843–846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.004>

Rozon-Ramilo LD, Dubé MG, Rickwood CJ, Niyogi S (2011) Examining the effects of metal mining mixtures on fathead minnow (*Pimephales promelas*) using field-based multi-trophic artificial streams. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74:1536–1547. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.05.005>

Rumball JA, Richmond GD (1996) Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA. *Int. J. Miner. Process.* 48:1–20. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00010-5)

Smith RM, Martell AE, Motekaitis RJ (2004) NIST standard reference database 46. NIST critically selected stability constants of metal complexes database Ver 2:

Sobek A, Schuller W, Freeman J, Smith R (1978) Field and Laboratory methods applicable to overburdens and minesoil. U.S. EPA, Washington, D.C.

Steyn M, Oberholster PJ, Botha AM, et al (2019) Treated acid mine drainage and stream recovery: Downstream impacts on benthic macroinvertebrate communities in relation to multispecies toxicity bioassays. *J. Environ. Manage.* 235:377–388.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.051>

Toubri Y, Plante B, Demers I, Fillion M (2022) Probing cleaner production opportunities of the Lac Tio pyrite-enriched tailings generated to alleviate sulfur dioxide emissions. *J. Clean. Prod.* 357:132027. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132027>

Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, et al (2003) The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. *Proc Tailings and Mine Waste* 269–279

Wang T-H, Li M-H, Teng S-P (2009) Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *J. Hazard. Mater.* 161:409–415.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.112>

ANNEXE B ARTICLE 2 : « CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE PREDICTION FOR DIFFERENT WASTE ROCK LITHOLOGIES – CASE STUDY OF CANADIAN MALARTIC»

Cet article a été soumis le 28 août 2024 dans la revue Journal of Geochemical Exploration et le document a été renvoyé par l'éditeur pour révision majeure le 7 novembre 2024. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

Auteurs

Vincent Marmier¹, Benoît Plante², Isabelle Demers³, Mostafa Benzaazoua⁴

¹Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, vincent.marmier@uqat.ca, ORCID 0000-0003-4793-3142

²Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, benoit.plante@uqat.ca, ORCID 0000-0001-5266-3138

³Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, isabelle.demers@uqat.ca, ORCID 0000-0003-1406-0840

⁴Geology & Sustainable Mining Institute (GSMI), University Mohamed IV Polytechnique (UM6P), Ben Guerir Morocco Mostafa.benzaazoua@um6p.ma, ORCID 0000-0001-9925-4657

CRediT authorship contribution statement

Vincent Marmier: Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Benoît Plante:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Conceptualization. **Isabelle Demers:** Methodology, Writing – review & editing, Supervision. **Mostafa Benzaazoua:** Methodology, Writing – review & editing, Supervision.

Highlights

- CND prediction methodology was applied to four lithologies from Canadian Malartic
- Characterizations and field data suggest that the main elements of concern are Ni and Zn
- Mineralogy suggest low risk of Ni and Zn leaching
- EDTA kinetic tests confirmed the low leachability of elements
- Lithologies displayed significant sorption capacity, reducing CND risk related

Keywords

Contaminated neutral mine drainage/metal leaching, Mine water quality prediction, Kinetic column tests, Sorption tests

Abstract

Contaminated Neutral Drainage (CND) can become a problem if not properly addressed when low sulfide waste rock are disposed of at mine sites. However, CND, as opposed to acid mine drainage (AMD), is difficult to predict using classical kinetic tests due to the contaminant immobilization processes that occur, namely sorption and precipitation. A method using modified ethylenediaminetetraacetic acid leaching procedure and sorption tests on a positive control was proposed, which allowed the method to be validated. However, this method needed to be applied to different lithologies to consider the geological variation within orebodies. The risk assessment method was therefore applied to four different lithologies from Canadian Malartic mine. Two lithologies (CPO and CGR) were shown to have sufficient zinc sorption capacity to accommodate the total potential contaminant load. The other two lithologies (AUM and TCH) had sorption capacities and potential contaminant contents that were relatively close for Ni, which occurs within talc minerals. The modified kinetic experiments showed that Ni was leached at concentrations less than 1 mg/L. When Zn is the only metal considered for risk assessment of AUM and TCH, the risk of CND generation is low. However, if all ions that could potentially occupy the same sorption sites as Zn (Ni, Co, Cu, Mn) are considered, the leaching risk increases. This study indicates that mineralogy should be considered in risk assessment and that further work is needed to include a release factor in the risk assessment of CND.

B.1 Introduction

Mining has become a major industry in Canada due to the country's vast resources and the increasing global demand for metals. Due to the industry's impact on the environment, mining companies have a responsibility to complete a reclamation plan and to assess the risk associated with the disposal of mined waste material. Reclamation is important because of the broad impact it has on society and the environment as a whole, and has become even more important due to previous mine failures (Islam & Murakami, 2021) and the potential long-term negative impacts of mines on soil and water quality (Worlanyo & Jiangfeng, 2021). One of the assessments needed to implement better practices is to understand the geochemical behavior of waste rock and tailings in the short and long term.

A major geochemical concern is the potential for rocks to generate acidity, or acid rock drainage (ARD) (Blowes et al., 2005; Nordstrom et al., 2015). Various methods have been developed to assess the potential for acid generation, such as the method developed by Sobek et al. (1978) which consists of a comparison between the acid generation potential of sulfides and the neutralization potential of carbonates and silicates, and which were further improved since (Bouzahzah et al., 2014a; Jambor et al., 2002; Lawrence & Scheske, 1997; Paktunc, 1999b). However, contaminated neutral drainage (CND) is much more difficult to predict due to the multiple challenges associated with it.

While CND is also a phenomenon resulting from sulfide oxidation and mineral dissolution, the acidity produced by sulfides is buffered by neutralizing minerals and pH remains near-neutral (Blowes et al., 2005; R. Nicholson, 2004; Nordstrom et al., 2015). Because of sulfide oxidation, metals that are soluble at near-neutral pH are still leached from these materials. However, these metals can be sorbed onto mineral surfaces. They can also potentially precipitate if their concentrations exceeds solubility constants for mineral precipitation. Therefore, the onset of CND can take a considerable amount of time due to the temporary immobilization of metals within the solid matrix upon leaching, either by precipitation or sorption (e.g., Plante et al., 2010, Plante et al., 2011). Determining actual metal leaching rates is difficult because of the immobilization processes. It is also difficult to attribute the contribution of each phenomenon in the whole immobilization process. However, at neutral pH and at low concentrations, sorption is often the dominant mechanism for metal retention.

Sorption phenomena are widely studied in numerous fields in order to characterize or understand the interaction between solid materials and nutrients or contaminants (organic as well as inorganic). For instance, sorption in soil is a topic of extensive study with regards to its role in the retention of nutrients in agriculture (e.g. Rojas et al. 2013; Nobile et al. 2018) Additionally, the contamination of water can be prevented by sorption of contaminants through soil (e.g. Nagar et al. 2013; Castaldi et al. 2014). The sorption capacity of materials is also a crucial factor when it is employed as a treatment material through which contaminated water (like mine water) is treated (e.g. Calugaru et al. 2018; Zawierucha and Nowik-Zajac 2019; Safonov et al. 2021). Furthermore, it has been the subject of extensive study in the context of nuclear waste repositories within clays such as bentonite (e.g. Pfingsten 2014; Pathak 2017; Missana et al. 2017). Nevertheless, the quantification of the sorption capacity of waste rock in relation to its intrinsic potential for contamination remains scarce, as it is often challenging to distinguish between sorption and precipitation as the dominant phenomenon (Blackmore et al., 2018; Vriens, Peterson, et al., 2019).

To better assess the risk of CND, a modified kinetic prediction test has been proposed by Plante et al. (2015) and Lévesque Michaud et al. (2017) using chelating agents, which prevent sorption and precipitation. Improvements have been made, and a method has been proposed by Marmier et al. (2024) that consists of combining modified leaching experiments with sorption experiments. The method consists of quantifying the potential load of contaminants that the material contains, identifying in which minerals the contaminants can be found, determining the potential leachability of the contaminants and, finally, quantifying the sorption capacity of the material. By comparing the sorption capacity to the potential load of contaminants, a risk ratio can be calculated.

The objective of this project was to validate if the methodology developed by Marmier et al. (2024) on known CND generating waste rock could be applied to other mine wastes. To do so, the methodology was applied to four lithologies from the Canadian Malartic mine site. The role of mineralogy was also investigated in the leaching behaviour with the modified leaching experiment.

B.2 Material and Methods

Canadian Malartic mine (CMM), owned and operated by Agnico Eagle Mines, is located in the Val-d'Or region of Abitibi-Témiscamingue, Québec. It is situated 25 km west of Val-D'Or and 80 km east of Rouyn-Noranda. The Canadian Malartic pit was one of the largest open-pit gold mines in Canada and the mine is currently expanding its production with the Barnat pit and the Odyssey underground project, processing more than 60,000 tonnes of ore per day, while managing approximately 4 to 8 times more waste rock. As a result, the mine generates a significant amount of waste rock.

The gold deposit is located on the Cadillac-Larder Lake fault, which connects two geological groups: the Pontiac group, consisting of metasedimentary rocks (greywacke and mudstones), and the Piché group, consisting of plutonic mafic to ultramafic rocks. Both groups are intersected by porphyric intrusions where mineralization can be found (Gaillard et al., 2018).

Four different lithologies were tested for their potential of metal generation based on the methodology explained in Marmier et al. (2024). CMM plans to use some of these lithologies for site restoration, particularly for their potential use within cover systems above the tailings. However, due to uncertainties regarding the potential of metal leaching for these different lithologies in CMM, caution is necessary. The mine selected four lithologies based on their potential for metal generation: Carbonated Porphyry (CPO), Carbonated Greywacke (CGR), Altered Ultramafic (AUM), and Talc-Chlorite Schist (TCH). CPO and CGR originated from the Canadian Malartic open pit, while AUM and TCH are lithologies in the Barnat Pit.

B.2.1 Chemical, mineralogical and physical properties

The experimental waste rock material was sampled in the field using a backloader truck and placed into barrels. The material was then homogenized and sieved to < 2 cm. The appropriate particle size appropriate size for 14 cm diameter column leaching procedure is 2.3 cm (Plante et al., 2020). In fact, coarser particles are less involved in the overall geochemical behaviour of the waste rock material due to the diameter of physical locking of sulphides (DPLS) which is around 2.4 mm in Canadian Malartic waste rock (Elghali et al., 2018). Water content and grain size analysis were performed on the sieved material, which was also used in the construction of the leaching column experiments. Three samples were collected at different depths during the column construction

process. The samples for each column (Control and EDTA) were dried separately and then combined into a single composite. To analyze the mineralogy and chemistry of the samples, they were first homogenized, crushed, and then pulverized using a Fritsch planetary ball mill pulveriser. The resulting powder was then separated into aliquots for chemical and mineralogical analysis. For the sorption experiment, a portion of the initial and final material was resifted to 2.5 mm because it is known to be the most reactive fraction in regards to sorption (ASTM, 2023).

XRF whole rock method was used to perform whole rock analyses. The samples also underwent a four-acid digestion (HNO_3 , HClO_4 , HF, HCl), followed by an ICP-AES analysis. Carbon and sulfur were measured using an ELTRA CS-2000 induction furnace. Sulfur was used to calculate the acidity potential (AP). Acid base accounting was performed using the method proposed by Lawrence and Wang (1997) which consists of an acid-base titration to determine the potential of neutralization of the material (NP). AP and NP can be used either as the neutralization potential ratio ($\text{NP/AP}=\text{NPR}$) and the net neutralization potential ($\text{NP-AP}=\text{NNP}$) to assess the acidification potential of a material. G_s was analyzed using a Micromeritics Helium Pycnometer following ASTM standard D4892. Mineralogical compositions were measured using automated scanning electron microscopy (SEM) on a Zeiss Sigma 300 VP microscope equipped with an Oxford Instruments X-Max 150 mm^2 energy dispersive spectrometer with a solid-state detector (EDS-SSD) by IOS Services géoscientifiques on their ARTMin in-house program.

B.2.2 Kinetic column leaching

The four lithologies underwent two different column experiments using a method modified from Lawrence et al. (1989) and used in previous studies (e.g., Plante et al. 2014; Elghali et al. 2019; Poaty et al. 2021; Tsafak Mouafo et al. 2022). The columns are tubes made of hard plastic and have a diameter of 14 cm and a height of 90 cm. The base of the column is gridded and perforated with a single outlet and is layered with a double layer of geotextile to prevent particle losses during the flushes. Homogeneous stacking was done to prevent preferential flow or denser layering. For three of the lithologies (CGR, AUM, and TCH), the material was filled up to 70 cm from the base of the column. For CPO, it reached 38 cm due to material availability. The respective masses and porosities of each column can be seen in the Supplementary Table B.S1. To create a representative composite sample of the overall material in the column, aliquots were taken from every third of the columns.

The leaching procedure involved using 1.7 L of deionized water for the control column and 1.7 L of EDTA solution for the EDTA column every two weeks. The columns were leached for 196 days for the control and 182 days for the EDTA experiment. An initial leaching was performed on the control sample, and the total cation concentration in the first flush was calculated. The initial concentration of the EDTA solution was set to twice that of the chelatable cations in the control 1st flush. This concentration was maintained for a total of four flushes, after which the concentration of free EDTA in each leaching sample was re-evaluated through thermodynamical equilibrium calculation. The aim was to maintain a concentration of free EDTA that was slightly in excess of the cation complexation, but not so much as to cause excessive alteration of minerals, which was observed in previous studies (Plante et al., 2015; Lévesque Michaud et al., 2017). Visual MINTEQ was used to verify the complexation of EDTA and evaluate the excess or deficiency of free EDTA. If the proportion of free EDTA was outside the range of 40-60 % of the total EDTA, the total EDTA concentration was adjusted for the following flush to return within that range. The thermo.vdb database was used to calculate equilibrium phases as well as saturation indices of minerals (Gustafsson, 2013).

Conductivity and pH measurements were taken for all leachate samples using a Thermoscientific Orion GD and a VWR® SympHony B30PCI meter, respectively. Electrical conductivity was measured using a VWR® Traceable® Expanded Range Conductivity Meter. Oxido-Reduction Potential (ORP) was measured using a VWR® SympHony B30PCI meter coupled to a Pt/Ag/AgCl electrode. The leachates were filtered using a 0.45 μm filter to measure the concentrations of metals and anions by ionic chromatography. Control samples were acidified with 2 % HNO_3 for metal analysis using ICP-OES. No preservation steps were taken for the EDTA leachate samples because EDTA acts as a preservative and their acidification can generate EDTA precipitates. The results of the kinetic experiments were used to determine the metal leaching potential and to assess which metals might be of concern in case of CND.

B.2.3 Batch sorption experiments

The initial lithologies and the lithologies after the control leaching experiment were sieved < 2.5 mm for the sorption experiments. The sorption solution consisted of varying Zn^{2+} concentrations (50, 100, 150, 250, 350, and 550 mg/L) buffered to a pH of 6.15 with 0.01 M of hemisodic morpholinoethane sulfonic acid (MES). Zinc was chosen upon recommendation from

Canadian Malartic, where Zn is the main element of concern in the leachates of the existing waste rock piles. For the sorption experiments, a liquid to solid ratio (LS ratio) of 4 mL/g was selected (T.-H. Wang et al., 2009). The 7.5 g solid samples were agitated with a 30 mL solution at 200 rpm for 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, and 48 h. After filtration, the metal concentrations were analyzed using ICP-OES to calculate q_e following equation B.1:

$$C_i - C_e \cdot \frac{V_{liquid}}{M_{solid}} = q_e \quad [\text{eq. B.1}]$$

With C_i representing the initial concentration in mg/L, and C_e representing the equilibrium concentration in mg/L, the Langmuir isotherm can be used to obtain q_{max} by plotting q_e versus C_e . The q_{max} value is the theoretical maximum sorption capacity under these specific conditions of pH and LS ratio. The Langmuir model is preferred over the Freundlich model because the latter does not have a maximum value. It is important to use the approximate maximum sorption capacity to assess the risk of metal leaching. The study utilized both non-linear regression with the least square method and a commonly used linearization method, which plots C_e vs C_e/q_e (Bolster and Hornberger 2007; Guo and Wang 2019) following equation B.2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad [\text{eq. B.2}]$$

B.3 Results and interpretation

B.3.1 Chemical and mineralogical characterization

Supplementary Table B.S2 shows the acid-base accounting properties of the CMM waste rock and are displayed in figure B.1. All samples contained low concentrations of sulfur (0.13 - 0.50%) and samples analyzed from the CTRL and EDTA shows only a small variation between each other. CPO and CGR contained respectively 0.29 and 2.14% carbon, while AUM and TCH respectively contained average carbon levels of 1.29% and 2.03%. The NP/AP ratio (NPR) and NNP values (NP-AP) suggest that the CPO, AUM, and TCH samples are NPAG. However, CGR falls within the uncertainty zone for acid generation, even though it is closer to the NPAG category. These results are consistent with those obtained for CPO and CGR by Elghali et al. (2018).

Table B.1 displays the chemical composition of the samples. CPO and CGR have similar major element compositions. CPO has concentrations of Ni, Zn, Co, Cu, and Pb lower than 50 mg/kg, and Mn concentrations between 240 and 340 mg/kg. CGR generally has higher concentrations for

these metals (except Pb). However, AUM and TCH have much higher concentrations of Ni (ranging from 880 mg/kg to 1200 mg/kg) as well as slightly higher concentrations of Zn, Co, and Cu compared to CPO and CGR.

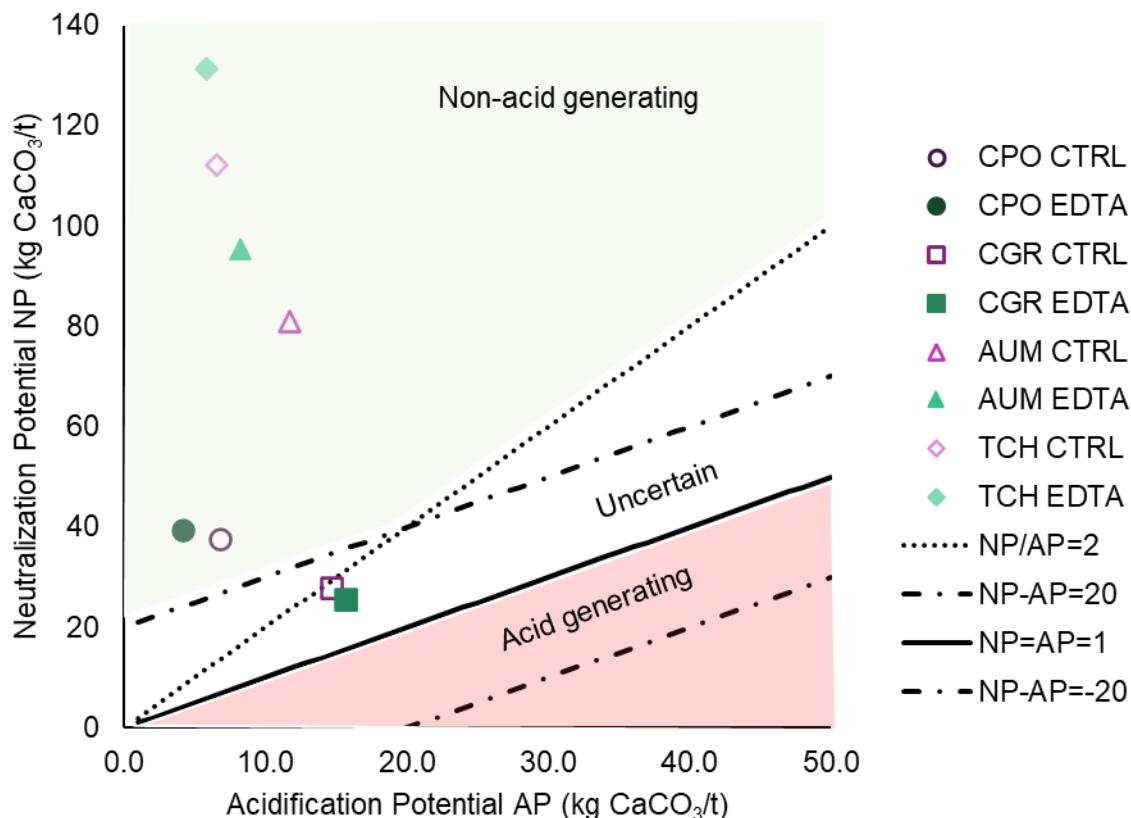


Figure B.1 Acid Base Accounting results for each lithologies with non-acid generating potential in green, uncertain acid generation potential in white and acid generating potential in red

Table B.2 shows the mineralogical assessment. According to these analyses, Mn was mostly present as traces within ilmenite, which makes it unlikely to be leached due to ilmenite's resistance to weathering. Zn was mostly undetected in CGR, and TCH, while CPO contained only one grain of sphalerite and AUM had Zn contained in chromite (3.5 %). A few grains of chalcopyrite were found in CGR and TCH, but not in CPO and AUM. Cobalt was undetected in all minerals of the studied lithologies. Nickel was not detected in CPO and CGR, but it was found within talc minerals from AUM (0.25 % Ni) and TCH (0.26 % Ni), which is a dominant mineral in these samples. However, due to the refractory nature of talc to weathering (Eggleton and Boland 1982; Pasquet et al. 2018), Ni is unlikely to be leached out. Pyrite is the only sulfide that can be found in significant concentrations and could be responsible for acidification, despite acid-base accounting suggesting low potential for acid generation in most waste rock.

Table B.1- Chemical characteristics of the materials derived from four lithologies of CMM

| | Si | Al | Ca | Fe | K | Mg | Na | Ti | Ba | Sr | Cr | Mn | Ni | Zn | Co | Cu | Pb |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | % | % | % | % | % | % | % | % | mg/kg | mg/kg | mg/kg | µg/g | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| CPO CTRL | 30.3 | 3.4 | 1.1 | 1.8 | 1.3 | 0.5 | 2.1 | 0.05 | 1100 | 320 | 41 | 240 | 44 | 49 | 8.6 | 14 | 23 |
| CPO EDTA | 28.9 | 4.8 | 1.9 | 2.9 | 2.0 | 1.0 | 3.1 | 0.22 | 1100 | 460 | 45 | 340 | 46 | 60 | 12 | 17 | 31 |
| CGR CTRL | 27.1 | 4.2 | 1.3 | 2.6 | 1.4 | 1.0 | 1.6 | 0.07 | 590 | 250 | 190 | 410 | 200 | 59 | 19 | 49 | 16 |
| CGR EDTA | 30 | 5.1 | 1.9 | 4.1 | 2.2 | 1.6 | 2.6 | 0.30 | 510 | 300 | 120 | 500 | 110 | 77 | 23 | 58 | 14 |
| AUM CTRL | 22.1 | 3.9 | 4.2 | 6.8 | 1.6 | 10.0 | 0.9 | 0.23 | 360 | 200 | 890 | 1000 | 990 | 99 | 74 | 63 | 8 |
| AUM EDTA | 21.7 | 3.8 | 4.4 | 6.6 | 1.7 | 9.9 | 0.7 | 0.22 | 410 | 200 | 810 | 1000 | 910 | 96 | 65 | 47 | 7 |
| TCH EDTA | 19.2 | 2.4 | 3.4 | 5.0 | 0.8 | 7.9 | 0.2 | 0.04 | 290 | 130 | 830 | 940 | 880 | 61 | 66 | 51 | 5 |
| TCH EDTA | 18.8 | 2.8 | 5.5 | 7.7 | 0.9 | 13.0 | 0.2 | 0.14 | 260 | 190 | 1100 | 1300 | 1200 | 76 | 85 | 73 | 6 |

Table B.2 - Mineralogical composition of the materials determined by automated SEM analyses in %wt

| | Formula | CPO | CGR | AUM | TCH |
|-------------|--|------------|------------|------------|------------|
| Quartz | SiO ₂ | 29.4 | 38.0 | 3.4 | 1.3 |
| Albite | NaAlSi ₃ O ₈ | 31.9 | 7.2 | 8.2 | 4.1 |
| K-Feldspar | (K,Na)AlSi ₃ O ₈ | 7.8 | 1.9 | 0.6 | 0.1 |
| Plagioclase | NaAlSi ₃ O ₈ - CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 5.0 | 26.3 | 1.7 | 0.5 |
| Muscovite | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂ | 13.0 | 5.3 | 0.1 | Traces |
| Biotite | K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂ | 4.9 | 15.3 | 28.2 | 20.0 |
| Chlorites | (Fe,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ | 2.5 | 1.6 | 23.7 | 19.8 |
| Calcite | CaCO ₃ | 2.0 | 1.6 | 2.0 | 6.3 |
| Dolomite | CaMg(CO ₃) ₂ | Traces | Traces | 4.7 | 10.2 |
| Hornblende | (Ca,Na,K) ₂ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ [Si ₆ (Al,Si) ₂ O ₂₂](OH,F) ₂ | 0.4 | 0.3 | 0.4 | NA |
| Epidote | Ca ₂ (Fe,Al)Al ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH) | 0.3 | 0.8 | 0.4 | Traces |
| Tremolite | Ca ₂ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁ (OH,F)] ₂ | Traces | 0.3 | NA | NA |
| Actinolite | Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ | Traces | Traces | 10.1 | 14.5 |
| Pyrite | FeS ₂ | 0.3 | 0.9 | 1.1 | 1.4 |
| Magnetite | Fe ₃ O ₄ | 1.5 | Traces | 1.1 | 2.7 |
| Apatite | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, Cl, F) | 0.6 | 0.2 | 0.3 | 0.2 |
| Talc | Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | Traces | Traces | 12.1 | 17.3 |
| Others | | 0.4 | 0.6 | 1.8 | 1.4 |

B.3.2 Leaching experiments

During the kinetic experiments, the pH of the leachates from both the CTRL and EDTA waste rock remained above 7, with the EDTA leachate showing a slightly higher pH (Figure B.2a). The evolution of the EDTA concentration can be seen in figure B.2b.

The concentrations of all cations were increased during the EDTA leaching experiments (by several order of magnitude) compared to the control, which confirm that immobilization processes hinder the leaching of metals from these waste rock lithologies. The concentrations of Al (Figure B.2c), Ca (Figure B.2d), Fe (Figure B.2g), Mg (Figure B.2h), and Mn (Figure B.2i) were sensitive to EDTA concentrations and increased as the EDTA concentration was raised. This can be explained by the lack of free EDTA during the first flush, which is why it is recommended to adjust the EDTA concentration over time. However, concentrations of Co (Figure B.2e), Cu (Figure B.2f), Ni (Figure B.2j), S (Figure B.2k), and Zn (Figure B.2l) remained unaffected by the change in EDTA concentration, suggesting effective chelation of those ions prior to the change. Cobalt (Figure B.2e) was the least leached in the EDTA experiments, but remained below 0.3 mg/L. Copper (Figure B.2f) in the EDTA showed a similar trend, but concentrations reached a maximum of 5 mg/L. In the EDTA experiments, Mn (Figure B.2i) exhibited the highest concentration among the transition metals present in the Canadian Malartic lithologies, with a maximum of 22 mg/L for CGR and 21 mg/L for TCH. Ni (Figure B.2j) concentrations were the lowest for CPO and initially higher for AUM but decreased to a similar level as CGR and TCH. The leaching behavior of Ni supports the hypothesis presented in the mineralogy section. Indeed, despite Ni concentrations in the AUM and TCH waste rock being around 1000 mg/kg, the Ni is associated mostly to talc and does not react significantly in ambient atmospheric conditions. In the EDTA experiments, Zn (Figure B.2l) began leaching at approximately 1 mg/L for CPO, CGR, and AUM, but gradually decreased over time to concentrations around 0.2 mg/L. TCH, on the other hand, leached less Zn and was even lower than the detection limit (0.09 mg/L) after 160 days.

In fact, the low leachability of Ni is consistent with the results presented by Pasquet et al. (2018). Indeed, the study explored the leachability in EDTA solutions of Ni, Co and Mn from soils containing goethite, hematite, quartz and Ni-bearing phyllosilicates (including talc) and showed that Ni was mostly in the strongly bound metal fraction because of the incorporation of the Ni within phyllosilicates.

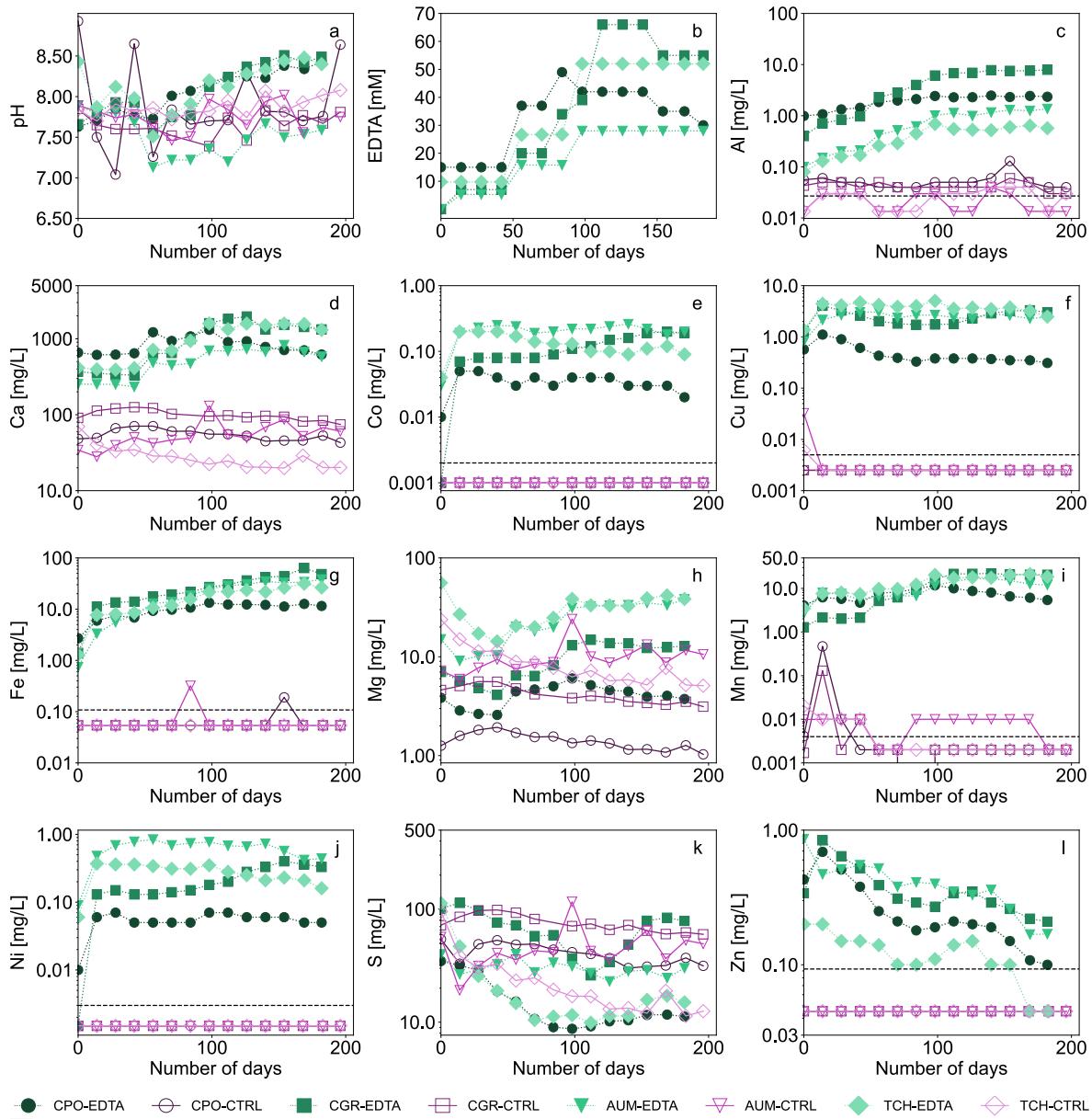


Figure B.2 - Evolution of (a) pH, (b) EDTA concentrations, and metal concentrations: Al (c), Ca (d), Co (e), Cu (f), Fe (g), Mg (h), Mn (i), Ni (j), S (k), Zn (l). Note the logarithmic scale for all graphs except a and b. Detection limits shown with dashed lines

B.3.3 Leaching rates

Leaching rates, presented in Figure B.3, were higher for most cations in the EDTA columns than in the controls, while sulfur leaching rates were similar. Fe had the highest leaching rate among the transition metals, followed by Mn, Cu, Co, and Ni. Zn had a higher leaching rate than Ni and Co for CPO and CGR but had a lower leaching rate than all other transition metals in AUM and TCH.

Fe, Cu, Co, Ni, and Zn concentrations were below the detection limit in the control, so a leaching rate could not be calculated.

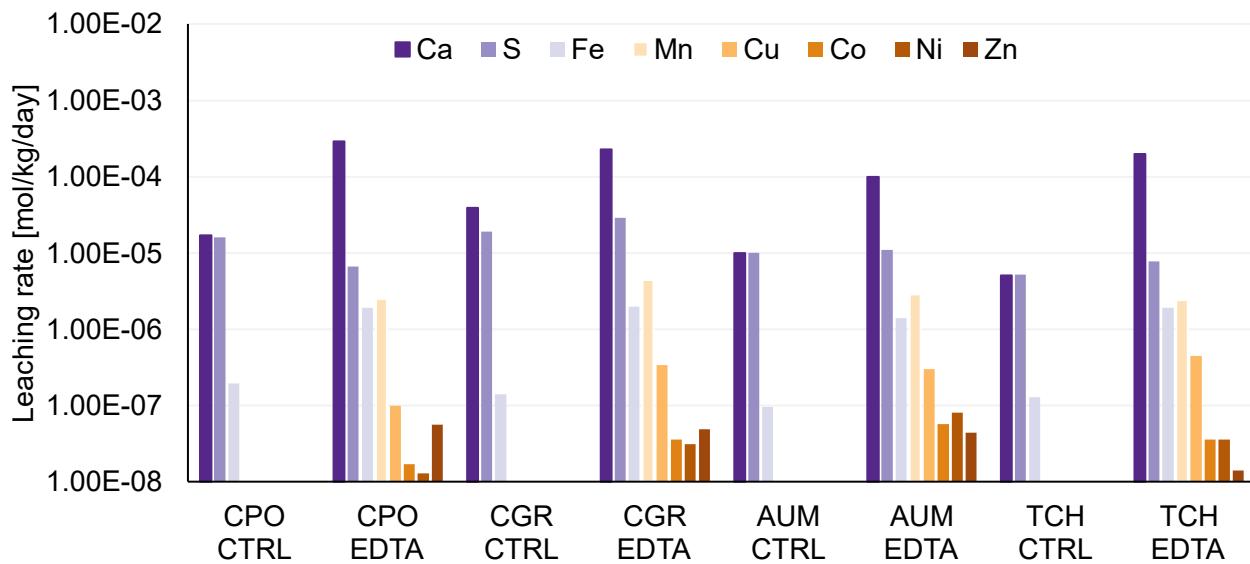


Figure B.3 - Leaching rates measured in all columns for Ca, S, Fe, Mn, Cu, Co, and Ni

B.3.4 Sorption kinetics

Only Zn was discussed because it is the main element of concern identified as potential contaminant in this mine site. However, it is hypothesized that sorption sites for Zn might be able to sorb other bivalent metal cations such as Ni, Mn, Co. Figure B.4 displays the results of the kinetic Zn sorption experiments. In the initial phase of the experiment, AUM and TCH exhibited slower Zn adsorption compared to CPO and CGR, while the remaining concentration in water was the same after 6 hours. However, over time, TCH showed increased adsorption and surpassed CGR and CPO after 48 hours. Overall, all materials were found to be quite efficient at adsorbing Zn at pH 6.15 after 24 hours (97 % removal for TCH, 94 % removal for CGR, 88 % removal for CPO, and 78 % removal for AUM). Based on these results, it was deemed that a sorption time of 24 hours for the batch sorption would provide a good estimate of the overall Zn sorption.

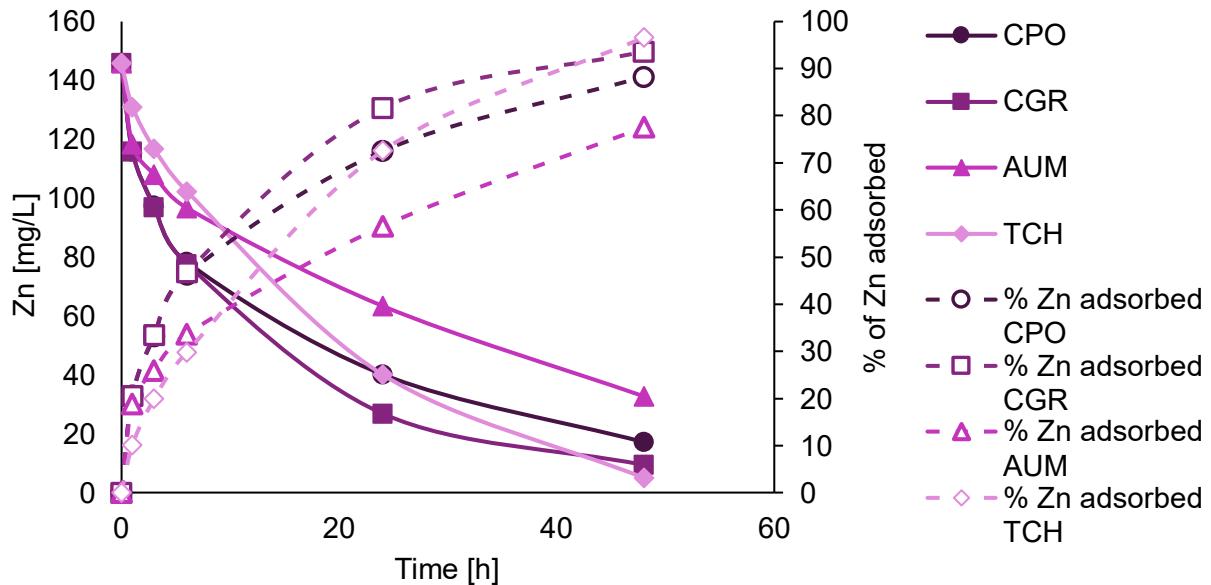


Figure B.4 - - Sorption kinetics for 150 mg/L of Zn at pH 6.15 buffered in 0.1M MES with proportion of Zn adsorbed in time

B.3.5 Batch sorption results

The results of the Zn batch sorption experiments after 24 hours from the initial lithologies and the lithologies after the leaching experiment were combined in the same graphs because no apparent change was observed between the initial and final material. It is recommended to use the cation that is most at risk of leaching in the sorption experiment to assess the risk of leaching for that cation.

The maximum adsorption capacities (q_{\max}) of CPO and CGR are very similar, ranging between 1248 mg/kg and 1298 mg/kg for CPO (depending on the model of isotherm) and between 1214 mg/kg and 1264 mg/kg for CGR (Figures B.5a and B.5b). AUM has a lower linearized q_{\max} estimation (1054 mg/kg) but reaches similar values to CGR and CPO when the non-linearized estimation approximates q_{\max} (1235 mg/kg) (Figure B.5c). TCH exhibits a different behavior at higher concentrations. The linear and non-linear approximations suggest q_{\max} values of 1023 mg/kg and 1823 mg/kg, respectively (Figure B.5d). However, it is unclear why the sorption capacity suddenly increased at higher concentrations, as thermodynamic calculations do not suggest precipitation. However, concentrations of 300 mg/L in the solution may fall within the Freundlich isotherm zone, where ion stacking can occur on the adsorption surface, rather than the Langmuir isotherm zone where sites are occupied in a Langmuir fashion. The Langmuir isotherm was chosen

as it approximates maximal sorption. If a lower risk approach is necessary, it is recommended to use the lowest approximation or conduct additional sorption experiments to determine the sorption capacity more accurately.

CPO and CGR materials are mainly composed of quartz, feldspar and micas such as biotite and muscovite. Micas are known to have a high sorption capacity for metallic cations (Covelo et al., 2007; Plante et al., 2010). TCH and AUM contain chlorite, biotite and talc. Chlorite minerals are known to display high sorption capacities as well (Koppelman & Dillard, 1977) and are probably responsible for the high sorption capacities among the other phyllosilicate minerals.

The equilibrium calculations from Visual MINTEQ suggest that Ni and Zn secondary phases are undersaturated in the control leachates of all the lithologies. However, secondary Al (hydr)oxides (such as gibbsite, diaspore, and kaolinite) are continuously oversaturated upon the span of the leaching experiment. This indicates that aluminium is likely to precipitate. This supports the hypothesis that Ni and Zn are most likely to be immobilized in the materials by sorption and eventual coprecipitation with Al (hydr)oxides.

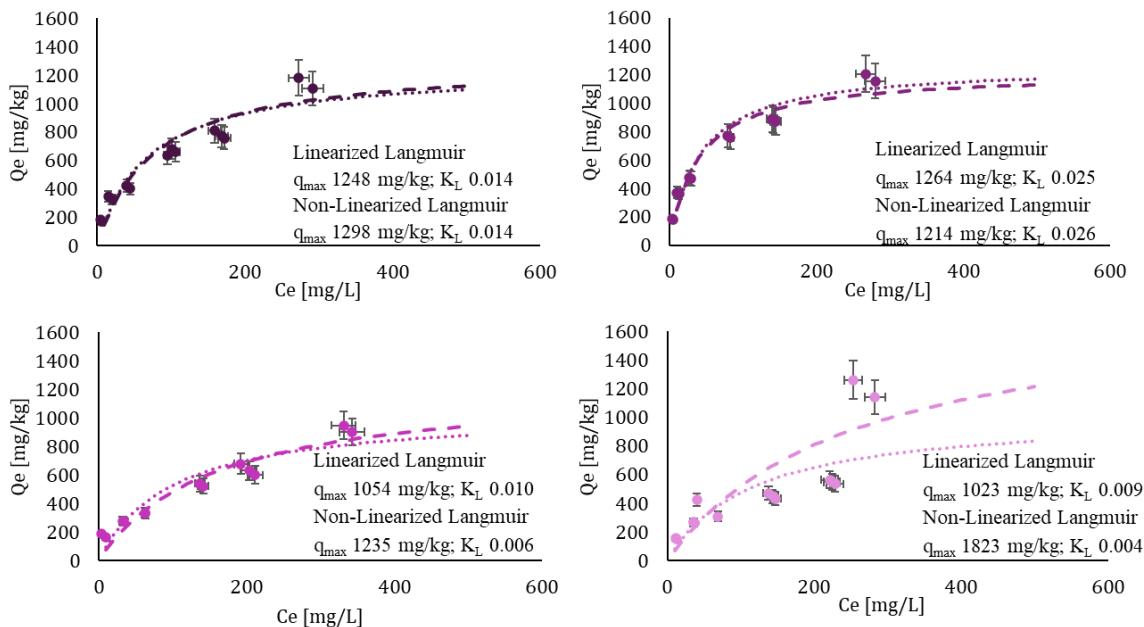


Figure B.5 - Langmuir 1 (dotted) and non-linearized (dashed) sorption isotherms for a) CPO, b) CGR, c) AUM, d) TCH (initial and post column test) for Zn at pH of 6.15 buffered with 0.1 M MES

B.3.5 CND risk assessment of the different lithologies of Canadian Malartic

To assess the risk of CND generation from the studied lithologies, the initial Zn concentrations are compared to their Zn sorption capacities. The mean Zn concentration for CPO was 54.5 mg/kg, with a minimum estimated sorption capacity of 1248 mg/kg. For CGR, the mean Zn concentration was 68 mg/kg, with a minimum estimated sorption capacity of 1214 mg/kg. AUM had a mean Zn concentration of 98.5 mg/kg, with a minimum estimated sorption capacity of 1054 mg/kg. Finally, TCH had a mean Zn concentration of 68.5 mg/kg, with a minimum estimated sorption capacity of 1023 mg/kg. The ratios of the sorption capacities to the Zn content are as follows: CPO 22, CGR 17, AUM 11, and TCH 15. These ratios suggest a low risk of CND.

If other metals are taken into considerations, such as Ni, Mn, Co, Cu (even though Cu is known to precipitate at pH higher than approx. 6 due to reduced solubility), the mean metal contents are: CPO: 7.3 mmol/kg, CGR: 13.1 mmol/kg, AUM: 37.9 mmol/kg, and TCH: 41.4 mmol/kg. Units were transformed in mmol/kg in order to take into account that not all of the metals have the same molecular weight and it assumes that 1 mole of any metal can occupy the sorption site of a mole of Zn. When those values are compared to the sorption capacity (in mmol/kg), the ratios decrease to 2.6 for CPO, 1.4 for CGR, 0.43 for AUM and 0.38 for TCH. Those ratios are assuming that all of the metals taken into account in the calculation can be liberated and are going to be leached, which is unlikely. However, if a conservative approach is used, AUM and TCH might represent some risk of CND generation in the future and should be used cautiously, while CPO and CGR seems to present a lower risk of CND generation.

Considering the results obtained in the present study, the risk of CND generation seems relatively low. Future work should tackle the sorption capacity of Ni in order to refine the leaching risk assessment, as well as investigate the weathering of talc further, including within existing, weathered waste rock piles. Further work is also needed to include a liberation factor in the calculation of the overall metal concentration in order to have a better assessment of the risk associated to metals included in silicates, such as Ni in talc.

B.4 Conclusion

A risk assessment was conducted on the various lithologies of the Canadian Malartic mine using the method presented in Marmier et al. (2024). Based on the results presented, it was estimated to be low.

- The lithologies underwent acid base accounting and CPO, AUM, and TCH samples were considered non-acid generating, while CGR remained in the uncertainty zone.
- The chemical assessment did not indicate elevated concentrations of regulated transition metals (Ni, Cu, Zn) in CPO and CGR. However, AUM and TCH digestion presented elevated Ni concentration.
- After the mineralogical assessment, the presence of Ni was detected in the talc mineral, which tends to be refractory to weathering, suggesting low chances of leaching.
- The modified leaching experiments suggest that the metals of interest (Ni and Zn) leach at low rates.
- Sorption experiments showed that the lithologies of Canadian Malartic have a sorption capacity of over 1000 mg/kg for Zn.

Plante et al. (2015) modified the leaching method for this study and Marmier et al. (2024) integrated the leaching method with chemical characterization and sorption experiments, which were necessary for testing lithologies other than those in previous studies. Results from the different Canadian Malartic lithologies highlighted the importance of mineralogy in predicting CND. Indeed, a thorough mineralogical evaluation was necessary to understand the fate of potential contaminants. The mineralogical assessment is necessary to understand the leaching potential of Ni. Due to the low leachability of metals in various lithologies and their high sorption capacity, it is recommended to investigate the geotechnical and geochemical feasibility of using waste rock as sorption and reclamation cover materials. The presented method should be used more systematically to assess CND to gain more insight into its potential limitations. Further research is needed regarding the sorption capacity of waste rock, particularly in relation to parameters such as multi-contaminant sorption, liquid-to-solid ratios, temperature, and pH influence with rocks that have high neutralization potential and particle size distribution of the material. Additionally, further

research is necessary to investigate the effectiveness of this method in predicting the leaching of potential oxyanions, such as As and Sb.

Supplementary material for “Contaminated neutral drainage prediction for different waste rock lithologies – Case Study of Canadian Malartic”

Supplementary Table B.S1 - Respective initial masses and porosity of each column

| | CPO-CTRL | CPO-EDTA | CGR-CTRL | CGR-EDTA | AUM-CTRL | AUM-EDTA | TCH-CTRL | TCH-EDTA |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mass (kg) | 9.6 | 9.0 | 14.4 | 14.6 | 15.8 | 15.4 | 15.4 | 15.4 |
| Initial Porosity | 0.40 | 0.44 | 0.53 | 0.52 | 0.52 | 0.53 | 0.53 | 0.52 |

Supplementary Table B.S2 - Acid base accounting properties of the materials

| | Carbon (%) | Sulfur (%) | NP Sobek modified | AP | NP/AP | NNP |
|----------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|
| | % | % | kg CaCO ₃ /t | kg CaCO ₃ /t | - | kg CaCO ₃ /t |
| CPO CTRL | 0.46 | 0.22 | 37.6 | 6.9 | 5.5 | 30.7 |
| CPO EDTA | 0.49 | 0.13 | 39.4 | 4.2 | 9.5 | 35.2 |
| CGR CTRL | 0.32 | 0.47 | 27.9 | 14.8 | 1.9 | 13.2 |
| CGR EDTA | 0.29 | 0.50 | 25.6 | 15.7 | 1.6 | 9.9 |
| AUM CTRL | 1.15 | 0.38 | 81.0 | 11.8 | 6.9 | 69.3 |
| AUM EDTA | 1.43 | 0.27 | 95.4 | 8.3 | 11.5 | 87.1 |
| TCH CTRL | 1.91 | 0.21 | 112.2 | 6.6 | 17.0 | 105.6 |
| TCH EDTA | 2.14 | 0.19 | 131.4 | 5.8 | 22.5 | 125.6 |

Acknowledgments and funding sources

The authors would like to thank the different industrial partners, especially Agnico Eagle (Canadian Malartic), as well as the Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale for their technical support. DeepL write was used to improve language and readability.

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Rio Tinto Fer et Titane, Raglan, Agnico Eagle Mines Ltd. (Canadian Malartic) et Newmont Inc. (Mine Eléonore) through a NSERC Collaborative Research and Development Grant (grant ID: RDCPJ 538443–18, B. Plante principal investigator) with additional funding from a NSERC Discovery grant (grant ID: RGPIN-2023-04596). This research was also funded by the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et la Technologie (FRQNT) (grant: 334517, V. Marmier principal investigator). NSERC and FRQNT had no involvement in this study other than providing funding. Agnico Eagle Mines Ltd. provided the mine waste rock, background information and logistical support.

References

- Blackmore S, Vriens B, Sorensen M, et al (2018) Microbial and geochemical controls on waste rock weathering and drainage quality. *Science of The Total Environment* 640–641:1004–1014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.374>
- Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, Weisener CG (2005) The Geochemistry of Acid Mine. *Environmental geochemistry* 9:149
- Bolster CH, Hornberger GM (2007) On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal* 71:1796–1806. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0304>
- Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussière B, Plante B (2014) Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment* 33:.. <https://doi.org/10.1007/s10230-013-0249-1>
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Zagury GJ (2018) Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management* 212:142–159. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.002>

- Castaldi P, Mele E, Silvetti M, et al (2014) Water treatment residues as accumulators of oxoanions in soil. Sorption of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 264:144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.037>
- Covelo EF, Vega FA, Andrade ML (2007) Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140:308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.018>
- Eggleton RA, Boland JN (1982) Weathering of Enstatite to Talc Through a Sequence of Transitional Phases. *Clays and Clay Minerals* 30:11–20. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300102>
- Elghali A, Benzaazoua M, Bouzahzah H, et al (2018) Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part I: Mineralogical approach. *Applied Geochemistry* 99:31–41. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.021>
- Elghali A, Benzaazoua M, Bussière B, Bouzahzah H (2019) Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement. *Applied Geochemistry* 100:316–325. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.010>
- Gaillard N, Williams-Jones AE, Clark JR, et al (2018) Mica composition as a vector to gold mineralization: Deciphering hydrothermal and metamorphic effects in the Malartic district, Quebec. *Ore Geology Reviews* 95:789–820. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.009>
- Guo X, Wang J (2019) Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids* 296:111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>
- Gustafsson (2013) Visual MINTEQ
- Islam K, Murakami S (2021) Global-scale impact analysis of mine tailings dam failures: 1915–2020. *Global Environmental Change* 70:102361. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102361>
- Jambor J, Dutrizac J, Groat L, Raudsepp M (2002) Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology* 43:1–17

- Kim C, Lee Y, Ong SK (2003) Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere* 51:845–853. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00155-3)
- Klik B, Gusiatin ZM, Kulikowska D (2021) A holistic approach to remediation of soil contaminated with Cu, Pb and Zn with sewage sludge-derived washing agents and synthetic chelator. *Journal of Cleaner Production* 311:127664. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127664>
- Koppelman MH, Dillard JG (1977) A Study of the Adsorption of Ni(II) and Cu(II) by Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals* 25:457–462. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250612>
- Lawrence RW, Poling GP, Marchant PB (1989) Investigation of predictive techniques for acid drainage. *Energy and Mines ressources, Canada*
- Lawrence RW, Scheske M (1997) A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology* 32:100–106. <https://doi.org/10.1007/s002540050198>
- Lévesque Michaud M, Plante B, Bussière B, et al (2017) Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage. *Journal of Geochemical Exploration* 181:58–68. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.001>
- Missana T, Colàs E, Grandia F, et al (2017) Sorption of radium onto early cretaceous clays (Gault and Plicatules Fm). Implications for a repository of low-level, long-lived radioactive waste. *Applied Geochemistry* 86:36–48. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.09.009>
- Nagar R, Sarkar D, Makris KC, Datta R (2013) Inorganic arsenic sorption by drinking-water treatment residual-amended sandy soil: effect of soil solution chemistry. *International Journal of Environmental Science and Technology* 10:1–10. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0106-y>
- Nicholson R (2004) Review of Water Quality issues in Neutral pH drainage: Examples and Emerging Priorities for the Mining Industry in Canada
- Nobile CM, Bravin MN, Tillard E, et al (2018) Phosphorus sorption capacity and availability along a toposequence of agricultural soils: effects of soil type and a decade of fertilizer applications. *Soil Use and Management* 34:461–471. <https://doi.org/10.1111/sum.12457>

- Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry* 57:3–16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Paktunc AD (1999) Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology* 39:103–112
- Papassiopi N, Tambouris S, Kontopoulos A (1999) Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching. *Water, Air, and Soil Pollution* 109:1–15. <https://doi.org/10.1023/A:1005089515217>
- Pasquet C, Monna F, van Oort F, et al (2018) Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. *Environmental Monitoring and Assessment* 190:638. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>
- Pathak P (2017) An assessment of strontium sorption onto bentonite buffer material in waste repository. *Environmental Science and Pollution Research* 24:8825–8836. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8536-1>
- Pfingsten W (2014) The influence of stable element inventory on the migration of radionuclides in the vicinity of a high level nuclear waste repository exemplified for ^{59}Ni . *Applied Geochemistry* 49:103–115. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.002>
- Plante B (2010) Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. Université du Québec à en Abitibi-Témiscamingue
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, et al (2010) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* 25:1830–1844. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.09.010>
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, et al (2015) Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine. *Environmental Science and Pollution Research* 22:7882–7896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4106-6>
- Plante B, Bussière B, Benzaazoua M (2014) Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration* 137:37–47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>

- Poaty B, Plante B, Bussière B, et al (2021) A column study of the impact of layering the different Lac Tio mine waste rock lithologies on drainage water quality. *Journal of Geochemical Exploration* 229:106823. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106823>
- Rojas R, Morillo J, Usero J, et al (2013) Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of The Total Environment* 458–460:614–623. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.032>
- Safonov A, Popova N, Andrushenko N, et al (2021) Investigation of materials for reactive permeable barrier in removing cadmium and chromium(VI) from aquifer near a solid domestic waste landfill. *Environmental Science and Pollution Research* 28:4645–4659. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10743-x>
- Sobek A, Schuller W, Freeman J, Smith R (1978) Field and Laboratory methods applicable to overburdens and minesoil. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Tsafak Mouafo V, Plante B, Demers I, et al (2022) Geochemistry of the future Lac Guéret graphite mine waste rocks. Denver, CO, USA, pp 1–9
- Vriens B, Peterson H, Laurenzi L, et al (2019) Long-term monitoring of waste-rock weathering at the Antamina mine, Peru. *Chemosphere* 215:858–869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.105>
- Wang G, Zhang S, Zhong Q, et al (2018) Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties. *Science of The Total Environment* 625:1021–1029. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.019>
- Worlanyo AS, Jiangfeng L (2021) Evaluating the environmental and economic impact of mining for post-mined land restoration and land-use: A review. *Journal of Environmental Management* 279:111623. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111623>
- Zawierucha I, Nowik-Zajac A (2019) Evaluation of permeable sorption barriers for removal of Cd(II) and Zn(II) ions from contaminated groundwater. *Water Science and Technology* 80:448–457. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.288>
- Zhang W, Tong L, Yuan Y, et al (2010) Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 178:578–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.124>

ANNEXE C ARTICLE 3 : « THE USE OF EDTA LEACHING METHOD TO PREDICT AS AND SB NEUTRAL MINE DRAINAGE FROM THE ELEONORE TAILINGS »

Cet article a été soumis le 10 septembre 2024 et en processus de révision dans la revue Journal of Geochemical Exploration. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

Auteurs

Vincent Marmier¹, Benoît Plante², Isabelle Demers³, Mostafa Benzaazoua⁴

¹Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, vincent.marmier@uqat.ca, ORCID 0000-0003-4793-3142

²Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, benoit.plante@uqat.ca, ORCID 0000-0001-5266-3138

³Research Institute on Mine and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Québec, Canada, isabelle.demers@uqat.ca, ORCID 0000-0003-1406-0840

⁴Geology & Sustainable Mining Institute (GSMI), University Mohamed IV Polytechnique (UM6P), Ben Guerir Morocco Mostafa.benzaazoua@um6p.ma, ORCID 0000-0001-9925-4657

CRediT authorship contribution statement

Vincent Marmier: Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Benoît Plante:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Conceptualization. **Isabelle Demers:** Methodology, Writing – review & editing, Supervision. **Mostafa Benzaazoua:** Methodology, Writing – review & editing, Supervision.

Highlights

- NMD prediction methodology was applied to low sulfide tailings from Eleonore mine
- Characterization and field data suggest that main elements of concern are As and Sb
- EDTA kinetic tests confirmed the leachability of the As and Sb
- Coprecipitation of As+Sb with Fe is probable and controls leachates concentrations
- Concentration will remain stable with coprecipitation and risk unlikely to worsen

Keywords

Neutral mine drainage, Mine water quality prediction, Kinetic column tests, Sorption tests, Metalloids geochemical behaviour

Abstract

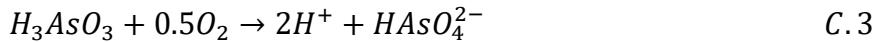
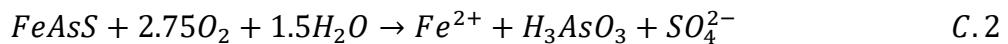
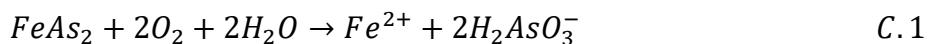
The prediction of potential environmental contamination caused by mine waste is a crucial aspect of mine waste management. Predictive tools are frequently employed to classify the materials according to their acid generation potential, as this is one of the most significant challenges in terms of management. Nevertheless, some materials generate water qualities with circum-neutral pH, but yet exceeds the regulatory values for discharge in the environment (neutral mine drainage-NMD). The prediction of neutral mine drainage (NMD) is difficult using classical kinetic techniques due to the sorption and precipitation processes that retain the contaminant within the material, hiding the actual geochemical behaviour. As a result of the contaminant retention, a delay is expected between the release of the contaminant and its effective field detection in water. A method for NMD prediction using sorption experiments and modified kinetic experiments with a complexing agent such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) has been developed and used to predict Ni and Zn leaching in mine waste. The effectiveness of the method remains unknown about oxyanions such as arsenic and antimony behaviour, especially for the modified kinetic experiments. The objective of this study was to assess the applicability of the leaching procedure to oxyanions as well as the evolution of the risk of Eleonore mine tailings towards arsenic and antimony leaching in the long-term. The study found that the Eleonore tailings initially contained concentrations of arsenic and antimony of 527 mg/kg and 59 mg/kg, respectively. Most of the arsenic and antimony were found in sulfo-arsenides (löllingite and arsenopyrite). The leaching of As and Sb through complexation with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was found to be highly effective in kinetic experiments, despite EDTA's classification as a cation complexing agent. This can be

explained by the capacity of EDTA to chelate with Fe, which prevents its coprecipitation with As, and the capacity of EDTA to occupy positively charged sorption sites onto which oxyanions usually sorb. The tailings sorption capacity for As was estimated to be between 43 and 76 mg/kg. By comparing the sorption site capacity and the metalloid content, the ratio sorption/metalloid content was found to be below 1 (0.07-0.13), indicating a high risk towards As-Sb-CND. Furthermore, no notable change in sorption capacity was observed over the course of one-year testing in the column experiments. This indicates that the sorption evolution over time is not likely to consequentially influence the As leaching dynamic. However, it is probable that As retention in the material is not primarily driven by sorption, given the high Fe loadings, coprecipitation may be the dominant mechanism.

C.1 Introduction

Arsenic and antimony are metalloids that are present in the environment and are receiving increasing attention due to their well-known toxicity to organisms (Ratnaike, 2003; Sharma & Sohn, 2009; Shtangeeva et al., 2011; Tao et al., 2021). Although arsenic (As) and antimony (Sb) are minor elements, they are often concentrated in rocks associated with the gold industry due to the way most gold deposits are formed, specifically hydrothermal disseminated gold deposits (Bondu et al., 2017; Chopard et al., 2019; Coussy et al., 2011; Fawcett & Jamieson, 2011; C. Wang et al., 2013; Y. Zhu et al., 2011). With anthropogenic exploitation of these deposits, waste are generated, including waste rock containing As and Sb to some extent, and tailings that are often enriched in these metalloids due to the gold extraction process (Coudert et al., 2020).

Similar to sulfide minerals, As- and Sb- bearing minerals undergo oxidative dissolution when exposed to oxic conditions. Löllingite ($FeAs_2$) and arsenopyrite ($FeAsS$) dissolution are described by eq. C.1 and C.2 (Asta et al., 2010; Battistel et al., 2021; Yu et al., 2007). This process results in the release of As(III), which eventually oxidizes to As(V) (eq.3) (Battistel et al., 2021; R. J. Bowell et al., 2014; Drahota et al., 2022; Herath et al., 2017). Gudmundite, which is present in the tailings from Eleonore, has a similar structure to arsenopyrite with the exception of a Sb substitution to As ($FeSbS$) and should release Sb(III) as a first step (similarly to eq. C.2) and then oxidize to Sb(V) (similarly to eq.C.3). Arsenic and antimony behave similarly due to their chemical similarity (they are in the same column of the periodic table) (Fawcett & Jamieson, 2011).



Upon exposure to the atmosphere, minerals within mine waste weather, generating dissolved species that contaminate mine water. Predicting the geochemical behaviour of tailings and waste rock, including the risk of drainage generation, is crucial in developing responsible waste management practices and is a requirement in several jurisdiction, such as in Quebec, Canada. Static tests, such as the ones developed by Sobek et al. (1978) , are the most well-known predictive tests used by the mining industry to assess the potential for acid generation of waste rock and tailings at the preliminary environmental assessment stage. Other predictive tests, such as kinetic

tests (weathering cells, alteration cells, columns), are also extensively used for acid prediction (Bouzahzah et al., 2014b). However, tools for predicting neutral mine drainage (metalloid leaching) are scarce (Plante et al., 2020). Plante et al. (2011) showed that classic kinetic tests are not suitable for predicting neutral mine drainage. The difficulty in predicting the behavior of metals and metalloids at neutral pH is due to immobilization processes that can occur in waste rock and tailings, such as adsorption, precipitation, and coprecipitation. To address the lack of prediction tools for cation metal leaching, Plante et al. (2015) proposed a modified leaching procedure that uses a chelating agent to prevent immobilization processes, especially sorption. This was further used in another study to predict the leaching potential of contaminants in different lithologies (Lévesque Michaud et al., 2017).

In previous studies, Marmier et al. (2024a) and Marmier et al. (2024b) proposed a prediction method using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as a chelating agent for known Ni-NMD (Lac Tio mine) and to assess Zn- and Ni-NMD generation from waste rock (Canadian Malartic mine). The method consists of a combination of three steps to holistically assess the risk of NMD: i) initial characterization of the mine waste (comprising mineralogical assessment, base and trace element content and acid base accounting using static testing); ii) column leaching experiment in which chelating agents are used as leaching agent to determine metals leaching rate without any immobilization processes; iii) sorption experiments to determine maximum sorption capacity of the mine waste for a given element, because sorption is often the mechanism through which contaminants are immobilized before the occurring of NMD (Heikkinen et al., 2009; Plante et al., 2011), iv) validate hypothesis through post-dismantling mineralogical investigations, if possible.

EDTA is found mainly as H_3EDTA^- and $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ at circum-neutral pH (EDTA pKa values are 0, 1.5, 2, 2.7, 6.2, 10.4). At neutral pH, bivalent cations are chelated by EDTA under the form of cation-EDTA, making the cations unavailable for sorption and coprecipitation processes. Questions were raised about the effectiveness of the EDTA method on tailings and its ability to accurately predict the leaching of metalloids. Studies have shown that EDTA alone is not as effective in cleaning soils contaminated with oxyanions (such as arsenic) as when combined with other techniques (E. J. Kim et al., 2016; Vaxevanidou et al., 2008; Wei et al., 2021). The main premise of the EDTA method for NMD prediction is that it could chelate cations, hindering sorption and precipitation phenomena (Nowack et al., 2001; G. Sun et al., 2022; Westin & Rasmussen, 2003). Since EDTA is an oxyanion capable of chelating cations, it was important to

test the method to determine its applicability to assess the generation of metalloids in neutral conditions, given that for instance As and Sb may potentially exist in the form of arsenate and antimonate (oxyanions) under oxic and circumneutral conditions. The general hypothesis was that the method will work for oxyanions due to three potential mechanisms: (i) EDTA could adsorb onto surfaces and hinder sorption of oxyanions (competition for sorption site) (Nowack & Sigg, 1996); (ii) EDTA hinders the precipitation of minerals through cation chelation (since Fe is chelated by EDTA, and As and Sb tend to coprecipitate with oxyhydroxides (De Klerk et al. 2015)); and (iii) EDTA may dissolve secondary precipitates, already present at the beginning of the test, that may contain the oxyanions and that are generally providing sorption sites for ions (the Fe-oxyhydroxides contaminated with As and Sb already present in the materials may be dissolved by the EDTA (Norén et al. 2009)).

This study aims to assert if the method developed by Marmier (2024a,b) can be used on a material that is known for its generation of As- and Sb- NMD. It also aims at understanding what mechanisms are dominant in materials containing arsenopyrite, löllingite, and gudmundite that influence the leaching of As and Sb. This is investigated through the modified leaching experiments and post-dismantlement mineralogical analysis. The relevance of applying the method to such a material lies in the possibility of developing a tool that can be used to help predict NMD not only for metals, but also for metalloids.

C.2 Material and methods

The Eleonore mine, owned by Newmont Corporation, is an underground mine located in Jamésie, Nord-du-Québec region, approximately 350 km north of the cities of Matagami and Chibougamau. The mine has been in operation since 2014 for gold production. The tailings at Eleonore are desulfurized through froth flotation, depleting the sulfur content from 1-2% in the ore to approximately 0.3 % or lesser before disposal in the TSF. The resulting flotation concentrate is returned underground as cemented paste backfill. Desulfurized tailings are stored as dry stacking in a tailings storage facility (TSF). Because of the desulfurization, the tailings are non potentially acid generating. However, the TSF drainage water still exceeds the As concentration limits set by the Quebec and Canada jurisdictions (MDDEP, 2012) and requires treatment before its release into the environment. The long-term evolution of As concentrations at the final effluent of the TSF remains unclear as it might be attenuated by immobilization mechanisms.

C.2.1 Chemical, mineralogical and physical properties

The tailings deposited in the TSF during June 2021 were sampled in July 2021; 20 kg conditioned in a hermetically closed pail. The material underwent homogenization as part of sample preparation procedure, without any transformation. Gravimetric water content and particle size analysis were measured before mounting the leaching columns. Part of the dried tailings was used for initial mineralogical and chemical characterization, as well as for the sorption experiment. For chemical and mineralogical analyses, the tailings were homogenized and pulverized using a Fritsch planetary ball mill pulverizer. The resulting powder was rehomogenized and divided into separate. Each analyses were performed on a single solid sample.

Main cation were measured using XRF (whole rock analysis). The total metal and metalloid contents were measured using ICP-MS on a four acid-digested sample (HNO_3 , HClO_4 , HF, HCl). Additional analysis for As and Sb was performed using instrumental neutron activation analysis (INAA), which consists of irradiating the sample and measuring the gamma-ray fingerprint of the element of interest. The relative error is 4% for As and 2% for Sb. This method was used because it is more accurate for measuring ions that tend to volatilize during four-acid digestion (such as As and Sb, among others) (Y. C. Sun & Yang, 1999). Carbon and sulfur content were measured using infrared analysis with an ELTRA CS-2000 induction furnace. The potential for acidity (PA) was calculated based on the sulfur content, and the potential for neutralization (PN) was measured using the Sobek procedure (Lawrence & Wang, 1997). The specific gravity (Gs) was measured using a Micromeritics Helium Pycnometer in accordance with ASTM standard D4892. Mineralogical investigation were carried-out using a Scanning Electron Microscope (Zeiss Sigma 300 VP) with an Oxford Instrument Energy Dispersion Spectrometer (EDS-SSD) Ultim-Max 170 mm^2 . To achieve better statistical analysis of the dense minerals, such as the sulfides and arsenides, the minerals were concentrated using a fluidized bed method. The technique (ARTGoldTM), developed by and belonging to IOS Services Geoscientifiques, uses similar processes as the Wilfley table, which uses a fluidized bed and concentrate dense minerals (Néron et al., 2017). The technique is efficient for concentrating Au as well as dense minerals such as As-bearing minerals.

C.2.2 Kinetic column leaching

The column experiments aimed to determine the leachability of metals and metalloids, such as As and Sb, in the tailings and to establish the time of sorption site saturation. The columns consisted

of HDPE plastic tubes with a diameter of 14 cm and a total height of 30 cm. A ceramic plate was installed at the base of the column to prevent the loss of fines. The approach was proposed by Lawrence et al. (1989) and can be adapted depending on the aims of the study. It has been widely used to assess the geochemical behaviour of mine materials (e.g. Demers et al. 2011; Larochelle et al. 2019; Kalonji-Kabambi et al. 2020; Poaty et al. 2021).

Two columns were filled with 7.3 kg of moist tailings (tailings are preferentially deposited moist to avoid dust) up to a height of 25 cm. The tailings were layered and compacted within the columns in 10 cm layers to a porosity of 0.43. The differences between the two columns were the leaching conditions. The control column was rinsed with 1.7 L of deionized water, and the EDTA column was rinsed with 1.7 L of an EDTA solution fabricated with a Na₂H₂EDTA salt. The control column underwent 13 monthly cycles of wetting and drying (total time: 378 days), while the EDTA column underwent 12 monthly cycles (total time: 327 days). The EDTA column was initially rinsed with a 92 mM EDTA solution buffered to a pH of 7.5. The EDTA concentration was determined by doubling the total cation concentration in the first leaching sample (t=0 days) of the control column, which was estimated to be sufficient to chelate the cations in solution with a slight excess to account for any ions that were not leached in the control condition. The concentration in the subsequent leaching samples was adjusted based on the free EDTA in comparison to the total EDTA estimated from thermodynamical equilibrium calculations using Visual MINTEQ 3.1 software, aiming for between 40 and 60% free EDTA in solution. The EDTA concentration was kept constant during the leaching samples from t=0 to t=127 days to account for the first flush effect (e.g. Nordstrom 2009 and reference therein, Nordstrom 2011; Maest and Nordstrom 2017). For the following leaching samples, the concentration was adjusted based on the calculated EDTA speciation of the previous leaching samples.

The pH and electrical conductivity in the leachates were measured using a Thermoscientific Orion GD and a VWR® SympHony B30PCI meter, as well as a VWR® Traceable® Expanded Range Conductivity Meter. An aliquot of the leachates was filtered through a 0.45 µm filter for elemental analysis. The control sample was acidified with 2% HNO₃ for ICP-MS analysis, while the EDTA sample was not acidified because EDTA acts as a preservative in water.

The experimental columns were dismantled at the end of the leaching experiment, the tailing was removed by layers to achieve a depth profile. The final solid characterization included microscopic

observations of polished sections on the layers of the kinetic columns for both the control and EDTA columns. Detailed characterization, including SEM analyses and metal(loids) content by neutron activation analysis, carbon and sulfur content were conducted on both columns to better understand the effect of EDTA on weathering and the leaching of metalloids from low-sulfide mine tailings.

C.2.3 Sorption experiment

The batch and kinetic sorption experiments were conducted using the dried tailings. The initial material, as well as the top (2-5 cm) and bottom (15-25 cm) layers from the post-dismantlement control tailings column, were separately subjected to sorption experiments. This was done to see if a change in sorption capacity could be observed in time depending on the depth of the sample. The liquid to solid ratio used in the experiments was 4 mL/g (7.5 g per 30 mL of solution), and the mixture was agitated at 200 rpm. The liquid used for the kinetic sorption experiments consisted of a 100 mg/L As solution (made with >98 % NaAsO₄ from Sigma Aldrich) buffered at a pH of 6.15 with 0.1 M hemisodic morpholinoethane sulfonic acid (MES). Sacrificial liquid samples were taken at 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, and 48 h. The kinetic sorption experiments revealed a stabilization of the sorption after 24 h, so this time was selected for the batch sorption experiments. Batch sorption experiments were conducted at concentrations of 3, 10, 25, and 50 mg/L As, buffered with MES. After 24 hours of contact time, the solution was filtered through a 0.45 μ m filter and analyzed for arsenic using ICP-AES.

Equation C.4 was used to calculate the sorbed quantity at equilibrium (q_e , in mg/kg):

$$C_i - C_e \cdot \frac{V_{liquid}}{M_{solid}} = q_e \quad C.4$$

where C_i is the initial concentration in mg/L, C_e is the equilibrium concentration in mg/L, V_{Liquid} is in L, and M_{solid} is in kg. The Langmuir isotherm (Langmuir (1918); eq. C.5) was chosen for its ability to determine a maximal sorption capacity (q_{max}), which is not the case of Freundlich isotherms. In the present study, q_{max} is a crucial parameter of the NMD risk assessment. The Langmuir coefficient (K_L), which is a parameter adjusting the curvature of the isotherm and defines to some point the affinity of the sorbent for the adsorbate and the q_{max} value has been determined through the non-linear least square regression method of the Langmuir isotherm and through linearization of the Langmuir isotherm (Guo and Wang (2019); eq. C.6).

$$q_e = \frac{C_e \cdot q_{max} \cdot K_L}{1 + K_L \cdot C_e} \quad C.5$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad C.6$$

C.2.3 Thermodynamic modelling

Visual MINTEQ version 3.1 was used to assess the thermodynamic equilibrium of the leachate samples with the thermo.vdb default database (Gustafsson, 2013). The calculations were made on all the leachate water chemistry (control and EDTA) to determine the saturation indices in the control column (if the saturation index is over 1, it indicate likely precipitation) and to assess EDTA speciation (free EDTA as well as the EDTA-Cation complexes) in leachates of the EDTA column.

C.3 Results and interpretations

C.3.1 Results and interpretations

The tailings from Eleonore contained 527 mg/kg of As and 59 mg/kg of Sb (Table C.1). The sulfur concentration is around 0.1 %. Pyrrhotite is the main sulfur-based mineral in the sample, in addition to arsenopyrite. The carbon concentration is low, at 0.05 %, likely due to the absence of carbonates (although trace amounts may be present). The PN/PA ratio suggests that the material is non-potentially acid generating (NPAG), but the NNP ratio indicates an uncertain potential for acid generation. The tailings contained fine particles, with a D₉₀ of 123 µm and a D₂₀ of 8.8 µm which is typical of tailings (Bussière, 2007).

Table C.1 – Chemical and physical characterization of Eleonore tailings

| Trace and elemental content | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------|
| Aluminum | Wt. % | 6.9 |
| Antimony | mg/kg | 59 |
| Arsenic | mg/kg | 527 |
| Calcium | Wt. % | 2.8 |
| Cobalt | mg/kg | 8 |
| Chromium | mg/kg | 308 |
| Copper | mg/kg | 74 |
| Iron | Wt. % | 3.2 |
| Potassium | Wt. % | 2.7 |
| Magnesium | Wt. % | 2.5 |
| Manganese | mg/kg | 678 |
| Sodium | Wt. % | 1.3 |
| Nickel | mg/kg | 59 |
| Sulfur | Wt. % | 0.11 |
| Zinc | mg/kg | 59 |
| Carbon | Wt. % | 0.05 |
| Sulfur | Wt. % | 0.099 |
| Acid generation potential | | |
| PA | kg CaCO ₃ /t | 3.1 |
| PN | kg CaCO ₃ /t | 10.1 |
| PN/PA | | 3.1 |
| PNN | kg CaCO ₃ /t | 6.9 |
| Physical properties | | |
| Gs | - | 2.79 |
| D10 | µm | 3.8 |
| D50 | µm | 34.5 |
| D90 | µm | 123 |

The mineralogical association of the fluidized bed sample, which was done to have a better statistical analysis on the sulfo-arsenides, consists mainly of quartz, biotite, felspar, hornblende, and tourmaline. Löllingite is the primary arsenide. The As is mainly located in the löllingite mineral, which was found to be completely liberated. Most of the arsenic and antimony were associated to löllingite, with minor associations to arsenopyrite and gudmundite (Table C.2).

Table C.2 – SEM-EDS mineralogical characterization (modal composition - %wt) of the fluidized bed sample of the Eleonore tailings

| Mineral | Formula | %wt |
|----------------------|---|------|
| Quartz | SiO_2 | 18.0 |
| Biotite | $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ | 18.2 |
| Plagioclase | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 10.0 |
| Tremolite-Actinolite | $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH},\text{F})_2 - \text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ | 8.9 |
| Tourmaline | $\text{XG}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3\text{T}_6\text{O}_{18}(\text{OH},\text{O})_3(\text{OH},\text{F},\text{O})$ Avec $\text{X} = (\text{Ca},\text{Na},\text{K})$ $\text{G} = (\text{Mg},\text{Li},\text{Al},\text{Mn},\text{Fe}^{2+,3+},\text{V},\text{Cr},\text{Ti},\text{Cu})$ $\text{Z} = (\text{Al},\text{Mg},\text{Cr},\text{V},\text{Fe}^{3+},\text{Ti})$ $\text{T} = (\text{Si},\text{Al},\text{B},\text{Be})$ | 7.4 |
| K-Felspar | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ | 6.0 |
| Apatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ | 5.0 |
| Zoisite | $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{OH})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ | 5.1 |
| Albite | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | 1.7 |
| Clinochlore | $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ | 1.7 |
| Titanite | $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ | 1.6 |
| Anorthoclase | $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ | 1.1 |
| Muscovite | $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ | 1.1 |
| Anorthite | $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ | 1.0 |
| Löllingite | FeAs_2 | 5.5 |
| Pyrrhotite | Fe_{1-x}S | 1.3 |
| Arsenopyrite | FeAsS | 0.3 |
| Pyrite | FeS_2 | 0.03 |
| Gudmundite | FeSbS | 0.03 |

C.3.2 Column kinetic leaching

Figure C.1 presents the evolution of leachate quality during the entire experiment. Throughout both column experiments, the pH remained above 7, as expected due to the non-acid generating potential of the tailings. Initially, the EDTA column displayed a higher pH near 9, but it eventually approached the control pH around 8 by the end of the experiment (see Figure C.1a). A reason for the higher pH in the EDTA columns might be the consumption of H^+ ions while iron oxides were dissolved by the EDTA complexation (Nowack & Sigg, 1996; Schwertmann, 1991), which involved the release of hydroxide ions from metal hydroxides already present at the beginning of

the test, as well as the dissolution of apatite by EDTA (described by several authors, e.g., Arbel et al. 1991; Tõnsuaadu et al. 2008; Viipsi et al. 2012), which releases PO_4^{3-} (between 443 mg/L and 976 mg/L after $t=34$ days), that might increase pH .

During the kinetic experiments, As and Sb concentrations (figures C.1c and C.1d) in the control column leachates ranged from 0.86 to 1.61 mg/L and from 0.75 to 18.2 mg/L respectively (although the 18.2 mg/L might be an outlier; the 2nd highest Sb concentration reached in the control leachates being 2.2 mg/L). These values exceed the recommended Canadian Metal and Diamond Mining Effluent Regulations (Metal and Diamond Mining Effluent Regulations, 2023) at the effluent (As: maximum 0.4 mg/L; Sb: not regulated), which needs to be treated to be released in the environment (which is the case at the mine). In the EDTA experiment, As and Sb concentrations reached as high as 811 and 41 mg/L respectively after 63 days before decreasing until the end. The As and Sb concentrations stabilized in the leaching samples from $t=186$ days to $t=327$ days of the EDTA column (from 214 days on) with a median concentration of 20.9 mg/L As and 4.7 mg/L Sb. The high As and Sb concentrations during the first 60 days may be attributed to the following potential processes: (1) rapid dissolution of löllingite (the main As- and Sb-bearing phase) in presence of EDTA; (2) EDTA might have dissolved iron oxyhydroxides that were already present at the beginning of the test, which might have sorbed or coprecipitated As that was released concomitantly; (3) EDTA likely prevented the formation of secondary iron precipitates that likely control As and Sb release by sorption and coprecipitation at near-neutral pH. However, an important change in concentration of As can be observed at the end of the experiment. This was caused by the depletion of arsenic-bearing minerals in the column. The depletion of arsenic and antimony can be observed in figure C.2.

Like previous studies (Marmier et al. 2024a and Marmier et al. 2024b), cation concentrations increased substantially with the addition of EDTA compared to the control (see Figure C.1e-1 and C.1j). In the control experiment, aluminium (Al; Figure C.1e) concentrations ranged from 0.027 to 0.15 mg/L while concentrations in the EDTA experiments were between 0.32 and 188 mg/L. This increase in concentration can be explained by the prevention of the Al to precipitate by EDTA, forming the complex Al-EDTA^- , because Al hydroxides precipitate at pH higher than 5.5 and can be completely removed from the solution at a pH 7 (Marion & Thomas, 1946). Iron (Fe; Figure C.1i), displayed similar behaviours to Al, with the exception that Fe concentration in the control were ranging from 0.35-2.3 mg/L, which was sufficient for Fe-oxyhydroxides to be

thermodynamically oversaturated. In the EDTA experiment, Fe concentrations reached 1866 mg/L and decreased exponentially towards 200 mg/L. This notable increase in Fe concentration in the EDTA experiment shows the extent to which Fe was immobilized in the CTRL experiment. Copper (Cu; Figure C.1h), is also known to precipitate at neutral pH and can be incorporated in iron hydroxides (Sracek et al., 2011). Concentrations in the control experiment ranged between 0.00025 and 19.3 mg/L, whereas concentrations of Cu in the EDTA were between 3.9 and 152 mg/L. Calcium (Ca; Figure C.1f), similarly to previous studies, showed increased concentrations with EDTA, ranging from 324 to 2380 mg/L whereas the control Ca concentrations were ranging between 48.8 and 504 mg/L. Magnesium (Mg; Figure C.1j) displayed similar behaviour to Ca, with lower concentrations in the control (3.1-66.1 mg/L) and in the EDTA experiment (28.3-252 mg/L). Although Mn, Ni, and Zn (Figure C.1k, C.1l and C.1j) concentrations were among the lowest in the control (respectively 0.00025-9 mg/L, 0.00025-0.0205 mg/L and 0.005-0.12 mg/L) as well as in the EDTA experiments (respectively 1.4-20.8 mg/L, 0.69-42.9 mg/L and 1.7-69.1 mg/L), the increase in the EDTA experiments compared to the control suggest that their release was hindered by immobilization mechanisms. Mn, Ni and Zn are all undersaturated in the control leachate and therefore unlikely to precipitate and are known to sorb to surfaces at neutral pH. Indeed, sorption capacities are strongly influenced by the point of zero charge pH (pH_{pzc}) of minerals; when the pH is higher than the pH_{pzc} of a given mineral, its surface is negatively charged, which attracts cation but repels anions (e.g., Dzombak 1986; Appelo and Postma 2005; Plante et al. 2010). Because iron hydroxides are oversaturated in the control leachate over the whole experiment, it also possible that these metals are incorporated within iron hydroxides (e.g. Crawford et al. 1993; Martínez and McBride 1998). Sulfur concentrations were similar between the control (33.4-606 mg/L) and the EDTA leaching experiments (20.5-1074 mg/L), suggesting that the EDTA has little effect on sulfide oxidation, as observed in previous studies.

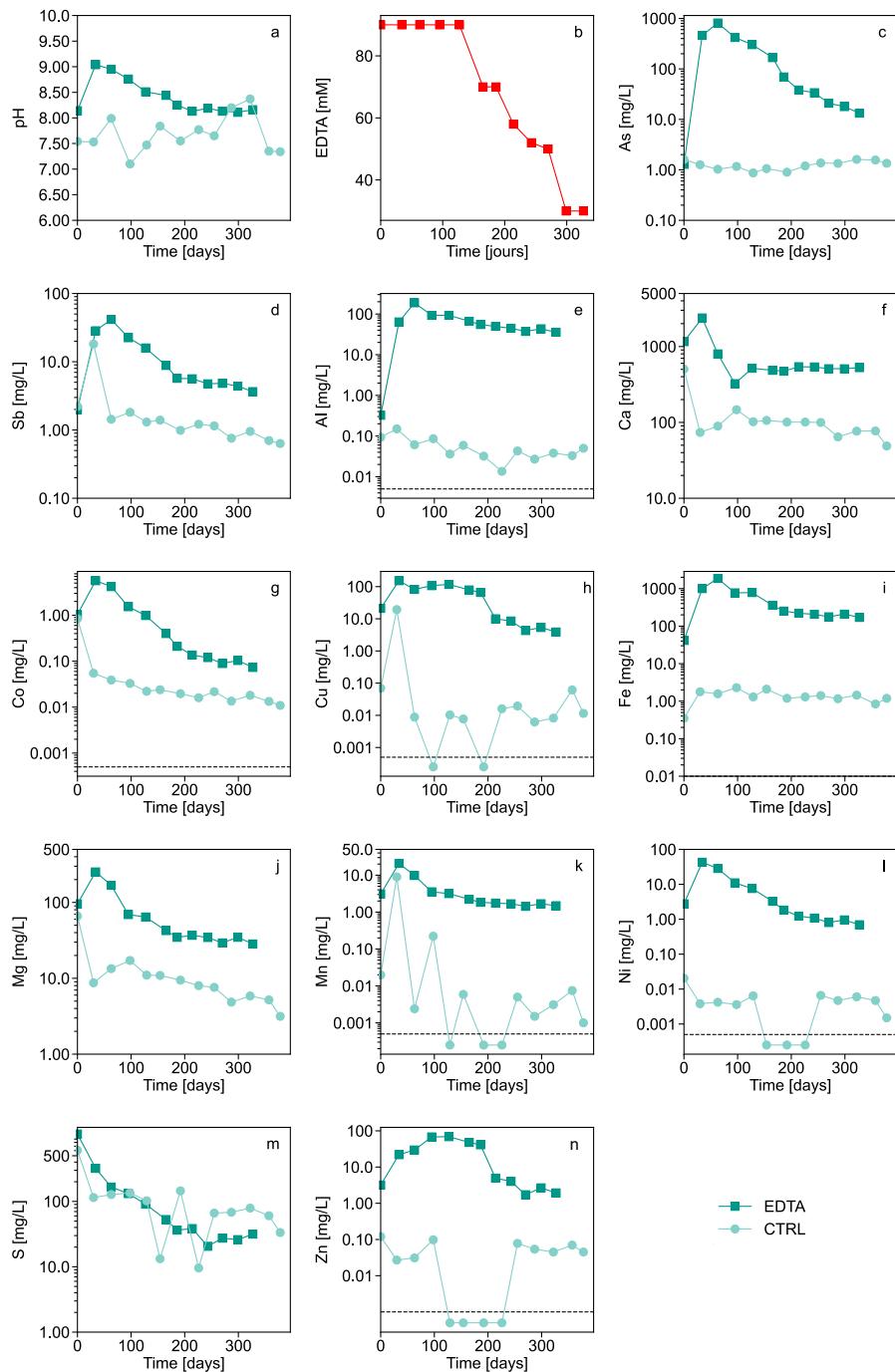


Figure C.1 - Evolution of pH (a), EDTA concentration (b) and metal and metalloid concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares): As(c), Sb (d), Al (e), Ca (f), Co (g), Cu (h), Fe (i), Mg (j), Mn (k), Ni (l), S (m), Zn (n) Note the logarithmic scale for all graphs except a and b. Dashed line represents the detection limit

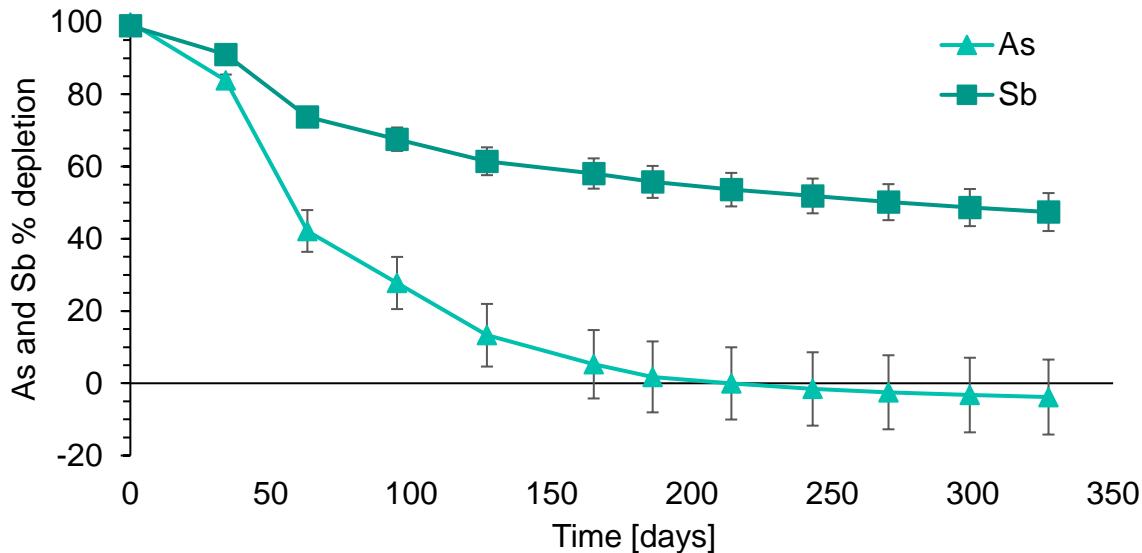


Figure C.2 -Depletion of As and Sb in the EDTA kinetic experiments. Error bars are calculated on the cumulative error calculated on a 10% error on the leachate concentrations.

C.3.3 Speciation of EDTA in the EDTA experiment

Figure C.3 displays the complexation of only cations by EDTA; since As and Sb are not chelated by EDTA, they are not shown. The proportion of the chelated cations is calculated by Visual MINTEQ based on thermodynamic equilibrium constants. The sodium value was not measured by the ICP due to the fact that Na concentration in the leachate was strongly influenced by the EDTA Na sodium salt used to make the solution; it was rather entered manually in Visual MINTEQ as twice the concentration of the disodium EDTA salt in each leaching samples. Concentration of free EDTA $[\text{HEDTA(ii)}^{3-}]$ dropped in the leaching samples at $t=34$ days (because of the high concentrations of cations in the leaching samples at $t=34$ days caused by the first flush effect) but increased back to proportions around 50 % that was aimed. EDTA was chelating mostly Ca, Fe and Na.

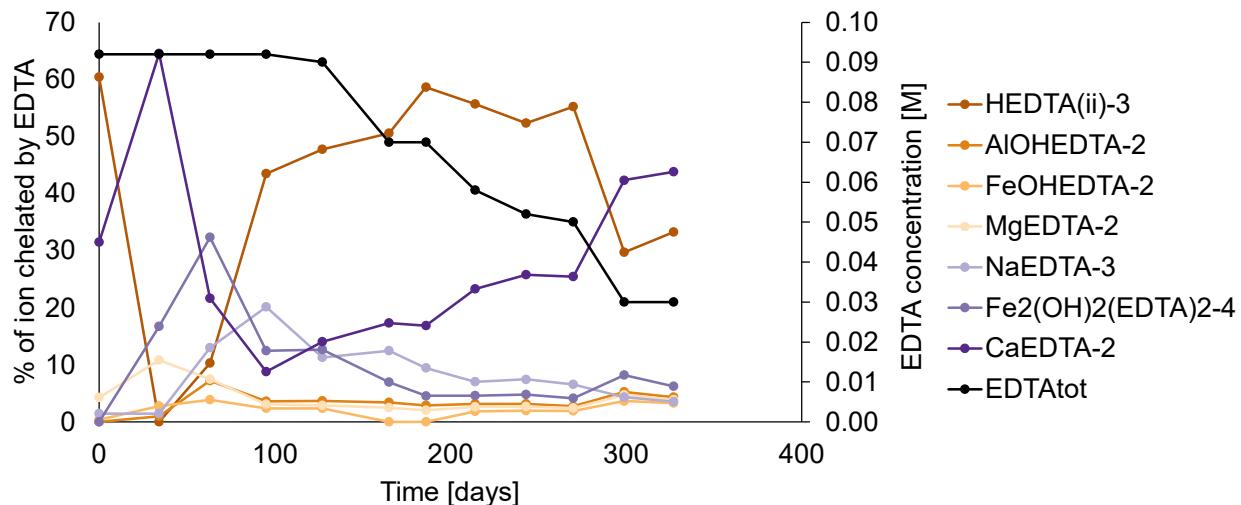


Figure C.3 - Evolution of EDTA speciation during column testing with EDTA on the left y axis and the concentration of total EDTA on the right y axis

C.3.4 Oxidation-Neutralization curve – confirmation of acid generation potential

It is possible to confirm the potential for acid generation potential (in this case, the non-acid generation) of the material with an oxidation-neutralization curve (figure C.4). The oxidation-neutralization curve is based on the potential of the material to neutralize the acidity generated by sulfide oxidation to sulfate. The neutralization minerals (often carrying Ca, Mg, and Mn), consumes the acidity and in return release Ca, Mg or Mn. The initial contents in sulfide (transformed to sulfate, assuming all of the sulfides oxidize completely) and Ca+Mg+Mn of the materials can be plotted against the extrapolation of the oxidation-neutralization curve. If it is below the curve, sulfides are more prominent than neutralizing minerals and the material is going to be generating acid in the long term and inversely, if it is above, there are enough neutralizing minerals to compensate for the acid generation (Benzaazoua et al. 2004). Following this interpretation method, the Eleonore tailings from the present study are not prone to generate AMD (figure C.4a and C.4b).

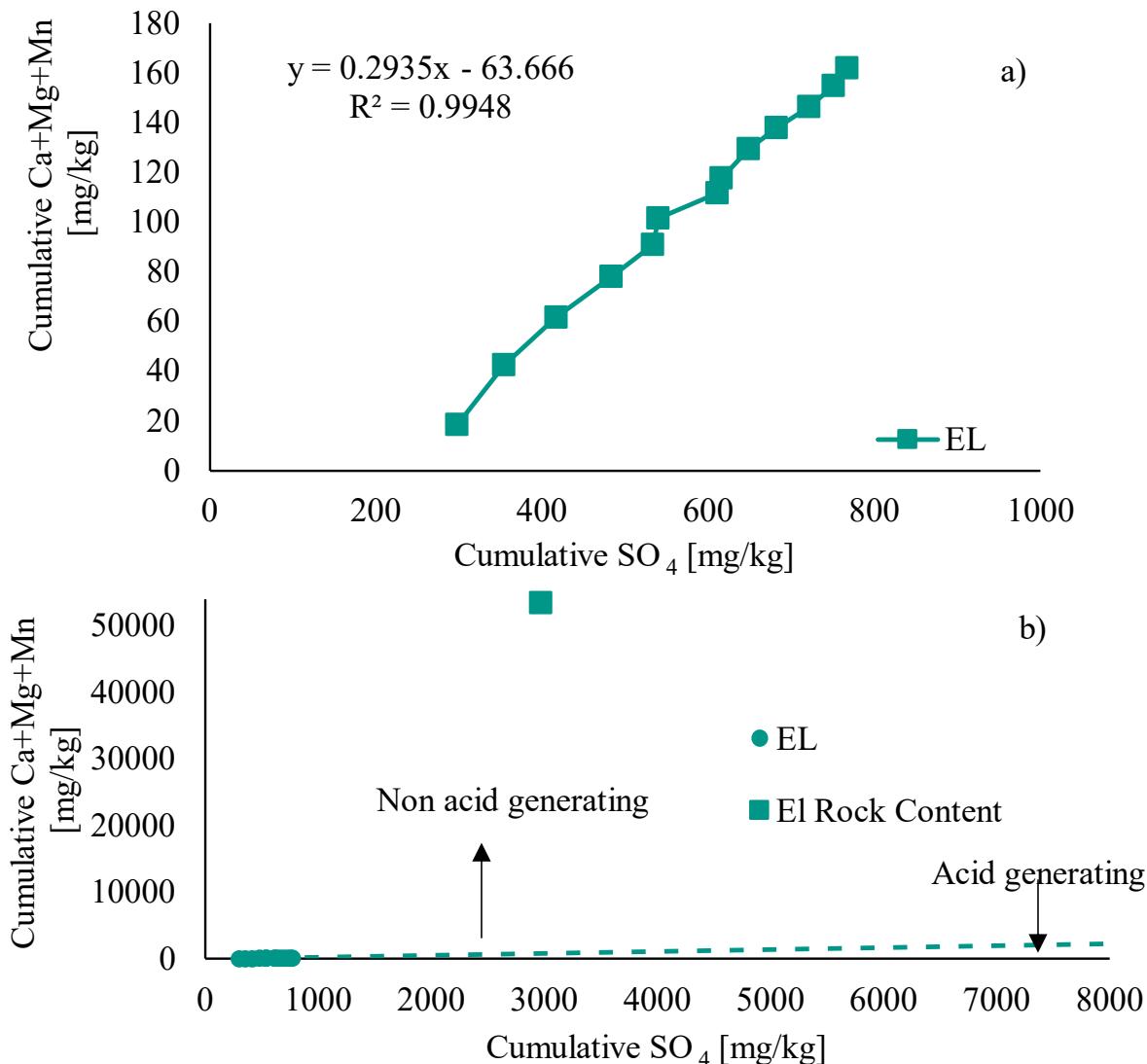


Figure C.4 -a) Experimental points for cumulative subsequent loadings of Sulfate vs Ca+Mg+Mn obtained in the control leaching experiment; b) Projection of the Eleonore tailings Ca+Mg+Mn vs SO₄ solid content on the extrapolation of the neutralization curve from a)

C.3.5 Post-dismantlement As, Sb and S contents

To gain a better understanding of the geochemical changes in the column experiment and confirm the depletion of metalloids in the EDTA column seen in figure C.2, a post-dismantlement chemical characterization was performed by layers, from the top: 0-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm, 20-25 cm. The analysis confirmed a significant depletion of As in the EDTA experiment, with a concentration gradient ranging from 20 mg/kg at the surface to 49 mg/kg at the bottom of the column (Figure C.5), corresponding to a depletion of 90-96% of the As considering the initial concentration of 527 mg/kg. The post-dismantlement samples from the control column showed a

smaller depletion in the top of the column and remained close to the initial As value deeper. Sb exhibited a similar behavior for both the EDTA and control post-dismantlement samples, but the depletion was less extensive than As, ranging from 62 to 74% of depletion considering the initial concentrations of 59 mg/kg (see Figure C.6). The depletion calculated with the cumulative leachate concentrations was higher for the As with values higher than 100 %, while the Sb had been depleted to 53 % based on the cumulative leachate concentrations. Figure C.7 shows that EDTA also significantly depleted sulfur, but not to the extent of As. S was between 46% and 51% depleted in the control column and between 56 and 64% depleted in the EDTA column. The sulfur cumulative leachate amounts to a depletion of 57% in the EDTA column whereas the control cumulative leachate total up to 39% depletion. It is hypothesized that the slightly higher sulfur leaching in the EDTA column is due to the lack of passivation caused by the prevention of precipitation of secondary solids on the surface. The difference observed between the final As concentrations in the leachates can be explained by ICP analysis uncertainties, especially because the uncertainties are cumulative over time when a cumulative depletion curve is calculated.

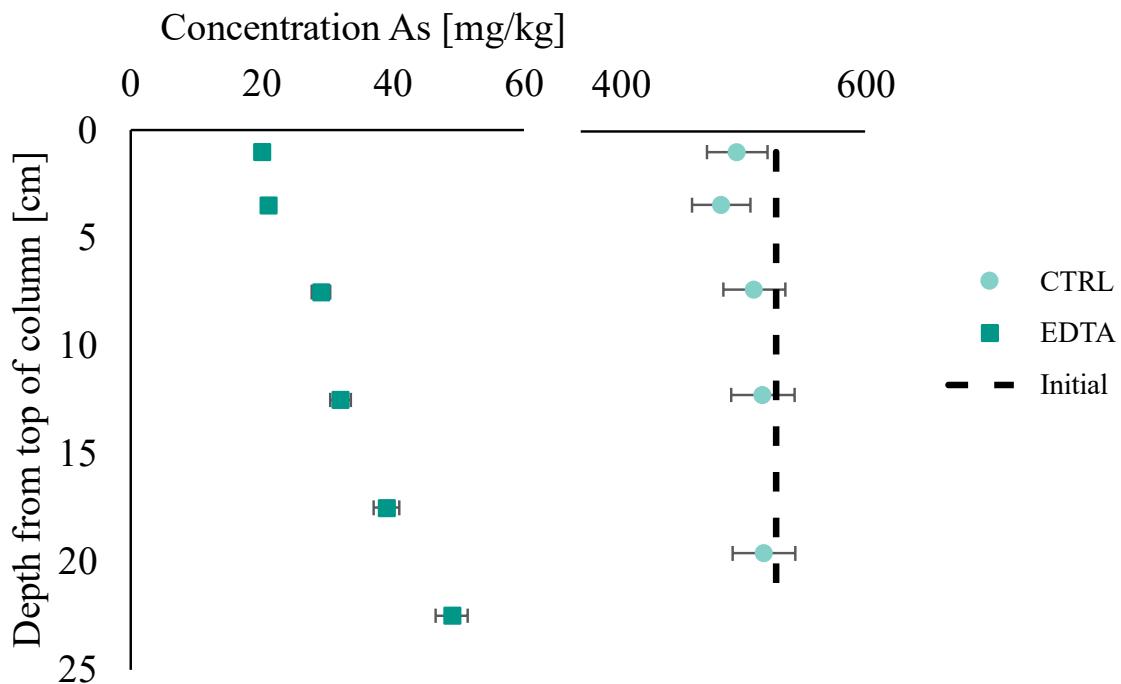


Figure C.5 - As concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares) in the solids after the leaching experiment. The dashed line is the initial concentration in the tailings. Note that the concentration scale is discontinuous after 60 mg/kg. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses

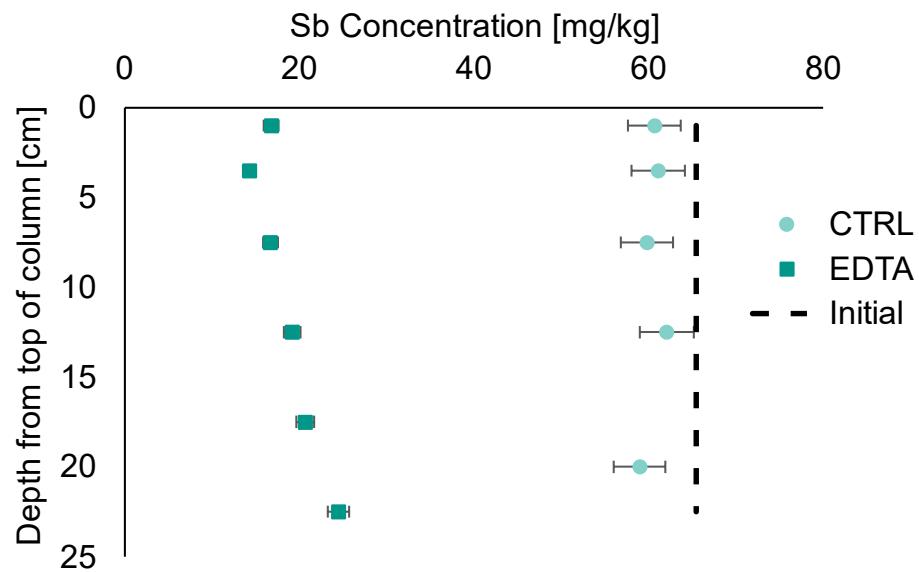


Figure C.6 - Sb concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares) in the solids after the leaching experiment. The dashed line is the initial concentration in the tailings. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses

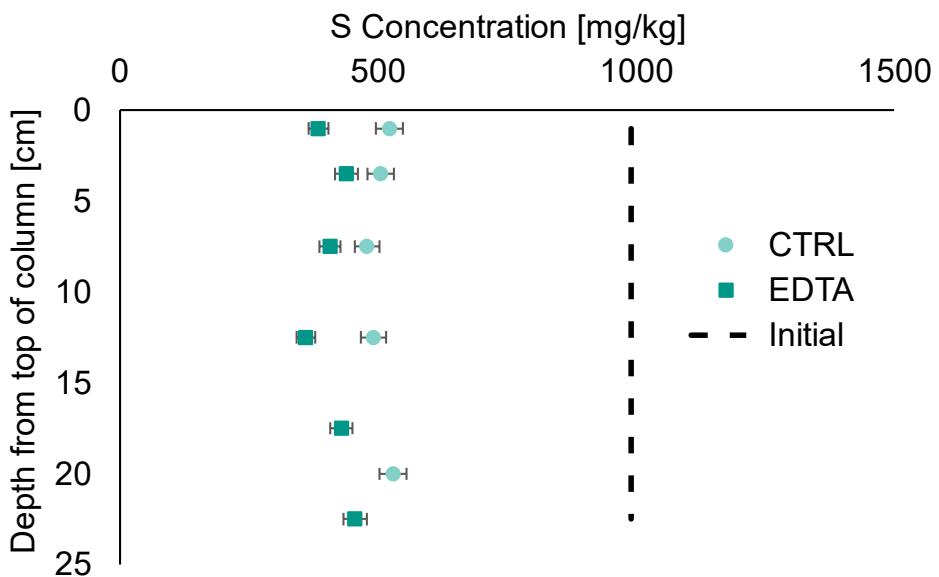


Figure C.7 - S concentrations in the control (light green circles) and in the EDTA (dark green squares) in the solids after the leaching experiment. The dashed line is the initial concentration in the tailings. Error bars are calculated on a 10 % error on the analyses

Microscopical investigations conducted on the materials after the column experiments (top and bottom) supports the depletion of arsenic in the EDTA column (Table C.3). No minerals containing As-Sb were found and only traces of pyrrhotite were found in the post-dismantlement, fluidized fraction from the EDTA column. In contrast, the fluidized material of the control column contained traces of arsenopyrite, löllingite, and pyrrhotite, as well as altered sulfide minerals which origins are probably pyrrhotite.

Table C.3 - Mineralogical quantification using SEM on the **concentrate** obtained by the ARTGold™ technique on the final tailings (NA= not found)

| Mineral | Initial | CTRL 0-2cm | CTRL 15-25cm | EDTA 0-2cm | EDTA 15-25cm |
|-------------------------------|---------|------------|--------------|------------|--------------|
| Arsenopyrite Wt. % | 0.29 | 0.019 | 0.04 | NA | NA |
| Gudmundite Wt. % | 0.03 | NA | 0.008 | NA | NA |
| Lollingite Wt. % | 5.49 | 0.194 | 0.839 | 0.003 | NA |
| Pyrite Wt. % | 0.04 | 0.005 | NA | 0.030 | 0.005 |
| Pyrrhotite Wt. % | 1.27 | 0.052 | 0.168 | 0.150 | 0.560 |
| Sulfide (altered) Wt. % | NA | 0.061 | NA | NA | 0.002 |

C.3.6 Molar cumulative loadings (EDTA)

The cumulative molar loadings of Fe, As, Sb, and S in the leachates from the EDTA experiment were compared to gain more insight on their leaching and source term reactivity. As and Sb are associated to löllingite and arsenopyrite, S is associated to pyrrhotite and arsenopyrite, and Fe is associated to löllingite, arsenopyrite, and pyrrhotite. The associated molar concentrations can be seen in table C.4.

Table C.4 – Molar concentrations that minerals release upon congruent dissolution and expected ratio

| Name | Fe (mol) | S (mol) | As (mol) | Sb (mol) | Fe/S | Fe/As | Fe/(As+Sb+S) |
|--------------|----------|---------|----------|----------|------|-------|--------------|
| Arsenopyrite | 1 | 1 | 1 | NA | 1/1 | 1/1 | 1/2 |
| Löllingite | 1 | NA | 2 | NA | 1/0 | 1/2 | 1/2 |
| Pyrite | 1 | 2 | NA | NA | 1/2 | 1/0 | 1/2 |
| Pyrrhotite | 1 | 1 | NA | NA | 1/1 | 1/0 | 1/1 |
| Gudmundite | 1 | 1 | NA | 1 | 1/1 | 1/0 | 1/2 |

The experiment showed a shift in the cumulative molar ratio between As and Fe from 3:1 at the beginning to 10:1 toward the end of the experiment (Figure C.8a). This indicates that in the beginning, for every mole of As generated, 3 moles of Fe were generated. The stoichiometric Fe to As ratio in löllingite is 1 to 2, so the molar ratio in the leachates should be 0.5 if congruent dissolution of löllingite is the source of Fe and As. Arsenopyrite generates 1 Fe for 1 S and 1 As, so the Fe to As molar ratio should be 1 considering dissolution of arsenopyrite. Therefore, our results show excessive leaching of Fe with regards to As based on the stoichiometry of löllingite and arsenopyrite. This excess might be coming from the leaching of pyrrhotite, which generates 1 mole of Fe and 1 mole of S, but no As. In figure C.8b, a cumulative molar ratio of S to Fe of 4 is observed, which means more Fe is liberated than what is expected from the pyrrhotite stoichiometry. Similarly, for both As and Fe, the Fe is in excess with the sulfides. The iron can come from löllingite and other Fe-bearing minerals. However, the change in the As curve is not observed in the Fe vs S curve, implying that the dynamics of Fe in comparison to S did not change in the leaching experiment, whereas As did due to the depletion of As-bearing minerals. Table C.5 displays the observed ratios from figure C.8 and can be compared to table C.4.

Table C.5 – Observed cumulative molar ratios of Fe/S, Fe/As, Fe/(As+Sb+S) in the leachate leaching experiment

| Stage of the experiment | Fe/S | Fe/As | Fe/(As+Sb+S) |
|-------------------------|-------|--------|--------------|
| Initial | NA | 3.1/1 | NA |
| Final | NA | 11.7/1 | NA |
| Overall | 4.2/1 | NA | 1.8/1 |

Assuming congruent dissolution of löllingite, arsenopyrite, and pyrrhotite at constant rates, and assuming equal proportions of minerals (which is not the case), a total of 2 moles of S (from arsenopyrite and pyrrhotite), 3 moles of As (from löllingite and arsenopyrite), and 3 moles of Fe (from löllingite, arsenopyrite, and pyrrhotite) should be produced from the oxidation of 1 mole of As-bearing minerals. This results in a ratio of 5 moles of As+S to 3 moles of Fe (Sb contributes to a smaller extent), which results in an expected ratio of 0.6, which is one third of what is observed in figure C.8c. If the molar contribution is normalized for each mineral, this ratio should be closer to 0.5. This means that there is a surplus of Fe or a lack of As+Sb in the EDTA leaching experiments. It is possible that the surplus of Fe originates from other minerals in the tailings.

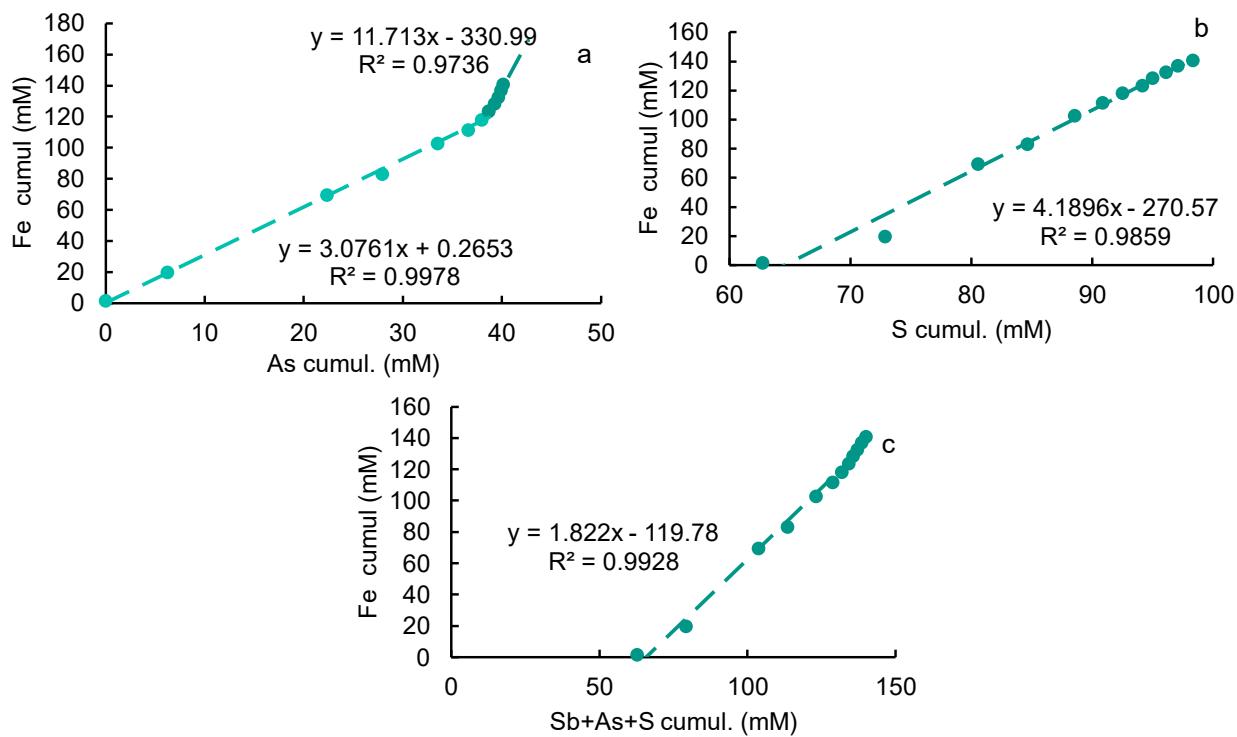


Figure C.8 - Cumulative loadings, relation between Fe and As (a) and Fe and S(b) and Fe and Sb+As+S (c) in the EDTA experiment

C.3.7 Batch sorption experiment

The maximum sorption capacity (q_{\max}) is evaluated as 43 ± 4.1 mg/kg for the initial material, while in the post-dismantlement of the control, the q_{\max} values obtained were 50 ± 4.7 mg/kg at the top (2 to 5 cm from the top) and 76 ± 6.4 mg/kg at the bottom (15-25 cm) (Figure C.9). More work would be necessary to understand why an increase in q_{\max} is observed at the bottom of the column.

The q_{\max} values are also to be interpreted with care, as the Langmuir fitting of the post-dismantlement sample is not perfect and might be biased. Nevertheless, the q_{\max} values remain relatively weak compared to the releasable As, and this uncertainty has small effect on the overall interpretation. Nevertheless, the q_{\max} values are relatively small compared to other works (e.g. Marmier et al. 2024a; Marmier et al. 2024b; Plante et al. 2010), probably because the pH in the present study has for consequence to make surfaces negatively charged due to the pH_{pzc} of most minerals. For instance, the pH_{pzc} of the iron oxyhydroxides, for example, hematite and magnetite, are respectively 2.7-6.8 (for natural samples) and 4.1-6.5 (for natural samples) (Carlson and Kawatra 2013) and natural samples tend to have a lower pH_{pzc} caused by impurities of silica (Esumi et al. 1988; Quast 2006), and are therefore expected to offer poor sorption capacities at the pH values encountered in the Eleonore tailings because the negatively charged surfaces repels oxyanions.

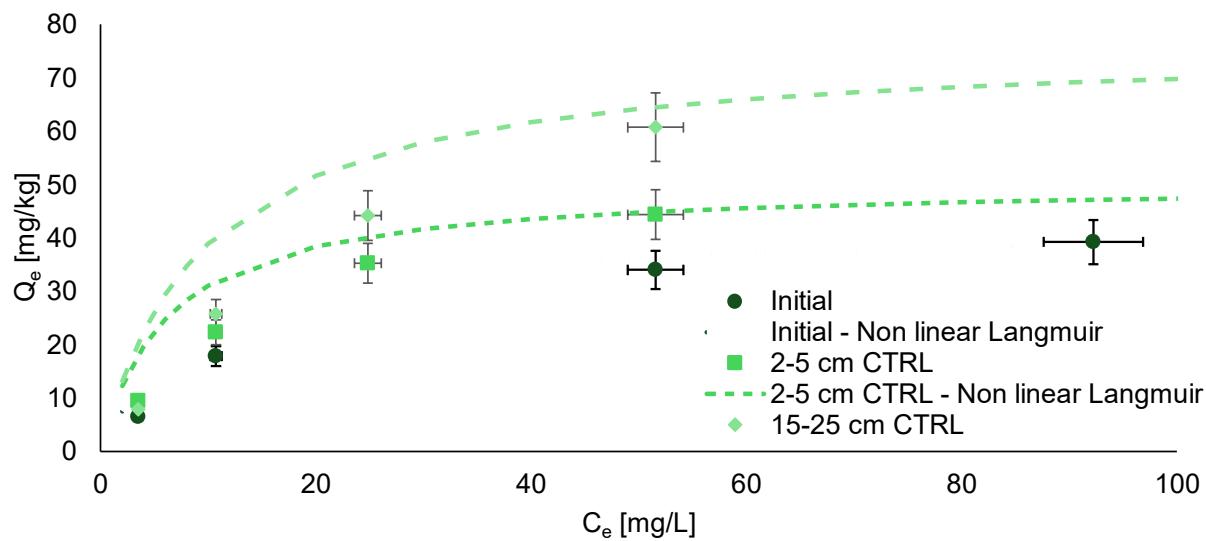


Figure C.9 - Batch sorption results for initial Eleonore tailings (circle dark green) with dotted line for Langmuir isotherm, material from the top of the control column (2-5 cm) after the leaching experiment (square medium green) with small dashed line for Langmuir isotherm, and material from the bottom of the control column (15-25 cm) after the leaching experiment (diamond light green) with spaced dashed line for Langmuir isotherm at a pH of 6.15 with 0.1M MES with an equilibration time of 24h. Error bars are based on a 10 % error on the measured values

C.3.8 Thermodynamic modelling

Thermodynamic equilibrium calculations can help understanding if the dominant immobilisation mechanism is precipitation. Multiple minerals were oversaturated with respect to the leachate

chemistry (saturation index > 0) during the control experiment. Hydrated barium arsenate ($\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was oversaturated during the control experiments. Minerals containing Sb were undersaturated, except for Ca-antimonate that was oversaturated for the leachates after the first four months. According to Visual MINTEQ, ferrihydrite is oversaturated in all of the leachates in the control experiment and is known to co-precipitate with As. These results suggest that As mobility is probably controlled by precipitation rather than by sorption, even though no direct observation could be made of the above mineral under the SEM. This is probably due to the particle size of secondary minerals as well as the threshold concentrations that the SEM can detect.

C.3.9 Risk assessment toward As-NMD in the long term

The Eleonore tailings are known have an effluent with As concentration above the criteria. Results from the present study are consistent with field observations, which can be explained by the sorption capacity (43 mg/kg) being approximately 1 order of magnitude lower than the initial arsenic contents (527 mg/kg) mostly associated to leachable minerals. The ratio of sorption sites to accommodate for As is 0.08 based on the initial sorption capacity if all the arsenic is releasable. If additional sorption sites are created, as the slight increase in q_{\max} suggests, this ratio could potentially increase (0.14 for the bottom layer of the column after one year). If antimony (Sb) is added as a potential competitor for sorption sites, assuming that Sb competes for the same sorption sites as As, the ratio decreases to 0.07. However, the leached As (and Sb) concentration remained constant over time in the control experiment. Assuming that the material can leach up to 800 mg/L of As when no retention mechanism is observed (EDTA column) and that the sorption capacity of the material is 43 mg/kg, it can be concluded that sorption is not the dominant mechanism controlling As leaching in the Eleonore tailings.

The maximal sorption capacity is relatively low compared to previous studies on soils and sediments (e.g. Zhang and Selim 2005; Jiang et al. 2005; Dousova et al. 2012). Therefore, As and Sb concentration have to be attenuated, especially with the observed concentrations observed in the EDTA experiment. Secondary precipitation of As (and Sb) might occur even if no trace of secondary minerals could be clearly detected. Coprecipitation of As (and Sb) on iron oxyhydroxides could explain the removal of As (and Sb) from the solution. However, no As-bearing (co-)precipitate were observed under the SEM-EDS investigation, and more research using

other techniques would be necessary to detect the presence of such As-bearing phases in the post-dismantlement material (such EXAFS or XANES).

The use of the methodology from the present study enabled to demonstrate that sorption is not the sole mechanism for As (and Sb) retention in the tailings, and coprecipitation might control As (and Sb) concentrations in drainage water. Thus, as long as the iron concentration remains high enough to influence As (and Sb) concentrations, the intensity of contamination seems unlikely to increase. A slight increase in sorption capacity was observed after a year of column testing, but longer experiments are necessary to confirm this change in sorption capacity over longer periods, and additional testing to improve the estimation of the sorption capacity could also be done. Nevertheless, this study enabled to gain a better understanding of the phenomenon controlling water quality of the Eleonore mine tailings, and improve the risk assessment associated.

Nevertheless, further work is necessary, involving other mine waste samples and other metals/metalloids known to be responsible for NMD as additional positive controls. Specifically, as the pH values encountered in the present study were higher than the pH_{pzc} of many minerals (and therefore will offer sparse/poor sorption capacities), it would be relevant to test the methodology on mine wastes that generate lower pH values, more likely to involve a greater proportion of sorption phenomena to play an important role in controlling metalloid leaching.

C.4 Conclusion

The method developed for potential contaminant for NMD risk evaluation of cations in waste rock that used modified kinetic tests with a chelating agent such as EDTA and batch sorption experiment. Those tests were used on the tailings from the Eleonore mine to determine the risk evolution regarding oxyanion NMD, specifically arsenic. The results showed that:

- EDTA leaching procedures are effective to prevent precipitation and sorption of As and Sb oxyanions within the tailings;
- The initial tailings had an estimated As sorption capacity of 43 mg/kg, which seemed to increase in the final leaching product to between 50 and 76 mg/kg depending on the depth of the sample;
- It is suggested that sorption may not be the main removal mechanism for As, which implicates that As is leached at concentrations that exceed the regulations.

- If the iron concentration remains high enough to attenuate As (and Sb) concentrations, the intensity of contamination seems unlikely to increase.

However, it is necessary to use the assessment method on more materials to evaluate the risks towards NMD, particularly on other cations and oxyanions. Further research is needed in the area of sorption capacity assessment, particularly regarding multi-metallic contaminants and the effect of competition in sorption capacity assessment, as well as the influence of pH on sorption capacity. It is also important to continue investigating As- and Sb-contaminated mine wastes, especially when the pH is low enough that sorption of oxyanions is more likely than what was observed in the present study. Additional work should be eventually considered on other oxyanions, such as chromate, uranyl, molybdate, and selenate. Additionally, more research is necessary to understand the evolution of sorption sites in mine waste over time.

Acknowledgments

The authors would like to thank the different industrial partners, especially Newmont Inc. (Mine Eleonore) as well as the Unite de Recherche et de Service en Technologie Minerale for their technical support. DeepLwrite was used to improve language and readability.

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Rio Tinto Fer et Titane, Raglan, Agnico Eagle Mines Ltd. (Canadian Malartic) et Newmont Inc. (Mine Eléonore) through a NSERC Collaborative Research and Development Grant (grant ID: RDCPJ 538443–18, B. Plante principal investigator) with additional funding from a NSERC Discovery grant (grant ID: RGPIN-2023-04596). This research was also funded by the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et la Technologie (FRQNT) (grant: 334517, V. Marmier principal investigator). NSERC and FRQNT had no involvement in this study other than providing funding. Newmont Inc. provided the mine waste rock, background information and logistical support.

References

- Appelo C, Postma D (2005) Groundwater and pollution. Rotterdam: Balkema
- Arbel A, Katz I, Sarig S (1991) Dissolution of hydroxyapatite by calcium complexing agents. *Journal of Crystal Growth* 110:733–738. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90630-N](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90630-N)

- Asta MP, Cama J, Ayora C, et al (2010) Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions. *Chemical Geology* 273:272–285
- Battistel M, Stolze L, Muniruzzaman M, Rolle M (2021) Arsenic release and transport during oxidative dissolution of spatially-distributed sulfide minerals. *Journal of Hazardous Materials* 409:124651. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124651>
- Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais A-M, Archambault M (2004) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology* 46:1086–1101. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1113-1>
- Bondu R, Cloutier V, Rosa E, Benzaazoua M (2017) Mobility and speciation of geogenic arsenic in bedrock groundwater from the Canadian Shield in western Quebec, Canada. *Science of The Total Environment* 574:509–519. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.210>
- Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussière B, Plante B (2014) Recommandations sur l'utilisation des outils de prédition du drainage minier acide. *Déchets, sciences et techniques*. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.111>
- Bowell RJ, Alpers CN, Jamieson HE, et al (2014) The environmental geochemistry of arsenic—an overview—. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 79:1–16
- Carlson JJ, Kawatra SK (2013) Factors Affecting Zeta Potential of Iron Oxides. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 34:269–303. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.604697>
- Chopard A, Marion P, Mermilliod-Blondin R, et al (2019) Environmental Impact of Mine Exploitation: An Early Predictive Methodology Based on Ore Mineralogy and Contaminant Speciation. *Minerals* 9:. <https://doi.org/10.3390/min9070397>
- Coudert L, Bondu R, Rakotonimaro TV, et al (2020) Treatment of As-rich mine effluents and produced residues stability: Current knowledge and research priorities for gold mining. *Journal of Hazardous Materials* 386:121920. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121920>
- Coussy S, Benzaazoua M, Blanc D, et al (2011) Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: A leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials* 185:1467–1476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.070>

- Crawford RJ, Harding IH, Mainwaring DE (1993) Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir* 9:3050–3056. <https://doi.org/10.1021/la00035a051>
- De Klerk RJ, Feldmann T, Daenzer R, Demopoulos GP (2015) Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization: The effect of circuit staging, co-ions and equilibration pH on long-term arsenic retention. *Hydrometallurgy* 151:42–50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.003>
- Demers I, Bussière B, Aachib M, Aubertin M (2011) Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water Air Soil Pollut* 219:113–128. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0692-6>
- Dousova B, Buzek F, Rothwell J, et al (2012) Adsorption behavior of arsenic relating to different natural solids: Soils, stream sediments and peats. *Science of The Total Environment* 433:456–461. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.063>
- Drahota P, Ettler V, Culka A, et al (2022) Effect of relative humidity on oxidation products of arsenopyrite and löllingite. *Chemical Geology* 605:120945. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120945>
- Dzombak DA (1986) Toward a uniform model for the sorption of inorganic ions on hydrous oxides
- ECCC (2023) Metal and Diamond Mining Effluent Regulations
- Esumi K, Idogawa H, Meguro K (1988) Mixed Colloidal Dispersions of Silica and Hematite. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 61:2287–2290. <https://doi.org/10.1246/bcsj.61.2287>
- Fawcett SE, Jamieson HE (2011) The distinction between ore processing and post-depositional transformation on the speciation of arsenic and antimony in mine waste and sediment. *Chemical Geology* 283:109–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.02.019>
- Green-Pedersen H, Pind N (2000) Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxide–montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 168:133–145. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00448-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00448-9)

Guo X, Wang J (2019) Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids* 296:111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>

Gustafsson (2013) Visual MINTEQ

Heikkinen PM, Räisänen ML, Johnson RH (2009) Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water and the Environment* 28:30–49

Herath I, Vithanage M, Bundschuh J (2017) Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution* 223:545–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>

Jiang W, Zhang S, Shan X, et al (2005) Adsorption of arsenate on soils. Part 1: Laboratory batch experiments using 16 Chinese soils with different physicochemical properties. *Environmental Pollution* 138:278–284. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.03.007>

Kalonji-Kabambi A, Demers I, Bussière B (2020) Reactive transport modeling of the geochemical behavior of highly reactive tailings in different environmental conditions. *Applied Geochemistry* 122:104761. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104761>

Kim EJ, Jeon E-K, Baek K (2016) Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA. *Chemosphere* 152:274–283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.005>

Langmuir I (1918) THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

Larochelle CG, Bussière B, Pabst T (2019) Acid-generating waste rocks as capillary break layers in covers with capillary barrier effects for mine site reclamation. *Water, Air, & Soil Pollution* 230:1–16

Lawrence RW, Poling GP, Marchant PB (1989) Investigation of predictive techniques for acid drainage. *Energy and Mines ressources, Canada*

- Lawrence RW, Wang Y (1997) Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC. pp 449–464
- Lévesque Michaud M, Plante B, Bussière B, et al (2017) Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage. *Journal of Geochemical Exploration* 181:58–68. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.001>
- Maest AS, Nordstrom DK (2017) A geochemical examination of humidity cell tests. *Applied Geochemistry* 81:109–131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.016>
- Marion SP, Thomas AW (1946) Effect of diverse anions on the pH of maximum precipitation of “aluminum hydroxide.” *Journal of Colloid Science* 1:221–234. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(46\)90044-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(46)90044-X)
- Marmier V, Plante B, Demers I, Benzaazoua M (2024a), Development of a contaminated neutral mine drainage prediction method using modified kinetics tests and assessment of sorption capacities on a positive control. *Mine Water and the Environment*, Accepted with minor revisions, to be published.
- Marmier V, Plante B, Demers I, Benzaazoua M (2024b), Contaminated neutral drainage prediction for different waste rock lithologies – Case Study of Canadian Malartic. Submitted to *Journal of geochemical exploration* on September 3rd, 2024.
- Martínez CE, McBride MB (1998) Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in Iron Oxides: Solid Phase Transformation and Metal Solubility after Aging and Thermal Treatment. *Clays and Clay Minerals* 46:537–545. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460507>
- MDDEP (2012) Directive 019 sur l’industrie minière: Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs du Québec
- Néron A, Bédard LP, Girard R (2017) Automated gold grain counting: a quantum leap in drift exploration
- Nordstrom DK (2009) Acid rock drainage and climate change. *Journal of Geochemical Exploration* 100:97–104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.002>

- Nordstrom DK (2011) Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied geochemistry* 26:1777–1791
- Norén K, Loring JS, Bargar JR, Persson P (2009) Adsorption Mechanisms of EDTA at the Water–Iron Oxide Interface: Implications for Dissolution. *J Phys Chem C* 113:7762–7771. <https://doi.org/10.1021/jp809190m>
- Nowack B, Kari FG, Krüger HG (2001) The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Water, Air, and Soil Pollution* 125:243–257
- Nowack B, Sigg L (1996) Adsorption of EDTA and Metal–EDTA Complexes onto Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 177:106–121. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0011>
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment* 30:2–21. <https://doi.org/10.1007/s10230-010-0127-z>
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, et al (2010) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* 25:1830–1844. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.09.010>
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, et al (2015) Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine. *Environmental Science and Pollution Research* 22:7882–7896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4106-6>
- Poaty B, Plante B, Bussière B, et al (2021) A column study of the impact of layering the different Lac Tio mine waste rock lithologies on drainage water quality. *Journal of Geochemical Exploration* 229:106823. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106823>
- Quast K (2006) Flotation of hematite using C6–C18 saturated fatty acids. *Minerals Engineering* 19:582–597. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.010>
- Ratnaike RN (2003) Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate Medical Journal* 79:391–396. <https://doi.org/10.1136/pmj.79.933.391>

- Schwertmann U (1991) Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil* 130:1–25. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>
- Sharma VK, Sohn M (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 35:743–759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Shtangeeva I, Bali R, Harris A (2011) Bioavailability and toxicity of antimony. *Journal of Geochemical Exploration* 110:40–45. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.07.003>
- Sobek A, Schuller W, Freeman J, Smith R (1978) Field and Laboratory methods applicable to overburdens and minesoil. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Sracek O, Filip J, Mihaljevič M, et al (2011) Attenuation of dissolved metals in neutral mine drainage in the Zambian Copperbelt. *Environmental Monitoring and Assessment* 172:287–299. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1334-6>
- Sun G, Fu F, Tang B (2022) Fate of metal-EDTA complexes during ferrihydrite aging: Interaction of metal-EDTA and iron oxides. *Chemosphere* 291:132791. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132791>
- Sun YC, Yang JY (1999) Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis. *Analytica Chimica Acta* 395:293–300. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00321-9)
- Tao Y, Su H, Li H, et al (2021) Ecological and human health risk assessment of antimony (Sb) in surface and drinking water in China. *Journal of Cleaner Production* 318:128514. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128514>
- Tokoro C, Yatsugi Y, Koga H, Owada S (2010) Sorption Mechanisms of Arsenate during Coprecipitation with Ferrihydrite in Aqueous Solution. *Environ Sci Technol* 44:638–643. <https://doi.org/10.1021/es902284c>
- Tõnsuaadu K, Viipsi K, Trikkel A (2008) EDTA impact on Cd²⁺ migration in apatite–water system. *Journal of Hazardous Materials* 154:491–497. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.051>

- Vaxevanidou K, Papassiopi N, Paspaliaris I (2008) Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques. *Chemosphere* 70:1329–1337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.025>
- Viipsi K, Sjöberg S, Shchukarev A, Tönsuaadu K (2012) Surface phase transformations, surface complexation and solubilities of hydroxyapatite in the absence/presence of Cd(II) and EDTA. *Applied Geochemistry* 27:15–21. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.010>
- Wang C, Carranza EJM, Zhang S, et al (2013) Characterization of primary geochemical haloes for gold exploration at the Huanxiangwa gold deposit, China. *Journal of Geochemical Exploration* 124:40–58. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.07.011>
- Wei M, Chen J-J, Xia C-H (2021) Remediation of arsenic–cationic metals from smelter contaminated soil by washings of Na2EDTA and phosphoric acid: removal efficiencies and mineral transformation. null 42:2211–2219. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1696413>
- Westin K-J, Rasmuson ÅC (2003) Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA. *Desalination* 159:107–118. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)90063-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)90063-4)
- Yu Y, Zhu Y, Gao Z, et al (2007) Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8–12.6 and 15–45 °C. *Environ Sci Technol* 41:6460–6464. <https://doi.org/10.1021/es070788m>
- Zhang H, Selim HM (2005) Kinetics of Arsenate Adsorption–Desorption in Soils. *Environ Sci Technol* 39:6101–6108. <https://doi.org/10.1021/es050334u>
- Zhu Y, An F, Tan J (2011) Geochemistry of hydrothermal gold deposits: A review. *Geoscience Frontiers* 2:367–374. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2011.05.006>

ANNEXE D DONNÉES MINÉRALOGIQUES

Tableau D.1 – TIO - Analyse minéralogique au MEB

Tableau D.2 – CPO - Analyse minéralogique au MEB

| CPO | | %Vol. | %Pds. | F | CO2 | O | Na2O | MgO | Al2O3 | Si | SiO2 | P2O5 | S | SO3 | K2O | CaO | TiO2 | V2O5 | Cr2O3 | Mn | MnO | Fe | FeO | Zn | SrO | Y2O3 | ZrO2 | Nb2O5 | BaO | La2O3 | Ce2O3 | Nd2O3 | HfO2 | Pb | | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------|-------|-------|------|-----|---|------|-----|-------|------|-------|------|---|-----|------|------|------|------|-------|----|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|-----|-------|-------|-------|------|----|--|--|-----|-----|------|-----|--|--|------|--|--|--|
| Albite | 31.91 | 30.70 | | | | | 10.8 | | 20.6 | | 67.6 | | | | 0.4 | 0.4 | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Quartz | 29.43 | 28.31 | | | | | | | | | 100.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Muscovite (1) | 13.01 | 13.47 | | | | | 0.7 | 1.7 | 28.7 | | 52.0 | | | | 11.4 | | 0.6 | | | | | | 4.3 | | | | | | | | 0.6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Feldspar-K | 7.82 | 7.18 | | | | | 0.5 | | 19.3 | | 62.9 | | | | 15.5 | 0.0 | | | | | | | 0.3 | | | | | | | | | 1.5 | | | | | | | | | | | | | | |
| Plagioclase | 4.99 | 4.91 | | | | | | 8.7 | | 23.8 | | 62.8 | | | | 0.4 | 4.1 | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Biotite | 4.89 | 5.55 | | | | | | | 13.4 | 17.8 | | 39.0 | | | | 9.9 | | 2.1 | | | | | 17.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Clinochlore | 2.45 | 2.39 | | | | | | | 21.1 | 21.5 | | 33.2 | | | | 0.3 | | | | | | | 0.3 | | 23.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Calcite | 1.96 | 1.95 | | 42.9 | | | | | 0.4 | | | | | | | | 55.3 | | | | | | | 0.6 | | 0.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Magnetite | 1.48 | 2.79 | | | | | | | | 0.5 | | 0.4 | | | | | | | | | | | | 99.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Apatite | 0.59 | 0.69 | 3.8 | | | | | | | | | 37.9 | | | | 53.9 | | | | | | | | | 0.8 | 3.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hornblende | 0.37 | 0.43 | | | | | 1.4 | 8.5 | 15.0 | | 44.9 | | | | 0.4 | 11.2 | 0.6 | | | | | | 18.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pyrite | 0.33 | 0.60 | | | | | | | | | | 52.4 | | | | | | | | | | | 47.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Epidote | 0.27 | 0.34 | | | | | | | | 25.3 | | 41.4 | | | | 22.7 | | | | | | | 10.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Titanite | 0.20 | 0.26 | | | | | | | | 1.9 | | 31.1 | | | | 28.0 | 37.3 | | | | | | 1.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Dolomite | 0.07 | 0.08 | 54.9 | | | | | | 12.9 | | | | | | | 24.6 | | | | | | | 0.5 | | 7.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rutile | 0.07 | 0.11 | | | | | | | 0.7 | | 1.0 | | | | | 96.6 | | | | | | | 1.6 | | | 0.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Talc | 0.03 | 0.03 | | | | | | | 28.9 | 3.3 | | 64.8 | | | | | | | | | | | | 3.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Enstatite | 0.02 | 0.02 | | | | | | | 18.8 | 1.8 | | 55.0 | | | | 0.9 | | | | | | | 23.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chamosite | 0.02 | 0.02 | | | | | | | 14.9 | 21.7 | | 31.0 | | | | | | | | | | | 32.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ilmenite | 0.02 | 0.03 | | | | | | | | | | | | | 50.7 | | | | | | | 5.0 | | 44.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Steel | 0.02 | 0.05 | 1.8 | | | | | | 0.9 | | | | | | | | | | | | | 0.9 | | 96.4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ilmenite | 0.02 | 0.03 | | | | | | | | | | | | | 50.2 | | | | | | | | | 49.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zircon | 0.01 | 0.02 | | | | | | | 36.2 | | | | | | | | | | | | | | | 63.8 | | | | | | | | | | | | | 0.0 | | | | | | | | | |
| Tremolite | 0.01 | 0.01 | | | | | | | 18.6 | 2.2 | | 57.7 | | | | | 12.9 | | | | | | | 8.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxide-Fe | 0.007 | 0.013 | | | | | | | | | | | | | | | 16.0 | 1.3 | | | | | | 82.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| REE-Carbonate | 0.005 | 0.008 | 53.5 | | | | | | | | | | | | | 19.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.0 | 26.8 | 0.0 | | | | | | |
| Magnetite-Cr | 0.003 | 0.005 | | | | | | | | | | | | | | | | 6.2 | | | | | | 93.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Galena | 0.002 | 0.005 | | | | | | | | | | 14.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 85.4 | | | |
| Barite | 0.001 | 0.002 | | | | | | | | | | 30.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sphalerite | 0.0005 | 0.001 | | | | | | | | | | 36.7 | | | | | | | | | | | | 0.0 | | 63.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

1 : Mixed with feldspar-K

Tableau D.3 – CGR - Analyse minéralogique au MEB

| CGR | | Minéral | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------|---------|-----|------|-----|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|-----|------|------|-------|----|-----|------|-------|-------|-----|-----|-----|------|------|--|--|
| Mineral | %Vol. | %Pds. | F | Cl | CO2 | O | Na2O | MgO | Al2 | SiO2 | P2O5 | S | SO3 | K2O | CaO | TiO2 | Cr2O3 | MnO | Fe | FeO | Cu | SrO | Y2O3 | ZrO2 | Nb2O5 | Mo | BaO | La2O | Ce2O3 | Nd2O3 | WO3 | | | | | | |
| Quartz | 37.98 | 36.09 | | | | | 8.3 | | 24.3 | 61.9 | | | | 0.4 | 4.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Plagioclase | 26.25 | 25.51 | | | | | | | 12.0 | 18.7 | 38.5 | | | 10.0 | | 2.1 | | 0.2 | | 0.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Biotite | 15.26 | 17.10 | | | | | | | 10.2 | 21.1 | 66.7 | | | 0.7 | 0.9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Albite | 7.21 | 6.85 | | | | | | 0.5 | 2.4 | 31.3 | 49.0 | | | 10.8 | | 1.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Muscovite | 5.28 | 5.40 | | | | | | 0.6 | | 19.3 | 63.7 | | | 15.6 | 0.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Feldspar-K | 1.89 | 1.72 | | | | | | | | 18.4 | 22.0 | 33.4 | | | 0.9 | | | | 0.4 | | 24.9 | | | | | | | | 0.7 | | | | | | | | |
| Clinoclore | 1.56 | 1.50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Calcite | 1.56 | 1.53 | | 41.8 | | | 0.5 | | | | | | | | 56.1 | | | 0.8 | 0.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pyrite | 0.93 | 1.68 | | | | | | | | | | | 52.4 | | | | | | 47.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Epidote | 0.75 | 0.94 | | | | | | | 25.6 | 40.5 | | | | | 23.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Tremolite | 0.25 | 0.28 | | | | | 0.6 | 16.5 | 4.1 | 54.1 | | | | 0.3 | 12.7 | 0.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hornblende | 0.25 | 0.29 | | | | | 1.1 | 10.7 | 11.6 | 47.2 | | | | 0.5 | 11.7 | 0.5 | | 0.4 | | 16.4 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Apatite | 0.21 | 0.24 | 3.3 | 0.1 | | | | | | | 38.1 | | | | 54.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ilmenite | 0.13 | 0.22 | | | | | | | | | | | | | 52.5 | | 4.9 | | 42.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Titanite | 0.11 | 0.14 | | | | | | 2.7 | 31.1 | | | | | | 27.4 | 37.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Dolomite | 0.09 | 0.10 | | 46.9 | | | 14.5 | | | 3.9 | | | 1.7 | | 28.4 | | 0.7 | | 9.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxide-Fe | 0.07 | 0.13 | | | | | | | | | | | | | | 23.2 | 29.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chamosite | 0.05 | 0.06 | | | | | 9.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zoisite | 0.04 | 0.05 | | | | | | | | 28.0 | 45.2 | | | | | 25.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Enstatite | 0.03 | 0.03 | | | | | | 34.9 | 4.6 | 54.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rutile | 0.02 | 0.03 | | | | | | | 1.7 | 4.9 | | | | | 0.8 | 92.6 | | | | | | | | | | | | | | | | 0.0 | | | | | |
| Zircon | 0.01 | 0.02 | | | | | | | 34.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Allanite | 0.01 | 0.01 | | | | | | | 19.8 | 35.4 | | | | | 14.7 | | | | 10.7 | | | | | | | | | | | | 5.9 | 8.6 | 4.8 | | | | |
| Staurolite | 0.009 | 0.01 | | | | | | 1.0 | 58.4 | 28.4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Magnetite | 0.008 | 0.02 | | | | | | | | | | | | | | | 2.9 | | 97.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Steel | 0.008 | 0.02 | | 0.0 | | | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chalcopyrite | 0.005 | 0.008 | | | | | | | | | | 33.3 | | | | | | 33.0 | 33.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Magnesite | 0.004 | 0.004 | | 56.2 | | | 27.9 | | | | | 33.6 | | | | 20.2 | | | | 15.9 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Molybdenite | 0.001 | 0.003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 66.4 | | | |
| Scheelite | 0.0009 | 0.002 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 79.8 | | |

Tableau D.4 – AUM - Analyse minéralogique au MEB

| Mineral | %Vol. | %Pds. | F | Cl | CO | Na2O | MgO | Al2O3 | SiO | P2O5 | S | SO3 | K2O | CaO | TiO2 | Cr2O | MnO | Fe | FeO | NiO | ZnO | SrO | Y2O3 | ZrO2 | BaO | La2O3 | Ce2O3 | Pr2O | Nd2O3 | HfO2 |
|---------------|-------|-------|-----|-----|----|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|-------|-------|------|-------|------|
| Biotite | 28.25 | 30.04 | | | | 19.4 | 15.1 | 41.7 | | | | 10.0 | | 1.2 | 0.3 | 0.1 | | 12.2 | | | | | | | | | | | | |
| Clinochlore | 23.72 | 21.63 | | | | 28.9 | 20.3 | 36.6 | | | | 0.4 | 0.2 | | 0.6 | | | | 13.0 | | | | | | | | | | | |
| Talc | 12.08 | 11.43 | | | | 28.6 | 4.3 | 61.2 | | | | 0.5 | | | | | | | 5.2 | 0.3 | | | | | | | | | | |
| Actinolite | 10.15 | 10.62 | | | | 20.6 | 1.5 | 58.0 | | | | | 12.8 | 0.0 | | 0.2 | | | 6.8 | | | | | | | | | | | |
| Albite | 8.16 | 7.36 | | | | 10.9 | | 20.5 | 67.6 | | | 0.3 | 0.4 | | | | | | 0.3 | | | | | | | | | | | |
| Dolomite | 4.72 | 4.61 | | ### | | 17.6 | | | | | | | 28.8 | | | 0.7 | | 4.3 | | | | | | | | | | | | |
| Quartz | 3.42 | 3.09 | | | | | | | ### | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Calcite | 1.98 | 1.84 | | ### | | 0.5 | | | | | | | 56.1 | | | 0.7 | | 0.6 | | | | | | | | | | | | |
| Plagioclase | 1.70 | 1.57 | | | | 8.2 | | 24.5 | 61.4 | | | 0.3 | 5.2 | | | | | | 0.4 | | | | | | | | | | | |
| Pyrite | 1.12 | 1.93 | | | | | | | | | 52.4 | | | | | | | 47.6 | | | | | | | | | | | | |
| Magnetite | 1.09 | 1.94 | | | | | | 0.5 | | | | | | | 3.1 | | | 96.4 | | | | | | | | | | | | |
| Actinolite | 0.82 | 0.86 | | | | 0.8 | 15.9 | 5.3 | 52.6 | | | 0.3 | 12.1 | 0.3 | | 0.3 | | 12.4 | | | | | | | | | | | | |
| Feldspar-K | 0.55 | 0.48 | | | | 0.5 | | 19.2 | 63.5 | | | 15.7 | | | | | | 0.4 | | | | | | | | | | 0.7 | | |
| Epidote | 0.44 | 0.52 | | | | | | 25.3 | 43.6 | | | | 21.6 | | | | | 9.5 | | | | | | | | | | | | |
| Hornblende | 0.38 | 0.42 | | | | 1.3 | 10.2 | 10.8 | 46.6 | | | 0.5 | 11.7 | 0.6 | | | 18.4 | | | | | | | | | | | | | |
| Apatite | 0.33 | 0.36 | 2.9 | 0.0 | | | | | | 38.2 | | | 54.2 | | | | | | 0.8 | 3.8 | | | | | | | | | | |
| Biotite | 0.28 | 0.30 | | | | 11.6 | 19.4 | 37.9 | | | | 9.6 | | 2.0 | | | 19.6 | | | | | | | | | | | | | |
| Titanite | 0.21 | 0.25 | | | | | 0.6 | 2.5 | 32.9 | | | | 26.2 | 35.9 | | | | 1.9 | | | | | | | | | | | | |
| Tourmaline | 0.18 | 0.18 | | | | 3.9 | 9.6 | 27.7 | 46.7 | | | 0.3 | 1.0 | 0.5 | | | 10.3 | | | | | | | | | | | | | |
| Muscovite | 0.14 | 0.14 | | | | 0.7 | 1.4 | 34.0 | 50.2 | | | 10.8 | | | | | | 2.9 | | | | | | | | | | | | |
| Magnetite-Cr | 0.08 | 0.14 | | | | | | | | | | | | | 26.3 | 1.5 | | 72.2 | | | | | | | | | | | | |
| Rutile | 0.07 | 0.10 | | | | | | 0.6 | | | | | 98.3 | | | | | 1.2 | | | | | | | | | | | | |
| Ilmenite | 0.06 | 0.10 | | | | | | | | | | 52.7 | | 3.2 | | 44.2 | | | | | | | | | | | | | | |
| Zoisite | 0.01 | 0.02 | | | | 27.1 | 44.2 | | | | | 25.5 | | | | 3.2 | | | | | | | | | | | | | | |
| Zircon | 0.009 | 0.01 | | | | | | 35.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.0 | |
| Grossular | 0.008 | 0.01 | | | | | 11.5 | 39.0 | | | | 33.8 | | | | 15.7 | | | | | | | | | | | | | | |
| Chamosite | 0.008 | 0.009 | | | | 4.8 | 26.7 | 27.6 | | | | | | | | | | 41.0 | | | | | | | | | | | | |
| Allanite | 0.007 | 0.009 | | | | 5.0 | 16.2 | 33.0 | | | | 9.2 | | | | 13.1 | | | | | | | | | 5.6 | 12.2 | 5.6 | | | |
| Chromite | 0.002 | 0.004 | | | | | 8.5 | | | | | | 52.6 | | 35.7 | 3.2 | | | | | | | | | | | | | | |
| REE-Carbonate | 0.002 | 0.003 | ### | | | | | | | | | | 3.1 | | | | 4.5 | | | | | | | | | 11.7 | 28.4 | 0.0 | 11.5 | |
| Gypsum | 0.002 | 0.002 | | | | | | | | | | 41.7 | 58.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Barite | 0.002 | 0.003 | | | | | | | | | | 31.9 | | | | | | | | 0.0 | | | | 68.1 | | | | | | |

Tableau D.5 – TCH - Analyse minéralogique au MEB

| TCH | | %Vol. | %Pds. | F | CO2 | O | Na2O | MgO | Al2O3 | SiO | P2O5 | S | SO3 | K2O | CaO | TiO2 | Cr2O | MnO | Fe | FeO | NiO | Cu | ZnO | SrO | Y2O3 | ZrO2 | Nb2O5 | BaO |
|--------------|-------|-------|-------|------|-----|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|-----|-----|-----|------|------|-------|-----|
| Biotite | 19.97 | 20.88 | | | | | 19.8 | 14.8 | 41.9 | | | | 10.2 | | 1.2 | 0.3 | | | 11.7 | | | | | | | | | |
| Clinochlore | 19.78 | 17.74 | | | | | | 29.5 | 20.3 | 36.4 | | | | 0.3 | | | 0.7 | | | 12.9 | | | | | | | | |
| Talc | 17.35 | 16.14 | | | | | | 28.4 | 2.6 | 64.0 | | | | | | | | | 4.7 | 0.3 | | | | | | | | |
| Actinolite | 14.55 | 14.96 | | | | | | 21.6 | 1.1 | 58.6 | | | | | 12.5 | | | 0.2 | | 6.0 | | | | | | | | |
| Dolomite | 10.21 | 9.82 | | 48.2 | | | | 17.8 | | | | | | | 29.0 | | | 0.7 | | 4.2 | | | | | | | | |
| Calcite | 6.30 | 5.76 | | 41.5 | | | | 0.5 | | | | | | | 56.6 | | | 0.8 | | 0.6 | | | | | | | | |
| Albite | 4.13 | 3.66 | | | | 10.9 | | 20.5 | 67.8 | | | | | | 0.5 | | | | | 0.3 | | | | | | | | |
| Magnetite | 2.74 | 4.78 | | | | | | | | 0.5 | | | | 52.5 | | | | 3.5 | 0.1 | 95.9 | | | | | | | | |
| Pyrite | 1.41 | 2.39 | | | | | | | | | | | | | | | | 47.6 | | | | | | | | | | |
| Quartz | 1.32 | 1.17 | | | | | | | | ### | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rutile | 0.77 | 1.11 | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | | | | | | | | | | 0.0 | | |
| Plagioclase | 0.49 | 0.45 | | | 8.5 | | | 24.3 | 62.2 | | | | | | 4.7 | | | | | 0.3 | | | | | | | | |
| Biotite | 0.23 | 0.24 | | | | | | 12.8 | 18.4 | 38.3 | | | | | 9.8 | | 2.1 | | | 18.6 | | | | | | | | |
| Apaitite | 0.22 | 0.23 | 2.5 | | | | | | | | | 38.4 | | | | 53.9 | | | | | | | | | 1.0 | 4.1 | | |
| Ilmenite | 0.11 | 0.18 | | | | | | 1.1 | 1.0 | 4.1 | | | | | | 1.6 | 53.8 | | 3.4 | | 35.0 | | | | | | | |
| Feldspar-K | 0.10 | 0.09 | | | | | | 0.5 | | 18.9 | 64.2 | | | | 15.5 | | | | | | | | | | | | 0.9 | |
| Muscovite | 0.08 | 0.08 | | | | | | 0.5 | 1.8 | 32.4 | 48.4 | | | | 11.2 | | 1.1 | | | 4.5 | | | | | | | | |
| Magnetite-Cr | 0.06 | 0.10 | | | | | | | | | | | | | | | | 11.6 | 1.0 | 87.5 | | | | | | | | |
| Titanite | 0.05 | 0.06 | | | | | | | 1.3 | 31.1 | | | | | 27.4 | 38.5 | | | | 1.7 | | | | | | | | |
| Epidote | 0.04 | 0.05 | | | | | | | 25.2 | 38.7 | | | | | 23.2 | | | | | 12.9 | | | | | | | | |
| Chalcopyrite | 0.03 | 0.04 | | | | | | | | | | | 33.9 | | | | | | 32.0 | | 34.1 | | | | | | | |
| Steel | 0.02 | 0.05 | | | 0.0 | | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | | | | | | | | |
| Magnesite | 0.009 | 0.009 | | 55.3 | | | 32.3 | | | | | | | | | | | | | 12.5 | | | | | | | | |
| Chromite | 0.008 | 0.01 | | | | | | | | 9.5 | | | | | | | 51.9 | | | 38.6 | | 0.0 | | | | | | |
| Barite | 0.006 | 0.009 | | | | | | | | | | | 34.5 | | | | | | | | | | 0.0 | | | | 65.5 | |
| Zircon | 0.003 | 0.004 | | | | | | | | 34.2 | | | | | | | | | | | | | | | 65.8 | | | |

Tableau D.6 – Éléonore - Analyse minéralogique au MEB sur le concentré obtenu par la méthode ARTGold™

| Mineral | %Vol. | %Pds. | Cl | F | CO2 | Na2O | MgO | Al2O3 | SiO2 | P2O5 | SO3 | K2O | CaO | TiO2 | V2O5 | Cr2O3 | MnO | FeO | Y2O3 | ZrO2 | Nb2O5 | Sb2O3 | BaO | La2O3 | Ce2O3 | Pr2O3 | Nd2O3 | HfO2 | WO3 | ThO2 | | | | | | |
|----------------------|--------|-------|-----|---|-----|------|-----|-------|------|------|-----|-----|-----|------|------|-------|-----|-----|------|------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|------|-----|------|----|-----|--|--|--|--|
| Quartz | 20.86 | 18.04 | | | | | | 100 | | | | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Biotite | 17.83 | 18.19 | | | | 15 | 17 | 39 | | | | 10 | 2 | | 0.2 | 0.3 | 17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Plagioclase | 11.37 | 10.06 | | | 7 | | 27 | 58 | | | | 0 | 8 | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Tremolite-Actinolite | 8.90 | 8.94 | | | 0 | 18 | 3 | 55 | | | | 0 | 13 | 0 | | 0.1 | 0.3 | 9.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Tourmaline | 7.48 | 7.41 | | | 2 | 11 | 36 | 42 | | | | 3 | 1 | 0.1 | 0.5 | | 5.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Feldspar-K | 7.33 | 6.05 | | | 1 | | 19 | 64 | | | 16 | | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | 0.5 | | | | | | | | | |
| Apatite | 4.83 | 5.02 | 4 | | | | | | 40 | | | 56 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zoisite | 4.69 | 5.11 | | | | | 33 | 42 | | | 0 | 23 | | | | | | 1.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Albite | 1.97 | 1.71 | | | 11 | | 21 | 66 | | | 0 | 1 | | | | | | 0.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Clinochlore | 1.91 | 1.67 | | | | 24 | 21 | 34 | | | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Titanite | 1.41 | 1.63 | | | | | 2 | 31 | | | 28 | 38 | | 0.2 | 0 | 0.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Anorthoclase | 1.30 | 1.10 | | | 5 | | 26 | 60 | | | 8 | 1 | | | | | 0.6 | | | | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | |
| Muscovite | 1.23 | 1.14 | | | 1 | 1 | 37 | 50 | | | 11 | | | | | | 0.1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Anorthite | 1.16 | 1.05 | | | 4 | | 31 | 50 | | | 0 | 15 | | | | | | 0.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rutile | 0.79 | 1.11 | | | | | 0 | | | | 0 | 98 | 1.2 | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zircon | 0.73 | 1.13 | | | | | | 34 | | | | | | | | | 0.3 | | 64 | | | | | | | | | 1.5 | | | | | | | | |
| Diopside | 0.66 | 0.74 | | | | 15 | 1 | 53 | | | 24 | | | 0.1 | 0.4 | 7.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hornblende | 0.65 | 0.70 | | | 1 | 14 | 5 | 52 | | | 0 | 12 | 0 | | 0.1 | 0.5 | 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Almandine | 0.40 | 0.55 | | | | 5 | 22 | 37 | | | 2 | | | | | | 2.6 | 31 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Enstatite | 0.35 | 0.37 | | | | 18 | 1 | 51 | | | 0 | | | | | | 0.9 | 28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Phlogopite | 0.19 | 0.18 | | | 25 | 17 | 42 | | | 10 | 1 | | 0.3 | 4.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Epidote | 0.18 | 0.20 | | | | 28 | 40 | | | | 24 | | | | | | 8.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxide-Fe | 0.15 | 0.25 | | | | 0 | 0.4 | | | | 0 | 0 | 0.1 | 0.3 | | 99 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Scheelite | 0.12 | 0.24 | | | | | | | | | 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | 81 | | | | | | | | |
| Calcite | 0.07 | 0.06 | 60 | | | | | | | | 39 | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Allanite | 0.05 | 0.06 | 0.2 | | | 1 | 21 | 38 | | 1.4 | 15 | | | | | 5.7 | | | | 3.9 | 9 | 1 | 2.8 | | | 1.2 | | | | | | | | | | |
| Andradite | 0.03 | 0.04 | | | | | 7 | 36 | | | 35 | 2 | 0.3 | | 0.3 | 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Almandine-Mn | 0.03 | 0.04 | | | | 2 | 22 | 37 | | | 2 | | | | | 16 | 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ilmenite | 0.02 | 0.03 | | | | | | | | | 0 | 52 | 0.6 | | 2.6 | 44 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Monazite | 0.01 | 0.02 | | | | | | 31 | | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | 16 | 32 | 2.2 | 12 | 4.8 | | | | |
| Charoite | 0.006 | 0.005 | | | | | 64 | | | 6 | 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wollastonite | 0.003 | 0.003 | | | | | | 51 | | | 49 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 100 | | | | | | | |
| Oxide-Sb | 0.003 | 0.005 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Xenotime | 0.0007 | 0.001 | | | | | | 40 | | | | | | | | 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fersmite | 0.0006 | 0.001 | | | | | | | | | 20 | | | | | | 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fergusonite | 0.0005 | #### | | | | | | | | | | | | | | 29 | 71 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| Mineral | %Vol. | %Pds. | F | Ca | S | Fe | Ni | Zn | As | Sb | Total |
|--------------|--------|-------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-------|
| Lollingite | 2.25 | 5.49 | | 2 | 25 | 1 | | 71 | 0.4 | 100 | |
| Pyrrhotite | 0.83 | 1.27 | | 38 | 62 | 0 | | | | | 100 |
| Arsenopyrite | 0.15 | 0.29 | | 18 | 32 | 0 | | 49 | 1.1 | 100 | |
| Pyrite | 0.02 | 0.04 | | 53 | 47 | | | | | | 100 |
| Gudmundite | 0.01 | 0.03 | | 14 | 26 | | | 1.7 | 58 | 100 | |
| Antimony | 0.004 | 0.008 | | | | | | | 100 | 100 | |
| Sphalerite | 0.0007 | 0.001 | | 30 | 4 | | | 65 | | | 100 |
| Fluorite | 0.001 | 0.001 | 44 | 56 | | | | | | | 100 |