POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

L'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Étude du comportement géochimique des rejets désulfurés dans des conditions oxiques et anoxiques

SÉRAPHINE WINNIE NDZENGUE

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Maîtrise en Génie Minéral

Juillet 2025

© Séraphine Winnie NDZENGUE, 2025

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abiti-Témiscamingue

Ce mémoire est intitulé :

Étude du comportement géochimique des rejets désulfurés dans des conditions oxiques et anoxiques

Présenté par Séraphine Winnie NDZENGUE

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

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

Benoît Plante, Ph. D., Président du Jury

Isabelle Demers, Ph. D., membre et directrice de recherche

Carmen M. Neculita, Ph. D., membre et codirectrice de recherche

Maria Prieto Espinoza, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

Je dédie ce travail,

A l'Éternel Dieu tout-puissant qui m'a conduit toute ma vie et a réalisé tous mes rêves.

A ma mère qui m'a inculqué l'esprit du travail dur.

A mon oncle Abouna Paul pour son soutien incommensurable.

REMERCIEMENTS

Arrivée au terme de ce mémoire, il m’est particulièrement agréable d’exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à ceux qui, par leur enseignement, leur soutien et leurs conseils, m'ont aidé à le mener à bien.

Je tiens tout d’abord à remercier ma directrice de mémoire, la Professeure Isabelle Demers, enseignante à l’Institut de recherche en mines et en environnement de l’UQAT, pour la confiance qu’elle m’a accordée en me confiant ce travail de recherche. Je lui adresse mes remerciements, notamment pour tout ce qu’elle m’a enseigné, pour son soutien, pour ses encouragements, son humour, sa patience, sa simplicité, ainsi que sa rigueur, qui a grandement contribué à mon amélioration. Ses nombreuses relectures et ses corrections précises et concises ont enrichi, poli et perfectionné ce travail, me motivant ainsi à le mener à terme. Que Dieu vous bénisse !

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à ma codirectrice de recherche, la Professeure Carmen Mihaela Neculita, pour la confiance qu’elle m’a témoignée en acceptant de codiriger mon projet de recherche. Merci infiniment pour tout le temps consacré à me transmettre des connaissances qui m’ont guidé et permis de mener à bien ce projet de recherche. Que Dieu vous bénisse !

Mes remerciements s’adressent aussi à l’ensemble des enseignants de l’Institut de recherche en mines et en environnement (IRME) dont j’ai suivi les cours, notamment les professeurs Benoît Plante, Éric Rosa, Bruno Bussière, Tikou Bélem, Mamert Mbonimpa, Marie Guittonny, Vincent Boulanger-Martel, Simon Taurines, Marc Legault et Rahim Barzegar, pour la qualité de leur enseignement et leur disponibilité constante envers les étudiants.

Je remercie également le personnel de l’Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) pour la qualité des analyses effectuées, les formations reçues dans leurs laboratoires, ainsi que leur disponibilité pour répondre aux préoccupations des étudiants.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude au Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) pour son soutien financier, qui a permis la réalisation des expérimentations et la rédaction de ce mémoire.

Ma reconnaissance va également aux entreprises Iamgold et Dhilmar, partenaires de ce projet, qui ont fourni les rejets miniers nécessaires aux essais expérimentaux.

Je remercie sincèrement tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et pour leurs remarques précieuses sur ce travail.

Je ne saurais poursuivre sans exprimer toute ma gratitude envers ma famille pour son soutien moral indéfectible et ses encouragements tout au long de ce projet de recherche.

Je pense aussi à mes aînés académiques, les étudiants doctorants qui, par leur gentillesse, leur disponibilité et leurs conseils, m'ont apporté de précieuses connaissances. Je tiens également à saluer tous mes collègues de maîtrise, sans distinction aucune, pour leur aide et leurs partages de connaissances tout au long de ce parcours.

Enfin, j'exprime également ma reconnaissance à toutes les personnes dont le nom ne figure pas ici, mais qui, de près ou de loin, ont contribué intellectuellement, moralement ou matériellement à la réalisation de ce travail. Que chacun trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

RÉSUMÉ

Les rejets miniers, lorsqu'ils sont désulfurés ou que leur concentration en soufre total est faible (%S total < 0,3), tendent à générer moins d'acidité en raison de la faible disponibilité des sulfures pour l'oxydation. Grâce à cet avantage, la désulfuration environnementale est une méthode de gestion des résidus de plus en plus envisagée par les industriels. Cependant, peu d'informations sont disponibles sur le comportement géochimique des rejets désulfurés entreposés en conditions anaérobiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif principal de ce projet de recherche : comprendre l'évolution géochimique des rejets désulfurés en conditions oxiques et anoxiques.

Pour atteindre cet objectif, des essais en minicellules d'altération ont été réalisés et la géochimie des lixiviats en conditions oxiques et anoxiques a été analysée. Des analyses physiques, chimiques (ICP-MS, S/C) et minéralogiques (MO, MEB, DRX) ont été effectuées sur les matériaux, avant et après les essais. Les lixiviats ont ensuite été soumis à une modélisation thermodynamique via Visual MINTEQ, tandis que les matériaux solides post-rinçage ont fait l'objet d'une extraction en parallèle. Les matériaux utilisés proviennent de la mine Doyon-Westwood, exploitée par l'entreprise Iamgold située à 40 km de Rouyn-Noranda (Québec, Canada), ainsi que de la mine Éléonore, exploitée par Dhilmar au nord du Québec. Les rejets de Westwood ont été désulfurés avant les essais cinétiques.

Sur le plan géochimique, les résultats des essais en minicellules d'altération ont montré que les matériaux sulfureux Doyon frais (DF) et Doyon oxydé (DO) sont générateurs d'acide, avec des pH acides (< 4) et des concentrations marquées de Fe, de Cu et de Zn. Leur comportement est similaire dans les deux types de conditions. Une diminution de la libération des métaux a cependant été observée dans le matériau DO. En ce qui concerne les matériaux désulfurés Éléonore frais (EF), Éléonore oxydé (EO) et Westwood désulfuré (WD), leurs lixiviats présentent des pH neutres et des faibles concentrations d'éléments métalliques (Fe, Cu, Zn, Ni, Pb) excepté dans EF et EO où les concentrations en As sont marquées. L'alcalinité des rejets désulfurés est plus élevée en conditions anoxiques qu'en conditions oxiques, et il en va de même pour la concentration en As dans EF.

La modélisation thermodynamique de ces lixiviats a simulé une sursaturation de la jarosite dans DF et une sursaturation de l'hématite et de la goethite dans tous les matériaux. L'extraction en parallèle a révélé que, parmi tous les matériaux étudiés, WD est celui qui présente le plus faible potentiel de relargage des éléments. À l'inverse, DF montre le potentiel de relargage le plus élevé

pour le cuivre (jusqu'à 79 mg/kg) et le zinc (jusqu'à 162 mg/kg), tandis que DO présente le potentiel de relargage du Fe le plus élevé (jusqu'à 46302 mg/kg). EO, quant à lui, a le plus fort potentiel de relargage d'As (jusqu'à 84 mg/kg). Les résultats de l'extraction en parallèle ont montré que la libération des contaminants est plus importante pour les matériaux rincés en conditions anoxiques que pour ceux rincés en conditions oxiques.

En conclusion, ce travail a montré que les conditions anoxiques n'inhibent ni l'oxydation des sulfures dans les rejets sulfureux, ni celle des sulfures résiduels présents dans les rejets désulfurés. Elles n'empêchent pas non plus la précipitation des minéraux secondaires ni la coprécipitation des métaux/métalloïdes. Au contraire, elles semblent favoriser ces précipitations, comme le suggèrent les résultats des extractions en parallèles et les proportions de goethite détectées par DRX, plus importantes en conditions anoxiques qu'en conditions oxiques dans 3/4 matériaux étudiés (DF, DO, EF). Cette étude a permis d'évaluer et de documenter les limites de l'anoxie sur les rejets désulfurés, ainsi que l'importance d'approfondir l'étude de l'oxydation indirecte des sulfures en conditions anoxiques.

Mots clés : rejets désulfurés, conditions anoxiques, drainage minier acide, mini-cellules d'altération

ABSTRACT

Mining tailings, when desulfurized or when their total sulfur concentration is considered low (%S total < 0.3), tend to generate less acidity due to the low availability of sulfides for oxidation. Thanks to this advantage, environmental desulfurization is increasingly being considered by industry as a tailings management method. However, little information is available regarding the geochemical behavior of desulfurized tailings under oxygen deficient conditions. The main objective of this research project is therefore to understand the geochemical evolution of desulfurized tailings under both oxic and anoxic conditions.

To achieve this objective, kinetic tests were performed in weathering cells, and the geochemistry of leachates under oxic and anoxic conditions was analyzed. Physical, chemical (ICP-MS, S/C), and mineralogical (OM, SEM, XRD) analyses were carried out on the materials before and after testing. The leachates were then subjected to thermodynamic modeling using Visual MINTEQ, while the post-testing materials underwent a parallel extraction procedure. The materials were sourced from the Doyon-Westwood mine, operated by Iamgold, located 40 km from Rouyn-Noranda (Quebec, Canada), as well as from the Éléonore mine, operated by Dhilmar in northern Quebec. The Westwood tailings were desulfurized before kinetic testing.

From a geochemical perspective, the results of the weathering cell tests showed that the fresh Doyon (DF) and oxidized Doyon (DO) sulfide materials are acid-generating, with acidic pH levels (< 4) and significant concentrations of iron, copper, and zinc. Their behavior is similar under both oxic and anoxic conditions. However, a decrease in metal release with time was observed in the DO material. Leachates from fresh Éléonore (EF), oxidized Éléonore (EO), and desulfurized Westwood (WD), exhibited neutral pH levels and low concentrations of metals, except for EF and EO, which have significant As concentrations. The alkalinity of desulfurized tailings is higher under anoxic conditions than under oxic conditions, as is the case for As concentrations in EF.

Thermodynamic modeling of these leachates predicted supersaturation of jarosite in DF and supersaturation of hematite and goethite in all materials. Parallel extraction revealed that among all the studied materials, WD has the lowest potential for releasing elements. In contrast, DF exhibits the highest potential for copper (up to 79 mg/kg) and zinc release (up to 162 mg/kg), while DO shows the highest iron release potential (up to 46302 mg/kg). EO, on the other hand, has the highest potential for As release (up to 84 mg/kg). The parallel extraction results showed that contaminant

release is more significant for materials rinsed under anoxic conditions compared to those rinsed under oxic conditions.

This study also demonstrated that anoxic conditions do not inhibit the oxidation of sulfides in either sulfidic tailings or residual sulfides in desulfurized tailings. They also do not prevent the precipitation of secondary minerals or the co-precipitation of metals and metalloids. On the contrary, these processes appear to be enhanced under anoxic conditions, as suggested by parallel extraction results and the higher proportions of goethite detected by XRD under anoxic conditions compared to oxic conditions in three out of the four materials studied (DF, DO, EF). This study also evaluated and documented the limitations of anoxic conditions on desulfurized tailings, as well as the importance of further studying the indirect oxidation of sulfides under anoxic conditions.

Keywords: desulfurized tailings, anoxic conditions, acid mine drainage, weathering cells

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT viii

TABLE DES MATIÈRES x

LISTE DES TABLEAUX xv

LISTE DES FIGURES xvii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xxii

LISTE DES ANNEXES xxiv

CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

1.1. Contexte de l'étude 1

1.2. Problématique de l'étude 2

1.3. Objectifs de l'étude 2

1.3.1 Objectif principal 2

1.3.2 Objectifs spécifiques 3

1.4. Hypothèses de l'étude 3

1.5. Méthodologie globale 3

1.6. Structure du mémoire 4

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE 5

2.1. Concepts et définitions 5

2.1.1 Rejets miniers et drainage minier acide 5

2.1.2 Différents types de sulfures 6

2.1.3. Équations d'oxydation de la pyrite 6

2.1.4. Réactions d'oxydation des autres minéraux sulfureux 7

2.1.5. Facteurs qui influencent le drainage minier acide 9

2.1.6. Drainage neutre contaminé : Caractéristiques 9

2.1.7. Qualité des eaux de drainage 11

2.1.8. Qualité bactériologique des eaux de drainage 12

2.2. Méthodes de prédiction du drainage minier acide 13

2.2.1. Essais statiques 13

2.2.2. Essais cinétiques 15

2.3. Prévention du drainage minier acide 16

2.3.1. Désulfuration environnementale 16

2.3.2. Barrière à infiltration d'eau 17

2.3.3. Barrières à l'oxygène 18

2.4. Traitement du drainage minier acide 18

2.5. Travaux antérieurs sur le comportement des rejets désulfurés 19

2.5.1. Comportement des rejets désulfurés utilisés comme matériau de recouvrement lors des essais cinétiques 19

2.5.2. Comportement des rejets désulfurés dans des conditions anoxiques 22

2.6. Besoins en recherche sur le comportement des rejets désulfurés 23

CHAPITRE 3 MATERIELS ET METHODES 24

3.1. Provenance des échantillons 24

3.2. Désulfuration environnementale 24

3.3. Méthodes de caractérisation physique initiale des échantillons 25

3.3.1. Densité relative 25

3.3.2. Distribution granulométrique 25

3.4. Méthodes de caractérisation chimique des échantillons 26

3.4.1. Composition chimique par ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry ou spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) 26

3.4.2. Analyse soufre/carbone 26

3.5. Méthodes de caractérisation minéralogique des matériaux 27

3.5.1. Diffraction par rayons X (DRX) 27

3.5.2. Sections polies et observations microscopiques (MO et MEB) 28

3.6. Essais cinétiques : essais en minicellules d'altérations 29

3.7. Analyses des lixiviats produits lors des essais en minicellules 31

3.7.1. Mesure du pH, du Eh et de la CE 31

3.7.2. Analyse des lixiviats par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) 33

3.7.3. Analyse des anions par chromatographie ionique 33

3.7.4. Mesure de l'acidité et de l'alcalinité 34

3.8. Caractérisations post-rinçages 36

3.9. Principe de l'extraction en parallèle 36

3.10. Protocole de l'extraction en parallèle au laboratoire 39

3.11. Traitement des données 43

3.12. Modélisation thermodynamique : principe et démarche 45

CHAPITRE 4 RÉSULTATS: ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DES REJETS DESULFURÉS EN CONDITIONS OXIQUES ET ANOXIQUES, MODELISATION THERMODYNAMIQUE ET EXTRACTION PARALLÈLE 47

4.1. Propriétés des matériaux Westwood frais avant désulfuration 47

4.2. Caractérisation physique de tous les matériaux avant l'essai 49

4.2.1. Densité relative 49

4.2.2. La granulométrie 50

4.3. Caractérisation chimique de tous les matériaux avant l'essai 51

4.3.1. Analyse soufre/carbone 51

4.3.2. Résultats d'analyse élémentaires ICP-MS 52

4.4. Caractérisation minéralogique de tous les matériaux avant l'essai 53

4.5. Évolution géochimique des lixiviats en conditions oxiques et anoxiques 55

4.5.1. Évolution géochimique des lixiviats des rejets sulfureux Doyon frais et Doyon oxydé 55

4.5.2. Évolution géochimique des lixiviats des rejets désulfurés en conditions oxique et anoxique 62

4.6. Courbes d'oxydation-neutralisation et courbes des épuisements 74

4.6.1. Courbes d'oxydation-neutralisation 74

4.6.2. Courbes des épuisements du soufre, des neutralisants (Ca + Mg + Mn) et de l'As 75

4.7. Caractérisation chimique des matériaux post-essai 79

4.7.1. Analyse soufre-carbone 79

4.7.2. Analyse élémentaire 82

4.8. Caractérisation minéralogique des matériaux post-essai 83

4.8.1. Résultats d'analyse DRX 83

4.8.2. Observations au microscope optique des matériaux post-essai 84

4.8.3. Observations au microscope électronique à balayage (MEB) 87

4.9. Présentation des résultats de modélisation thermodynamique 90

4.9.1. Évolution des indices de saturation du gypse, de l'anhydrite et de la jarosite 90

4.9.2. Évolution des indices de saturation de l'hématite et de la goethite 93

4.9.3. Résultats de modélisation de quelques autres minéraux secondaires sursaturés 95

4.10. Résultats de l'extraction en parallèle des métaux sur les oxyhydroxydes 96

4.10.1. Rejets sulfureux Doyon frais et Doyon oxydé (CO vs CA) 96

4.10.2. Rejets désulfurés Eléonore frais, Eléonore oxydé et Westwood Désulfurés (CO vs CA) 99

CHAPITRE 5 INTERPRETATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION 103

5.1. Comportement des rejets sulfureux en conditions oxiques et anoxiques 103

5.2. Comportement des rejets désulfurés en conditions oxiques et anoxiques 107
5.3. Modélisation thermodynamique 116
5.3.1. Interprétation de l'évolution de l'anhydrite, du gypse et de la jarosite 116
5.3.2. Interprétation de l'évolution de l'hématite et de la goethite 117
5.3.3. Interprétation de la modélisation des autres minéraux 118
5.4. Extraction en parallèle des métaux 119
CHAPITRE 6 CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS 122
6.1. Rappel des objectifs, des hypothèses et de la méthodologie utilisée 122
6.2. Validation de l'atteinte des objectifs et des hypothèses de l'étude 122
6.3. Limites de ce travail de recherche 124
6.4. Recommandations 125
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 126
ANNEXES 138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Principaux minéraux sulfureux (Aubertin et al., 2002) 6
Tableau 2.2. Réactions d'oxydation de certains minéraux sulfurés par l'O_2 et par le Fe^{3+} (Dold, 2017 ; Elghali et al., 2023) 8
Tableau 2.3. Réactions d'oxydation de la sphalérite et de la galène 9
Tableau 2.4. Principales espèces de bactéries ayant une incidence sur la formation de DMA (Aubertin et al., 2002) (adapté de SRK, 1991) 12
Tableau 2.5. Tableau récapitulatif des essais statiques (inspiré des travaux de Bouzahzah et al., 2014) 14
Tableau 2.6. Critères d'interprétation du RPN (par Price et al., 1997) 15
Tableau 3.1. Protocole de préparation des solutions extractrices 40
Tableau 4.1. Composition minéralogique par DRX des rejets Westwood frais 48
Tableau 4.2. Résultats de densité relative (Dr) des différents matériaux 49
Tableau 4.3. Résultats d'analyse granulométriques des échantillons 51
Tableau 4.4. Résultats d'analyse S/C pré-essai des matériaux DF, DO, EF, EO et WD 52
Tableau 4.5. Évaluation du potentiel de génération d'acide en fonction des résultats d'analyse S/C 52
Tableau 4.6. Composition chimique par ICP-MS de tous les matériaux 53
Tableau 4.7. Composition minéralogique par DRX des matériaux pré-rinçage 54
Tableau 4.8. Résultats d'analyse S/C des matériaux après l'essai 80
Tableau 4.9. Valeurs calculées du soufre total lixivié durant les essais cinétiques 81
Tableau 4.10. PGA des matériaux post-essai 81
Tableau 4.11. Analyse chimique par ICP-MS des matériaux post-essai 82
Tableau 4.12. Analyses minéralogiques DRX des matériaux post-essai 83
Tableau 4.13. Quelques minéraux secondaires sursaturés dans les matériaux 95
Tableau 4.14. Ordre d'importance des concentrations extraites dans DF-ox et DF-anox et ordre décroissant de leur proportions (%) 98
Tableau 4.15. Ordre d'importance des concentrations extraites dans DO-ox et DO-anox et ordre décroissant de leur proportions (%) 99
Tableau 4.16. Ordre d'importance des concentrations extraites dans EF-ox et EF-anox et ordre décroissant de leur proportions (%) 101

Tableau 4.17. Ordre d'importance des concentrations extraites dans EO-ox et EO-anox et ordre décroissant de leur proportions (%).....102
Tableau 4.18. Ordre d'importance des concentrations extraites dans WD-ox et WD-anox et ordre décroissant de leur proportions (%).....102

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1. Pycnomètre 25
Figure 3.2. Granulomètre Malvern Mastersizer 3000 26
Figure 3.3. Appareil de mesure du soufre et du carbone.....27
Figure 3.4. Diffractomètre de marque Bruker AXS 27
Figure 3.5. Étapes de fabrication des sections polies : a) préparation de la résine; b) homogénéisation et introduction de la résine dans les moules contenant l'échantillon; c) dégazage des sections polies; d) séchage section polies à l'air libre; e) polissage des sections polies.....28
Figure 3.6. Essai en minicellules d'altérations en condition oxique. a) mini-cellules d'altération pendant la lixiviation; b) extraction du lixiviat par pompage; c) mesure de la masse du lixiviat recueilli; d,e) lixiviats conservés dans des contenants en polystyrène; f) conservation des lixiviats au froid à 5 °C.....30
Figure 3.7. Essais en minicellules d'altération en condition anoxiques. a,b) mini-cellules d'altération en pompage dans la chambre à atmosphère contrôlée (CAC); c) senseur d'oxygène; d) pompe à vide; e) contenants d'eau déionisée et désaérée dans la CAC; f) contenants de conservation des lixiviats dans la CAC. 31
Figure 3.8. Mesure du pH, de Eh et de la CE. a) mesure du pH, de Eh et de CE des lixiviats; b) conductivimètre (ou multi-paramètre); c) calibrage des appareils de mesure; d) liquides de calibrage de pH; e) liquide (à pH 5) de confirmation du calibrage. 32
Figure 3.9. Préparation des échantillons à l'analyse ICP-OES. a) appareil de mesure ICP-OES ; b) acidification des lixiviats recueillis ; c) filtrage du lixiviat avant acidification. 33
Figure 3.10. Chromatographie ionique sur les échantillons. a) appareil de mesure par chromatographie ionique ; b) échantillons prêts à l'analyse. 35
Figure 3.11. Mesure de l'acidité et de l'alcalinité des lixiviats. a) titrage du lixiviat au NaOH; b) vérification de l'efficacité du NaOH avec la solution de KHP. 35
Figure 3.12. Préparation des rejets post-rinçage à des caractérisations et analyses. a) échantillons post-essais ; b) séchage des matériaux à 60 º ; c) hotte à séchage ; d) échantillons post-rinçage prêts pour les analyses. 36
Figure 3.13. Diagramme schématique de l'extraction parallèle de l'As (Rakotonimaro et al., 2021).....39

Figure 3.14. Préparation des solutions extractrices. a) mesure de la masse du réactif anhydre ; b) homogénéisation du mélange réactif anhydrite + eau pour donner la solution extractrice. 41
Figure 3.15. Extraction en parallèle sur les résidus post-essais. a) introduction d'un 1g d'échantillon post-essais dans un tube; b) mélange de la solution extractrice avec l'échantillon ; c) tubes d'extraction recouverts de papier aluminium placés sous agitation ; d) fioles Erlenmeyers d'extraction placés dans la plaque agitatrice ; e) tubes d'extraction agités à la lumière ; f) extractions placées dans la centrifugeuse. 42
Figure 3.16. Filtrage et acidification des échantillons après l'extraction en parallèle. 43
Figure 4.1. Courbe granulométrique des rejets Westwood frais.....48
Figure 4.2. Composition chimique par ICP-MS des matériaux Westwood frais 49
Figure 4.3. Courbes granulométriques des rejets EF, EO, DF, DO et WD.....50
Figure 4.4. Évolution du pH des lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 56
Figure 4.5. Évolution de la CE des lixiviats de DF et DO en CO vs CA.....56
Figure 4.6. Évolution du Eh des lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA.....57
Figure 4.7. Évolution de l'acidité des lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 58
Figure 4.8. Évolution des concentrations d'As dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 58
Figure 4.9. Évolution des concentrations de Cu dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 59
Figure 4.10. Évolution des concentrations de Fe dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 59
Figure 4.11. Évolution des concentrations de Zn dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 60
Figure 4.12. Évolution des concentrations de Ni dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 60
Figure 4.13. Évolution des concentrations de Pb dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA 61
Figure 4.14. Évolution des concentrations de SO_4^{2-} dans les rejets DF et DO en CO vs CA.....61
Figure 4.15. Évolution du pH des lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA 62
Figure 4.16. Évolution de la CE dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA.....63
Figure 4.17. Évolution du Eh dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA 64

Figure 4.18. Évolution de l'acidité dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA.....65
Figure 4.19. Évolution de l'alcalinité dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA..66
Figure 4.20. Évolution de l'As dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA.....67
Figure 4.21. Évolution des concentrations du Fe dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA 68
Figure 4.22. Évolution des concentrations de Pb dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA 69
Figure 4.23. Évolution des concentrations de Zn dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, CO vs CA.....70
Figure 4.24. Évolution des concentrations de Cu dans les matériaux EF, EO et WD, en CO vs CA 71
Figure 4.25. Évolution des concentrations de Ni dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA.....72
Figure 4.26. Évolution des concentrations de SO_4^{2-} dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA 73
Figure 4.27. Courbes d'oxydation-neutralisation des matériaux DF, DO, EF, EO en CO vs CA..74
Figure 4.28. Courbes d'oxydation-neutralisation des matériaux WD en CO vs CA 75
Figure 4.29. Courbes des épuisements du S et des neutralisants dans DF et DO, en CO vs CA...77
Figure 4.30. Courbes des épuisements du S et des neutralisants dans EF et EO, en CO vs CA....77
Figure 4.31. Courbes des épuisements du S et des neutralisants dans WD, en CO vs CA 78
Figure 4.32. Courbes des épuisements de l'As dans EF et EO, en CO vs CA.....79
Figure 4.33. Observations des matériaux post-rinçage DF et DO au microscope optique en lumière réfléchie et polarisée non analysée (LPNA). Grossissement × 50 pour DF-anox et × 100 pour le reste. 85
Figure 4.34. Observations des matériaux post-rinçage EF et EO au microscope optique en lumière réfléchie et polarisée non analysée (LPNA). Grossissement × 100 pour tous les matériaux.....86
Figure 4.35. Observations des matériaux post-rinçage WD au microscope optique en lumière réfléchie et polarisée non analysée (LPNA). Grossissement × 100 pour tous les matériaux.....86
Figure 4.36. Analyse MEB-EDS, imagerie BSE des rejets post-rinçage DF-ox et DF-anox 87
Figure 4.37. Analyse MEB-EDS, imagerie BSE des rejets post-rinçage DO et EF (ox et anox) ..88

Figure 4.38. Observation au MEB-EDS, imagerie BSE des rejets post-rinçage EO et WD (ox et anox) 89
Figure 4.39. Observation du zircon et des terres rares dans WD-anox au MEB-EDS, imagerie BSE 90
Figure 4.40. Courbes évolutives des indices de saturation du gypse, de l'anhydrite et de la jarosite dans les lixiviats des essais cinétiques 93
Figure 4.41. Évolution des indices de saturation de la goethite et de l'hématite dans les lixiviats des essais cinétiques 95
Figure 4.42. Concentrations extraites de Zn, S, Fe et Cu (CA vs CO) (Zn', S', Fe' et Cu' représentent les CA) dans DF lors de l'extraction en parallèle. 97
Figure 4.43. Concentrations extraites de Zn, S, Fe et Cu (CA vs CO) (Zn', S', Fe' et Cu' représentent les CA) dans DO lors de l'extraction en parallèle. 98
Figure 4.44. Concentrations d'extraction de EF (CA vs CO) (S', Fe' et As' représentent les CA) lors de l'extraction en parallèle 100
Figure 4.45. Concentrations d'extraction de EO (CO vs CA) (S', Fe' et As' représentent les CA) lors de l'extraction en parallèle 100
Figure 4.46. Concentrations d'extraction de WD (CO vs CA) (S'et Fe' représentent les CA) lors de l'extraction en parallèle 101
Figure 5.1. Évolution du silicium dans les lixiviats de DF (ox et anox) et DO (ox et anox) 104
Figure 5.2. Projection des lixiviats DF-ox, DF-anox, et DO-ox, DO-anox dans le diagramme de Pourbaix du Fe en conditions standards adapté de Chakri (2015). Gris (DF-ox) ; Bleu (DO-ox) ; violet (DO-anox) ; Vert (DF-anox). 106
Figure 5.3. Concentrations du fer et du sulfate en fonction de l'acidité dans les lixiviats des mini-cellules DF et DO en CO vs CA 107
Figure 5.4. Relations entre le fer et l'alcalinité dans les effluents des essais EO (concentrations de fer supérieures à 0,1mg/l (LQM) prises en compte) 108
Figure 5.5. Relation entre le calcium et l'alcalinité dans les lixiviats de EO 109
Figure 5.6. Projection des lixiviats EF, EO et WD (ox et anox) dans le diagramme pourbaix des carbonates à 25 °C (Pourbaix, 1966) 110
Figure 5.7. Relation entre l'alcalinité et l'As dans les lixiviats EF 112

Figure 5.8. Projection de EF et EO (ox et anox) dans le diagramme de Pourbaix de l'As à 25 °C adapté de Marinho (2019) 113
Figure 5.9. Projection des matériaux EF et EO (ox et anox) dans le diagramme de Pourbaix du fer adapté de Chakri (2015) 115

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Anox	Anoxique
ARNr	Acide ribonucléique ribosomal
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHD	Usine à boues haute densité
BPSR	Biofiltres passifs sulfato-réducteurs
BRF	Bactéries réductrices de fer
BSR	Bactéries réductrices de sulfate
CA	Conditions anoxiques
CAC	Chambre à atmosphère contrôlée
CEBC	Couvertures avec un effet de barrière capillaire
CO	Conditions oxiques
DAC	Drain anoxique calcaire
DF	Doyon frais
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DO	Doyon oxydé
DOC	Drain oxique calcaire
DRA	Drainage rocheux acide
EF	Éléonore frais
EO	Éléonore oxydé
EPA	Environmental Protection Agency

ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy
IRME	Institut de recherche en mines et en environnement
MEB	Microscope électronique à balayage
MEND	Mine Environmental Neutral Drainage
MIBC	Méthyl Isobutyl Carbinol
MO	Microscope optique
NAG	Net Acid Generation
Non PGA	Non Potentiellement générateur d'acide
NS-CM	Nappe surélevée avec une couverture monocouche
Ox	Oxique
PA	Potentiel d'acidité
PGA	Potentiellement générateur d'acide
PIB	Produit intérieur brute
PN	Potentiel de neutralisation
PNC	Pouvoir de neutralisation des carbonates
PNN	Potentiel net de neutralisation
REMMMD	Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants
URSTM	Unité de recherche et de service en technologie minérale
USCS	Unified Soil Classification System
WD	Westwood désulfuré

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A. Résultats des rinçages en mini-cellules en conditions oxiques et anoxiques 138
ANNEXE B. Indices de saturation positifs des minéraux secondaires dans les lixiviats des 10 matériaux 148
ANNEXE C. Résultats des extractions parallèles 158

CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1. Contexte de l'étude

L'exploitation minière présente de grands avantages économiques, industriels, technologiques et sociaux. L'ensemble de ces avantages converge vers l'amélioration du quotidien des populations des pays où l'activité minière alimente considérablement l'économie. Cependant, elle comporte aussi des inconvénients, tels que la destruction des écosystèmes, l'émission de gaz à effet de serre, la pollution environnementale et bien d'autres. La pollution environnementale a un effet direct sur les populations, car elle altère et rend nocifs les éléments essentiels à la survie de l'homme, comme les eaux de surface et les eaux souterraines.

Au Canada, par exemple, l'extraction des minéraux et métaux représentait 6 % du PIB total en 2022 (Ressources naturelles Canada, 2023) et contribue ainsi à l'amélioration de l'économie du pays, tout en rendant ses écosystèmes plus vulnérables. Au Québec, l'activité minière génère chaque année près de 100 millions de tonnes de résidus miniers (MDDEP, 2002). Une fois en contact avec l'eau et l'oxygène, ces rejets peuvent générer de l'acidité et/ou des contaminants : c'est le drainage minier acide (DMA). Parfois, ces rejets libèrent uniquement des contaminants sans produire d'acidité ; dans ce cas, on parle de drainage neutre contaminé (DNC) (Plante et al., 2012). Ainsi, se pose le problème de gestion des résidus miniers après l'extraction du minerai.

Pour pallier ce problème d'instabilité géochimique des rejets miniers, des études ont été menées sur le terrain ainsi qu'en laboratoire. Des travaux visant à identifier les meilleures méthodes de disposition et de restauration des rejets miniers afin de limiter, voire d'empêcher le DMA ont été élaborés. Plusieurs méthodes ont été testées et mises en place à cet effet, notamment : les barrières à l'oxygène (recouvrement en eau, couverture à effet de barrière capillaire (CEBC), recouvrement monocouche avec nappe phréatique surélevée), les barrières à l'infiltration d'eau (argile compactée, géomembrane et géocomposite), les méthodes de gestion des résidus (désulfuration environnementale) et le traitement passif du drainage minier (Bussière & Guittonny, 2020).

La désulfuration environnementale est une pratique de plus en plus courante, employée par certaines compagnies minières après l'extraction du minerai (Ait-khouia et al., 2021). Par exemple,

la société Dhilmar inclue cette technique dans le procédé métallurgique de la mine Éléonore et les concentrés de sulfures sont utilisés comme remblais en pates. Par ailleurs, cette technique reste envisageable pour d'autres entreprises, comme la société Iamgold. De ce fait, plusieurs chercheurs effectuent la désulfuration des rejets de certaines entreprises en laboratoire et les soumettent à des tests et simulations pour évaluer leur stabilité à long terme. Ainsi, il est proposé d'utiliser les rejets désulfurés comme matériau de recouvrement dans le cadre de la restauration minière (Qureshi et al., 2021; Kalonji et al., 2014; Demers et al., 2008, 2020).

1.2. Problématique de l'étude

Contrairement aux matériaux naturels souvent utilisés dans la restauration, les rejets désulfurés ne sont pas totalement inertes, entre autres à cause de la présence de sulfures résiduels du procédé de désulfuration. En effet, dans des scénarios de restauration minière comme ceux cités plus haut, les rejets désulfurés peuvent se retrouver exposés à l'oxygène en surface et dépourvus d'oxygène en profondeur. En clair, si les rejets désulfurés recouvrent des rejets sulfureux, ces derniers seront également privés d'oxygène. Cependant, très peu d'informations sont disponibles sur le comportement des rejets désulfurés en présence d'oxygène à long terme, et aucune donnée n'existe concernant leur comportement en conditions anoxiques. Leur comportement géochimique à long terme sous différentes conditions reste encore incertain pour certains types de résidus, et il existe un risque d'oxydation des sulfures résiduels, pouvant entraîner la contamination des eaux de drainage par des éléments métalliques toxiques. Aussi, en vue de réduire les risques associés à l'utilisation des rejets désulfurés, il sera important d'avoir un meilleur aperçu du potentiel de relargage des métaux dans différentes conditions d'entreposage.

1.3. Objectifs de l'étude

1.3.1 Objectif principal

L'objectif principal de ce projet de recherche est de comprendre l'évolution du comportement géochimique des rejets désulfurés dans des conditions oxiques et anoxiques. L'on a globalement évalué l'évolution du comportement géochimique des rejets désulfurés en conditions oxiques et anoxiques.

1.3.2 Objectifs spécifiques

L'atteinte de l'objectif principal dépend de trois objectifs spécifiques à savoir : (1) d'évaluer l'évolution géochimique des rejets désulfurés en condition oxiques et anoxiques grâce à des essais cinétiques en laboratoire, (2) de réaliser une modélisation thermodynamique de la stabilité géochimique des minéraux secondaires dans les différentes conditions des essais cinétiques, et enfin (3) de comprendre l'influence des minéraux secondaires métalliques sur le DMA ou DNC (en conditions oxiques et en conditions anoxiques) à travers leur potentiel de contamination.

1.4. Hypothèses de l'étude

Ce travail de recherche est basé sur les hypothèses suivantes : (1) la possibilité de réaction d'oxydation des sulfures résiduels dans les rejets désulfurés en conditions oxiques qui génèrera de l'acidité et des contaminants dans les eaux de rinçage, (2) il n'y aura pas ou très peu d'oxydation des sulfures résiduels en conditions anoxiques puisqu'il manque l'oxygène, (3) il n'y aura pas ou très peu de précipitations des minéraux secondaires en condition anoxique dû à l'absence d'oxydation des sulfures qui limitera l'alimentation des eaux de rinçages en Fe et par conséquent sa précipitation.

1.5. Méthodologie globale

Ces travaux de recherche visent à compléter les aspects géochimiques du comportement des rejets désulfurés, qui ont été moins abordés lors des travaux précédents (Demers et al., 2020 ; Rey et al., 2020; Qureshi et al., 2021). Des essais cinétiques ont été réalisés au laboratoire sur les matériaux des sites Doyon-Westwood et Éléonore échantillonnés respectivement par nos partenaires Iamgold et Dhilmar. Les résultats géochimiques fournis par les essais cinétiques ont permis d'atteindre le premier objectif spécifique qui est : (1) d'évaluer l'évolution du comportement géochimique des rejets désulfurés en conditions oxiques et en conditions anoxiques. Des analyses post-essai ont été réalisés sur les matériaux lixiviés pour voir l'influence de l'essai cinétique sur ces matériaux. Une modélisation thermodynamique des lixiviats a été faite pour atteindre l'objectif spécifique 2 du projet. Enfin, les matériaux post-essais ont été soumis à une extraction en parallèle des fractions absorbées ou coprécipitées sur/avec les oxy-hydroxydes amorphes ou cristallins pour atteindre l'objectif spécifique 3 du projet. L'atteinte de l'ensemble de ces trois objectifs spécifiques a permis

d'obtenir des données pertinentes sur le comportement géochimique des rejets désulfurés en conditions oxiques et anoxique.

1.6. Structure du mémoire

Ce mémoire est subdivisé en six chapitres, tel que présenté dans la suite.

Le premier chapitre est une introduction générale du projet. Il évoque le contexte de l'étude, la problématique, les hypothèses, les objectifs, une méthodologie globale et la structure du mémoire.

Le deuxième chapitre est la revue de la littérature. Il définit les concepts de base relatif aux DMA et DNC, la qualité des eaux de drainage, la prédiction et la prévention du DMA et évoque les travaux antérieurs relatifs au comportement des rejets désulfurés.

Le troisième chapitre est axé sur l'approche méthodologique. Il présente les matériaux, les méthodes d'analyse utilisées, ainsi que les appareils et les matériels de laboratoire utilisés. Il présente également les essais cinétiques (mini-cellules d'altération), l'extraction en parallèle et les procédures utilisées.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats d'analyse pré-essai et post-essai, des résultats des essais en minicellules d'altération, des résultats de modélisation thermodynamique et les résultats d'extraction en parallèle des oxy-hydroxydes.

Le cinquième chapitre présente les interprétations et discussions d'ensemble de tous les résultats obtenus dans ce travail.

Le sixième chapitre présente les conclusions et recommandations de l'étude. Une validation de l'atteinte des objectifs de recherche y sera élaborée, ainsi que celle de la véracité des hypothèses émises dans le cadre de ce projet.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente un rappel sur les généralités des rejets miniers frais et oxydés, également sur les méthodes de prédiction, de prévention et de traitement du DMA, et ainsi que sur la désulfuration environnementale. Certains travaux antérieurs portant sur l'étude du comportement géochimique des rejets miniers désulfurés dans des conditions oxiques et anoxiques y sont également présentés.

2.1. Concepts et définitions

2.1.1 Rejets miniers et drainage minier acide

Les rejets miniers sont, selon le gouvernement québécois, plus précisément la directive 019 (MELCCFP, 2025), toute substance solide ou liquide à l'exception de l'effluent final rejeté lors de l'extraction, de la préparation, de l'enrichissement et de la séparation d'un minerai, y compris les boues et les poussières résultant du traitement ou de l'épuration des eaux usées minières ou de l'atmosphère. Un rejet minier n'ayant pas encore subi d'oxydation est dit frais.

Les rejets miniers oxydés sont des rejets sur lesquels le processus d'oxydation a déjà été enclenché. Ces derniers se comportent différemment des rejets frais (non oxydés) en raison des minéraux secondaires présents, des faibles pH et de l'influence des contaminants sur les eaux des interstices (Pabst, 2011).

Les rejets miniers désulfurés sont des rejets ayant subi des traitements physiques (méthodes gravimétriques) ou physico-chimiques (flottation ou désulfuration environnementale) dans le but de réduire la concentration des sulfures et, par conséquent, réduire le potentiel de génération d'acidité (PA) (Bussière et al., 1995 ; Benzaazoua et al., 2000).

Le DMA ou le drainage rocheux acide (DRA) est le phénomène suivant lequel les rejets sulfurés au contact de l'eau et de l'air s'oxydent, génèrent de l'acidité et divers métaux (Pb, Ni, Zn Co, Cu) et métalloïdes dans l'effluent (Chopard et al., 2017).

2.1.2 Différents types de sulfures

Les sulfures étant l'un des réactifs du DMA, l'on peut les retrouver sous plusieurs formes dans les rejets miniers (tableau 2.1):

Tableau 2.1. Principaux minéraux sulfureux (Aubertin et al., 2002)

Fe	Pyrite (FeS_2) Pyrrhotite ($Fe_{(1-x)}S$) Troilite (FeS) Marcassite (FeS_2) Greigite (Fe_3S_4)	**Cu**	Bornite ($Cu_3 FeS_4$) Chalcopyrite ($CuFeS_2$) Chalcosite (Cu_2S) Covellite (CuS) Cubanite ($CuFe_2S_3$) Enargite (Cu_3AsS_4) Tennantite ($Cu_2As_2S_{13}$)
Ni	Pentlandite $(Fe, Ni)_9S_8$ Millérite (NiS) Violarite ($FeNi_2S_4$)	**Zn**	Sphalérite (ZnS) Wurtzite (ZnS)
Pb, Mo, Sb	Galène (PbS) Molybdénite (MoS_2) Stibnite (Sb_2S_3)	**Co, Cd, Hg**	Cobaltite ($CoAsS$) Linnaeite (Co_3S_4) Greenockite (CdS) Cinabre (HgS)
As	Arsénopyrite ($FeAsS$) Orpiment (As_2S_3) Proustite (Ag_3AsS_3) Réalgar (AsS)	**Mn**	Alabandite (MnS) Hauerite (MnS_2)

Parmi ces sulfures, la pyrrhotite est la plus réactive, suivie par la pyrite (Nicholson & Scharer, 1994).

2.1.3. Équations d'oxydation de la pyrite

La pyrite est présente dans les rejets de concentrateur de la plupart des mines en Abitibi-Témiscamingue. Elle peut s'oxyder de deux manières (Aubertin et al., 2002) :

- Par oxydation directe en présence d'oxygène, à des pH proches de la neutralité

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

- Par oxydation indirecte, par le fer ferrique (Fe^{3+}), à des pH acides

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \longrightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (2.2)$$

La réaction (2.1) représente la première phase de l'oxydation de la pyrite. Les produits de cette réaction tendent à diminuer le pH, ce qui favorise la transformation du fer ferreux (Fe^{2+}) produit dans cette réaction (2.1) en Fe^{3+} suivant l'équation :

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (2.3)$$

La réaction (2.3) est l'intermédiaire entre les réactions (2.1) et (2.2) et le Fe^{3+} réactif dans (2.2) résulte de la réaction (2.3).

Dans des conditions de pH inférieur ou égale à 4, l'hydrolyse du Fe^{3+} sera totale (Weber et al., 2005). Pour des pH compris entre 2,3 et 3,5, le Fe^{3+} précipite sous forme de $Fe\ (OH)_3$ (hydroxyde de fer ferrique) suivant la réaction :

$$Fe^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Fe\ (OH)_{3(solide)} + 3H^+ \quad (2.4)$$

Le Fe^{3+} peut aussi précipiter sous forme de jarosite en laissant un reliquat de Fe^{3+} tout en maintenant le pH acide (Akcil & Koldas, 2006). Ainsi, ce reliquat de Fe^{3+} qui n'a pas précipité continuera à oxyder la pyrite (Akcil & Koldas, 2006).

Dans des conditions de pH < 3,5, les bactéries oxydantes du fer agissent comme accepteurs d'électrons, accélérant ainsi la réaction d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+}. Cela augmente la disponibilité du Fe^{3+} qui oxydera davantage et indirectement les sulfures. Cette réaction d'oxydation indirecte des sulfures libèrera du Fe^{2+} en solution, qui s'oxydera à nouveau en Fe^{3+}, entretenant ainsi le cycle d'oxydation des sulfures et par conséquent la génération continue d'acidité (Mylona et al., 2000).

2.1.4. Réactions d'oxydation des autres minéraux sulfureux

Le tableau 2.2 ci-dessous recapitule les équations d'oxydation de certains minéraux sulfureux par l'oxygène et le Fe^{3+}. Les ions H^+ libérés dans les équations d'oxydation ci-dessous sont responsables de la diminution du pH de la solution effluente. Cette acidité entraine une lixiviation importante des métaux et la mise en solution des éléments toxiques dont les normes de

concentration sont régies par la Directive 019 au Québec (MELCCFP, 2025) et le règlement sur les effluents des mines de métaux et de diamants du Canada (REMMMD, 2025).

Tableau 2.2. Réactions d'oxydation de certains minéraux sulfurés par l'O_2 et par le Fe^{3+} (Dold, 2017 ; Elghali et al., 2023)

Minéraux sulfurés	**Réactions d'oxydation**	**Moles de H^+**
Oxydation des minéraux sulfurés sous l'action de l'oxygène		
Pyrite	$FeS_2 + 3{,}75O_2 + 3{,}5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO^2{}_4^- + 4H^+$	4
Pyrrhotite	$Fe_{0.9}S + 2{,}157O_2 + 2{,}35H_2O \rightarrow 0{,}9Fe(OH)_3 + SO^2{}_4^- + 2H^+$	2
Arsénopyrite	$FeAsS + 2O_2 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + 3H^+$	3
Chalcopyrite	$CuFeS_2 + 4O_2 + 3H_2O \rightarrow Cu^{2+} + Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	2
Enargite	$Cu_3AsS_4 + 8{,}75O_2 + 2{,}5H_2O \rightarrow 3Cu^{2+} + HAsO^2{}_4^- + 4SO_2^{4-} + 4H^+$	4
Oxydation des minéraux sulfurés sous l'action du Fe^{3+}		
Pyrrhotite	$Fe_{0.9}S + 7{,}8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow 8{,}7Fe^{2+} + SO_2^{4-} + 8H^+$	8
Pyrite	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_2^{4-} + 16H^+$	16
Arsénopyrite	$FeAsS + 13Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 14Fe^{2+} + HAsO_4^{2-} + 15H^+ + SO_4^{2-}$	15
Chalcopyrite	$CuFeS_2 + 16Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 17Fe^{2+} + 2SO_2^{4-} + 16H^+$	16
Enargite	$Cu_3AsS_4 + 35Fe^{3+} + 20H_2O \rightarrow 3Cu^{2+} + HAsO_2^{4-} + 35Fe^{2+} + 4SO_2^{4-} + 39H^+$	39

Outre les réactions énumérées plus haut (tableau 2.2), on distingue d'autres réactions d'oxydation dont celles de la galène et de la sphalérite, qui ne génèrent pas l'acidité lorsqu'elles sont directes, mais plutôt lorsqu'elles sont indirectes. Ces réactions sont présentées dans la suite (Walder & Schuster, 1998; Bussière et al., 2005; Rimstidt, 1994) (tableau 2.3).

Tableau 2.3. Réactions d'oxydation de la sphalérite et de la galène

Minéraux sulfurés	Réactions d'oxydation
Oxydation des minéraux sulfurés sous l'action de l'oxygène	
Sphalérite	$ZnS + 2O_2 \longrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
Galène	$PbS + 2O_2 \longrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$
Oxydation des minéraux sulfurés sous l'action du Fe^{3+}	
Sphalérite	$ZnS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \longrightarrow Zn^{2+} + 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$
Galène	$PbS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \longrightarrow Pb^{2+} + 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$

2.1.5. Facteurs qui influencent le drainage minier acide

La production d'acidité est influencée par plusieurs facteurs, notamment le degré de saturation en eau des résidus, qui peut limiter cette production au fur et à mesure que la saturation augmente (Nicholson et al., 1989; Rey et al., 2020). En effet, une saturation plus élevée réduit le flux d'oxygène dans les rejets, moins l'oxydation directe des sulfures est active, ce qui diminue la génération d'acidité. La température est également un facteur important, car elle accélère la cinétique des réactions d'oxydation des sulfures en augmentant ainsi la génération d'acidité (Lu et al., 2021). Par ailleurs, le Fe^{3+} contribue aussi à la production d'acidité en oxydant indirectement les sulfures, ce qui entraîne une diminution supplémentaire du pH. Les bactéries, en catalysant l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+}, participent aussi indirectement à ce processus. Enfin, plus la surface exposée des sulfures est grande, plus l'oxydation, qu'elle soit directe ou indirecte est intense, et plus la production d'acidité est élevée (Akcil & Koldas, 2006).

2.1.6. Drainage neutre contaminé : Caractéristiques

La qualité du drainage minier n'est pas uniquement influencée par l'oxydation des minéraux sulfureux, mais peut également être influencée par des réactions de neutralisation. Et même si les teneurs en métaux sont la plupart du temps plus faibles dans un environnement neutre par rapport à un environnement acide, la lixiviation des métaux peut tout de même se faire dans un contexte de drainage non acide. Ce phénomène est appelé drainage neutre contaminé (DNC) (Plante et al., 2014; Plante et al., 2012). Cependant, cela peut demander plusieurs années pour que les effets du DNC soient manifestes sur un site minier (Plante et al., 2012), principalement à cause des phénomènes de sorption. Dans le contexte d'un DNC, les concentrations des substances dissoutes pourraient être supérieures aux normes et directives environnementales surtout pour des pH allant

de 6,5 à 9,0, dont l'As, le Cu, le Ni, le Zn, et le Pb qui sont issus des réactions de dissolution et d'oxydation des sulfures (Pépin, 2009 ; Plante et al., 2012).

Certains minéraux disposent d'une capacité intrinsèque de neutralisation à cause de leur réactivité avec l'acide sulfurique. De tous les minéraux neutralisants, les minéraux carbonatés tels que la calcite et la dolomite se distinguent par leur potentiel élevé de neutralisation (PN) (Blowes & Ptacek, 1994). La neutralisation de l'acide est liée à l'abondance et à la réactivité des minéraux carbonatés. De tous ces minéraux carbonatés (carbonates de calcium ou de magnésium), celui qui se dissout le plus rapidement est la calcite, ensuite vient la dolomite qui détient un taux de dissolution environ dix fois plus lent que celui de la calcite (Chou et al., 1989). L'ankérite quant à elle a tendance à être plus résistante à la dissolution comparée à la dolomite, et la sidérite est encore plus résistante que l'ankérite. Enfin, le taux de dissolution de la magnésite est d'environ mille fois plus lent que celui de la calcite (Chou et al., 1989).

Dans un état d'équilibre, la dissolution de la calcite, de la dolomite et de l'ankérite contribue au maintien des conditions de neutralité à basicité dans l'eau porale des résidus et dans le drainage. La dissolution de la calcite conduit le plus souvent à des mesures de pH de l'eau porale de l'ordre de 6,5 à 7,5 (Blowes et al., 2003). Toutefois, des données de pH près de 8,0 ont été observées pour les rejets miniers où la dolomite et l'ankérite semblent être les carbonates principaux (Blowes et al., 1998 ; Lindsay et al., 2009). La plupart du temps, la réaction de dissolution des carbonates implique la consommation des ions H^+, la libération de certains cations divalents (Mg, Ca, Fe) et également la production des ions carbonates ou bicarbonates en solution (Pétel, 2017). Les réactions suivantes illustrent ce mécanisme, respectivement la dissolution de la calcite, de la dolomite et de l'ankérite (Pétel, 2017) :

$$CaCO_3\,(s) + H^+_{(aq)} \longrightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \tag{2.5}$$

$$CaMg\,(CO_3)_2\,(s) + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2HCO_3^-{}_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} \tag{2.6}$$

$$Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2\,(s) + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2HCO_3^-{}_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} + (Fe^{2+}, Mg^{2+})_{(aq)} \tag{2.7}$$

La prédiction du DNC se fait de la même façon que celle du DMA, c'est-à-dire grâce à l'utilisation des méthodes de prédiction du DMA qui sont citées plus bas. Néanmoins, la prédiction du DNC est souvent difficile car les rejets miniers sont faiblement réactifs et engendrent souvent des concentrations faibles en métaux dans les eaux de rinçage (Pétel, 2017).

2.1.7. Qualité des eaux de drainage

La qualité des eaux de drainage est basée sur l'analyse de paramètres physico-chimiques, telles que le pH (potentiel d'hydrogène), la conductivité électrique (CE), le potentiel redox (Eh), l'acidité, l'alcalinité et certaines espèces chimiques (ex. As, Ca, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, SO_4^{2-}).

- pH : indique si l'eau est acide ou alcaline. Il dépend de l'activité des ions hydrogène H^+ présents dans l'eau.
- CE : mesure sa capacité à conduire le courant électrique. Elle reflète la concentration totale des ions présents dans la solution : une eau avec une faible minéralisation aura une faible CE, tandis qu'une eau dure aura une CE élevée. La CE est aussi influencée par la température de l'eau et est proportionnelle à sa minéralisation (Nassar, 2021).
- Eh : est une mesure de la capacité d'une substance à oxyder ou à réduire une autre substance. Il représente le pouvoir oxydant ou réducteur d'une substance par rapport à une autre, dans le contexte d'une réaction chimique. Une solution présentant un fort pouvoir oxydant aura un Eh élevé, tandis qu'une solution avec un fort pouvoir réducteur aura un potentiel rédox bas. Les conditions d'oxydoréduction, qu'il s'agisse d'eaux de surface ou d'eaux souterraines, jouent un rôle crucial dans le comportement et le devenir de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, on peut citer les nitrates, certains métaux ou métalloïdes tels que le fer et l'As, les espèces soufrées comme le couple sulfate/sulfure, les composés organiques, ainsi que certaines espèces gazeuses comme le couple CO_2/CH_4 (Gal, 2018).
- Ca : joue un rôle dans la réduction de la contamination des ions métalliques (Brezonik et al., 1991 ; Locke, 1991). Il renforce la capacité des micro-organismes à tolérer l'acidité (Yan et al., 1996). Sa présence dans les effluents miniers peut indiquer la présence de minéraux neutralisants, et des réactions de neutralisation de l'acidité.
- Mg : associé aux ions de Ca, contribue à la neutralisation de l'acidité par la dissolution des minéraux carbonatés qui contiennent du magnésium, comme la dolomite.
- SO_4^{2-} : peuvent être formés par l'oxydation de minéraux sulfureux. Ils informent sur l'oxydation de la pyrite dans certains cas (lorsqu'il n'y a pas de précipitation de minéraux secondaires) (Benzaazoua et al., 2004; Elghali et al., 2019a).

2.1.8. Qualité bactériologique des eaux de drainage

Outre l'action de l'eau et de l'oxygène, les microorganismes acidophiles peuvent également influencer la formation du DMA (Gleisner et al., 2006). En effet, les bactéries acidophiles tels que les bactéries ferroxidantes et les bactéries sulfo-oxydantes sont les deux espèces principales impliquées dans l'oxydation de la pyrite (FeS_2). Les *Acidithiobacillus ferrooxidans* utilisent à la fois l'oxydation du Fe^{2+} et du soufre comme source d'énergie tandis que les *Acidithiobacillus thiooxidans* tirent leur énergie uniquement de l'oxydation du soufre. Ces deux espèces sont des bacilles chimiosynthétiques, acidophiles autotrophes (elles tirent leur énergie des réactions d'oxydation de substrats minéraux tels que les sulfures, les nitrites, le Fe^{2+} et le CO_2). Elles sont à la fois aérobies et anaérobies (elles peuvent vivre en présence ou en absence d'oxygène). Une bactérie est considérée comme acidophile si elle peut se développer à des pH nettement inférieurs à 7. On distingue généralement deux sous-classes : les acidophiles "extrêmes", capables de survivre à des pH inférieurs à 3, et les acidophiles "modérées", qui se développent dans des environnements ayant un pH compris entre 3 et 5 (Johnson & Hallberg, 2008) (tableau 2.4).

Tableau 2.4. Principales espèces de bactéries ayant une incidence sur la formation de DMA (Aubertin et al., 2002) (adapté de SRK, 1991)

pH de 0 à 3
- *Thiobacillus : ferrooxidans thioxidans* - *Leptospirillium ferrooxidans* - *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*
pH de 0 à 6
- *Sulfolobus acidocaldarius* - *Acidianus brierleyi* - *Acidophilic heterofrophs*
pH de 6 à 8
- *Thiobacillus novellus* - *Thiobacillus denitrificans* - *Thiobacillus thioparus*

À cause de la lenteur de l'oxydation du Fe^{2+} par l'oxygène dans des environnements acides (Stumm & Morgan, 1981), les bactéries acidophiles sont capables d'utiliser le Fe^{2+} comme source

d'électrons d'une part et l'oxygène comme accepteur d'autre part. En plus d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*, le genre *Leptospirillum* est aussi couramment trouvé dans les environnements acides. En raison de leur sensibilité différente à l'inhibition par le Fe^{3+} et de leur affinité pour le Fe^{2+}, *Acidithiobacillus* est le genre dominant au début, puis *Leptospirillum* prend le dessus lorsque les conditions du milieu changent (Rawling et al., 1999).

2.2. Méthodes de prédiction du drainage minier acide

Afin d'aider l'industrie minière à mieux anticiper le DMA, plusieurs méthodes de prédiction ont été mises sur pied. Ces différentes méthodes ont pour but l'évaluation du potentiel de génération d'acide des rejets miniers et la détermination de la concentration des métaux en solution (Bouzahzah et al., 2014). Les méthodes les plus couramment utilisées sont les essais statiques et les essais cinétiques, comme décrit dans diverses publications (Plante, 2004 ; Benzaazoua et al., 2004 ; Villeneuve, 2004 ; Villeneuve et al., 2009 ; MEND, 1991, 2009 ; Plante et al., 2012).

2.2.1. Essais statiques

Le tableau 2.5 présente un sommaire des principaux essais statiques, leurs variantes et également leurs différentes particularités. Pour le calcul du PA, les résultats d'analyse soufre-carbone peuvent aussi être utilisés (tableau 2.5) et pareil pour le calcul du PN (Miller et al., 1991), soit PA = %S × 31,25 et PN = %C × 83,3. Après l'obtention du PN, l'interprétation du PA et du PN est réalisée en fonction de la classification du pouvoir net de neutralisation (PNN = PN - PA) et du rapport RPN (PN/PA) illustrés graphiquement par Bouzahzah (2013) et qui est inspiré de Price et al. (1997) et Adam et al. (1997). Les deux se sont accordés sur la limite inférieure de la zone d'incertitude (qui est de 1) mais pas sur la limite supérieure de cette zone. L'un a proposé 2,5 (Adam et al., 1997) et l'autre a proposé 4 (Price et al., 1997).

Tableau 2.5. Tableau récapitulatif des essais statiques (inspiré des travaux de Bouzahzah et al., 2014)

Types d'essais	Variantes du test	Particularités
Tests NAG	- Test NAG statique (addition unique de peroxyde) - Test NAG séquentiel (additions multiples et séquentielles de peroxyde)	- Test consistant à l'ajout du peroxyde d'hydrogène à l'échantillon, dans le but d'oxyder les sulfures qu'il contient. Ainsi, les minéraux neutralisants neutralisent tout l'acide produit. - Si le pH final est inférieur à 4,5, alors cela indique que l'échantillon est potentiellement générateur d'acide. - Se déroule en une seule étape qui renseigne à la fois sur le PA et le PN
Test statiques chimiques	- - Le test de Sobek (Sobek et al., 1978; Skousen et al., 1997; Jambor et al., 2003).	- Détermination de la concentration et du volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour la détermination du PN par une étape préliminaire qui est le test de Fizz. - Détermination du PN par titrage au NaOH jusqu'à un pH final de 7±0,02. - PA = 31,25% $S_{sulfate}$ - % $S_{sulfure}$ = % S_{total} - % $S_{sulfate}$
	- La méthode Pouvoir de Neutralisation des Carbonates ou PNC (Norecol, 1991; Frostad et al., 2003).	- La méthode pouvoir de neutralisation des carbonates (PNC) mesure la quantité totale de carbone inorganique dans un échantillon par combustion dans un four à induction. - PNC =% C_{inorg} 83,33
Tests minéralogiques	- Les principales approches sont : Kwong (1993); Lapakko (1994); Li (1997); Lawrence & Scheske (1997); Paktunc (1999a,b) et Bouzahzah (2013a).	- Basés sur l'addition des contributions individuelles de chaque minéral à la neutralisation de l'acidité. Selon ces auteurs, cette approche permet d'obtenir une estimation plus précise des PA et PN. - Lapakko (1994) propose un calcul simplifié du PN basé sur la contribution de la calcite et de la magnésite et qui suppose que celles-ci sont les seules responsables de la neutralisation.

En considérant la classification du RPN selon Price et al. (1997) (tableau 2.6), si le PNN est supérieur à 20 kg $CaCO_3$/t et le RPN supérieur à 4, le matériau est considéré comme non générateur d'acidité (Non-PGA). En revanche, si le PNN est inférieur à -20 kg $CaCO_3$/t et le RPN inférieur à 1, le matériau est générateur de DMA (PGA). Enfin, si le PNN est compris dans l'intervalle [-20, 20] kg $CaCO_3$/t et le RPN dans l'intervalle [1,4], les matériaux sont classés dans la zone incertaine. Néanmoins au Québec, d'après la D019 (MELCCFP, 2025), un rejet est considéré générateur

d'acide s'il a un PNN < 20 kg $CaC0_3$/t, un RNP < 3 et une concentration de soufre totale supérieure à 0,3% (Bouzahzah, 2013). Également selon le rapport du MEND 1.20.1 (2009), le matériau est incertain si son RPN est compris entre 1 et 2, Non-PGA si RPN > 2 et PGA si RPN < 1.

Tableau 2.6. Critères d'interprétation du RPN (par Price et al., 1997)

Potentiel de génération de drainage acide	**Critères de sélection initiaux**	**Commentaires**
Probable	RPN < 1	Génération probable de drainage acide sauf si les minéraux sulfurés sont non réactifs
Possible	1 < RPN < 2	Génération possible de drainage acide si le potentiel neutralisant (PN) est insuffisamment réactif ou s'il est épuisé plus rapidement que les sulfures
Faible	RPN 2-4	Pas de génération potentielle de drainage acide sauf en cas d'exposition préférentielle significative de sulfures le long des fractures, ou si des sulfures extrêmement réactifs sont combinés avec un potentiel neutralisant insuffisamment réactif
Aucun	RPN > 4	Aucun potentiel de génération de drainage acide

2.2.2. Essais cinétiques

Pour ce qui est des essais cinétiques, à cause des limites des essais statiques, soit à cause de la grande zone d'incertitude (voir section précédente) existante dans les méthodes d'interprétation, il est conseillé de faire des essais cinétiques afin d'améliorer cette prédiction (Bouzahzah et al., 2014). Pour ce faire, il existe plusieurs types d'essais cinétiques (Villeneuve, 2004; Bussière & Guittonny, 2020) :

- Mini-cellules d'altération : cet essai se déroule suivant la méthode de Cruz et al. (2001). Il consiste à introduire 67g de matériau dans un Buchner de 10cm de diamètre muni d'un filtre de 0,45 micromètres. L'essai se déroule sur une durée variable de 20 à 40 semaines. Les rinçages se font deux fois par semaine avec 50 mL d'eau déionisée.
- Cellules d'humidité : l'essai se déroule selon la méthode normée ASTM D5744-96 dans des cellules en plexiglas avec 1 kg de rejet sec mis en place sur une durée de 20 à 40 semaines. Pour ce faire, 500mL d'eau déionisée sont utilisés pour chaque rinçage hebdomadaire.

- Essais en colonne : ils se déroulent dans des colonnes de dimensions variables, adaptées aux objectifs de l'essai et à la disponibilité des matériaux. Les rejets sont placés dans les colonnes. Une plaque en céramique est positionnée sous l'échantillon pour simuler une nappe phréatique, à une profondeur variable selon les objectifs de l'étude. Enfin, l'essai se fait sur 12 rinçages ou plus en fonction des objectifs de l'étude, avec 2 L d'eau déionisée.
- Cellules de terrain : ces essais se déroulent sur des parcelles expérimentales de taille variable. La masse de rejets nécessaire est de l'ordre des centaines de kilogrammes et même plus. La durée de l'essai dépend des objectifs de l'étude et les cycles de mouillage-séchage dépendent du climat.

Le choix d'un essai dépend des objectifs de l'étude, c'est-à-dire que si l'objectif est de connaître le comportement géochimique des rejets in situ, les essais en colonnes et les cellules de terrain sont les plus réalistes. En revanche, si l'on veut plutôt connaître le comportement géochimique des rejets à long terme, mais sur un temps réduit, des essais agressifs comme les essais en mini-cellules d'altération et les cellules humides seraient les plus appropriés (Villeneuve, 2004).

Ainsi, pour les différents types d'essais cinétiques, les lixiviats des rinçages sont analysés grâce à diverses méthodes et les paramètres de qualité des eaux sont suivis avec le temps. L'évolution de ces paramètres informent sur le comportement géochimique des matériaux et également sur le DMA ou le DNC.

2.3. Prévention du drainage minier acide

Au vu des dommages environnementaux que peuvent causer le DMA, une prévention ou traitement est nécessaire pour le contrôler et s'assurer que l'effluent final respecte la réglementation (Akcil & Koldas, 2006). Les techniques de prévention utilisées ont pour objectif principal de réduire l'apport d'un ou plusieurs éléments impliqués dans l'oxydation des sulfures, notamment l'oxygène, l'eau et les sulfures.

2.3.1. Désulfuration environnementale

La désulfuration environnementale a pour but de séparer les sulfures présents dans les rejets de concentrateur des autres minéraux de gangue à l'aide des procédés minéralurgiques comme la flottation (Humber, 1995 ; Bussière et al., 1995; Mermillod-Blondin et al., 2005). Les minéraux sulfurés faisant partis des résidus, leur extraction produit deux fractions qui diffèrent par leurs

propriétés : l'une des fractions représente les résidus désulfurés non générateurs de DMA et l'autre représente un concentré de sulfure très générateur d'acide. Bien que la désulfuration ne résolve pas intégralement le problème de DMA, elle facilite tout de même la gestion des impacts environnementaux potentiels (Benzaazoua et al., 2008).

La désulfuration environnementale permet d'avoir une concentration de soufre total résiduel règlementaire (<0,3%S) (D019, 2012) dans les rejets de concentrateur. Elle est généralement efficace pour les rejets sulfurés polymétalliques (Fe, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, etc.) (Ait-khouia et al., 2021). Elle permet la production des matériaux utiles à la restauration minière, notamment pour la mise en place de la couverture monocouche ou multicouche sur un site minier (Sjoberg et al., 2001 ; Bussière et al., 2004 ; Demers et al., 2008).

2.3.2. Barrière à infiltration d'eau

C'est une approche qui empêche l'eau d'atteindre les rejets miniers et donc évite le DMA en empêchant la formation d'acide et le relargage des contaminants dans l'effluent. Des études ont démontré que des résidus dépourvus d'eau ne s'oxydent pratiquement pas, même en présence de l'oxygène de l'air (Gosselin et al., 2007). Cette méthode est autant applicable dans les zones humides que dans les zones arides et semi-arides. Dans les régions à fortes précipitations (zones humides), l'étanchéité à l'eau est généralement assurée par des recouvrements multicouches, chacune des couches jouant un rôle spécifique. Plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés pour la mise en place de ces recouvrements à l'instar des sols (ex. argile compactée, sable drainant), des géocomposites (ex. géocomposites bentonitiques, géomembranes, géotextiles), des mélanges sols-bentonites et autres (Aubertin et al., 1995, 2002). Ces recouvrements peuvent donc être constitués de sols à faible conductivité hydraulique ou de matériaux synthétiques peu perméables (ex. géomembranes, géocomposites bentonitiques) (Aubertin et al., 2015). Dans les zones arides ou semi-arides les CEBC de type stockage et relargage sont applicables (Bussière & Guittonny, 2020). Elles retiennent de l'eau pendant les saisons pluvieuses et la relâchent par évaporation pendant les saisons sèches. Par ce mode de fonctionnement, elles limitent ainsi le contact entre l'eau et les résidus sulfureux.

2.3.3. Barrières à l'oxygène

C'est la méthode de prévention du drainage minier acide la plus efficace dans les climats humides. Cette barrière à l'oxygène dans les rejets miniers peut être assurée par des recouvrements en eau (en effectuent l'ennoiement) ou par de recouvrement en sols (formés de divers matériaux géologiques) (Bussière & Guittonny, 2020). Parmi les recouvrements en sols, l'on a la méthode de la nappe surélevée avec une couverture monocouche (NS-CM), et la CEBC.

La méthode de recouvrement en eau repose sur le principe du maintien d'un niveau considérable d'eau bien au-dessus des rejets dans le but de limiter le passage de l'oxygène et donc le DMA. En effet, le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène diminue au fur et à mesure que la saturation en eau augmente (Mbonimpa et al., 2003), ce qui réduit la disponibilité de l'oxygène défavorisant ainsi la production d'acidité. Il est également possible de garder les résidus réactifs saturés tout simplement en maintenant la nappe phréatique près de la surface des résidus et en les recouvrant par la suite d'une couverture monocouche (de matériaux géologiques) qui aura pour but de contrôler les interactions avec l'atmosphère, soit le « recouvrement monocouche avec nappe surélevée » (Dagenais et al., 2006; Ouangrawa et al., 2010).

Enfin, l'on peut également utiliser une méthode qui consiste à construire un recouvrement en matériaux géologiques divers, composés de plusieurs couches de sols, dans le but de maintenir au moins une des couches dans un état de saturation élevé, et par ce fait contrôler le déplacement des gaz vers les résidus réactifs tout en empêchant l'infiltration de l'eau dans les rejets miniers (Bussière & Guittonny, 2020). L'effet de barrière capillaire se forme en raison de la forte disparité granulométrique entre la couche de rétention d'eau (grains fins) et les couches drainantes (grains grossiers). C'est cette disparité granulométrique qui est à l'origine de la rétention d'eau dans la couche de matériau fin qui est elle-même délimitée en dessous et au-dessus par des couches de matériaux grossiers (Aubertin et al., 2015).

2.4. Traitement du drainage minier acide

Outres les méthodes de prévention du DMA, il existe différentes méthodes de traitement des eaux contaminées qui peuvent être utilisées temporairement dans la période transitoire de la mise en place des méthodes de restauration. L'on peut évoquer entre autres la méthode de traitement actif qui repose sur l'utilisation du calcaire pour favoriser l'augmentation du pH et la précipitation des

métaux, les méthodes de traitement passif et chimique également utilisées pour abaisser le pH des eaux de drainage et faire précipiter les métaux et les méthodes de traitement biologique dont le concept fondamental repose sur l'utilisation de microorganismes (bactéries) capables de produire de l'alcalinité et d'immobiliser les métaux. Il s'agit ici des bactéries sulfato-réductrices (BSR). Cette méthode biologique est en majorité passive (Gazea et al., 1996; Labelle et Potvin, 2003).

2.5. Travaux antérieurs sur le comportement des rejets désulfurés

Dans le but de pallier le problème du drainage minier acide, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés sur la désulfuration environnementale et les rejets désulfurés, en particulier sur leur comportement hydrogéologique et géochimique, lors des essais cinétiques et en tant que matériaux de recouvrement.

2.5.1. Comportement des rejets désulfurés utilisés comme matériau de recouvrement lors des essais cinétiques

Lors des essais cinétiques, le comportement des rejets désulfurés est influencé par leurs caractéristiques chimiques et minéralogiques, dont la faible teneur en sulfures résiduels. Par exemple dans les travaux de Demers et al. (2008; 2009) dont l'objectif principal était d'évaluer l'efficacité technique et environnementale des recouvrements monocouches faits de rejets désulfurés (0,3% de soufre) et de rejets sulfureux (3,6 % de soufre), il en ressort que les recouvrements monocouches avec une nappe phréatique basse ont affiché la plus faible efficacité à cause de la libération du Zn (en dessous de 80%) et inversement, la colonne avec la plus grande efficacité (plus de 98%) était celle avec un niveau de la nappe d'eau élevé et 1 m d'épaisseur des résidus désulfurés. Ces travaux ont réussi à démontrer que les rejets désulfurés utilisés comme couverture pourraient être efficaces pour empêcher l'oxygène d'atteindre les zones génératrices de DMA et agir ainsi comme une barrière à oxygène (Demers et al., 2009). Enfin, ces résultats ont été validés par la modélisation numérique des concentrations d'oxygène et des succions et il apparaît que les flux d'oxygène obtenus par les mesures en laboratoire et celles des prédictions de Vadose/W sont comparables (Demers et al., 2009).

Pour ce qui est de la performance du recouvrement monocouche simulée en laboratoire avec des matériaux désulfurés, les résultats géochimiques des lixiviats collectés respectaient les normes de qualité des effluents miniers dictées par la Directive 019. Cependant, ceux collectés de la colonne

constituée de rejets sulfurés et d'une nappe phréatique basse avaient un pH en dessous de 5 à la fin de l'essai et la concentration de zinc et de cuivre dépassaient les normes gouvernementales en termes de qualité de l'eau. De plus, la colonne de contrôle avec une nappe phréatique basse a affiché des concentrations élevées de sulfate dans ses lixiviats, se situant entre 2500 et 4000 ppm, tandis que la colonne de contrôle avec une nappe phréatique élevée est restée à environ 1500 ppm de sulfate. En conclusion, les configurations combinant une couverture de rejets désulfurés et une élévation de la nappe phréatique au-dessus des rejets générateurs d'acide ont permis de limiter la production de DMA et de réduire la lixiviation du zinc et du cuivre de plus de 87 % et 98 %, respectivement, par rapport aux rejets de la mine Doyon sans recouvrement (Demers et al., 2008).

Dans les travaux de Demers et al. (2020), qui avaient pour but de voir le comportement géochimique du système couverture-résidus réactifs selon le type de rejets désulfurés, la monocouche était une couche de rejets désulfurés de 0,5 m par-dessus une couche de rejets sulfurés de 0,3 m. Les résultats géochimiques des rinçages des colonnes montrent que le pH est resté proche de la neutralité et légèrement alcalin, l'acidité était plus ou moins stable (en dessous de 40 mg $CaCO_3$/L) et la conductivité électrique diminuait jusqu'en dessus de 3-4 mS/cm excepté dans les colonnes fait uniquement de matériaux sulfurés et dans la colonne CMC qui a présenté une baisse du pH et une augmentation des contaminants en solution (Fe, Zn). Les concentrations de Zn étaient relativement stables dans toutes les colonnes durant l'essai mais néanmoins dépassaient 0,5 mg/L. De plus, l'on a observé une décroissance des concentrations de Mg dans les colonnes avec les rejets désulfurés des mines Laronde, Goldex et Westwood. Ce qui désignerait une diminution de l'apport de carbonates dans les lixiviats. Pour ce qui est du soufre, l'on observe une diminution de sa concentration dans les colonnes faites de rejets désulfurés Goldex, Canadian Malartic (excepté CMC qui augmente à la fin), et La Ronde. Cette faible teneur en soufre observée garantit que les produits de la réaction d'oxydation sont soit facilement tamponnés, soit insuffisants pour produire le drainage minier acide. En conclusion, la variation du comportement géochimique des rejets désulfurés utilisés comme couverture dépend de la nature des minéraux neutralisants et de la présence de sulfures résiduels (Demers et al., 2020).

Dans les travaux de Lessard et al. (2018), les rejets désulfurés ont été utilisés comme matériaux de couvertures isolantes. Les rejets désulfurés étaient principalement constitués d'aluminium, de calcium, de fer, de magnésium et de soufre (0,462 % pour les résidus désulfurés #1 et 0,805 % pour les résidus désulfurés #2). Du point de vue efficacité des couvertures isolantes avec effets de

barrière capillaire faites de rejets désulfurés, les résultats ont montré que les recouvrements isolants combinés aux matériaux désulfurés #2 (0,805 % S) seraient les plus efficaces à cause de leur grande capacité de consommation d'oxygène qui limite le passage de l'oxygène. Néanmoins, les flux d'oxygène indiquent qu'ils restent en dessous des critères habituellement utilisés pour qualifier une CEBC comme efficace, soit $5{,}5 \times 10^{-3}$ mole/m²/jour. Aussi, les résultats des essais en colonne ont montré que, à l'exception de la teneur en zinc élevée (1,7 mg/L) dans la colonne 2 (constitué de roches concassées et des rejets désulfurés avec 0,805% de soufre), les autres paramètres mesurés dans eaux de rinçage respectaient la réglementation (Lessard et al., 2018). Des résultats similaires ont également été observés dans les travaux de Qureshi et al. (2021), qui portaient sur l'évaluation géochimique des rejets désulfurés en tant que matériau de couverture dans les climats froids.

D'autres travaux comme ceux de Larochelle et al. (2019), qui avaient pour objectif principal l'évaluation de l'efficacité d'une couverture de stériles réactifs utilisés comme bris capillaire en dessous des rejets désulfurés (utilisés comme couche de rétention d'humidité). Des colonnes avec un ajout de sable ont également été testées. Les courbes de rétention d'eau dans ces travaux montrent que les pressions d'entrée d'air et les succions résiduelles des rejets désulfurés sont élevées, preuve que leur capacité à retenir l'eau est bonne. Les stériles quant à eux affichent des valeurs d'entrés d'air nettement inférieures, généralement de l'ordre de 1 à 3 cm. Aussi, les colonnes représentatives des scénarios de recouvrement CEBC (stérile + résidus désulfurés comme couche de rétention d'eau) ont produit des lixiviats dont le pH était proche de la neutralité et qui présentaient de faibles concentrations en métaux. Les rejets maintiennent un degré de saturation élevé (qui peut aller à plus de 90 %), assez constant tout au long du test, tandis que les colonnes avec des stériles et du sable affichent des valeurs plus faibles, entre 20 et 50 %. Bien que la modélisation actuelle avec SEEP/W soit considérée suffisante pour valider le comportement hydrogéologique global des colonnes, les écarts entre les valeurs expérimentales et simulées soulignent l'importance de calibrer le modèle pour une utilisation plus poussée. Ces travaux ont montré que les stériles pré-oxydées en tant que couche de bris capillaire une CEBC représente peut potentiellement être une bonne alternative dans la restauration minière des sites miniers. (Larochelle et al., 2019). Dans l'étude de Kalonji et al. (2014) il est recommandé également l'utilisation des stériles miniers comme couche de bris capillaire car dans ses travaux, les CEBC constituées de rejets désulfurés comme couche de rétention d'eau et des stériles utilisés comme couche de bris capillaire, ont réussi à limiter le flux d'oxygène dans le système.

2.5.2. Comportement des rejets désulfurés dans des conditions anoxiques

Les rejets désulfurés dans un système de recouvrement minier peuvent se retrouver dans des conditions anoxiques en profondeur. Seulement, leur comportement géochimique en conditions anoxiques reste méconnu car très peu de travaux sur le comportement des rejets désulfurés dans des conditions anoxiques sont disponibles. Néanmoins, des travaux sur les rejets sulfureux en conditions anoxiques ont été repérés, à l'instar des travaux de Fortin & Praharaj (2005), qui portent sur l'influence de l'activité microbienne dans le cycle du Fe et du Cu dans les résidus miniers sulfureux dans des conditions allant de sub-oxiques à anoxiques. Ces travaux ont montré que les bactéries réductrices de fer (BRF) étaient pour la plupart actives dans les sédiments acides et oxygénés, tandis que les bactéries sulfato-réductrices (BSR) prédominaient dans les sédiments plus anoxiques et de pH neutre. Ces travaux ont abouti à la conclusion qu'il est possible d'améliorer de manière contrôlée l'activité des BRF et des BSR dans le but de les utiliser comme moyen de neutralisation de l'acidité et de traiter le DMA (Fortin & Praharaj, 2005).

Dans les travaux de Pinto (2014), une étude sur la distribution et la mobilité des métaux dans une pile de résidus miniers sulfurés sous conditions oxygénées et anoxiques a été réalisée. Les essais de lixiviation qui ont été réalisés sont de deux types : la méthode 1311 de l'EPA des États-Unis, qui a pour but de simuler la lixiviation des métaux dans des conditions de décharge de déchets municipaux (avec lixiviat à base d'acétate de sodium), et la méthode 1312 (USEPA), qui aide à déterminer la lixiviation des métaux grâce à un lixiviat acide, permettant ainsi de simuler des conditions de précipitations légèrement acides. Les expériences anoxiques ont été traitées dans une chambre anaérobie de type C (Coy Laboratory Products, Grass Lake, Michigan). Les essais ont révélé, après un test de lixiviation, que dans des conditions oxiques, la concentration des éléments tels que le Cd, Cu, Mn, Pb, S et Zn s'est fortement accrue, tandis que le fer a été encore plus mobilisé dans des conditions anoxiques, lors d'expériences réalisées à des pH similaires. Ceci révèle la forte influence des conditions d'oxydo-réduction sur la mobilisation des métaux. Une extraction séquentielle en condition oxique a montré que la plupart des métaux provenaient de la fraction sulfurée des échantillons, tandis que la fraction instable était liée au Mn et à des quantités modérées de Pb et de Zn (Lindsay et al., 2009; Pinto, 2014).

Les travaux de Lindsay et al. (2009) visaient à évaluer les mécanismes contrôlant la géochimie aqueuse de l'eau interstitielle et du drainage à pH quasi neutre dans un dépôt de résidus miniers

sulfureux. Pour ce faire, des analyses minéralogiques (MO, MEB-EDS, DRX), granulométriques, géochimiques et microbiologiques ont été réalisées sur des carottes de résidus dont la teneur en soufre total variait entre 13,7 % et 20,5 %. Des analyses géochimiques ont également été effectuées sur l'eau interstitielle de la zone vadose, entre 7 et 26 m de profondeur. L'analyse par DRX a révélé que la pyrite est le minéral sulfuré dominant, avec une teneur moyenne de 34,3 ± 4,3 % en poids. Les résultats géochimiques montrent que le pH de l'eau interstitielle augmente avec la profondeur : il varie de 6,5 à 7,5 près de la surface, et de 7 à 8 en profondeur. Malgré ce pH neutre, les concentrations en SO_4^{2-}, Fe, Zn, As, Sb et Tl restent élevées. Du point de vue microbiologique, les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles et les bactéries sulfato-réductrices présentaient des densités importantes, de 10^7 et 10^5 cellules / g de résidus, respectivement. En revanche, les bactéries sulfo-oxydantes acidophiles et les bactéries réductrices de fer étaient moins abondantes. En conclusion, ces travaux ont mis en évidence que les principaux processus influençant la géochimie de l'eau interstitielle sont l'oxydation des sulfures et la dissolution des carbonates en surface, ainsi que la précipitation/dissolution du gypse et la réduction du fer en profondeur.

2.6. Besoins en recherche sur le comportement des rejets désulfurés

Les travaux antérieurs sur le comportement des rejets désulfurés ont démontré leur potentiel d'utilisation comme matériau de restauration minière. Les résultats obtenus ont démontré que l'utilisation des rejets miniers désulfurés comme matériaux de recouvrement réduit considérablement le DMA (Larochelle et al., 2019; Lessard et al., 2018; Demers et al., 2008). La majorité des essais sur des rejets désulfurés ont été faits en conditions oxiques pour représenter la déposition et la restauration en surface d'un parc à résidus miniers. Sachant que ces rejets, lorsque disposés dans un parc à résidus minier, peuvent être dans des conditions anoxiques en profondeur et qu'il manque des informations quant à leur comportement géochimique dans ces conditions, les besoins seraient de faire une étude du comportement géochimique des rejets désulfurés dans des conditions anoxiques afin de mieux appréhender leurs diverses situations d'entreposage.

CHAPITRE 3 MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, la méthodologie de travail utilisée pour mener à bien ce projet de recherche est présentée. Ceci consiste à la présentation du matériel utilisé au laboratoire (pour la caractérisation initiale et finale, et pour les essais expérimentaux), les différents protocoles d'analyse, les essais expérimentaux ainsi que les techniques de traitement de données utilisées.

3.1. Provenance des échantillons

Les échantillons proviennent de la mine Doyon et Westwood, de la société Iamgold, située dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, et de la mine Éléonore, située dans le Nord du Québec, de la société Dhilmar. Cinq types de matériaux oxydés et frais ont été reçus et répartis comme suit :

- Doyon frais (DF) (parc 3)
- Doyon oxydé (DO) (Parc 1)
- Eléonore frais (EF)
- Eléonore oxydé (EO)
- Westwood frais (WD) (suite au procédé de désulfuration, se nommera Westwood désulfuré)

Après réception au laboratoire, les échantillons solides ont été séchés pendant 72h à 60°C, puis homogénéisés pour des analyses initiales et des essais expérimentaux. Les échantillons destinés à une analyse géochimique ont au préalable été pulvérisés dans la pulvérisette. Ainsi s'en sont suivis les travaux de laboratoire.

3.2. Désulfuration environnementale

La désulfuration des échantillons de la mine Westwood a été faite (Ait-Khouia et al., 2021). L'échantillon sec a été mélangé à de l'eau afin de former une pulpe ayant une densité de solide de 20%. La flottation a été effectuée dans une cellule Denver en trois étapes. La désulfuration a duré 5 min, après l'ajout des trois agents pour chacune des étapes de flottation : un agent activateur (300 g/t de $CuSO_4$), un agent collecteur (180 g/t de Kax-51) et un agent moussant (70 g/t de MIBC). Trois étapes additionnelles ont par la suite été effectuées avec 150 g/t de $CuSO_4$, 90 g/t de Kax-51 et 70 g/t de MIBC pour la récupération du S résiduel. Une mousse riche en S a été récupérée dans la partie supérieure de la cellule à l'aide d'un séparateur, laissant ainsi des rejets très faiblement

sulfurés (désulfurés) dans la cellule. La flottation a été réalisée sur environ 15 batch de matériaux pour avoir une masse de rejets désulfurés totale de 17kg.

3.3. Méthodes de caractérisation physique initiale des échantillons

3.3.1. Densité relative

La mesure de la densité relative (Dr) a été faite avec un pycnomètre ULTRAPYC 1200e. Son principe de fonctionnement repose sur l'injection de l'hélium dans le creuset qui porte l'échantillon. La pression initiale de ce creuset étant déjà connue, le volume de l'échantillon est mesuré par différence de pression avec le deuxième creuset du pycnomètre (dont le volume est aussi connu) et l'utilisation de la loi des gaz parfaits. La densité du solide est donc déterminée en faisant le quotient de la masse préalablement mesurée de l'échantillon et de son volume calculé grâce au pycnomètre (figure 3.1).

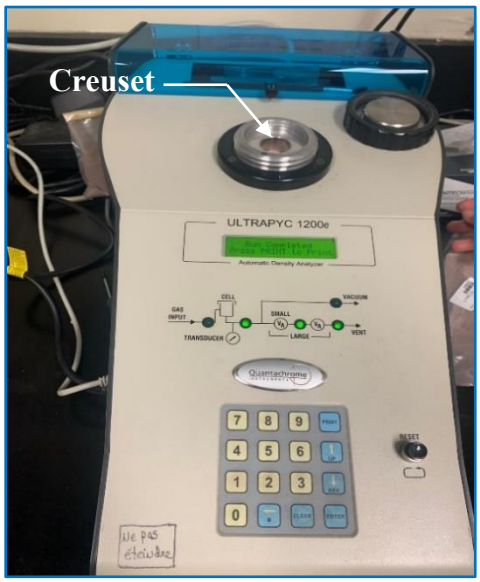


Figure 3.1. Pycnomètre

3.3.2. Distribution granulométrique

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer 3000, équipé d'un dispositif Hydro LV (figure 3.2). Après nettoyage, ce dispositif est rempli d'eau, puis une petite quantité de l'échantillon solide y a été ajoutée. L'analyse granulométrique a commencé alors. Le liquide contenant l'échantillon a été pompé par le système de circulation du dispositif Hydro LV et agité simultanément afin d'assurer une dispersion homogène des particules. Le mélange a circulé

ensuite dans la cellule de mesure du Mastersizer 3000, qui est équipé d'un laser. Les lasers analysent la taille des particules en suspension, et les résultats s'affichent sous forme de courbe granulométrique.

Figure 3.2. Granulomètre Malvern Mastersizer 3000

3.4. Méthodes de caractérisation chimique des échantillons

3.4.1. Composition chimique par ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry ou spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif)

Cette méthode a été utilisée pour la détermination de la concentration de certains éléments chimiques dans les échantillons initiaux et finaux. Cette analyse a été réalisée à l'externe dans le laboratoire d'analyse géochimique de SGS Canada Inc. Les éléments analysés étaient les suivants : Si, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sr, Te, Ti, U, et Zn. Notons que pour ce qui est des rejets Westwood, l'analyse chimique a été faite avant qu'ils ne subissent la désulfuration. L'analyse soufre/carbone (S/C) par fournaise à induction a été utilisée pour évaluer la performance de la désulfuration.

3.4.2. Analyse soufre/carbone

L'analyse S/C a été utilisée dans le but de déterminer les teneurs de S et de C total dans les échantillons initiaux et post essais. Elle a été réalisée dans un four à induction de marque ELTRA CS 2000 du laboratoire de l'URSTM (figure 3.3). L'échantillon en poudre est cuit et fondu à haute température dans un creuset du four en présence du fer et du tungstène.

Figure 3.3. Appareil de mesure du soufre et du carbone

3.5. Méthodes de caractérisation minéralogique des matériaux

3.5.1. Diffraction par rayons X (DRX)

Le but principal de cette analyse est de déterminer les proportions des différentes phases minérales des différents échantillons de façon semi-quantitative. L'analyse DRX a été réalisée avec un diffractomètre de marque Bruker AXS (figure 3.4). Pour une bonne lecture, les échantillons doivent être réduits en poudre jusqu'à un diamètre inférieur à 40 µm. Les résultats sont obtenus sont forme de diffractogramme qui sont par la suite traités dans les logiciels EVA et TOPAS pour une identification des minéraux et l'évaluation de leur quantité (proportion) dans l'échantillon.

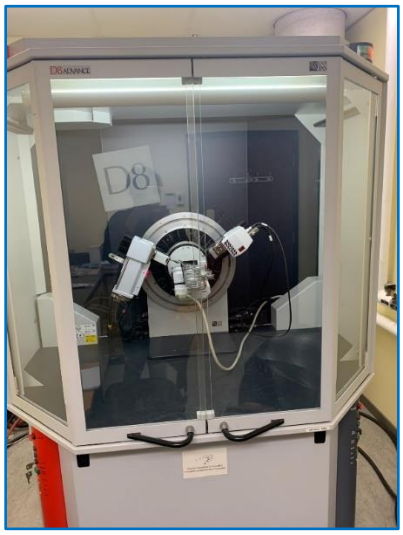


Figure 3.4. Diffractomètre de marque Bruker AXS

3.5.2. Sections polies et observations microscopiques (MO et MEB)

Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope optique (MO) n'ont été effectuées que sur les matériaux post-rinçage. Pour une bonne observation des différents minéraux opaques au microscope optique et électronique, il est nécessaire d'avoir les sections polies des échantillons secs et homogénéisés. La préparation des sections polies dans les laboratoires de l'URSTM a été faite selon le protocole de Bouzahzah (2013). Pour ce faire, 0,4g (×10) de carbone noir a été associé à 15mL (×10) de résine puis homogénéisé par un agitateur mécanique à quatre hélices pendant 4h de temps. Ensuite, 2 mL (×10) de durcisseur ont été ajoutés au mélange homogénéisé puis homogénéisé pendant quelques minutes.

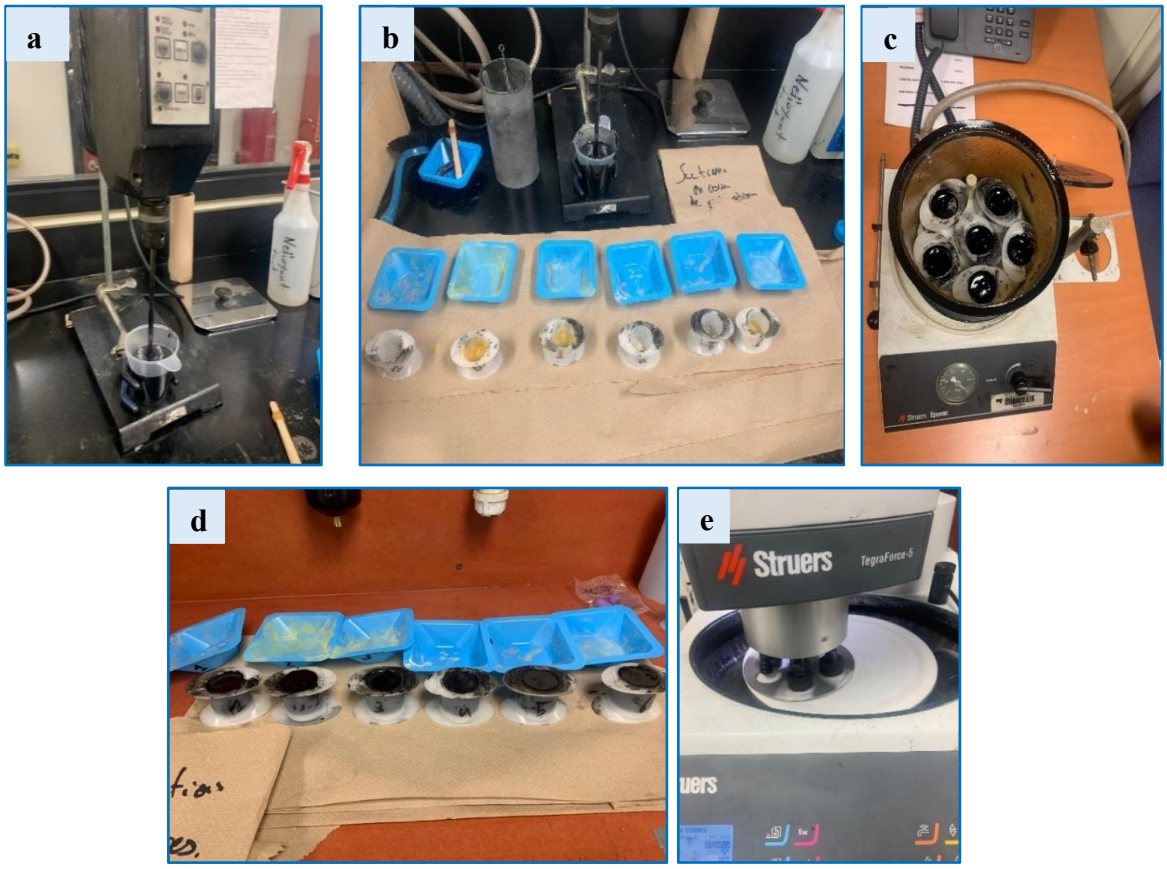


Figure 3.5. Étapes de fabrication des sections polies : a) préparation de la résine; b) homogénéisation et introduction de la résine dans les moules contenant l'échantillon; c) dégazage des sections polies; d) séchage section polies à l'air libre; e) polissage des sections polies.

Dans un moule en plastique à sections polies de 30mm de diamètre, 1g d'échantillon est déposé puis recouvert avec 5mm du mélange résine-carbone-durcisseur préalablement préparé. Les

sections polies sont ensuite dégazées dans une cloche à vide pendant 15min et la résine a été complétée jusqu'aux bords. Elles ont séché pendant 1 à 2 jours, ensuite elles ont été polies à tour de rôle avec le polisseur automatique rotatif Bruker doté des tapis de polissage de rugosité différentes (figure 3.5).

Une fois les sections polies prêtes, elles ont été soumises à une observation (sous plusieurs grossissements) au microscope optique de marque Zeiss imager.M2m. Cette observation a permis de faire la reconnaissance initiale des minéraux opaques sous lumière réfléchie et également de repérer des zones à intérêt nécessitants une observation plus poussée au MEB. L'analyse au MEB a été faite sur les mêmes sections polies notamment sur les zones à intérêts préalablement identifiées au MO. Le MEB utilisé est de marque Hitachi TM4000Plus. Les résultats sont obtenus sous formes d'images microscopiques à haute résolution.

3.6. Essais cinétiques : essais en minicellules d'altérations

Après les analyses initiales citées dans la section précédente, les essais en minicellules d'altération ont été réalisées selon le protocole de Villeneuve (2004). Pour ce faire, 67 g de matériaux ont été pesés et placés dans des entonnoirs Buchner (9 cm de diamètre interne) préalablement munis de filtres. Ces filtres sont à leur tour scellés au fond de l'entonnoir avec de la graisse de silicone. L'on a utilisé au total 10 entonnoirs de Buchner, 5 en conditions oxiques et 5 autres en conditions anoxique dans une chambre à atmosphère contrôlée. Pour favoriser la stabilité des entonnoirs, ils ont été placés sur un dispositif adapté en bois et des fioles Erlenmeyers ont été placés en dessous de chaque entonnoir pour recueillir des lixiviats après rinçage (figure 3.6).

Les rinçages se faisaient de façon bihebdomadaire (le lundi et le jeudi) pendant 20 semaines (40 rinçages au total) avec 50 mL d'eau déionisée en conditions oxique et 50 mL d'eau déionisée et désaérée en conditions anoxique. Ensuite, 4h après le rinçage, les lixiviats ont été recueillis dans des erlenmeyers correspondants à chaque minicellule.

Ensuite, la masse de la fiole Erlenmeyer contenant le lixiviat est prise pour être soustraite plus tard avec la masse de la fiole Erlenmeyer vide préalablement mesurée. Pour finir, ces lixiviats ont été transvasés dans des bouteilles en polystyrène et conservés au frais pour des analyses physico-chimiques (figure 3.6).

Figure 3.6. Essai en minicellules d'altérations en condition oxique. a) mini-cellules d'altération pendant la lixiviation; b) extraction du lixiviat par pompage; c) mesure de la masse du lixiviat recueilli; d,e) lixiviats conservés dans des contenants en polystyrène; f) conservation des lixiviats au froid à 5 °C.

La chambre à atmosphère contrôlée était complétement vidée puis rechargée avec de l'azote à chaque fois que l'on y introduisait ou y sortait du matériel. Le SAS, quant à lui, permettait l'introduction du matériel nécessaire aux essais cinétiques. Il est équipé d'un système de purge d'air et de recharge en azote afin de limiter la contamination de la chambre à atmosphère contrôlée par l'air ambiant. Des bouteilles en polystyrène contenants de l'eau déionisée et désaérée, une seringue de 50 mL avec laquelle l'eau déionisée et désaérée était prélevée pour le rinçage des échantillons, une pompe à vide, un senseur d'oxygène et des bouteilles en polystyrène préalablement pesées pour recueillir les lixiviats étaient conservés à l'intérieur de la chambre à atmosphère contrôlée pour empêcher toute transaction avec l'oxygène de l'air pendant l'essai (figure 3.7). Après les rinçages, les échantillons ont été entreposés dans un réfrigérateur à température de 5 °C, pour des analyses ultérieures.

Figure 3.7. Essais en minicellules d'altération en condition anoxiques. a,b) mini-cellules d'altération en pompage dans la chambre à atmosphère contrôlée (CAC); c) senseur d'oxygène; d) pompe à vide; e) contenants d'eau déionisée et désaérée dans la CAC; f) contenants de conservation des lixiviats dans la CAC.

3.7. Analyses des lixiviats produits lors des essais en minicellules

Les lixiviats recueillis lors des essais en mini-cellules d'altération ont été soumis à une suite d'analyses physico-chimiques.

3.7.1. Mesure du pH, du Eh et de la CE

La mesure de ces paramètres a été effectuée dans les 24 h suivant chaque rinçage. Le pH et le Eh ont été mesurés à l'aide d'un appareil de mesure électrochimique multifonction, le Bench Meters, modèle Symphony, équipé de plusieurs sondes. Après calibration de l'appareil à l'aide de solutions

tampons de pH 4, 7 et 10, puis vérification avec une solution de pH 5 déjà connue, la mesure du pH a été réalisée sur les échantillons liquides. La sonde était systématiquement rincée à l'eau déionisée afin d'éviter toute contamination susceptible de fausser les résultats. Pour l'analyse du Eh, la sonde POR (potentiel d'oxydoréduction) a été étalonnée avec une solution de calibration à 225 mV. Le Eh de chaque échantillon a ensuite été déterminé par addition de la valeur mesurée (POR) et de 204 mV (électrode standard, E_0). Il est à noter que le Eh des lixiviats recueillis en conditions anoxiques a été mesuré hors de la chambre à atmosphère contrôlée (donc en présence de l'oxygène), en raison de la difficulté à manipuler les instruments de mesure avec les gants de la chambre. La mesure de la CE a été réalisée à l'aide d'un conductivimètre de marque VWR. L'appareil a d'abord été calibré à l'aide d'un étalon à 1413 µS/cm, avant d'être utilisé pour effectuer les mesures proprement dites (figure 3.8).

Figure 3.8. Mesure du pH, de Eh et de la CE. a) mesure du pH, de Eh et de CE des lixiviats; b) conductivimètre (ou multi-paramètre); c) calibrage des appareils de mesure; d) liquides de calibrage de pH; e) liquide (à pH 5) de confirmation du calibrage.

3.7.2. Analyse des lixiviats par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy)

Pour cette analyse, les lixiviats ont d'abord été filtrés et acidifiés à 2% de HNO_3 (9,8 mL d'échantillon pour 0,2 mL de 2% de HNO_3). Une dilution de 1 par 10 (1 mL d'échantillon acidifié à 2% HNO_3 avec 9 mL de 2% HNO_3) a également été faite à cause des fortes concentrations de calcium dans certains lixiviats (DF-ox, DF-anox, DO-ox et DO-anox).

L'analyse chimique a été faite dans le laboratoire de chimie de l'URSTM. Les éléments analysés étaient les suivants : Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, et Zn. Cette analyse a été faite avec un appareil ICP-OES de marque Agilent technologies 5800 (figure 3.9). Certaines analyses ont également été faites dans le laboratoire d'analyse chimique de H2LAB.

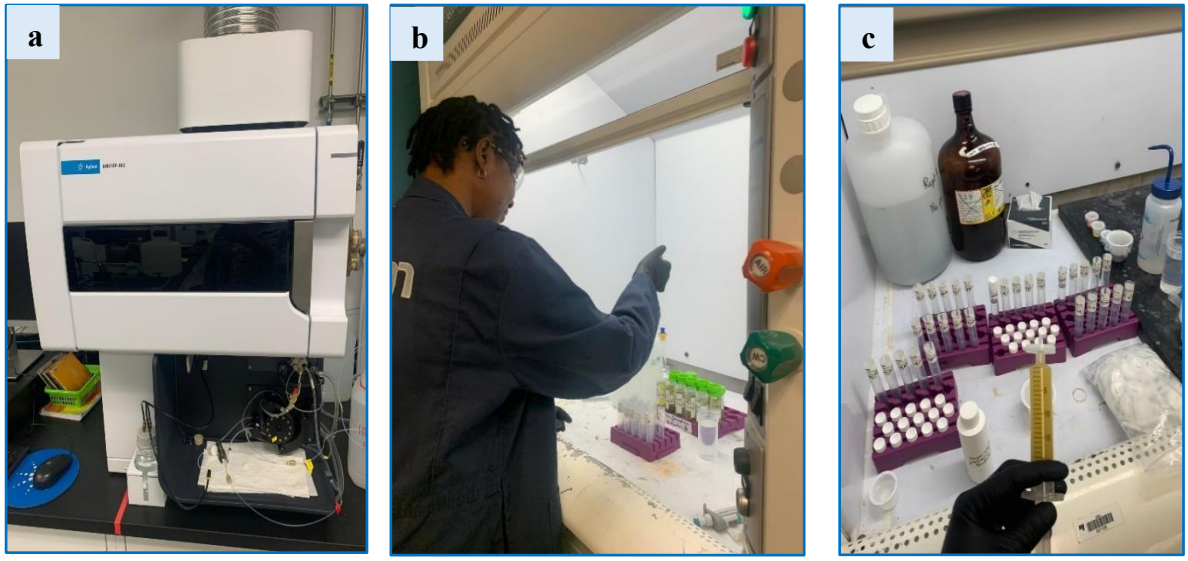


Figure 3.9. Préparation des échantillons à l'analyse ICP-OES. a) appareil de mesure ICP-OES ; b) acidification des lixiviats recueillis ; c) filtrage du lixiviat avant acidification.

3.7.3. Analyse des anions par chromatographie ionique

Cette analyse a également été faite dans le laboratoire de chimie de l'URSTM par un chromatographe ionique de marque Metrohm 940 Professional IC Vario (figure 3.10). Son but était de quantifier les différents anions présents dans les lixiviats, principalement le SO_4^{2-}. Les résultats de chromatographie sont émis sous forme de chromatogramme et ces pics sont interprétés pour

l'identification et la quantification des ions présents dans le lixiviat. Pour cette analyse, la filtration des échantillons a été nécessaire mais pas leur acidification.

3.7.4. Mesure de l'acidité et de l'alcalinité

L'analyse de l'acidité et de l'alcalinité s'est faite à l'aide d'un titreur électronique de marque Metrohm version 848 Titrino plus (figure 3.11).

L'électrode de mesure du pH du titreur a tout d'abord été calibrée à l'aide de trois solutions tampons (pH 4, 7, 10). Ensuite, l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été utilisé pour doser l'acidité et l'acide sulfurique (H_2SO_4) a été utilisé pour doser l'alcalinité dans les échantillons. Avant le dosage de l'acidité et de l'alcalinité dans les lixiviats, l'efficacité de ces deux solutions titrantes a préalablement été testées avec des solutions (carbonate de sodium et potassium hydrogène phtalate (KHP)) à acidité et alcalinité déjà connues (2500 ± 5% mg $CaCO_3$/eq) dans le but de limiter les erreurs de mesure. Après vérification de l'efficacité des deux solutions titrantes, l'analyse de l'acidité et de l'alcalinité a été réalisée. Plus précisément, 10 mL d'échantillon ont été prélevés puis introduits dans un contenant de 20 mL. Des agitateurs ont été placés dans ce contenant afin d'homogénéiser la solution pendant le titrage. Le contenant a ensuite été placée sur la plaque magnétique du titreur, et l'électrode de mesure du pH du titreur a été immergée dans l'échantillon. Le dosage à NaOH a alors commencé. À un pH d'environ 8,4, le titreur arrêtait automatiquement le titrage et affichait le résultat de l'acidité en mg $CaCO_3$/eq sur son écran. La même procédure a été suivie avec H_2SO_4 pour mesurer l'alcalinité. Cette fois-ci, le titreur arrêtait le dosage à un pH d'environ 4,5 et affichait à l'écran la valeur de l'alcalinité du lixiviat.

Le volume de 10 mL d'échantillon a été choisi en raison du faible volume de lixiviat produit par les essais en minicellule d'altération, ainsi que du risque d'insuffisance de lixiviat pour réaliser l'ensemble des analyses chimiques requises après le rinçage.

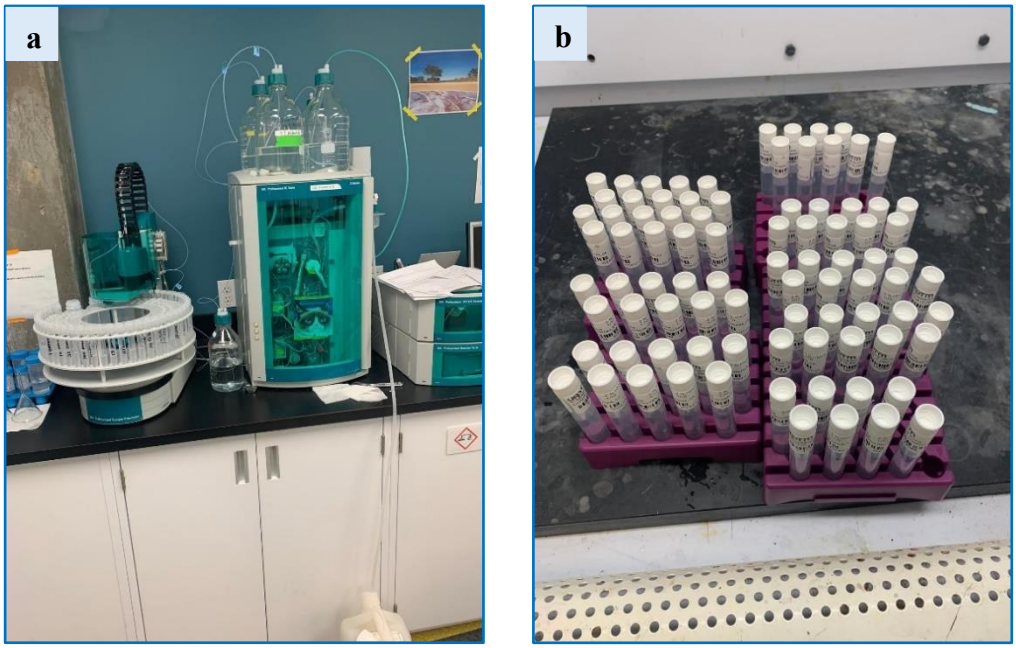


Figure 3.10. Chromatographie ionique sur les échantillons. a) appareil de mesure par chromatographie ionique ; b) échantillons prêts à l'analyse.

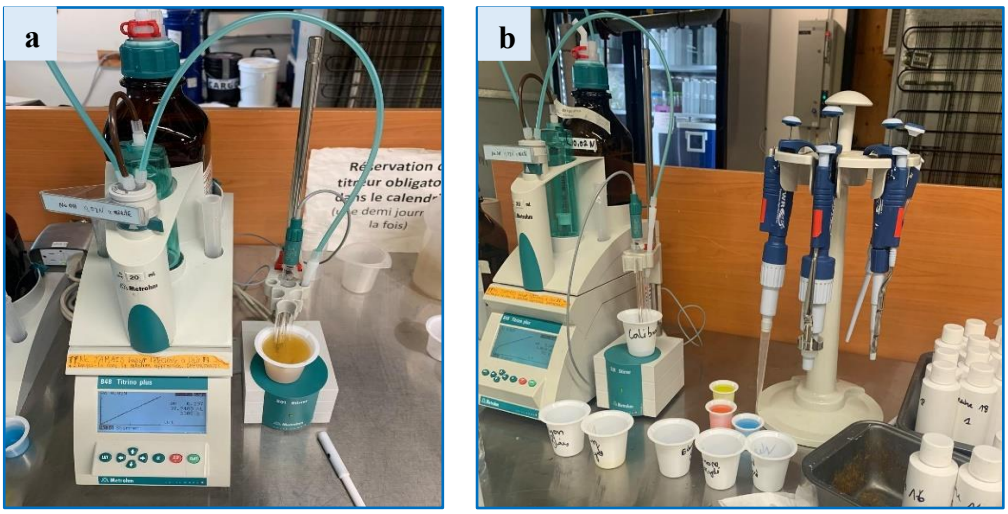


Figure 3.11. Mesure de l'acidité et de l'alcalinité des lixiviats. a) titrage du lixiviat au NaOH; b) vérification de l'efficacité du NaOH avec la solution de KHP.

3.8. Caractérisations post-rinçages

Une fois les rinçages terminés et les mini-cellules démantelées, les matériaux lixiviés ont été recueillis puis séchés dans une hotte à une température d'environ 60 º pendant 72 h. Les matériaux secs ont été par la suite été désagglomérés et homogénéisés pour des analyses post-rinçages (figure 3.12). Ces analyses post-essais sont les mêmes que celles effectuées avant l'essai exceptées la Dr et la granulométrie. Les analyses MEB n'ont été effectués que sur les matériaux post-rinçage.

Figure 3.12. Préparation des rejets post-rinçage à des caractérisations et analyses. a) échantillons post-essais ; b) séchage des matériaux à 60 º ; c) hotte à séchage ; d) échantillons post-rinçage prêts pour les analyses.

3.9. Principe de l'extraction en parallèle

L'extraction en parallèle est une méthode utilisée pour séparer les espèces chimiques ciblées présentes dans différentes fractions solides des matériaux étudiés. Dans cette étude, elle a été employée pour extraire certaines espèces des métaux et/ou métalloïdes de quatre principales fractions des oxyhydroxydes précipités au cours des essais cinétiques (Mehdaoui et al., 2023). Cette

méthode, initialement développée pour l'étude des résidus contaminés en As par Turunen et al. (2016), a été ensuite modifiée par Rakotonimaro et al. (2021). L'objectif de cette dernière étude était d'effectuer une extraction sélective de l'As à partir des fractions des oxyhydroxydes de fer.

Pendant l'extraction, chaque réactif simule des conditions environnementales agressives auxquelles les résidus pourraient être exposés :

- La solution d'acétate d'ammonium 1M (pH 4,5) est utilisée pour extraire la fraction soluble et facilement échangeable (F1+F2) (Rakotonimaro et al., 2021). Les ions de cette fraction sont faiblement liés à leurs sites de sorption, ce qui les rend mobiles et facilement accessibles pour l'extraction. Dans les rejets DF (ox et anox) et DO (ox et anox), cette fraction pourrait également être mobilisée avec de l'eau distillée, en raison de l'acidité de ces rejets (pH < 4), une acidité supérieure à celle de la présente solution. Une comparaison entre la lixiviation lors des essais cinétiques et celle obtenue avec cette solution sera effectuée pour déterminer laquelle a eu un plus grand impact sur ces matériaux. Dans les rejets désulfurés EF, EO et WD (ox et anox), caractérisés par des pH neutres, cette solution pourrait cependant être considérée comme relativement agressive. Néanmoins, le soufre (ou le sulfate) n'est pas efficacement extrait dans cette fraction par l'acétate d'ammonium car l'acétate d'ammonium extrait en majorité les cations échangeables.
- La solution d'oxalate d'ammonium 0,2M (pH 3) est utilisée pour extraire la fraction facilement échangeable (F1+F2) et la fraction adsorbée sur les oxyhydroxydes faiblement cristallins ou amorphes (par exemple la ferrihydrite, la lepidocrocite) (F3). L'oxalate d'ammonium forme des complexes stables avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Cette solution simule des conditions de DMA. Le faible pH favorise la dissolution des oxyhydroxydes, entraînant des concentrations élevées de fer et d'aluminium, témoins de cette dissolution (Lindsay et al., 2015). Elle reproduit aussi des conditions où l'activité microbienne influence les résidus miniers via la production accrue d'acide oxalique.
- La solution composée de 0,2M d'oxalate d'ammonium + 0,1M d'acide ascorbique (pH 3,25) est utilisée pour extraire la fraction facilement échangeable (F1+F2), la fraction adsorbée sur les oxyhydroxydes faiblement cristallins ou amorphes (F3) et la fraction adsorbée sur les oxyhydroxydes cristallins (F4a). Bien que son pH soit plus élevé que celui de la solution d'oxalate d'ammonium seul, elle est plus agressive en raison de l'acide ascorbique, qui affaiblit les structures cristallines en favorisant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}.

Cette solution simule des conditions de DMA et réductrices (zones saturées en eau ou milieux anoxiques), favorisant la mobilisation de certains métaux.

- La solution de 0,2M d'oxalate d'ammonium + 0,17M d'acide oxalique (pH 1,7) est utilisée pour extraire la fraction facilement échangeable (F1+F2), la fraction adsorbée sur les oxyhydroxydes faiblement cristallins ou amorphes (F3) et la fraction associée ou coprécipitée avec les oxyhydroxydes cristallins (F4b). Elle est plus agressive que la solution précédente, car l'acide oxalique peut solubiliser les oxyhydroxydes cristallins. Cette solution simule des conditions de DMA très chargé, favorisant la dissolution des oxyhydroxydes de fer bien cristallisés (hématite, goethite). Cette solution est considérée comme dissolvant des autres fractions, à l'exception de F4a (Rakotonimaro et al., 2021).

Les fractions extraites comprennent au total : la fraction facilement échangeable (F1 + F2), la fraction faiblement cristalline ou adsorbée sur les oxyhydroxydes (F3), la fraction adsorbée ou coprécipitée sur les oxyhydroxydes (F4a ou F4b), et la fraction résiduelle (FR1 ou FR2) (Rakotonimaro et al., 2021). Les fractions résiduelles FR1 et FR2 sont obtenues en soustrayant respectivement la somme des fractions (F1 + F2 + F3 + F4a) ou (F1 + F2 + F3 + F4b) de la concentration massique post-essais (fraction totale) d'un élément dans un échantillon. La fraction totale, obtenue par analyse ICP-MS des matériaux post-essai, correspond à la digestion totale de chaque échantillon post-essai (Rakotonimaro et al., 2021).

Cette méthode considère que les réactifs puissants peuvent dissoudre simultanément les phases faiblement et bien cristallisées. Ainsi, pour obtenir une concentration réellement d'une fraction fortement cristallisée, il est nécessaire de soustraire la concentration extraite dans les fractions précédentes (Turunen et al., 2016). Cependant, l'étude de Rakotonimaro et al. (2021) n'a pas tenu compte du fait que le réactif utilisé pour dissoudre la fraction coprécipitée (F4b) peut également dissoudre la fraction adsorbée (F4a), bien que cette dernière soit quantitativement et cristallographiquement inférieure à F4b. Autrement dit, ces travaux ne considèrent pas la fraction F4a comme une sous-fraction incluse dans F4b. Cette approche a conduit à la distinction de deux fractions résiduelles, FR1 et FR2, associées respectivement aux fractions F4a et F4b (voir figure 3.13). Cette différenciation résulte de la subdivision de la fraction associée aux oxyhydroxydes de fer en deux sous-fractions distinctes : F4a et F4b (Rakotonimaro et al., 2021).

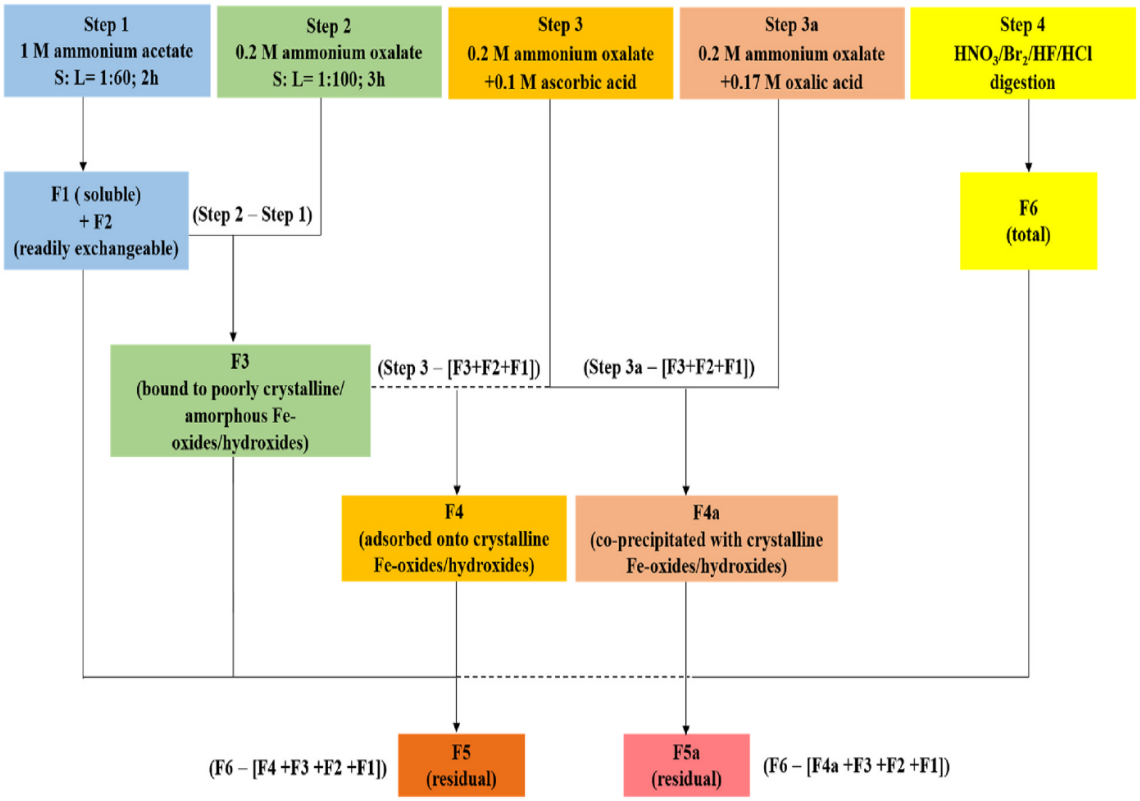


Figure 3.13. Diagramme schématique de l'extraction parallèle de l'As (Rakotonimaro et al., 2021)

Bien que la méthode d'extraction en parallèle ait été initialement développée pour étudier la mobilité de l'As, cette étude prend également en compte le fait que la dissolution des oxyhydroxydes de fer entraîne la libération d'autres éléments chimiques, tels que ceux issus de l'oxydation des sulfures (Cu, Ni, Zn, As, etc.) (Foster et al., 1998 ; Essilfie-Dughan et al., 2012 ; Lalinská-Voleková et al., 2012). Les concentrations des éléments problématiques identifiés lors des essais cinétiques précédents, tels que l'As, le fer, le cuivre et le zinc, ont été mesurées dans les solutions post-extraction ainsi que celle du soufre.

3.10. Protocole de l'extraction en parallèle au laboratoire

Le procédé d'extraction en parallèle a été réalisé dans le laboratoire de chimie de l'URTSM. Vu qu'il s'agit d'une extraction solide-liquide, la première étape était la préparation des solutions extractrices à partir des réactifs anhydres (acétate d'ammonium solide, oxalate d'ammonium solide, acide ascorbique solide, acide oxalique solide) et des réactifs liquides tels que l'acide nitrique

(tableau 3.1 et figure 3.14). Après la préparation des solutions d'extraction, les 4 extractions ont été réalisées par ordre de puissance croissant sur un total de 16 tubes (à chaque extraction) représentants les dix matériaux lixiviés, un triplicata, trois duplicatas et deux tubes blancs. Les matériaux étaient renouvelés à chaque extraction conformément au principe de l'extraction en parallèle. La figure 3.15 illustre les étapes des différentes extractions réalisées en laboratoire.

Étape 1 : Extraction à l'acétate d'ammonium (1M) : C'est la toute première extraction. Elle a pour but d'extraire la fraction facilement échangeable (F1+F2) dans matériaux tels que Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, et Na^{+}. Cette extraction a été réalisée à l'aide une solution d'acétate d'ammonium (1M). Pour ce faire, 0,5 g ont été pesé dans des tubes et mélangés avec 30 mL d'acétate d'ammonium puis placés sous agitation pendant 2h sur une plaque agitatrice. Ensuite, les tubes ont été placés dans une centrifugeuse pendant 3 min. Le liquide surnageant a été prélevé à l'aide d'une seringue de 20 mL, puis placé et acidifié dans des tubes ICP de 10 mL pour analyse.

Tableau 3.1. Protocole de préparation des solutions extractrices

Solutions	**Protocoles**
1M d'acétate d'ammonium	77,083 g d'acétate d'ammonium solide ont été pesé et dissous avec de l'eau désionisée jusqu'au trait de jauge (1L). Une solution avec un pH de 6,4 a été obtenue et ajustée avec de l'acide nitrique jusqu'à obtention d'un pH de 4,5
0,34 M d'acide oxalique	42,8 g d'acide oxalique solide ont été pesé et dissous dans 1L d'eau déionisée. Une solution d'acide oxalique a été obtenue avec un pH de 1,21.
0,4M oxalate d'ammonium	28,4 g d'oxalate d'ammonium monohydraté ont été pesé et dissous dans un 1L d'eau déionisée. Le pH obtenu était de 6,47 et a été ajusté avec l'acide oxalique jusqu'à obtention d'un pH de 3. Ce procédé a été répété à deux reprise afin d'avoir un volume suffisant pour la préparation d'autres solutions extractrices.
0,2M d'acide ascorbique	35,612 g d'acide ascorbique ont été pesé et dissout dans 1L d'eau déionisée. Le pH obtenu est de 2,14.
0,2M oxalate d'ammonium + 0,1M d'acide ascorbique	500 mL de solution de 0,4M d'oxalate d'ammonium ont été mélangés avec 100 mL de solution de 0,2M d'acide ascorbique. Le pH obtenu était de 4,42 et ajusté avec l'acide oxalique jusqu'à un pH de 3,25.
0,2M oxalate d'ammonium + 0,17M d'acide oxalique	500 mL de solution de 0,4M d'oxalate d'ammonium ont été mélangés avec 500 mL de solution 0,34 M d'acide oxalique (pH :1,21). Le pH obtenu est de 1,7.

Étape 2 : Extraction à l'oxalate d'ammonium (0,2M) : Cette extraction permet d'obtenir la fraction adsorbée sur les oxyhydroxydes faiblement cristallins ou amorphes (F3). Elle a été réalisée

avec 100 mL d'oxalate d'ammonium (0,2) et 1 g d'échantillon. Ce mélange a été placé dans des béchers sur une plaque agitatrice pendant 3h ensuite a été reposé pour sédimentation. Le liquide surnageant a été récupéré et acidifié pour analyse ICP -OES.

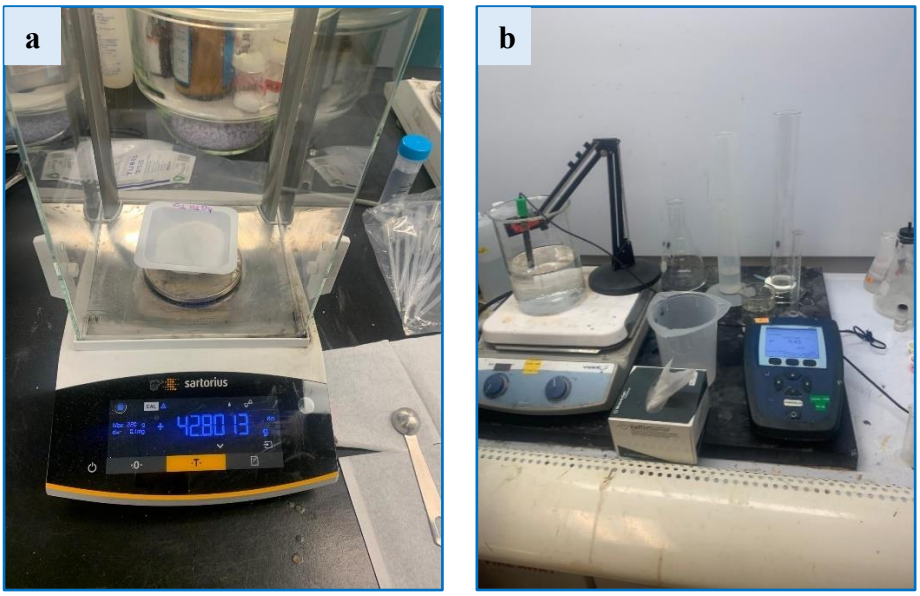


Figure 3.14. Préparation des solutions extractrices. a) mesure de la masse du réactif anhydre ; b) homogénéisation du mélange réactif anhydrite + eau pour donner la solution extractrice.

Étape 3 : Extraction avec 0,2M oxalate d'ammonium + 0,1M d'acide ascorbique : Elle permet d'obtenir la fraction adsorbée sur les oxy-hydroxydes cristallins. Pour ce faire, 1g de matériau a été pesé dans un tube de 50 mL puis mélangé avec 25 mL d'une solution de 0,2M oxalate d'ammonium + 0,1M d'acide ascorbique. Les tubes ont ensuite été placés dans un bain marie de 96±3°C par vague de 8 pendant 30 min puis placés sous agitation sans lumière pendant 10 min, et après dans la centrifugeuse pour 3 min. Le liquide surnageant a été prélevé et placé dans des tubes de 50 mL. Le solide restant dans le tube a été rincé avec 12,5 mL d'oxalate d'ammonium puis placé sous agitation sans lumière pendant 10 min. Pour une bonne décantation, ces tubes ont été placés pendant 3 min dans une centrifugeuse. Cette étape de rinçage, puis agitation et centrifugeuse, a été répétée une deuxième fois. Les surnageants de tous ces rinçages ont été filtrés, collectés dans des tubes et acidifiés à 2% HNO_3 pour analyse ICP.

Figure 3.15. Extraction en parallèle sur les résidus post-essais. a) introduction d'un 1g d'échantillon post-essais dans un tube; b) mélange de la solution extractrice avec l'échantillon ; c) tubes d'extraction recouverts de papier aluminium placés sous agitation ; d) fioles Erlenmeyers d'extraction placés dans la plaque agitatrice ; e) tubes d'extraction agités à la lumière ; f) extractions placées dans la centrifugeuse.

Étape 4 : Extraction avec 0,2M d'oxalate d'ammonium + 0,17M d'acide oxalique : Cette extraction permet d'obtenir la fraction associée ou coprécipitée avec les oxy-hydroxydes cristallins. 1 g de matériau sec a été pesé dans des tubes de 50 mL puis mélangé avec 25 mL de solution de 0,2M d'oxalate d'ammonium + 0,17M d'acide oxalique. Les tubes ont ensuite été placés sous agitation sur une plaque agitatrice pendant 6 h, puis dans une centrifugeuse pendant 3 min (figure 3.15).

Le liquide surnageant a par la suite été prélevé et filtré à l'aide d'une seringue graduée et placé dans des tubes de 50 mL. Pour finir, ces solutions extraites ont été acidifiées à 2% HNO_3 pour conservation et analyse ICP ultérieures (figure 3.16).

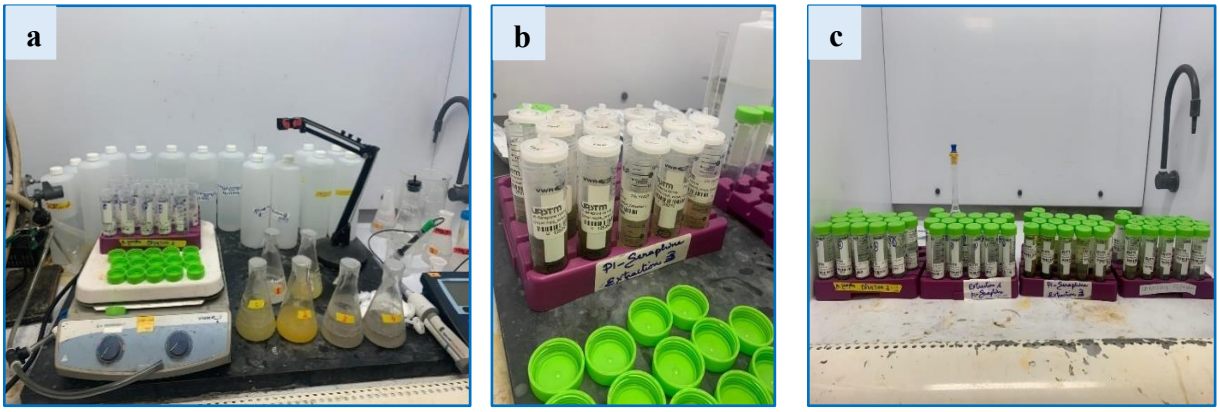


Figure 3.16. Filtrage et acidification des échantillons après l'extraction en parallèle.

3.11. Traitement des données

Les résultats géochimiques obtenus ont été soumis à une analyse descriptive à l'aide du logiciel Microsoft Excel. Ce traitement a permis de générer des graphiques de l'évolution des résultats ponctuels, des charges cumulées, des charges cumulées normalisées à la masse initiale de l'échantillon, des taux d'épuisement ainsi que des courbes d'oxydation-neutralisation (représentatives du PGA à long terme). Un logiciel de visualisation scientifique, Tecplot, a également été utilisé pour une meilleure représentation graphique des résultats.

Les paramètres tels que les charges ponctuelles, cumulées, cumulées normalisées et les épuisements ont été obtenus à l'aide des calculs suivants :

- Charge ponctuelle d'un élément (mg) : il s'agit du produit du volume de lixiviat extrait d'un échantillon après rinçage et de la concentration de l'élément chimique α dans ce même lixiviat.
- Charge cumulée d'un élément (mg) : il s'agit de la somme des charges ponctuelles successives. Elle correspond à l'addition de la charge de la semaine en question (ou du rinçage) à celles des semaines précédentes.
- Charge cumulée normalisée (mg/kg) : il s'agit du quotient de la charge cumulée d'un élément α par la masse sèche initiale de l'échantillon. Son unité est le milligramme per kilogramme (mg/kg).
- Courbe d'oxydation-neutralisation : c'est un graphique représentant l'évolution des charges cumulées normalisées des éléments neutralisants (Ca + Mg + Mn) en fonction des charges cumulées normalisées de l'élément d'oxydation (SO_4^{2-}). Ce graphique permet également d'évaluer le potentiel de génération d'acide d'un échantillon, grâce à la position du point représentatif de la concentration totale du soufre (et du Ca + Mg + Mn) sur le graphique.
- Épuisement du soufre (%) : il s'agit du quotient de la différence entre le soufre total initial et la charge cumulée normalisée du soufre à un temps donné t, divisé par le soufre total initial, le tout multiplié par 100 (équation 3.1).
- Épuisement du Ca + Mg + Mn (%) : il s'agit du quotient de la différence entre le Ca + mg + Mn initial et la charge cumulée normalisée du Ca + mg + Mn à un temps donné t, divisé par le Ca + mg + Mn initial, le tout multiplié par 100 (équation 3.2).

Les teneurs en soufre total et en autres éléments initiaux ont été déterminées par analyse ICP-MS des matériaux solides avant les essais en minicellules. Les concentrations en soufre et autres éléments présents dans les lixiviats ont été obtenues par analyse ICP-OES après chaque rinçage. Les concentrations en sulfate converties en soufre sont également considérées comme valides.

$$[\text{É}puisement\ du\ S\ (\%) = [(Sinitial - CCnSlixiviat)\ /\ Sinitial]\ \times\ 100 \qquad (3.1)$$

où :

$S_{initial}$: concentration du soufre initial dans le matériau (µg/g)

$C_{CnSlixiviat}$: charge cumulée normalisée du soufre dans le lixiviat au temps t (mg/kg)

$$\text{Épuisement du } Ca + Mg + Mn\ (\%) = [((Ca + Mg + Mn)initial - CCnlixiviat) / (Ca + Mg + Mn)initial] \times 100 \quad (3.2)$$

où

$(\mathrm{Ca} + \mathrm{Mg} + \mathrm{Mn})$ initial : concentration de Ca + Mg + Mn initial dans le matériau (µg/g)

$C_{Cnlixiviat}$: charge cumulée normalisée du Ca + Mg + Mn dans le lixiviat au temps t (mg/kg)

Les épuisements du soufre et des éléments générés par les minéraux neutralisants (Ca + Mn + Mg) ont été représentés graphiquement en fonction du temps pour une meilleure lecture et prédiction environnementale.

3.12. Modélisation thermodynamique : principe et démarche

Afin de mieux comprendre les processus géochimiques et thermodynamiques des ions en solution dans les lixiviats, les résultats d'analyse géochimique des lixiviats ont été soumis à une modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel Visual MINTEQ 4.0.

Ce logiciel permet d'analyser la répartition des espèces chimiques en solution et de calculer les équilibres chimiques (indices de saturation). Dans cette étude, le calcul des indices de saturation (IS) constituait l'objectif principal de la modélisation thermodynamique. Les valeurs des indices de saturation permettent d'identifier les minéraux secondaires susceptibles de précipiter dans des conditions similaires aux essais en minicellules d'altération. Si un minéral est sous-saturé (IS < 0), cela signifie qu'il a tendance à se dissoudre plutôt qu'à précipiter. Si un minéral est sursaturé (IS > 0), il a de fortes chances de précipiter dans les conditions de l'étude. Si un minéral est en équilibre thermodynamique (IS = 0), il ne se dissout ni ne précipite (Villeneuve, 2004).

Pour réaliser cette modélisation thermodynamique, les résultats des analyses géochimiques des 20 semaines ont été classés et intégrés dans le logiciel via un fichier Excel. Les paramètres pris en compte sont : le pH, le Eh, la concentration en oxygène dissous, et les concentrations des éléments dissous (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Zn, SO_4^{2-}). Ces éléments ont été introduits dans le logiciel dans une nomenclature compatible avec Visual MINTEQ.

Pour les lixiviats obtenus en conditions anoxiques, les résultats mesurés du Eh n'ont pas été introduits dans le logiciel. En effet, ces mesures ayant été effectuées hors de la chambre à atmosphère contrôlée, cela pouvait entraîner une surestimation des valeurs de Eh en raison de l'oxygène présent dans l'air. Le logiciel a donc simulé lui-même le potentiel redox pour ces lixiviats

(en fonction des autres paramètres introduits), et a donc fourni des valeurs de Eh approximatives plus basses que celles mesurées en laboratoire.

Les concentrations d'oxygène dissous ont été fixées à 0 mg/L (car l'eau déionisée utilisée avait également été désaérée) pour les rinçages en conditions anoxiques et à 8,3 mg/L pour les rinçages en conditions oxiques, cette dernière valeur représentant la concentration moyenne d'oxygène dissous dans l'eau à 25 °C.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS: ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DES REJETS DESULFURÉS EN CONDITIONS OXIQUES ET ANOXIQUES, MODELISATION THERMODYNAMIQUE ET EXTRACTION PARALLÈLE

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter et décrire tout d'abord les résultats de caractérisation initiale des 5 matériaux, ensuite les résultats des analyses géochimiques des lixiviats des essais en minicellules d'altération en conditions oxique et en condition anoxique (évolution géochimique), enfin les résultats de caractérisation finale des dix matériaux post-essai (analyses chimiques et minéralogiques). Il sera également question de présenter les résultats de la modélisation thermodynamique réalisée avec le logiciel Visual MINTEQ et les résultats des extractions en parallèle de certains métaux réglementés liés aux oxy-hydroxydes de fer dans les 10 matériaux post-essais. L'ensemble de tous ces résultats sera par la suite interprété et discuté dans le chapitre 5 pour mieux comprendre le comportement géochimique des rejets désulfurés en conditions oxiques (CO) et anoxiques (CA).

4.1. Propriétés des matériaux Westwood frais avant désulfuration

Les résultats d'analyses initiales des rejets Westwood frais (WF) sont présentés dans les figures 4.1 et 4.2, et dans le tableau 4.1. Les résidus Westwood frais sont ceux qui n'ont pas encore été désulfurés en laboratoire, leur Dr est de 2,83. La granulométrie de ce matériau est étalée avec une prédominance de particules à grains fins car 60% des particules ont un diamètre inférieur à 40,8 µm, 30% ont un diamètre inférieur à 13,8 µm et 10% ont un diamètre inférieur à 4,7 µm. Leur coefficient d'uniformité ($Cu = D_{60}/D_{10}$) est de 8,68, tandis que leur coefficient de courbure ($Cc = D_{30}^2 / (D_{60} \times D_{10})$) est de 0,99 (figure1). Ces valeurs indiquent que ce matériau est bien gradué avec un léger déficit dans les tailles intermédiaires.

Les silicates tels que le quartz (58,4 %), les plagioclases (14,1 %), la biotite (1,6 %) et la muscovite (15,8 %) semblent être les minéraux majoritaires de ce matériau. La pyrite (5 %) semble être le seul sulfure détecté par DRX (tableau 4.1). L'ordre d'importance des éléments chimiques majoritaires est le suivant : Al > Fe > S > K > Ca > Na > Mg (figure 4.2).

Après la désulfuration par flottation des résidus frais de Westwood, une analyse S/C a été réalisée afin de déterminer la concentration de S résiduel et de C. Les concentrations de S/C des matériaux Westwood désulfurés (WD) sont de 0,13 % de soufre (S) et 0,52 % de carbone (C).

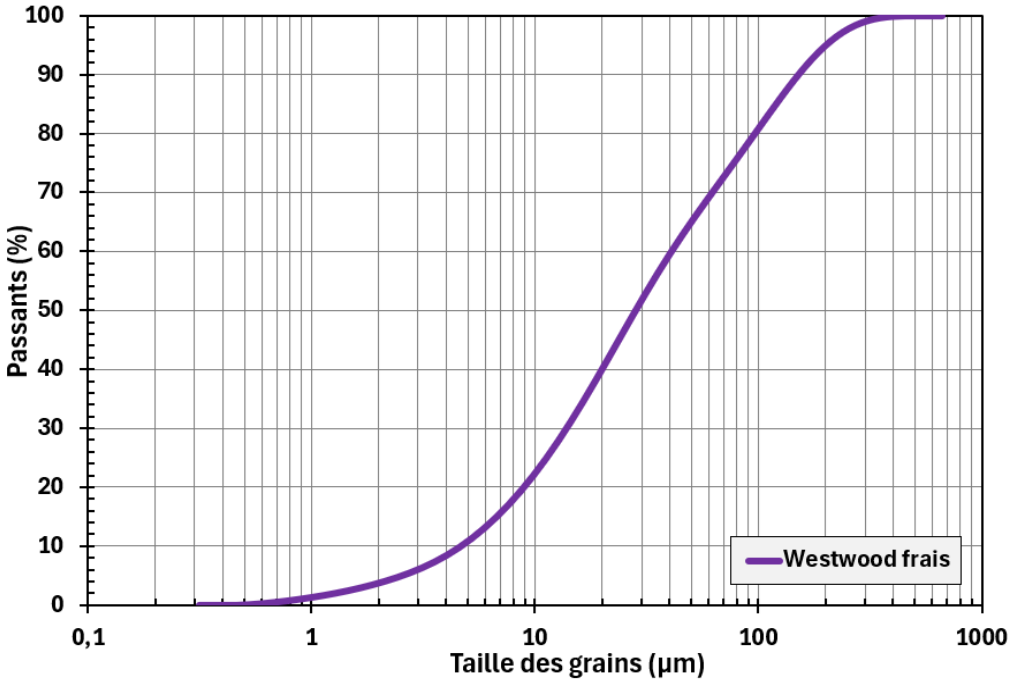


Figure 4.1. Courbe granulométrique des rejets Westwood frais

Tableau 4.1. Composition minéralogique par DRX des rejets Westwood frais

Minéraux	**WF (%)**
Quartz	58,4
Plagioclase	14,1
Biotite	1,6
Muscovite	15,8
Chlorite	3,3
Calcite	1,8
Pyrite	5,0

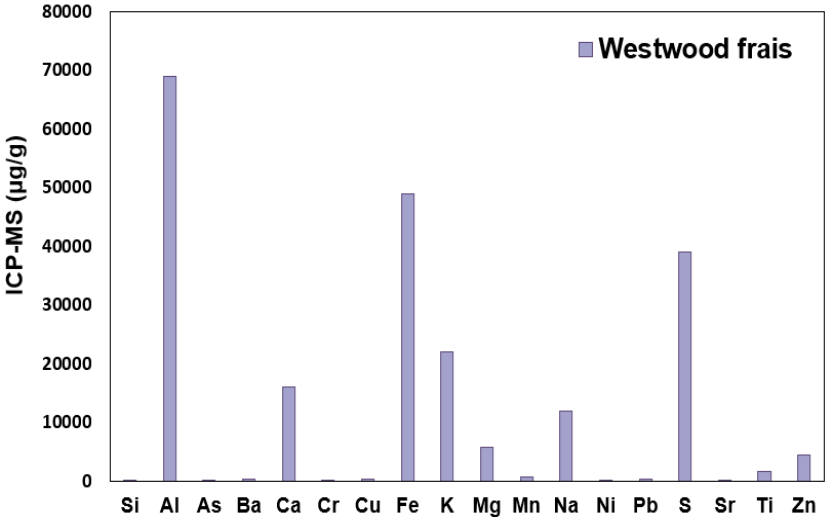


Figure 4.2. Composition chimique par ICP-MS des matériaux Westwood frais

4.2. Caractérisation physique de tous les matériaux avant l'essai

Cette section présente les résultats de la caractérisation initiale des cinq types de résidus étudiés en essais cinétiques: DF, DO, EF, EO, et WD. Les incertitudes de l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre sont faibles.

4.2.1. Densité relative

Les résultats d'analyse de la Dr des grains pour l'ensemble des matériaux étudiés sont rapprochés, variant entre 2,59 et 2,86 g/cm³. Ces valeurs sont comparables à celles de la dolomite (2,85 g/cm³), de la muscovite (2,76 à 2,88 g/cm³), et de certains feldspaths (2,56 à 2,76 g/cm³). Le tableau 4.2 indique les Dr des différents matériaux.

Tableau 4.2. Résultats de densité relative (Dr) des différents matériaux

Matériaux	Dr (g/cm³)
DF	2,83
DO	2,86
EF	2,76
EO	2,77
WD	2,59

4.2.2. La granulométrie

L'analyse granulométrique a révélé que les rejets Doyon frais présentent la granulométrie la plus grossière par rapport aux autres, bien qu'ils soient classés dans la catégorie des matériaux à grains fins selon la classification USCS (Holtz & Kovacs, 1991). Viennent ensuite les rejets EF et EO, dont, respectivement, 60 % (D_{60}) des particules ont une taille inférieure à 46,1 µm et 43,6 µm. Les rejets DO, quant à eux, présentent la plus grande proportion de particules fines (D_{60} = 29,9 µm) avec une courbe granulométrique plus abrupte (figure 4.3). La granulométrie de WD a légèrement diminué après la désulfuration avec un D_{60} passant de 40,8 à 37 µm. Les valeurs des coefficients d'uniformité indiquent une granulométrie étalée, c'est-à-dire une large gamme de tailles de particules (tableau 4.3). Les coefficients de courbure suggèrent une faible proportion de grains de tailles intermédiaires dans ces matériaux (tableau 4.3). Ils appartiennent tous à la catégorie des silts selon la classification ASTM (Holtz & Kovacs, 1991) et à celle des matériaux à grains fins (silts et argiles) selon la classification USCS (Holtz & Kovacs, 1991).

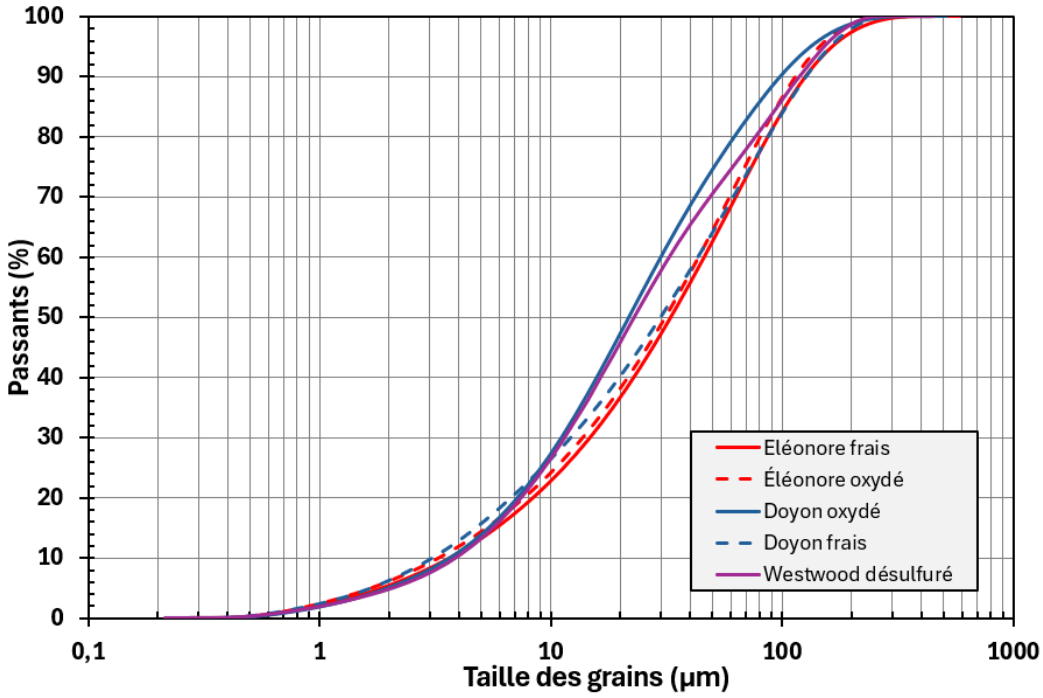


Figure 4.3. Courbes granulométriques des rejets EF, EO, DF, DO et WD

Tableau 4.3. Résultats d'analyse granulométriques des échantillons

Unité (µm)	DF	DO	EF	EO	WD
D_{60}	65	29,9	46,1	43,6	37
D_{30}	20,8	11,1	14,8	13,8	13,1
D_{10}	5,65	3,67	3,66	3,28	4,41
Cu	11,5	8,15	12,6	13,29	8,39
Cc	1,18	1,12	1,3	1,33	1,05

4.3. Caractérisation chimique de tous les matériaux avant l'essai

4.3.1. Analyse soufre/carbone

Les résultats d'analyse S/C présentés dans le tableau 4.4 sont relativement proches de ceux obtenus par analyse élémentaire ICP-MS du soufre (tableau 4.6). Les proportions de S total dans les matériaux DF (%S = 5,31) et DO (%S = 1,47) sont les plus élevées comme c'est le cas pour la Dr. Ensuite, viennent les matériaux EO (%S = 0,22) et EF (%S = 0,21), et enfin, les rejets WD qui présentent la plus faible proportion de soufre avec %S = 0,13 (et la plus faible densité relative soit Dr=0,59 g/cm^3). Les résultats de Dr seraient donc proportionnels à la concentration de S total au vu des valeurs de S total et de Dr observées dans ces matériaux. Parallèlement, l'ordre décroissant des concentrations de C total dans les matériaux est le suivant : EF (%C = 1,01) > WD (%C = 0,52) > DF (%C = 0,21) > DO (%C = 0,17) > EO (%C = 0,14). Les concentrations de S total sont plus élevées que celles du C total pour les rejets DF, DO et EO, mais plus faibles que celles du C total dans les matériaux EF et WD (tableau 4.4).

Les résultats des calculs du PA, du PN, du PNN et du RPN sont présentés dans le tableau 4.5 ci-dessous. D'après ces résultats et les critères d'interprétation présentés au chapitre 2, les rejets DF et DO sont PGA, les rejets EO sont classés dans la zone incertaine, et les rejets EF et WD sont Non-PGA.

Tableau 4.4. Résultats d'analyse S/C pré-essai des matériaux DF, DO, EF, EO et WD

Matériaux	S total %	C total %
Doyon Frais	5,31	0,21
Doyon Oxydé	1,47	0,17
Éléonore Frais	0,21	1,01
Éléonore Oxydé	0,22	0,14
Westwood désulfuré	0,13	0,52

Tableau 4.5. Évaluation du potentiel de génération d'acide en fonction des résultats d'analyse S/C

Matériaux	PA (kg $CaCO_3$/t)	PN (kg $CaCO_3$/t)	PNN (kg $CaCO_3$/t)	RPN	Interprétation
DF	166	17,5	-148,4	0,1	PGA
DO	45,9	14,2	-31,8	0,3	PGA
EF	6,6	84,1	77,6	12,8	Non-PGA
EO	6,9	11,7	4,8	1,7	Incertain
WD	4,1	43,3	39,3	10,7	Non-PGA

4.3.2. Résultats d'analyse élémentaires ICP-MS

Les résultats des analyses ICP-MS effectuées sur les matériaux EF, EO, WD, DF et DO montrent que, de manière générale, les éléments majoritaires sont le Si, l'Al, le Ca, le Fe et le K. Cependant, leurs proportions varient d'un échantillon à l'autre, comme l'indiquent les concentrations des éléments présentées dans le tableau 4.6.

Dans les rejets DF, on observe une forte concentration en Fe (82000 µg/g) et en S (49000 µg/g), supérieures à celles du Ca (24000 µg/g) et du Mg (9400 µg/g), ainsi que des teneurs marquées en Cu (1100 µg/g) et en Zn (1400 µg/g). Dans les rejets DO, les concentrations de Fe (53000 µg/g) et de S (15000 µg/g) sont inférieures à celles observées dans les rejets DF. Les valeurs de S sont approximatives à celles du Ca (14000 µg/g), tandis que les teneurs en Cu (130 µg/g) et en Zn (41 µg/g) sont peu prononcées (tableau 4.6).

Pour les rejets EF et EO, les concentrations en Al (84000 -73000 µg/g) sont supérieures à celles du Fe (36000 – 32000 µg/g). Les niveaux de Ca (28000 – 26000 µg/g) et de Mg (25000 – 22000 µg/g)

sont élevés par rapport à ceux des rejets DF, DO et WD. De plus, les concentrations de Ti (3400 – 2900 µg/g) dépassent celles du S (2500 – 2400 µg/g), et les valeurs d'As (440 – 360 µg/g) y sont plus élevées que dans les rejets DF, DO et WD (22 - 2,9 -1,9 µg/g) (tableau 4.6).

Tableau 4.6. Composition chimique par ICP-MS de tous les matériaux

Éléments (µg/g)	**DF**	**DO**	**EF**	**EO**	**WD**
Al	62000	61000	84000	73000	75000
As	22	2,9	440	360	1,9
Ba	150	730	720	600	610
Ca	24000	14000	28000	26000	16000
Co	11	2	8,1	6,9	0,91
Cr	31	18	118	160	16
Cu	1100	130	33	30	67
Fe	82000	53000	36000	32000	13000
K	14000	22000	29000	29000	21000
Li	9,3	9,4	90	59	9,5
Mg	9400	11000	25000	22000	5900
Mn	750	220	750	710	650
Na	15000	7100	22000	15000	-
Ni	27	19	58	110	2,3
Pb	300	29	18	22	110
S	49000	15000	2500	2400	-
Si	237000	276000	270000	291000	-
Sr	110	75	560	500	64
Ti	3300	1300	3400	2900	1400
Zn	1400	41	65	60	180

4.4. Caractérisation minéralogique de tous les matériaux avant l'essai

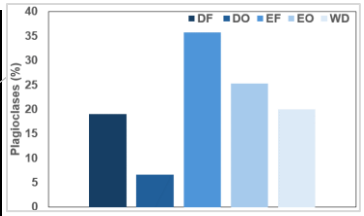
Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) présentés dans le tableau 4.7 montrent que les silicates, tels que le quartz, les plagioclases, la biotite et la muscovite, semblent être majoritaires dans tous les matériaux. Les amphiboles semblent être présentes à hauteur de 6,7 % dans les rejets EF et 5,9 % dans les rejets EO. La calcite a été identifiée dans les rejets DF (0,4 %) et WD (1,8 %). Les sulfates hydratés, tels que la jarosite, ont été détectés dans les rejets DF (6,4 %) et DO (2,7 %), tandis que le gypse est présent dans les rejets DF (6,8 %) et DO (4,8 %). La chamosite semble être

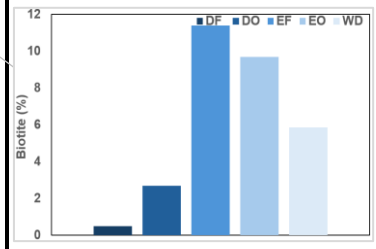
présente dans le matériau WD à 3,14 %. Le seul sulfure identifié par DRX est la pyrite (2,5%) dans le matériau DF (tableau 4.7). De plus, les rejets EF et EO présentent une proportion élevée de plagioclases, de feldspaths potassiques, d'amphiboles et de biotite, en comparaison avec les autres matériaux (tableau 4.7).

Bien que certains minéraux n'aient pas été identifiés par DRX, il est possible qu'ils soient présents dans ces matériaux. En effet, certains pics des diffractogrammes n'ont pas pu être attribués à des minéraux spécifiques. Par exemple, l'arsénopyrite pourrait être présente dans les rejets EF et EO en raison des valeurs d'As obtenues par ICP-MS (440µg/g pour EF et 360 µg/g pour EO). De plus, il pourrait y avoir présence de chalcopyrite et de sphalérite dans les rejets DF, et une faible quantité dans les rejets DO, en raison des concentrations marquées de cuivre et de zinc mesurées par ICP-MS. Les valeurs élevées de titane suggèrent la présence d'oxyde de titane, tels que l'ilménite, l'anatase ou le rutile.

Tableau 4.7. Composition minéralogique par DRX des matériaux pré-rinçage

	DF (%)	**DO (%)**	**EF (%)**	**EO (%)**	**WD (%)**
Quartz	43,8	59,1	29,8	43,6	50,22
Plagioclase	19,0	6,6	35,8	25,3	19,98
Feldspath K	-	trace	10,0	10,4	-
Amphibole	trace	trace	6,7	5,9	-
Biotite	0,5	2,7	11,4	9,7	5,87
Muscovite	12,1	16,2	-	-	20,79
Chlorite	8,5	7,9	6,3	5,1	3,3
Calcite	0,4	-	-	-	1,8
Gypse	6,8	4,8	-	-	-
Jarosite	6,4	2,7	-	-	-
Chamosite	-	-	-	-	3,14
Pyrite	2,5	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	105,1





D'un point de vue général, la réactivité de ces matériaux sera davantage influencée par leur teneur en S initiale que par leur granulométrie ou leur surface spécifique, vu que la granulométrie est similaire pour tous. En effet, le calcul du PGA a classé DF (le matériau le plus grossier) comme PGA, tandis qu'EF (moins grossier que DF) est classé comme Non-PGA. Les analyses S/C et ICP-MS confirment ces affirmations révélant que DF et DO contiennent des concentrations plus élevées de S total et de Fe. Les pourcentages d'amphiboles et de biotite dans EF et EO justifieraient leurs concentrations élevées en Mg, Al, Na et Fe. Les valeurs élevées de Ca observées dans DF pourraient être attribuées à la présence de plagioclases (plus calciques que sodiques) et de calcite. Ainsi, les résultats des analyses initiales ont fourni des informations préliminaires sur le comportement potentiel à court terme de ces matériaux.

4.5. Évolution géochimique des lixiviats en conditions oxiques et anoxiques

Cette section présente les résultats des différentes analyses effectuées sur les lixiviats recueillis à chaque rinçage pendant l'essai en minicellule d'altération. Plus de 80 % du volume d'eau (déionisée et désaérée) utilisé pour les rinçages a été collecté après percolation dans les matériaux solides. Les paramètres physico-chimiques pris en compte dans cette étude comprennent le pH, la CE, le Eh, l'acidité, l'alcalinité, ainsi que les résultats des analyses géochimiques des éléments suivants : As, Fe, Cu, Ni, Pb, Zn et SO_4^{2-}.

4.5.1. Évolution géochimique des lixiviats des rejets sulfureux Doyon frais et Doyon oxydé

Les résultats d'analyse des paramètres physico-chimiques et géochimiques (pH, Eh, CE, acidité, alcalinité et métaux) sont illustrés dans les figures 4.4 à 4.14. Les lixiviats des échantillons DF et DO présentent un pH acide (< 4) tout au long de l'essai.

Le pH reste stable pour les lixiviats DF (ox et anox) et augmente légèrement pour les lixiviats DO (ox et anox), atteignant une valeur maximale de 3,85 (figure 4.4). La CE dans les rejets DF-ox, DF-anox, DO-ox et DO-anox, variaient, respectivement, entre 0,49 et 6,5 mS/cm, entre 0,19 et 6,56 mS/cm, entre 0,46 et 4,86 mS/cm, et entre 0,49 et 4,78 mS/cm (figure 4.5). Les valeurs maximales de la CE sont observées lors des premiers rinçages reflétant des eaux de rinçage plus chargées en ions (Pabst, 2011). La dissolution de la partie superficielle pré-oxydée des matériaux serait à l'origine de ces fortes valeurs de CE en début d'essai (Amar, 2020).

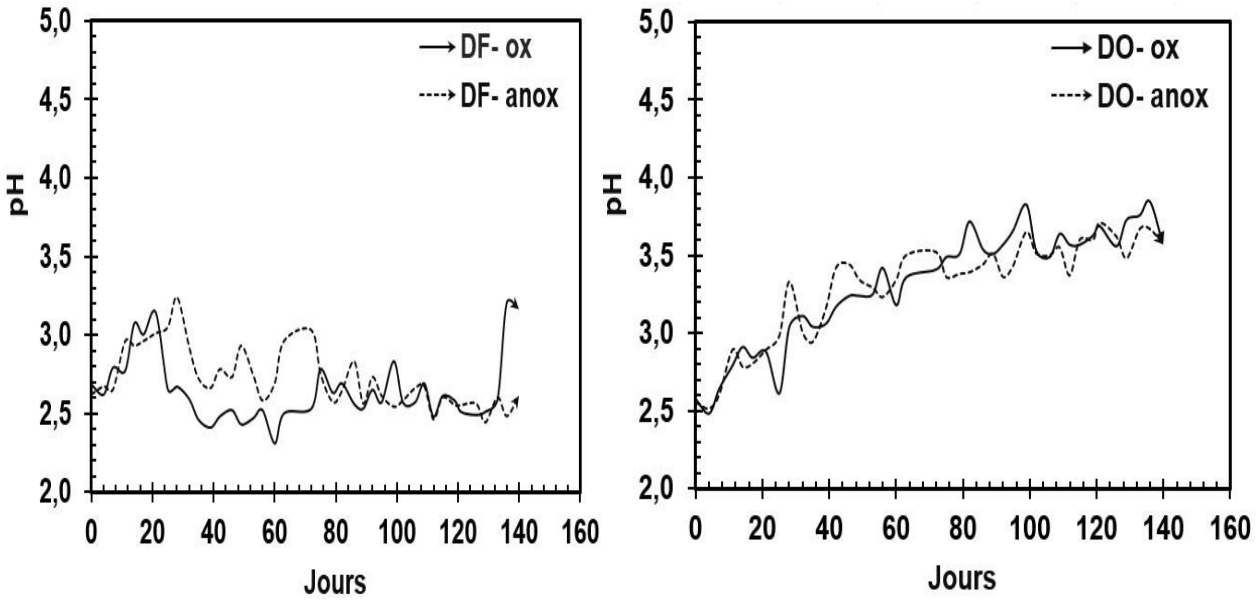


Figure 4.4. Évolution du pH des lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

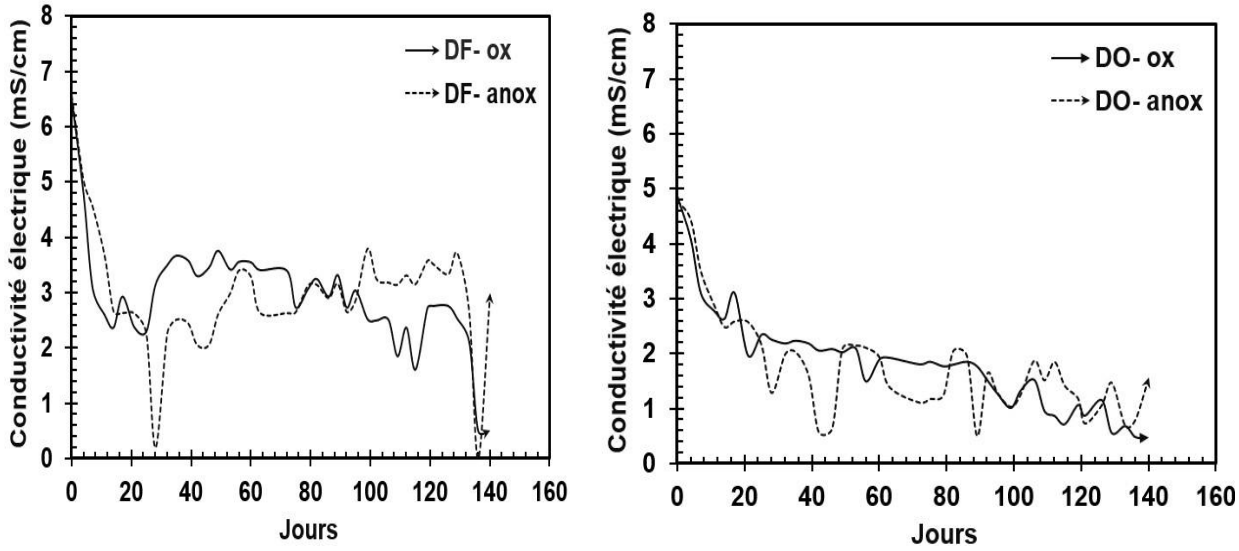


Figure 4.5. Évolution de la CE des lixiviats de DF et DO en CO vs CA

Le Eh est élevé (entre 559 et 800 mV) et reste relativement stable tant en CA qu'en CO tout au long de l'essai (figure 4.6). Cette évolution similaire du potentiel redox en CA et en CO résulte du fait que les lixiviats obtenus en CA aient été analysés en dehors de la chambre à atmosphère contrôlée (figure 4.6). L'acidité la plus élevée est observée dans les lixiviats DF-ox et DF-anox (figure 4.7). Le rinçage initial présente des valeurs d'acidité de 4548 et 3522 mg $CaCO_3$/eq, respectivement. Ces valeurs diminuent considérablement autour du 20e jour, se stabilisant en dessous de 1000 mg $CaCO_3$/eq jusqu'à la fin de l'essai. Pour les lixiviats des rejets DO-ox et DO-anox, l'acidité décroît

progressivement, atteignant des valeurs inférieures à 100 mg $CaCO_3$/eq à partir du 60e jour jusqu'à la fin de l'essai (figure 4.7). L'alcalinité est nulle pour les lixiviats DF-ox, DF-anox, DO-ox et DO-anox. Aucune différence significative dans le comportement de ces paramètres n'a été observée entre les rinçages en conditions oxiques et anoxiques.

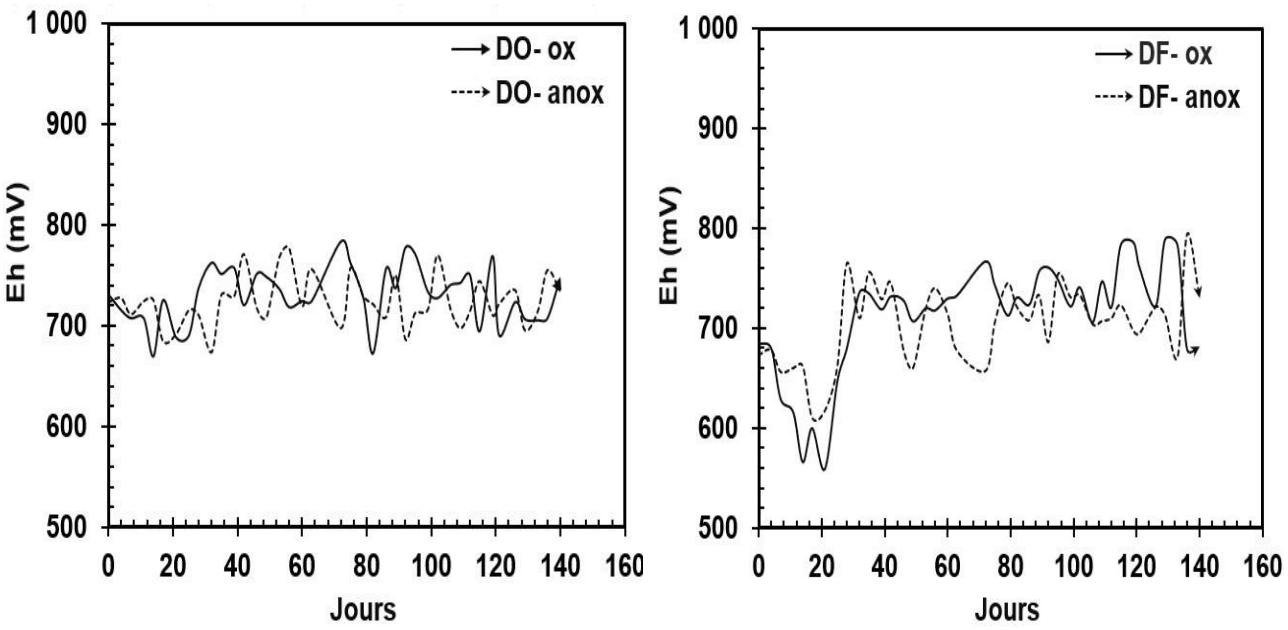


Figure 4.6. Évolution du Eh des lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

Les résultats des analyses géochimiques (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) sont comparés aux valeurs de la directive 019 (MELCCFP, 2025). Cette comparaison est à titre indicatif car les essais en mini-cellules d'altération ne représentent pas des conditions réalistes. Ainsi, les concentrations d'As dans les lixiviats des rejets sulfureux DF-ox, DF-anox, DO-ox et DO-anox sont inférieures à la norme D019 (0,1 mg/L) (MELCCFP, 2025) (figure 4.8). En revanche, celles de Cu, Fe et Zn (figures 4.9, 4.10 et 4.11 respectivement) dans les lixiviats DF-ox et DF-anox dépassent les seuils de la D019 tout au long de l'essai (D019 = 0,1 mg/L pour Cu, 3 mg/L pour Fe et 0,4 mg/L pour Zn). Pour les rejets DO-ox et DO-anox, les concentrations de Cu, Fe et Zn ne dépassent les seuils réglementaires que jusqu'au 40e jour (figures 4.9 à 4.11). Les concentrations non conformes de Ni (supérieures à 0,25 mg/L), sont observées uniquement lors du premier rinçage de DF-ox et DF-anox (figure 4.12). Quant au Pb, ses concentrations sont inférieures à la D019 (0,08 mg/L) dans tous les lixiviats (figure 4.13).

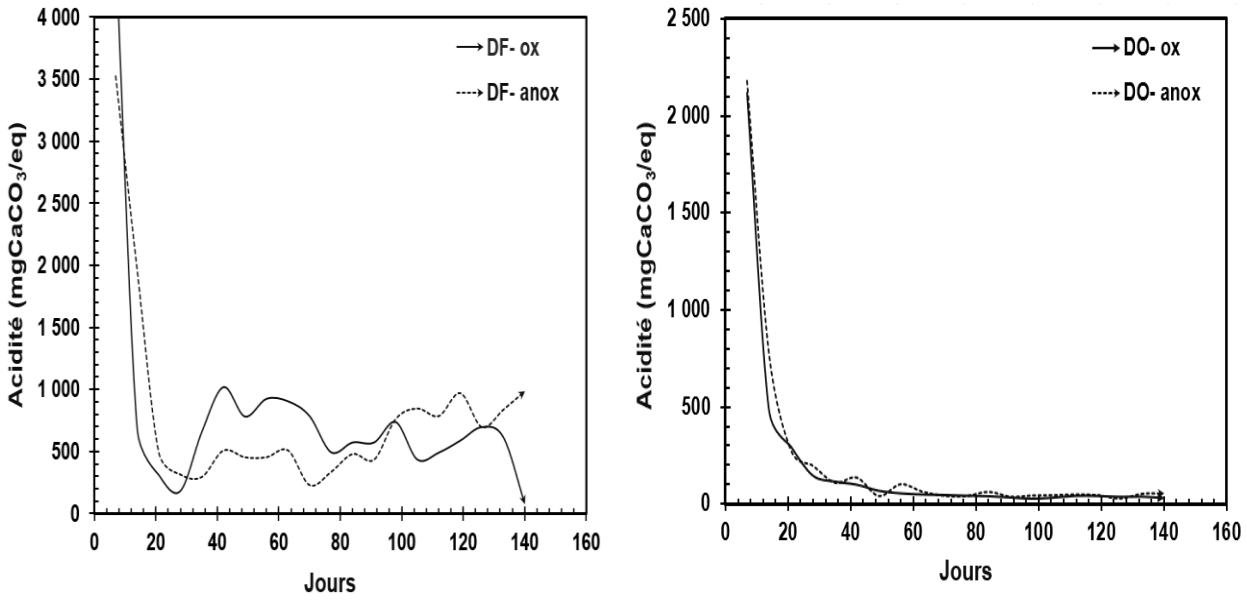


Figure 4.7. Évolution de l'acidité des lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

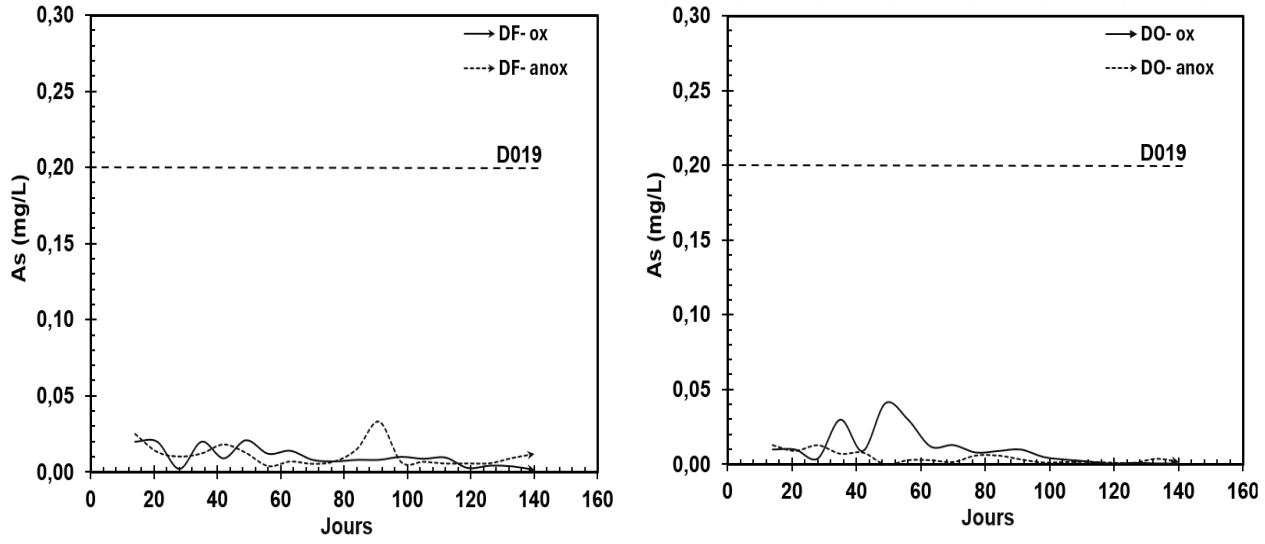


Figure 4.8. Évolution des concentrations d'As dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

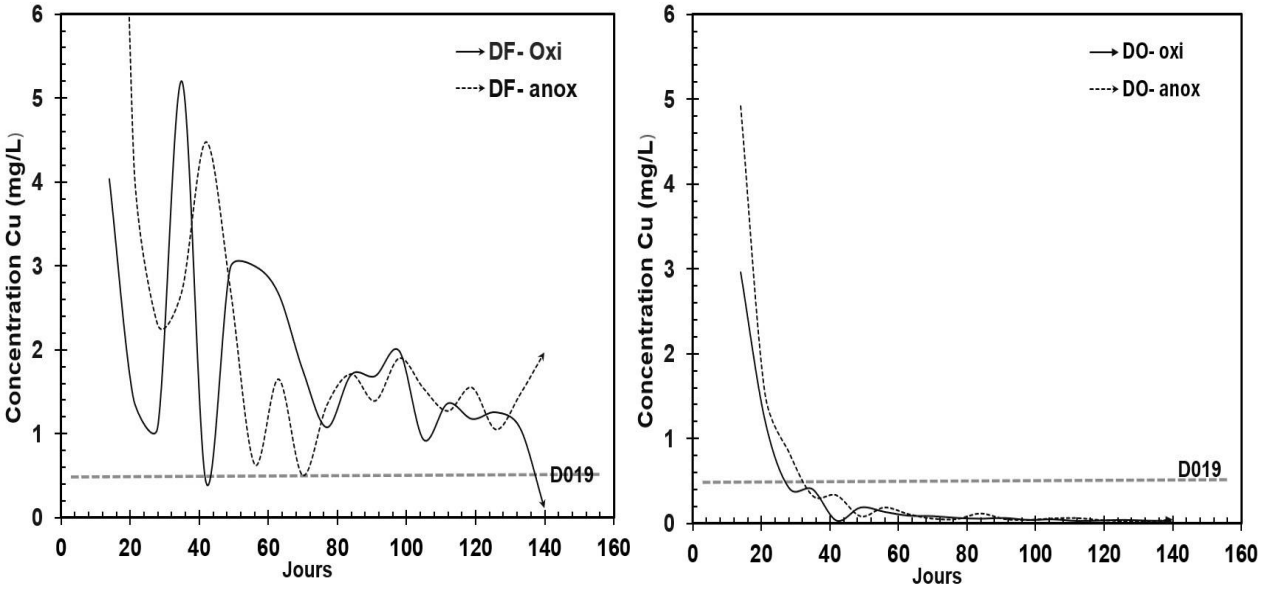


Figure 4.9. Évolution des concentrations de Cu dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

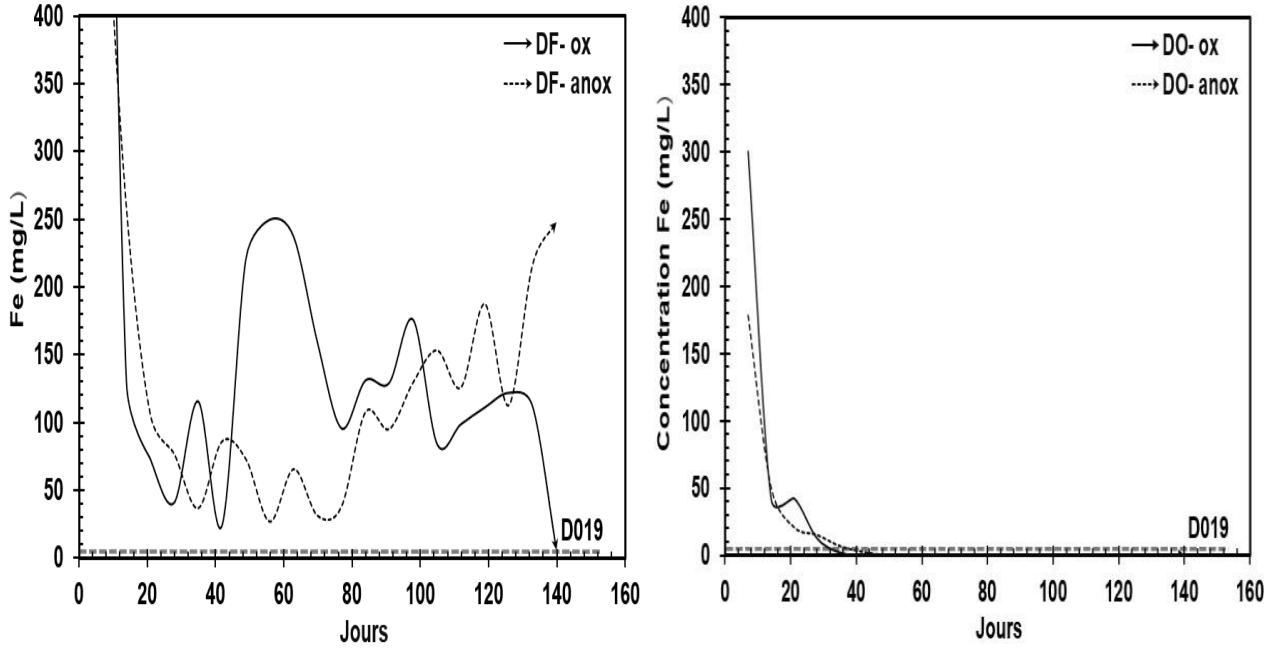


Figure 4.10. Évolution des concentrations de Fe dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

Les courbes d'évolution des concentrations en sulfates montrent une tendance générale à la décroissance pour les rejets DF et DO, avec des valeurs variantes entre 7283 mg/L et 81 mg/L, mais les concentrations de sulfate semblent plus stables dans DF que dans DO. Aucune différence

majeure dans le comportement de ces éléments n'a été observée entre les rinçages en CO vs CA (figures 4.14).

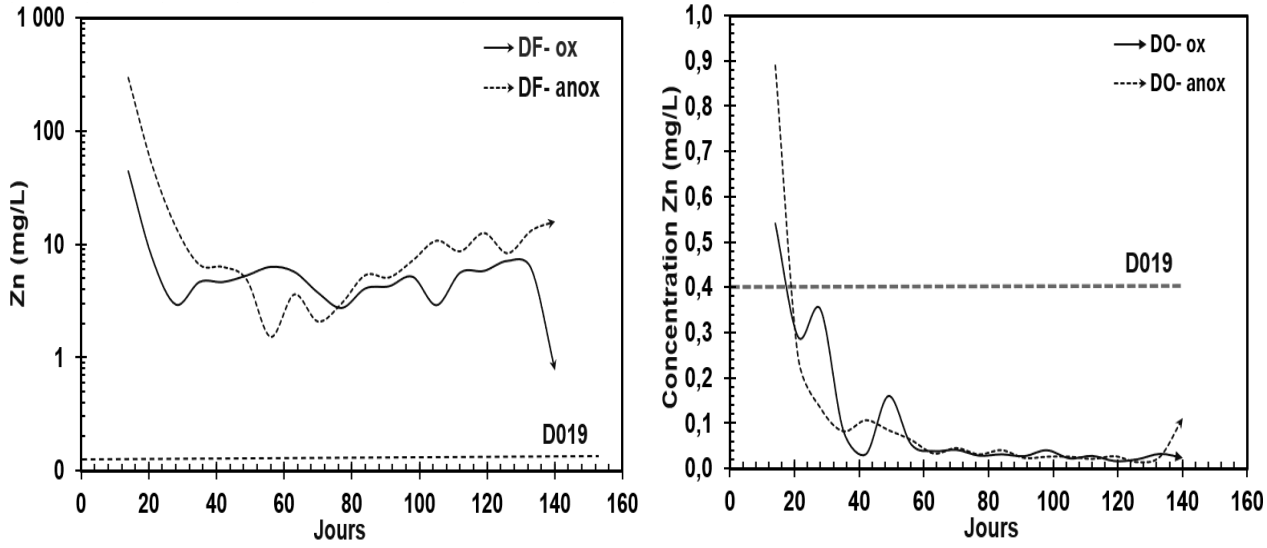


Figure 4.11. Évolution des concentrations de Zn dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

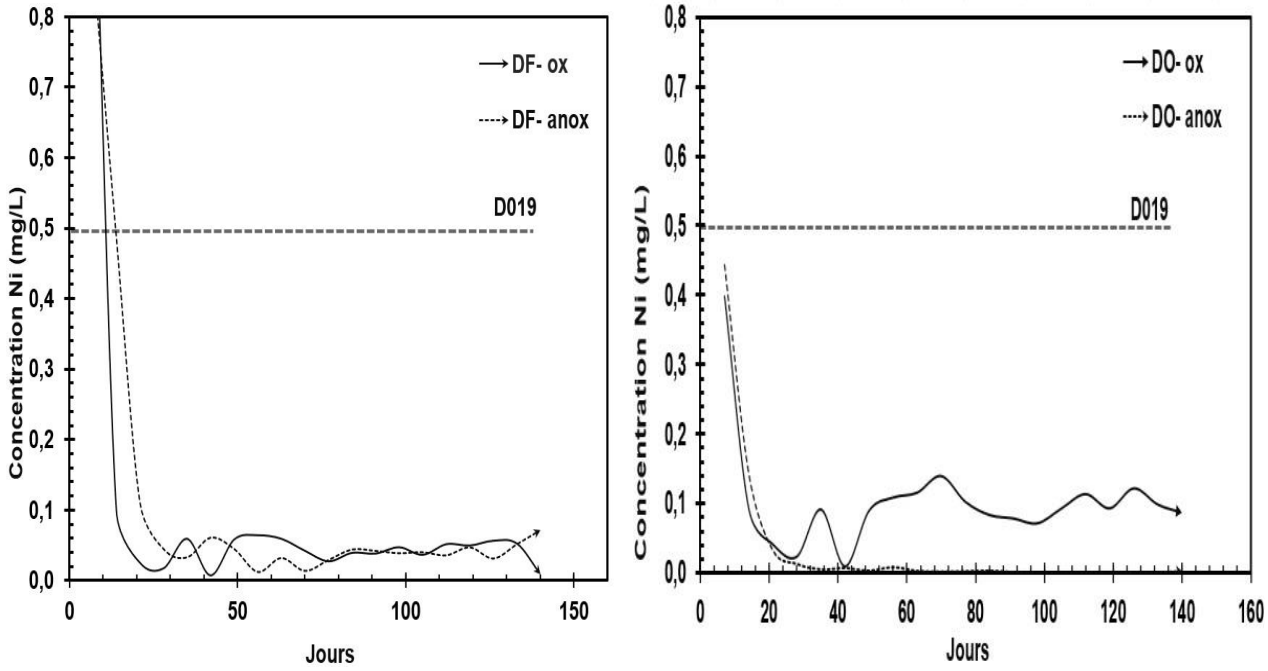


Figure 4.12. Évolution des concentrations de Ni dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

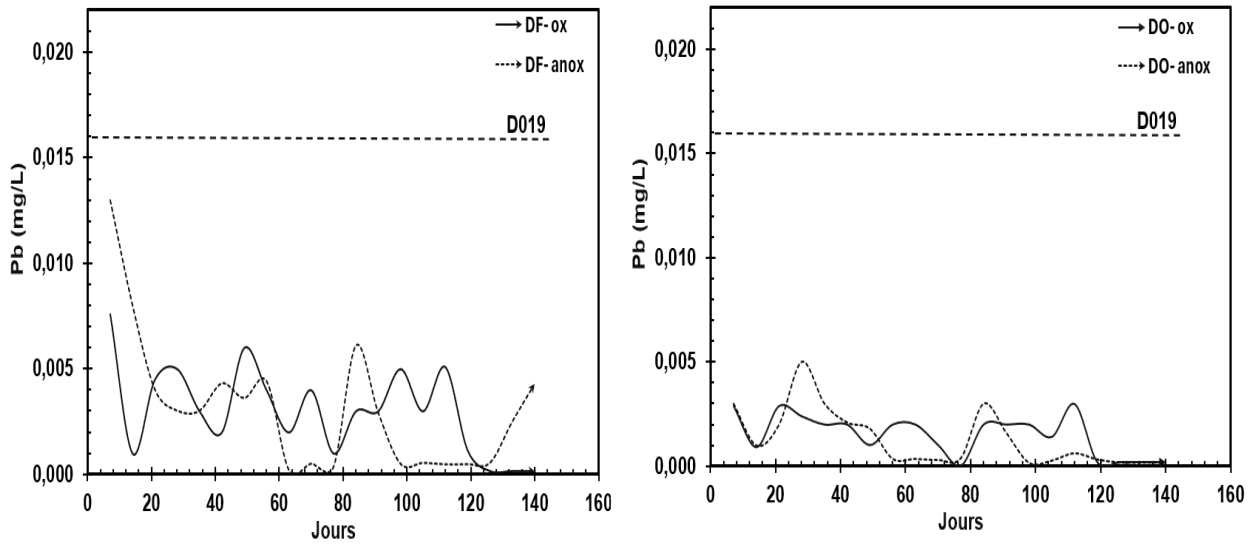


Figure 4.13. Évolution des concentrations de Pb dans les lixiviats des rejets DF et DO en CO vs CA

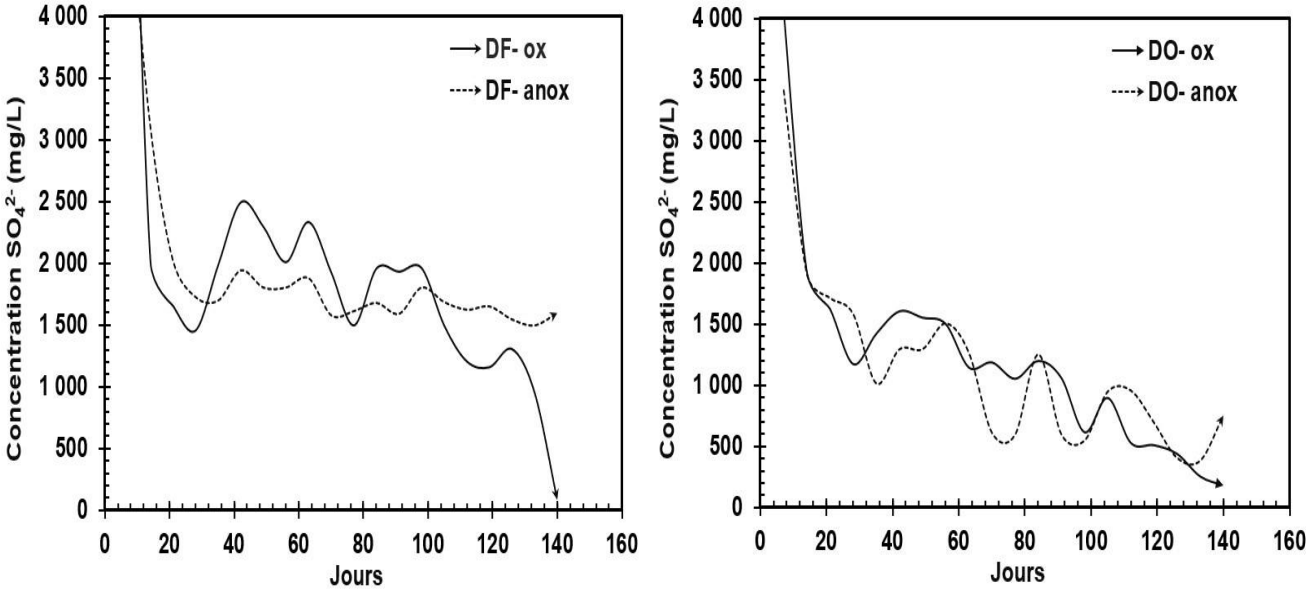


Figure 4.14. Évolution des concentrations de SO_4^{2-} dans les rejets DF et DO en CO vs CA

4.5.2. Évolution géochimique des lixiviats des rejets désulfurés en conditions oxique et anoxique

Les résultats d'analyse des lixiviats des matériaux désulfurés illustrés dans les figures 4.15 et 4.26 montrent que les échantillons EF-ox, EF-anox, EO-ox, EO-anox, WD-ox et WD-anox présentent un pH neutre et relativement stable tout au long de l'essai (figure 4.15). Ces matériaux affichent également les valeurs de CE faibles (figure 4.16). Les lixiviats des échantillons EF et EO ont des CE initiales inférieures à 4 mS/cm, qui diminuent de manière significative autour du 20e jour, atteignant des valeurs proches de zéro vers la fin de l'essai. Comme dans les matériaux sulfureux DF et DO, les valeurs maximales de la CE sont également observées lors des premiers rinçages pour les mêmes raisons expliquées dans la section précédente (figure 4.16).

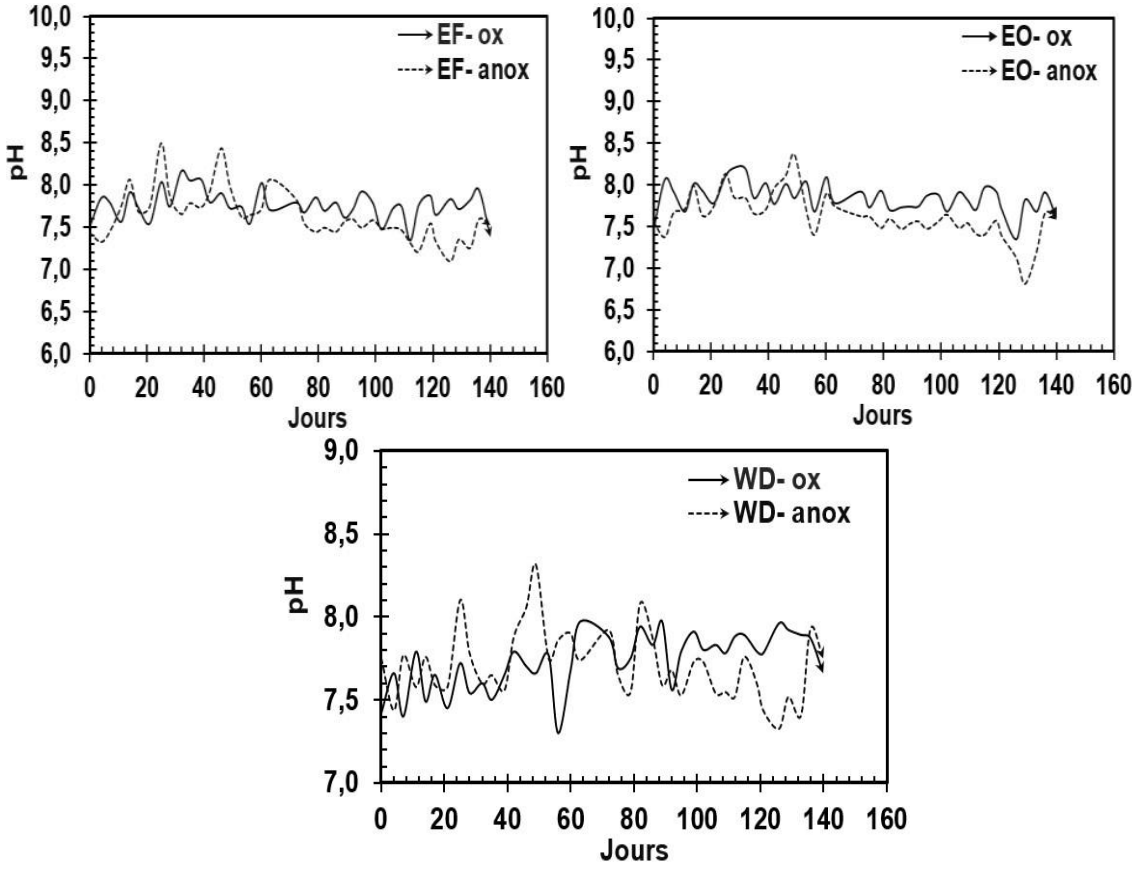


Figure 4.15. Évolution du pH des lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

Quant aux lixiviats des échantillons WD, leur CE initiale de 1,2 mS/cm chute progressivement jusqu'à des valeurs proches de zéro vers le 60e jour. Le Eh de tous ces lixiviats varie entre 388 et 750 mV (figure 4.17). Leur acidité (figure 4.18) est relativement faible, oscillant entre 1,6 et 18,2 mg$CaCO_3$/eq, et est nettement inférieure à celle des matériaux sulfureux DF et DO. Les courbes d'évolution du pH, du Eh, de la CE et de l'acidité présentent un comportement similaire, que ce soit en CO ou CA.

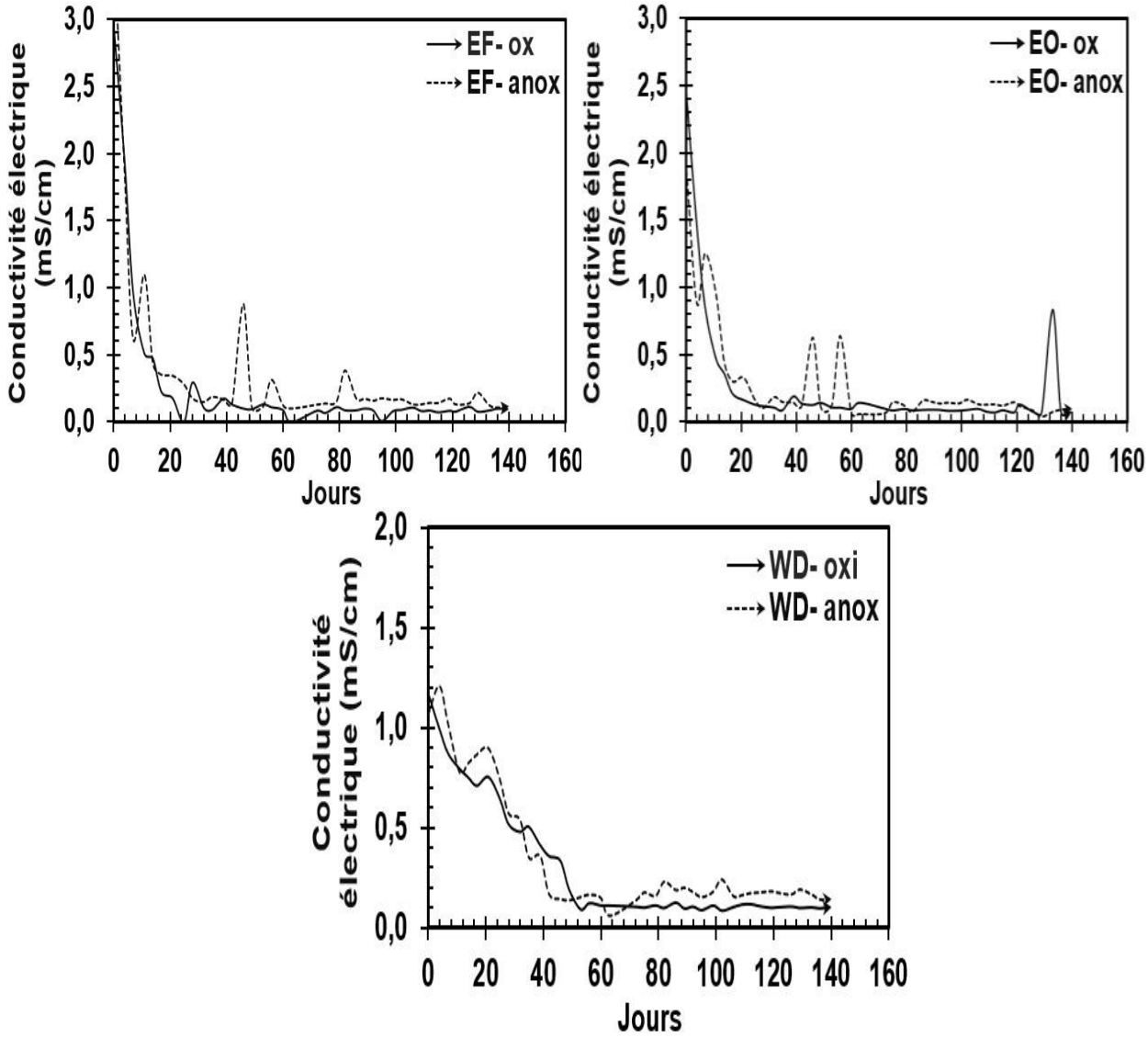


Figure 4.16. Évolution de la CE dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

Concernant l'alcalinité des matériaux désulfurés (EF-ox, EF-anox, EO-ox, EO-anox, WD-ox, WD-anox), elle reste relativement stable, avec des valeurs comprises entre 24 et 102 mg $CaCO_3$/eq. De plus, l'alcalinité est systématiquement plus élevée en CA qu'en CO pour ces trois matériaux désulfurés étudiés (figure 4.19).

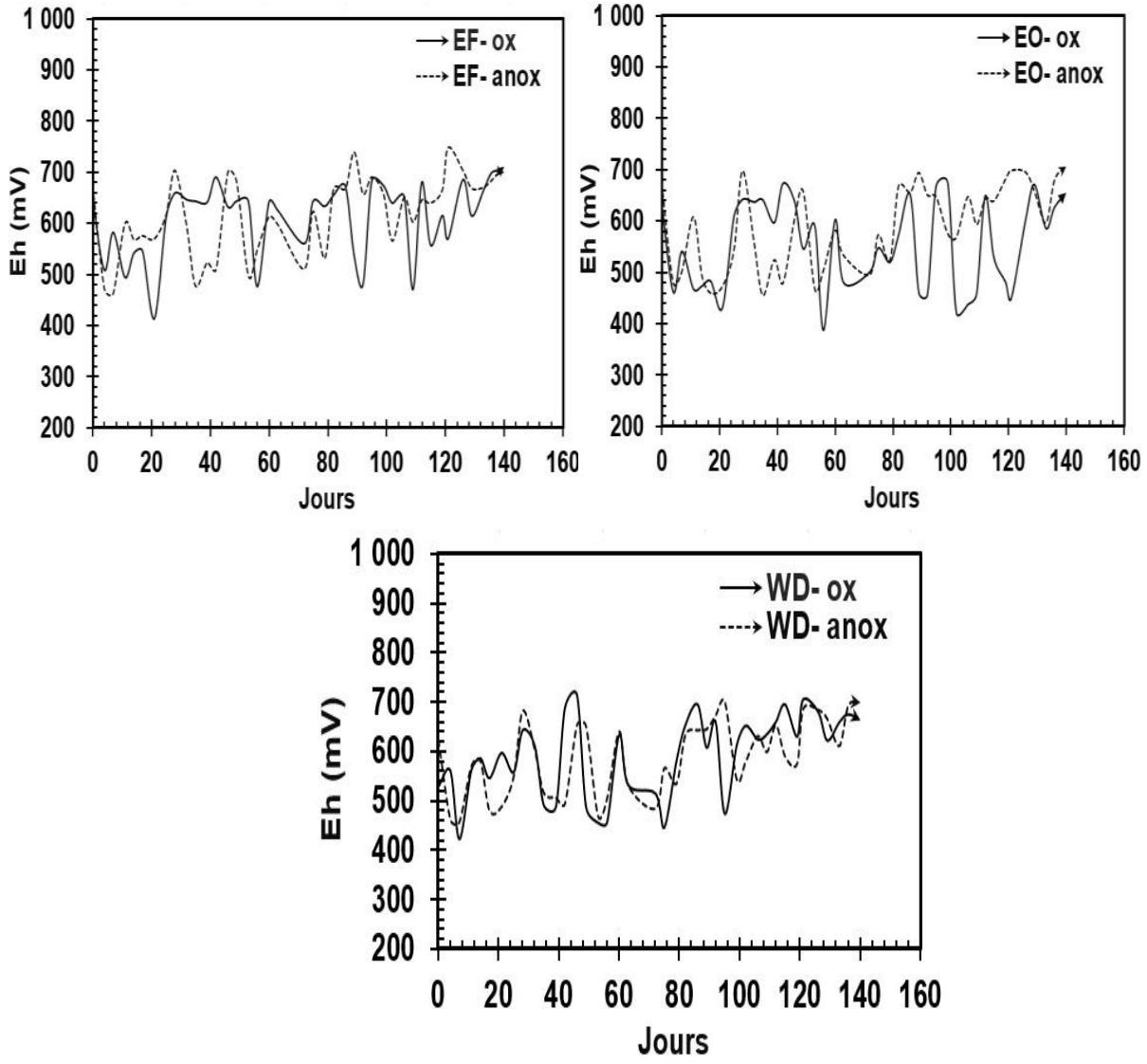


Figure 4.17. Évolution du Eh dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

En ce qui concerne les résultats des analyses géochimiques (As, Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, sulfate) présentés dans les figures 4.20 à 4.26, les concentrations en As sont conformes à la directive D019 (MELCCFP, 2025) pour les échantillons WD-ox et WD-anox, mais elles dépassent les seuils réglementaires (0,1 mg/L) pour les lixiviats EF-ox, EF-anox, EO-ox et EO-anox. Les

concentrations varient, respectivement, entre 0,05 et 0,6 mg/L pour EF-ox, entre 0,54 et 2,12 mg/L pour EF-anox, entre 0,086 et 1,23 mg/L pour EO-ox, et entre 0,27 et 1,22 mg/L pour EO-anox. Aucune différence significative de comportement de l'As n'est observée entre les CO vs CA dans ces matériaux, à l'exception des échantillons EF, où les lixiviats en CA présentent des teneurs plus élevées que les lixiviats en CO (figure 4.20).

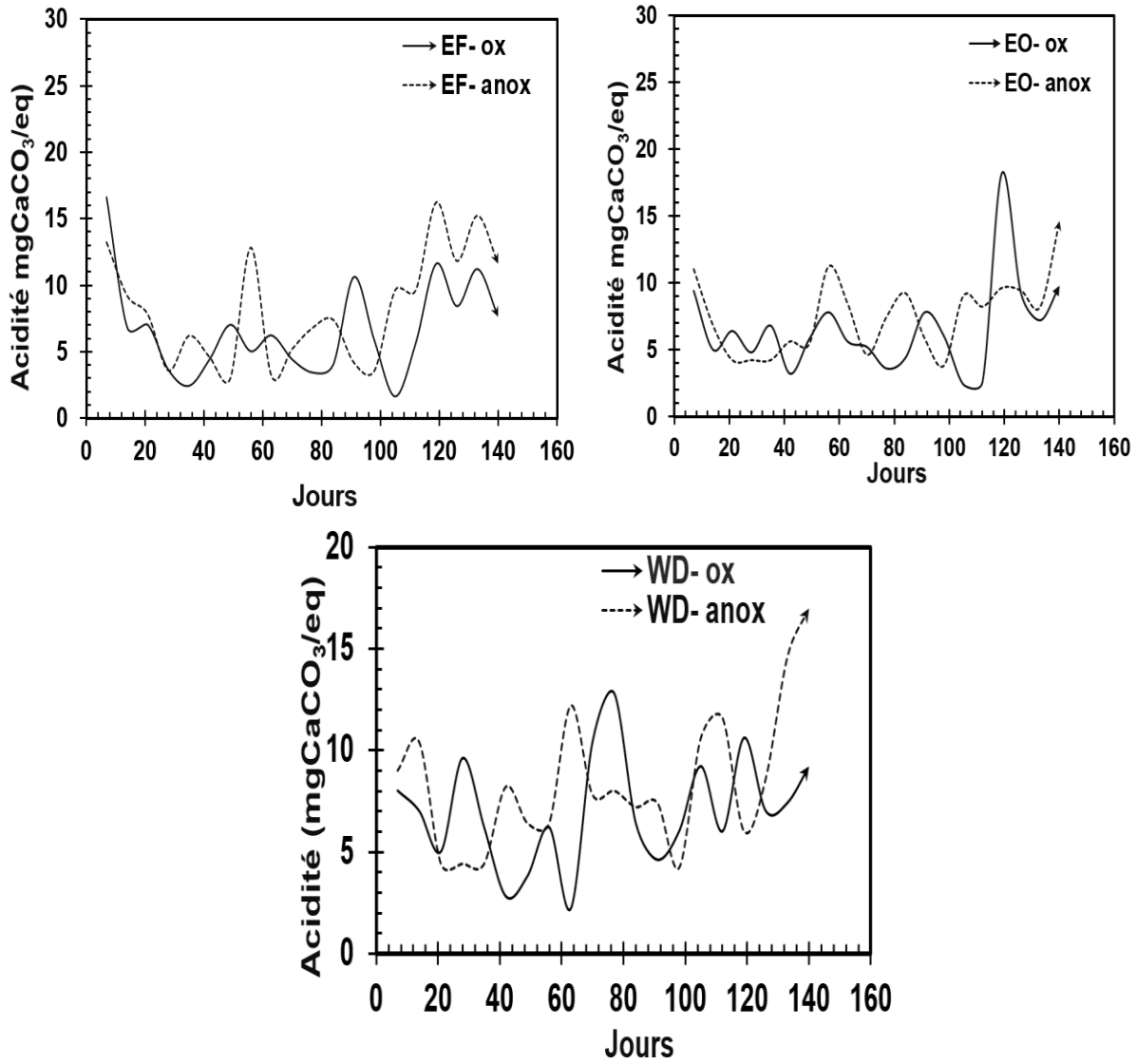


Figure 4.18. Évolution de l'acidité dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

Les concentrations en Fe, Pb, Zn, Cu, et Ni sont conformes à la réglementation en vigueur, et le comportement des lixiviats est similaire en CO vs CA (figures 4.21 à 4.25). Quant au Ni, des valeurs non conformes sont uniquement lors du dernier rinçage de WD-ox. Les concentrations en SO_4^{2-} avoisinent 1000 mg/L au début de l'essai, puis diminuent rapidement pour atteindre des valeurs

très faibles (< 10 mg/L) au fil de l'essai. L'évolution des concentrations des sulfates est quasi identique en présence ou en absence d'oxygène exceptée dans EF où leurs valeurs décroissent en dessous de la limite de détection à des jours différents : vers le 60 ième jour dans EF-ox et vers le 100 ième jour dans EF-anox (figures 4.26).

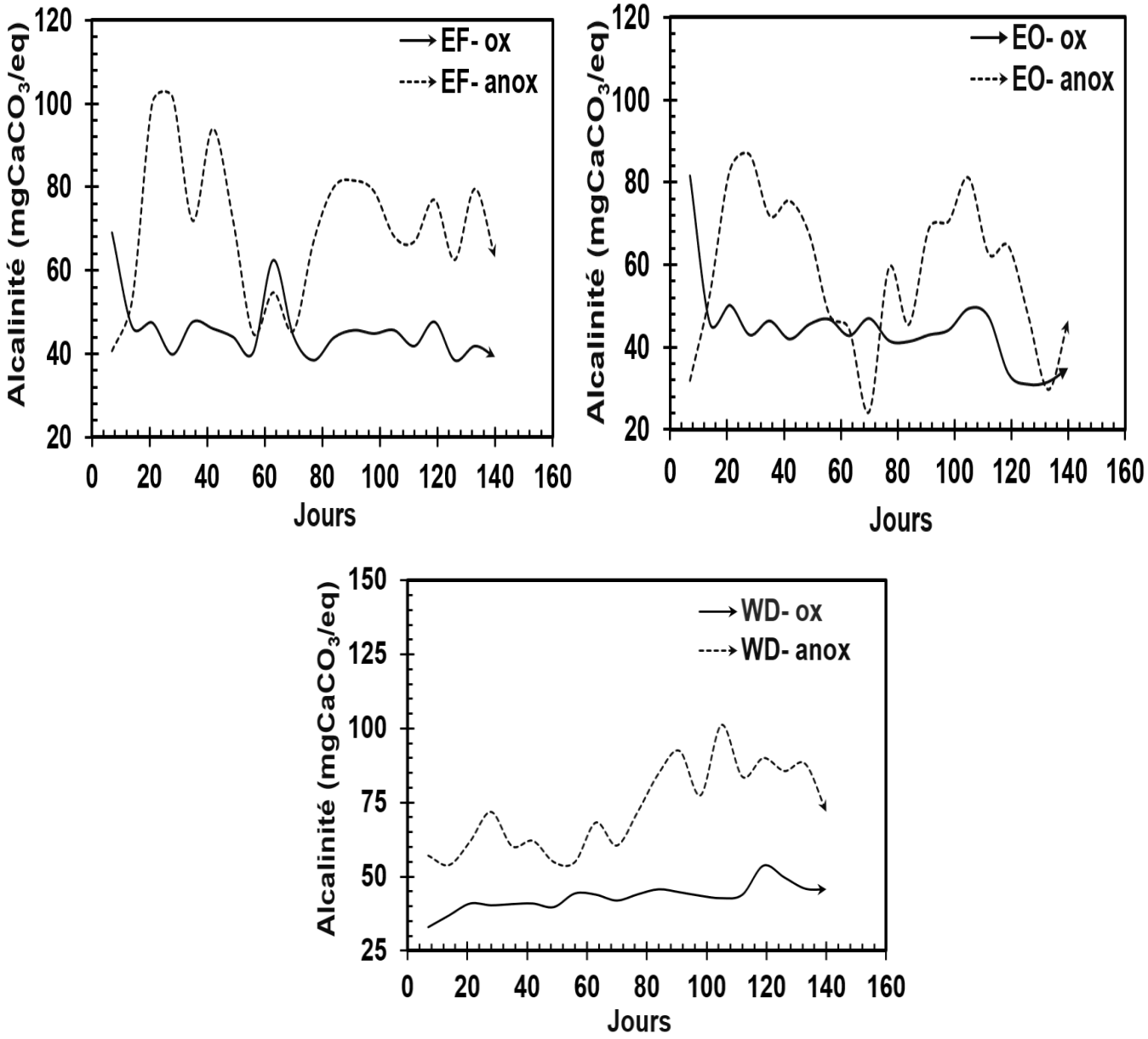


Figure 4.19. Évolution de l'alcalinité dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

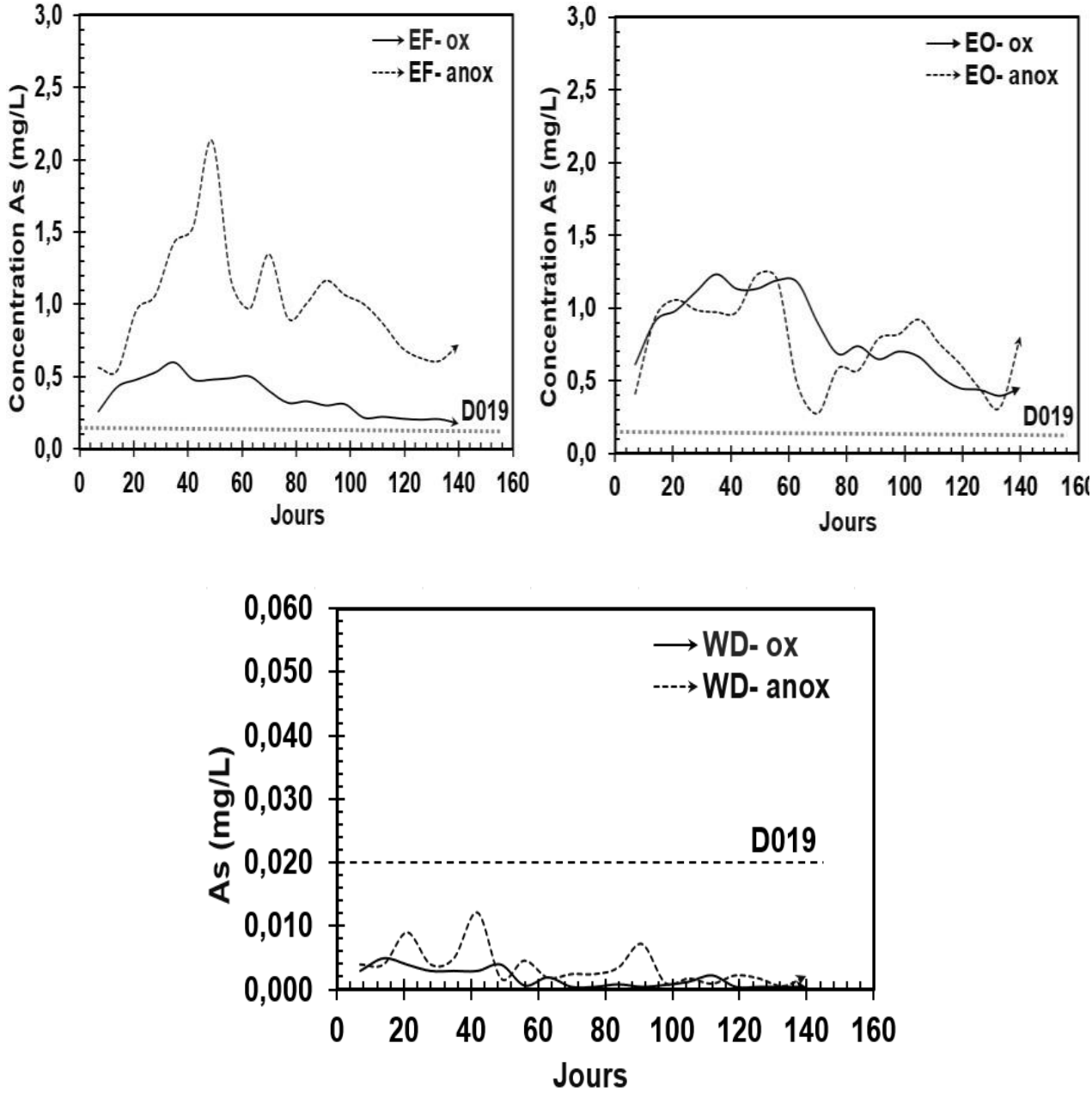


Figure 4.20. Évolution de l'As dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

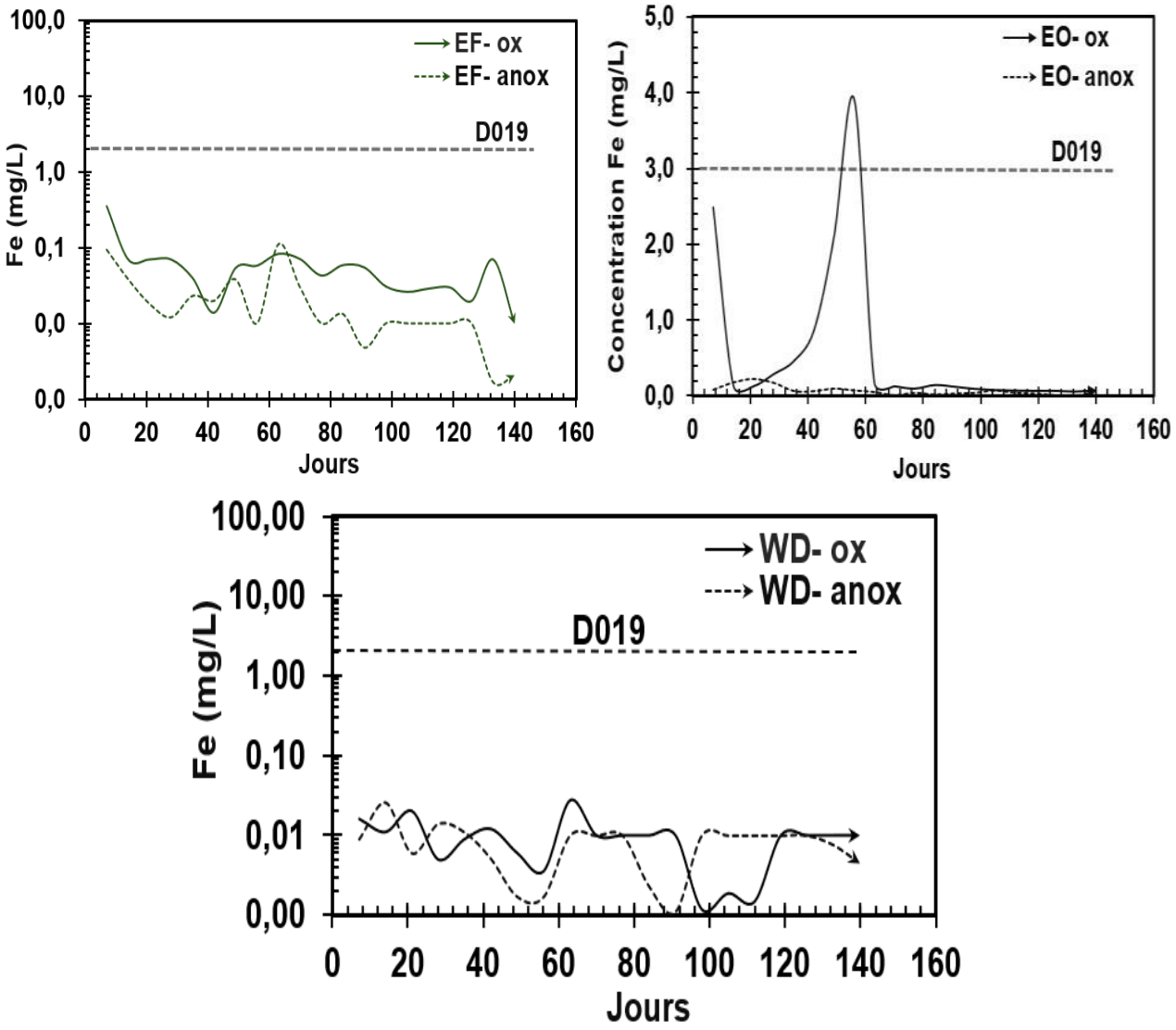


Figure 4.21. Évolution des concentrations du Fe dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

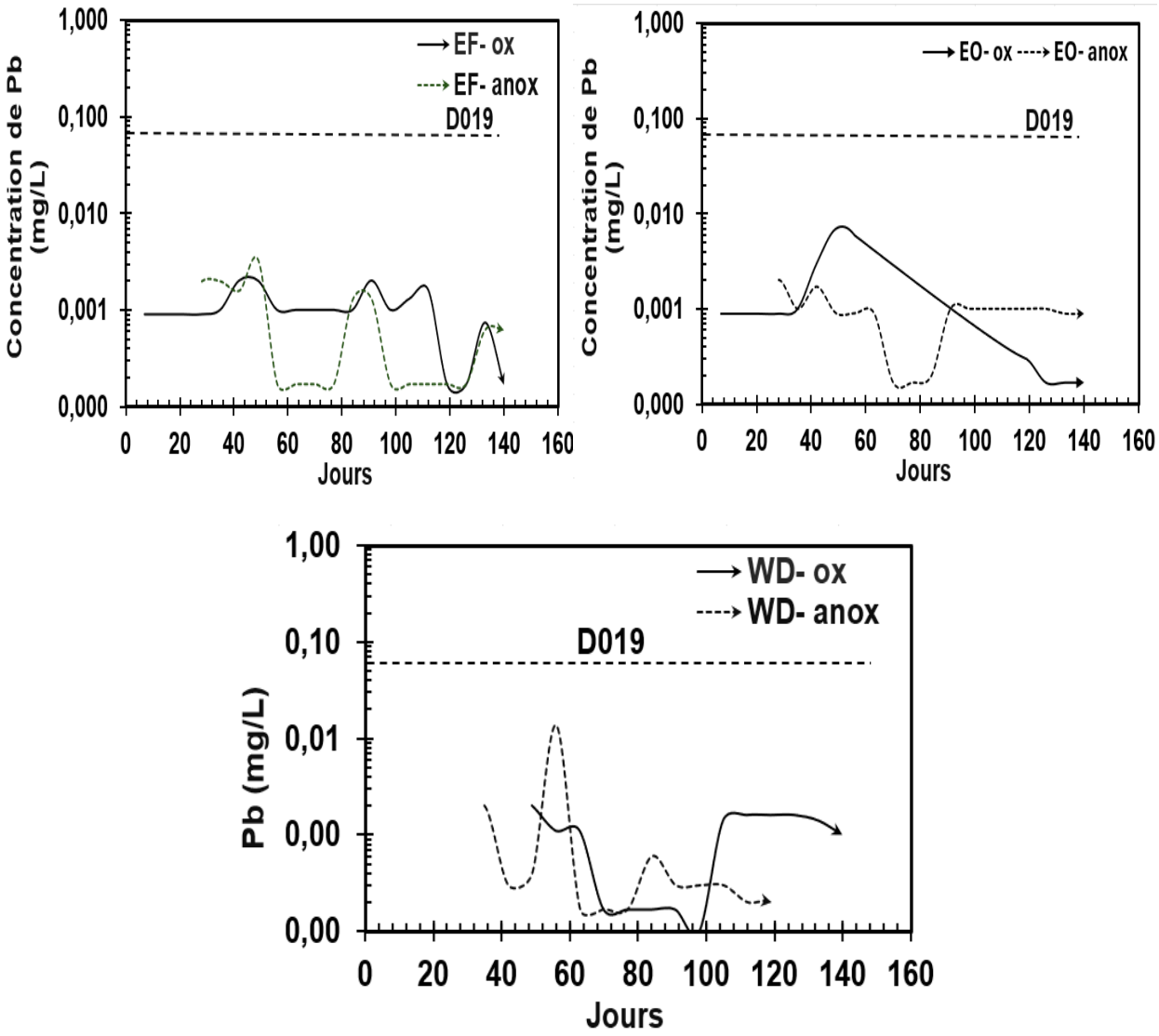


Figure 4.22. Évolution des concentrations de Pb dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

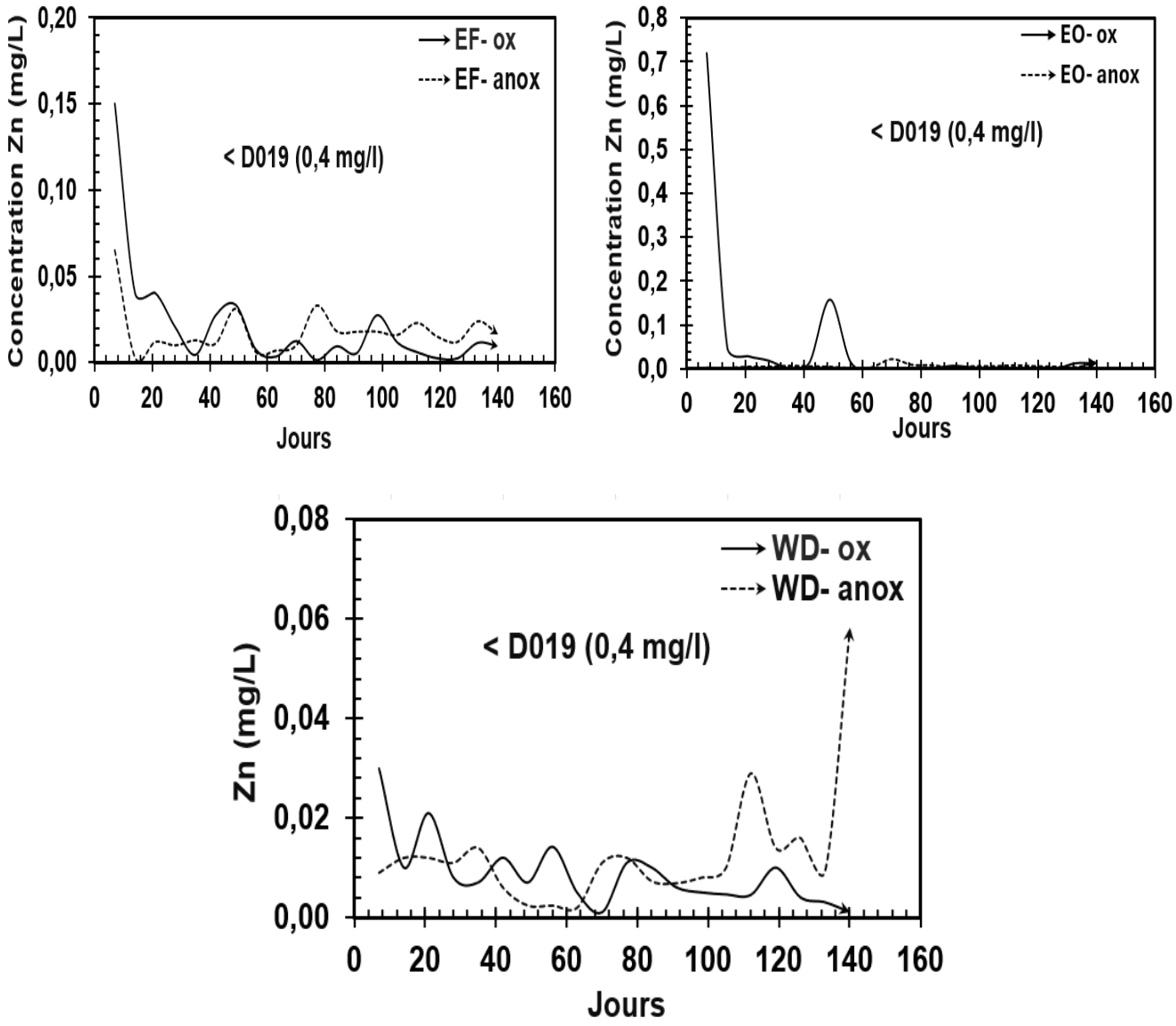


Figure 4.23. Évolution des concentrations de Zn dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, CO vs CA

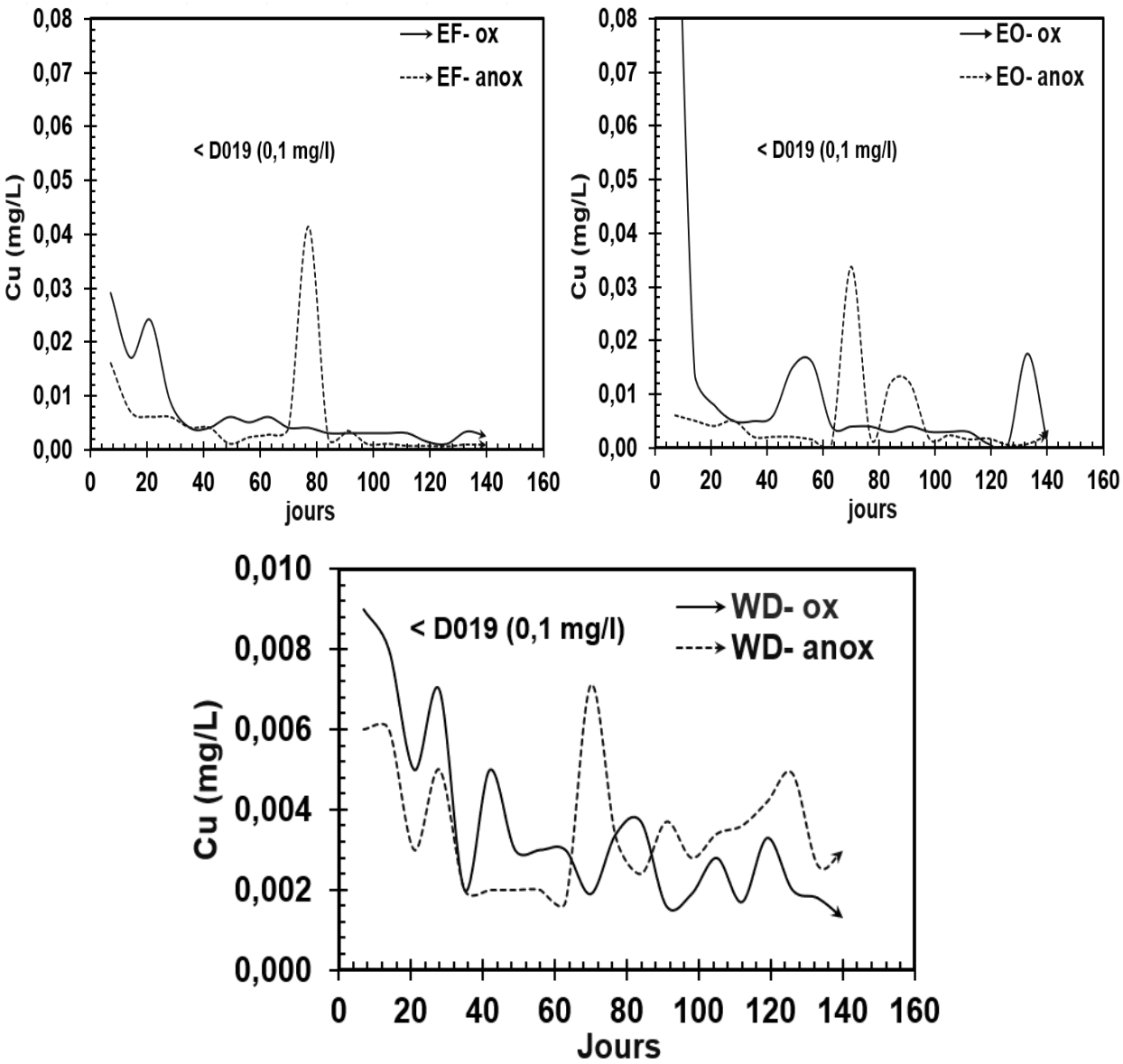


Figure 4.24. Évolution des concentrations de Cu dans les matériaux EF, EO et WD, en CO vs CA

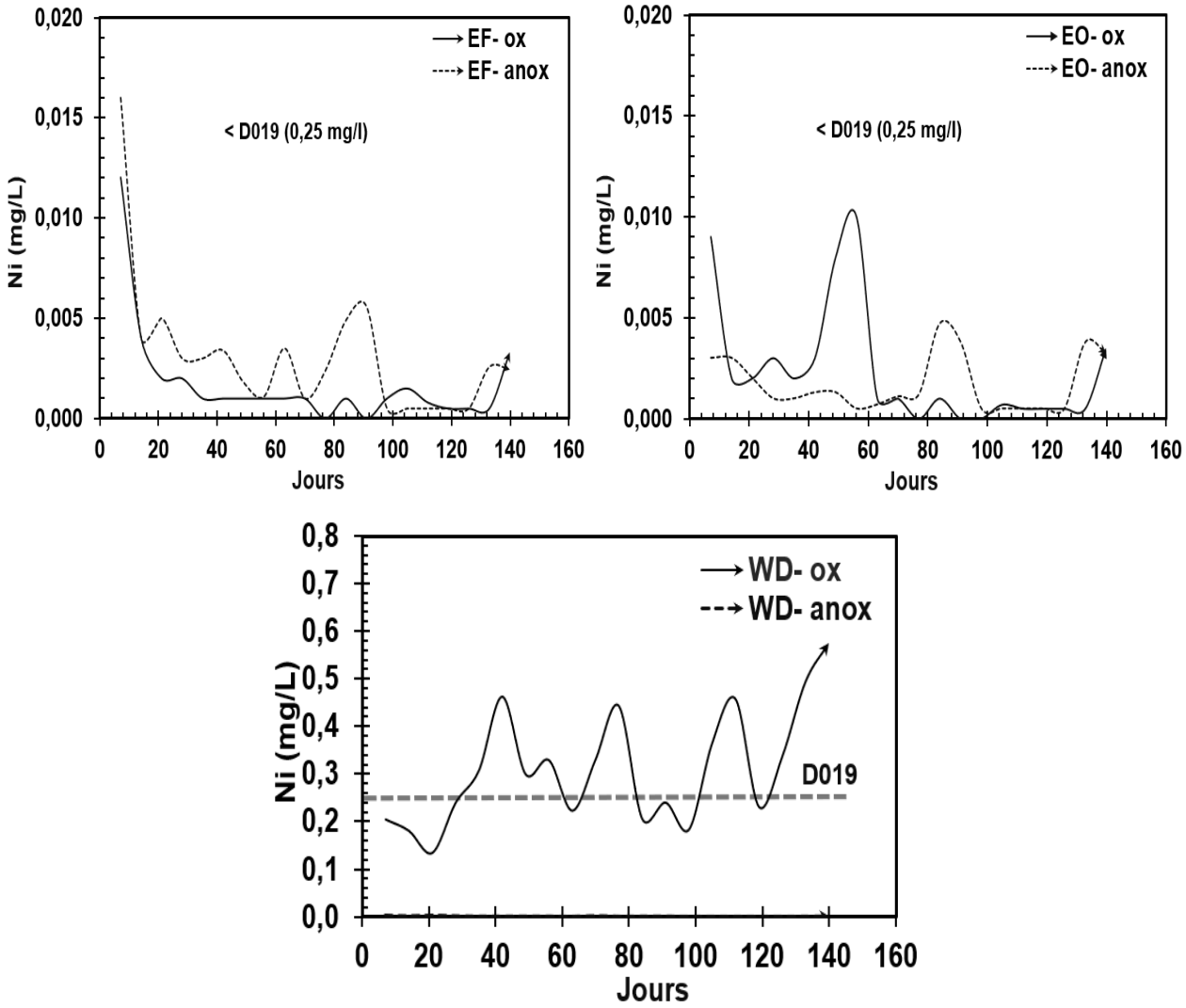


Figure 4.25. Évolution des concentrations de Ni dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

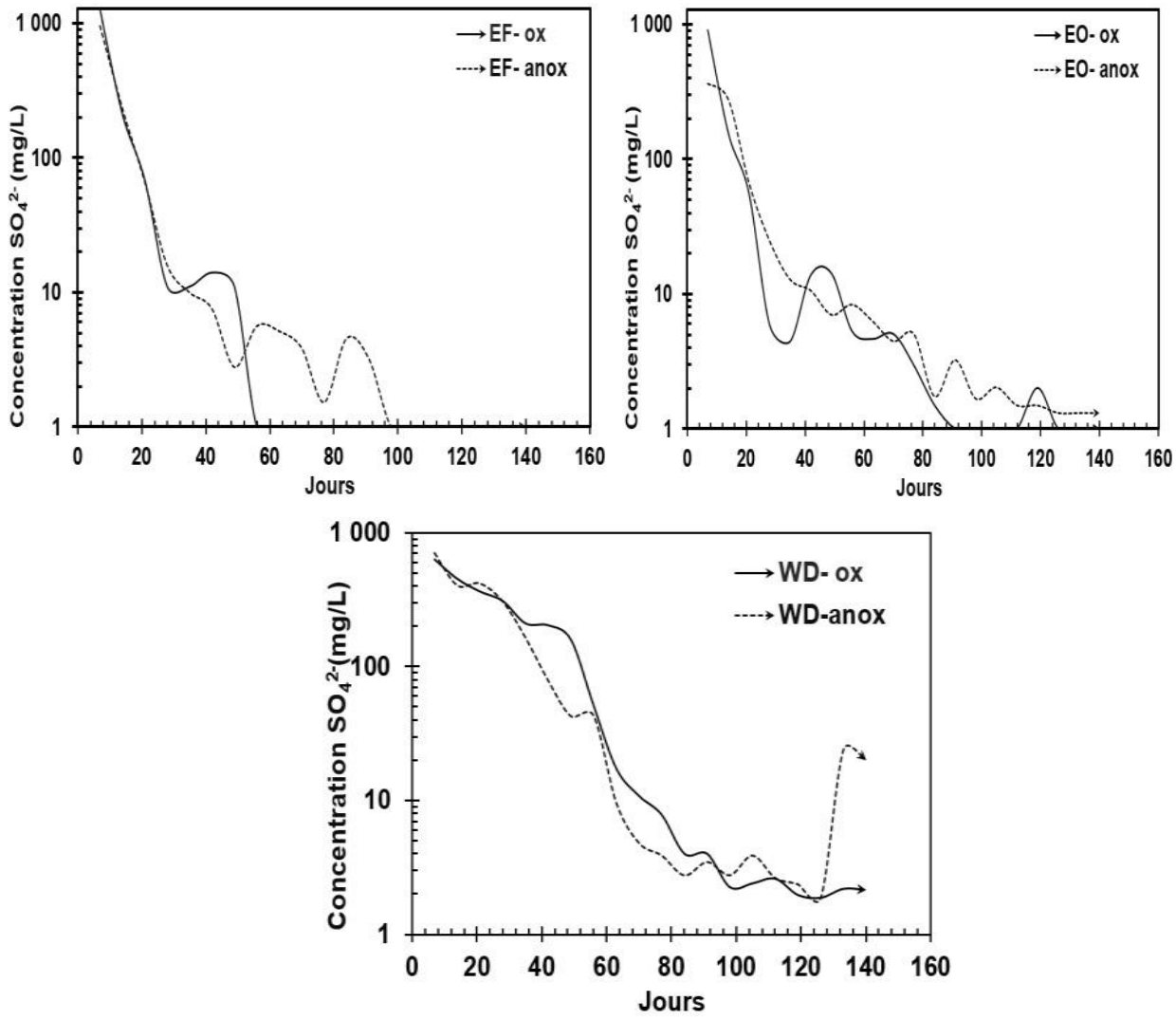


Figure 4.26. Évolution des concentrations de SO_4^{2-} dans les lixiviats des rejets EF, EO et WD, en CO vs CA

4.6. Courbes d'oxydation-neutralisation et courbes des épuisements

Cette section présente les courbes d'oxydation-neutralisation et les courbes d'épuisement du S, des éléments neutralisants (Ca, Mg et Mn), ainsi que de l'As. La courbe d'oxydation-neutralisation permet de statuer sur le PGA des rejets. De manière similaire, les épuisements sont calculés à partir des concentrations cumulées et normalisées des éléments dont on veut estimer le temps d'épuisement.

4.6.1. Courbes d'oxydation-neutralisation

La courbe d'oxydation-neutralisation représente les concentrations cumulées normalisées du SO_4^{2-} en fonction de celles des neutralisants (Ca, Mg, et Mn) présents dans les lixiviats des rejets DF, DO, EF, EO et WD, sous CO vs CA. La zone proche de l'axe (Ca + Mg + Mn) correspond à la zone non génératrice d'acidité, tandis que la zone proche de l'axe des sulfates représente la zone génératrice d'acidité (Villeneuve et al., 2004; Benzaazoua et al., 2004).

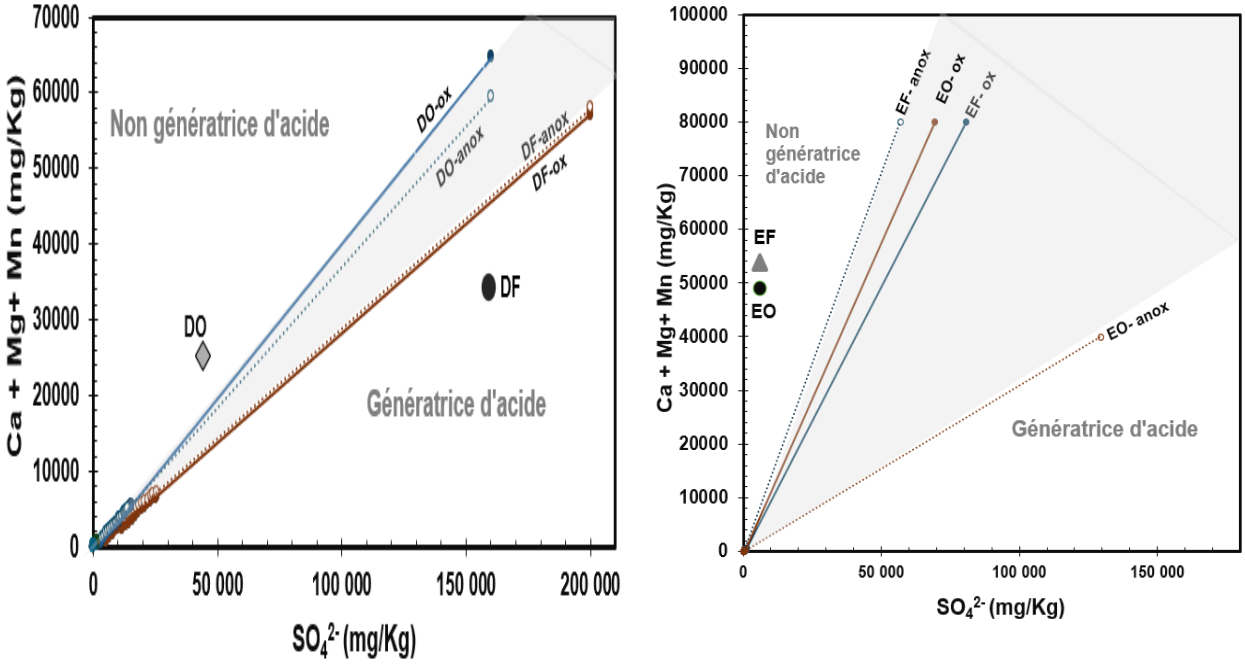


Figure 4.27. Courbes d'oxydation-neutralisation des matériaux DF, DO, EF, EO en CO vs CA

Cette méthode repose sur plusieurs hypothèses : (1) l'environnement géochimique demeure constant, (2) le rapport entre les produits de neutralisation et ceux d'oxydation reste linéaire, et (3) la minéralogie ne modifie pas cette linéarité à long terme (épuisement minéralogique ou

précipitation) (Benzaazoua et al., 2004). Selon ces courbes, les matériaux DO, EF, EO et WD sont considérés comme non générateurs d'acidité à long terme, tandis que les matériaux DF sont générateurs d'acidité à long terme, que ce soit en CO ou en CA. Néanmoins ces courbes montrent aussi qu'elles sont moins fiables pour un matériau oxydé puisque Doyon oxydé est classé non générateur d'acidité alors que le pH de ses lixiviats est très acide (pH < 4).

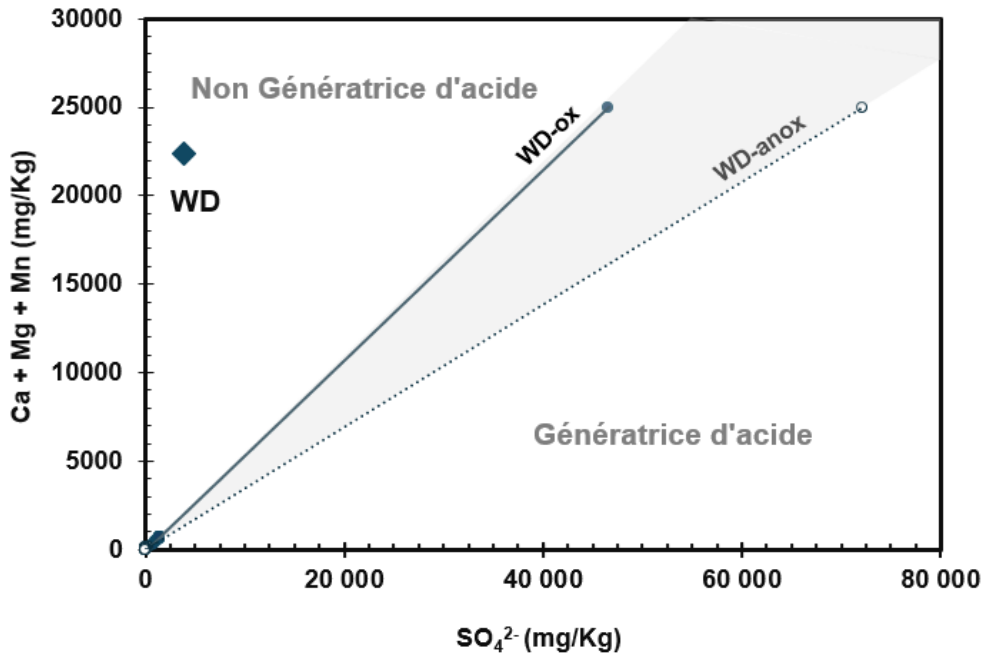


Figure 4.28. Courbes d'oxydation-neutralisation des matériaux WD en CO vs CA

Dans les graphiques d'oxydation-neutralisation, la pente des matériaux oxydés DO-anox et EO-anox, ainsi que celle des matériaux désulfurés WD-anox, est plus petite que celle de leurs homologues en CO (figure 4.7). L'inverse est observé pour les courbes des matériaux EF, où la pente la est plus petite est en CA (EF-anox). Pour les matériaux DF-ox et DF-anox, leurs courbes d'oxydation-neutralisation sont presque identiques, avec une pente quasi-similaire (figures 4.27 et 4.28).

4.6.2. Courbes des épuisements du soufre, des neutralisants (Ca + Mg + Mn) et de l'As

L'épuisement d'un élément x (x = S ou As ou Ca + Mg + Mn, etc.) à chaque rinçage (ou à un temps t) est le rapport entre la différence entre la concentration totale initiale et la charge cumulée

normalisée de l'élément x dans le lixiviat, divisé par la concentration totale initiale, le tout multiplié par 100. Cette relation est donnée par la formule 4.1 suivante:

$$\text{Épuisement de } X\ (\%) = [(Cinitial - CCnXlixiviat) / Cinitial] \times 100 \quad (4.1)$$

où :

$C_{initial}$: concentration totale initiale de l'élément X dans le matériau (µg/g)

$C_{CnXlixiviat}$: charge cumulée normalisée de X dans le lixiviat au temps t (ou rinçage) (mg/kg)

Les formules détaillées du calcul des épuisements de ces éléments sont présentées dans le chapitre 3. Les courbes évolutives des épuisements en fonction du temps ont été tracées puis extrapolées à l'aide de la courbe de tendance et de son équation, ce qui a permis d'estimer le temps maximal d'épuisement du S, des neutralisants et de l'As. Dans le graphique des épuisements du S et des neutralisants, si les neutralisants s'épuisent plus rapidement que le soufre (phase génératrice d'acidité), le drainage qui résultera sera acide (Benzaazoua et al., 2004), et inversement, si les neutralisants persistent plus longtemps que le S, le drainage restera neutre. Les courbes d'épuisement du soufre, des éléments neutralisants (Ca + Mg + Mn) et de l'As sont présentées dans les figures 4.29 à 4.32.

Pour les matériaux DF-ox et DF-anox, le soufre s'épuise après les éléments neutralisants (soit : t_S = 862 jours et t_{neut} = 703 jours dans DF-ox ; t_S = 853 jours et t_{neut} = 682 jours pour DF-anox). Le soufre et les neutralisants s'épuisent plus rapidement en CA par rapport au CO. Dans les matériaux DO-ox et DO-anox, le soufre s'épuise bien avant les éléments neutralisants en CO et en CA (soit : t_S = 429 jours et t_{neut} = 618 jours dans DF-ox ; t_S = 467 jours et t_{neut} = 719 jours pour DO-anox). Aussi, le S s'épuise plus rapidement en CO qu'en CA, de même que les neutralisants. Un comportement similaire est observé pour les rejets EF, à la différence que les neutralisants s'épuisent en CA avant de s'épuiser en CO (soit : t_S = 8783 jours et t_{neut} = 35504 jours dans EF-ox ; t_S = 9139 jours et t_{neut} = 20786 jours pour EF-anox). L'épuisement des matériaux EO présente des similitudes avec celui des rejets EF, à la différence que le soufre s'épuise plus rapidement en CA qu'en CO (soit : t_S = 8972 jours dans EO-ox ; t_S = 6770 jours pour EO-anox). Pour les rejets WD (ox et anox), le profil d'épuisement est comparable à celui des rejets EF, mais avec des délais d'épuisement plus courts (soit : t_S = 559 jours et t_{neut} = 6317 jours dans WD-ox ; t_S = 698 jours et t_{neut} = 3372 jours pour WD-anox).

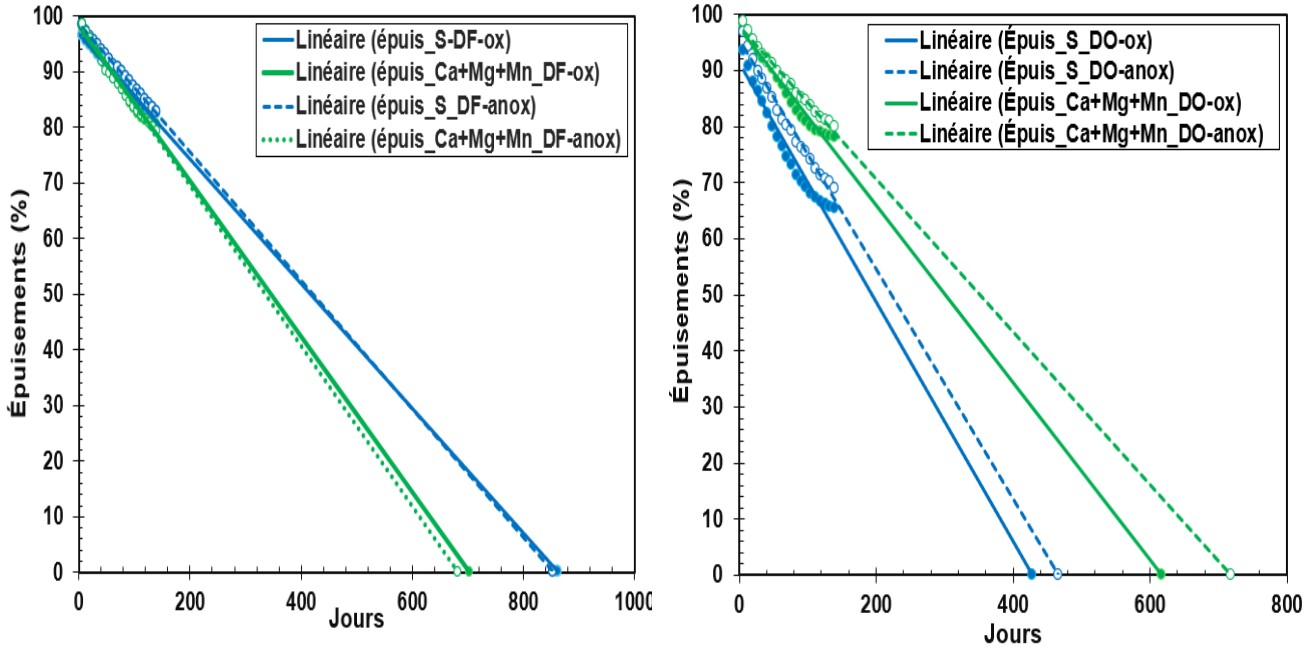


Figure 4.29. Courbes des épuisements du S et des neutralisants dans DF et DO, en CO vs CA

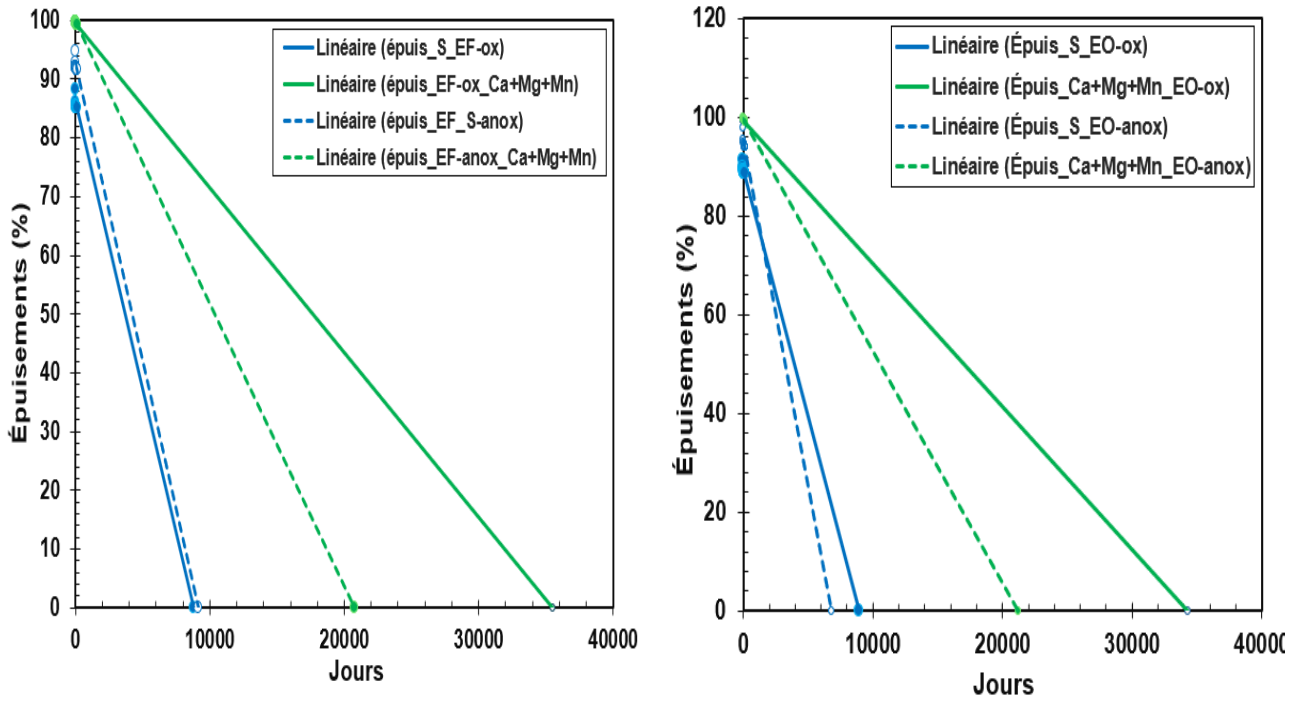


Figure 4.30. Courbes des épuisements du S et des neutralisants dans EF et EO, en CO vs CA

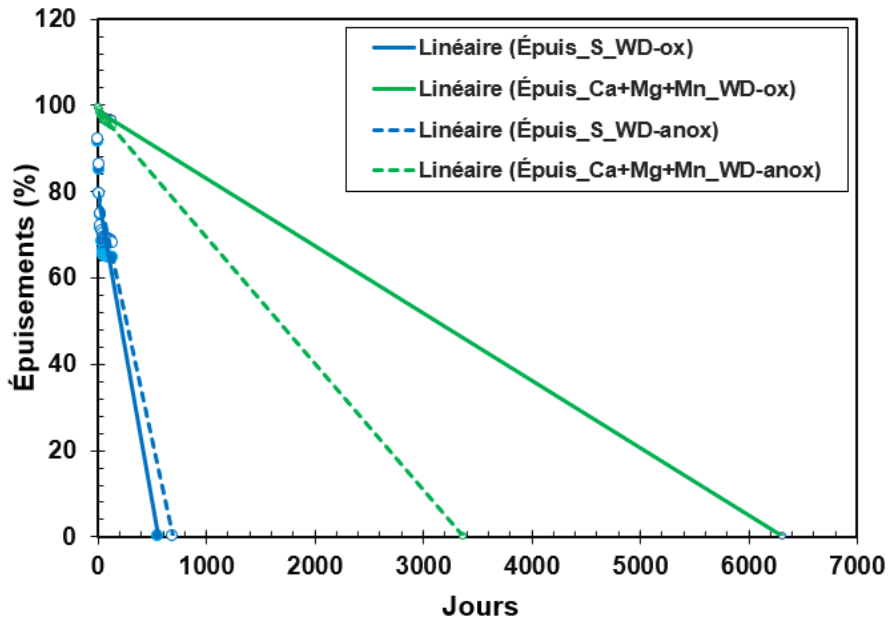


Figure 4.31. Courbes des épuisements du S et des neutralisants dans WD, en CO vs CA

D'un point de vue global, le S s'épuise plus rapidement dans DO, EF, EO et WD, en CO vs CA. Cela suggère que les eaux de drainage de DO pourraient devenir neutres avec le temps, tandis que celles de EF, EO et WD resteront neutres. En revanche, les eaux de drainage de DF resteront acides au fil du temps. Ces interprétations cadrent avec celles fournies par les courbes d'oxydation-neutralisation dans la section précédente.

Par ailleurs, le S s'épuise en CO avant de s'épuiser dans CA dans 3/5 (DO, EF et WD) des matériaux, et inversement dans les 2/5 (DF et EO) restants. Quant aux neutralisants, ils s'épuisent en CA avant de s'épuiser en CO dans 4/5 des matériaux et inversement dans les 1/5 (DO) restants.

Les courbes d'épuisement de l'As pour les matériaux EF montrent un épuisement plus rapide en CA qu'en CO (soit : t_{As} = 13689 jours EF-ox ; t_{As} = 4155 jours pour EF-anox). À l'inverse, dans les rejets EO, l'As s'épuise d'abord en CO, puis en CA (soit : t_{As} = 5338 jours EO-ox ; t_{As} = 6649 jours pour EO-anox) (figure 4.32). Les concentrations d'As dans les lixiviats EO, similaires en CO et en CA, expliquent cette différence de temps d'épuisement entre EF entre EO.

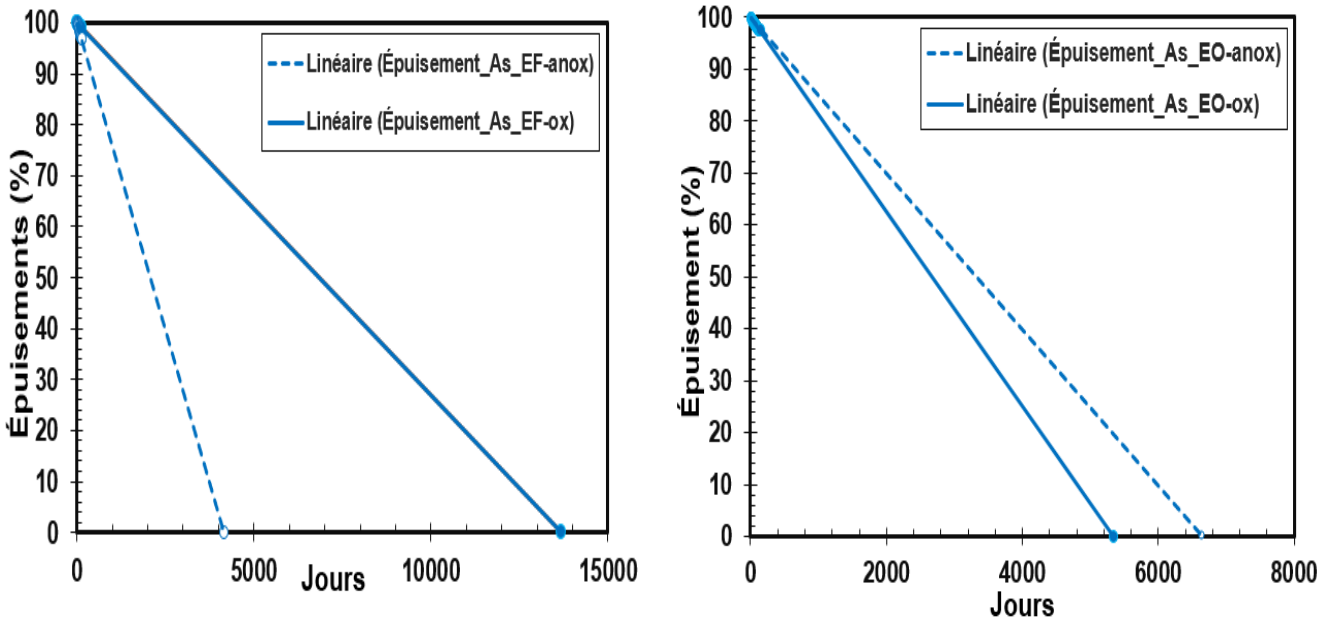


Figure 4.32. Courbes des épuisements de l'As dans EF et EO, en CO vs CA

4.7. Caractérisation chimique des matériaux post-essai

4.7.1. Analyse soufre-carbone

Le tableau 4.8 présente l'ensemble des résultats de l'analyse S/C réalisée après l'essai cinétique en CO vs CA. Ces résultats montrent une diminution globale des concentrations de S total et une augmentation de celles de C total dans l'ensemble des matériaux lixiviés après l'essai. En effet, les valeurs de S total des rejets DF avant l'essai (5,31%) sont supérieures à celles après l'essai (%S= 3,81 pour DF-anox, %S= 3,36 pour DF-ox), la même diminution est observée dans DO-ox (0,37 %S) et DO-anox (0,55 %S) ainsi que dans les matériaux désulfurés EF, EO et WD (Tableau 4.8).

Cependant, les concentrations de S total après l'essai en CO vs CA sont similaires pour les matériaux désulfurés EF, EO et WD. En revanche, dans les matériaux sulfureux DF et DO, les concentrations post-essai de S total sont supérieures en CA qu'en CO (tableau 4.8).

Afin d'évaluer les concentrations de S lixivié, la différence entre le S avant et après l'essai a été calculée à l'aide de la formule 4.2 suivante :

$$\%Soufre\ initial - \%Soufre\ final = \%S\ lixivié \qquad (4.2)$$

La somme des concentrations des SO_4^{2-} (en mg/L) dans les lixiviats recueillis chaque semaine a été effectuée, puis convertie en concentrations de S (en %).

Tableau 4.8. Résultats d'analyse S/C des matériaux après l'essai

Pré-essai			**Post-essai**		
Matériaux	S total %	C total %	Matériaux	S total %	Ctotal %
Doyon Frais	5,31	0,21	DF_anox	3,81	0,21
			DF_ox	3,36	0,28
Doyon Oxydé	1,47	0,17	DO_anox	0,55	0,19
			DO_ox	0,37	0,19
Éléonore Frais	0,21	1,01	EF_anox	0,11	1,34
			EF_ox	0,11	0,56
Éléonore Oxydé	0,22	0,14	EO_Ox	0,13	0,96
			EO_anox	0,12	0,54
Westwood désulfuré	0,13	0,52	WD_anox	0,05	0,89
			WD_ox	0,04	0,96

Les concentrations de SO_4^{2-} convertis en S dans les lixiviats sont approximatives de celles calculées par la différence entre le S total initial et le S total final (tableau 4.9).

Les valeurs du S total lixivié (calculées) sont présentées dans le tableau 4.9. Le S a été le plus lixivié dans les rejets DF_ox (1,96%), DF_anox (1,50%), DO_ox (1,10%) et DO_anox (0,92%), et cette lixiviation semble plus prononcée en CO qu'en CA. Dans les rejets EF, EO et WD, les concentrations de S lixivié sont quasi-similaires en CO vs CA (approximatives à 0,1%).

Comme procédé avant l'essai, des calculs du PA, du PN, du PNN et du RPN ont été effectués pour voir si l'essai a eu un impact sur leur PGA. Le tableau 10 présente tous les résultats et les interprétations faites en se basant sur les critères illustrés dans Bouzahzah (2013). Les matériaux EF et WD sont restés Non-PGA et les rejets DF sont restés "PGA". En revanche, EO est passé de "incertain" à Non-PGA, DO_ox est passé de PGA à "incertain", et DO_anox est "incertain" en fonction des critères d'interprétation du PNN et est demeuré "PGA" en fonction des critères d'interprétation du RPN (tableau 4.10).

Tableau 4.9. Valeurs calculées et mesurées du soufre total lixivié durant les essais cinétiques

Pré-essai		**Post-essai**			**SO_4^{2-} (mg/l) converti en S (%)**
Matériaux	S total %	Matériaux	Stotal %	Slixivié %	S mesuré (géochimie)
DF	5,31	DF_anox	3,81	1,5	1,3
		DF_ox	3,36	1,96	1,3
DO	1,47	DO_anox	0,55	0,92	0,76
		DO_ox	0,37	1,1	0,80
EF	0,21	EF_anox	0,11	0,1	0,04
		EF_ox	0,11	0,1	0,05
EO	0,22	EO_Ox	0,13	0,09	0,04
		EO_anox	0,12	0,1	0,03
WD	0,13	WD_anox	0,05	0,08	0,07
		WD_ox	0,04	0,09	0,08

Tableau 4.10. PGA des matériaux post-essai

Échantillon	**PA ($KgCaCO_3$)**	**PN ($KgCaCO_3$)**	**PNN ($KgCaCO_3$)**	**RPN**	**Interprétation**
DF_anox	119,06	17,49	-101,57	0,15	PGA
DF_ox	105	23,32	-81,68	0,22	PGA
DO_anox	17,19	15,83	-1,36	0,92	Incertain/PGA
DO_ox	11,56	15,83	4,26	1,37	Incertain
EF_anox	3,44	111,62	108,18	32,47	Non-PGA
EF_ox	3,44	46,65	43,21	13,57	Non-PGA
EO_Ox	4,06	79,97	75,91	19,68	Non-PGA
EO_anox	3,75	44,98	41,23	12	Non-PGA
WD_anox	1,56	74,14	72,57	47,45	Non-PGA
WD_ox	1,25	79,97	78,72	63,97	Non-PGA

4.7.2. Analyse élémentaire

Les résultats d'analyse ICP-MS des matériaux post-essai DF, DO, EF, EO et WD (ox et anox) sont présentés dans le tableau 4.11 ci-dessous. En comparaison avec le tableau 4.6, on constate que les concentrations de Fe ont diminué après l'essai dans tous les matériaux exceptés pour WD-anox. Elles sont similaires pour DO-ox et DO-anox (44000 µg/g). La concentration du Cu également est restée la même qu'avant l'essai dans DF (ox et anox) (1100 µg/g). La diminution de l'As est beaucoup plus marquée en CA qu'en CO dans EF et c'est l'inverse dans EO. Le Zn, quant à lui, reste approximatif à sa concentration pré-essai de 41 µg/g (40 µg/g après l'essai) dans DO (ox et anox).

Tableau 4.11. Analyse chimique par ICP-MS des matériaux post-essai (µg/g)

Pré-essai (µg/g)					
Éléments	DF	DO	EF	EO	WD
Al	62000	61000	84000	73000	75000
As	22	2,9	440	360	1,9
Ca	24000	14000	28000	26000	16000
Cu	1100	130	33	30	67
Fe	82000	53000	36000	32000	13000
K	14000	22000	29000	29000	21000
Mg	9400	11000	25000	22000	5900
Mn	750	220	750	710	650
Na	15000	7100	22000	15000	-
Ni	27	19	58	110	2,3
Pb	300	29	18	22	110
Ti	3300	1300	3400	2900	1400
Zn	1400	41	65	60	180

Post-rinçage (µg/g)										
Matériau	DF_anox	DF_ox	DO_anox	DO_ox	EF_anox	EF_ox	EO_ox	EO_anox	WD_anox	WD-ox
Al	57000	56000	54000	57000	72000	74000	64000	66000	57000	53000
As	22	21	2,6	2,7	370	400	300	330	1,3	1,1
Ca	12000	12000	5400	3700	25000	26000	24000	26000	14000	13000
Cu	1100	1100	100	98	31	32	26	27	61	59
Fe	71000	64000	44000	44000	30000	32000	27000	27000	13000	12000
K	14000	13000	22000	22000	27000	28000	28000	28000	22000	22000
Mg	8700	8800	11000	11000	23000	24000	22000	22000	5200	5100
Mn	670	710	190	200	670	700	660	680	630	600
Ni	12	11	9,4	9,1	49	51	39	41	4,8	2,7
Pb	240	210	25	24	14	14	18	18	89	90
Ti	3300	3100	930	920	3000	3100	2700	2700	1500	1500
Zn	460	500	40	40	65	69	62	64	160	150

Ainsi, ces concentrations de Cu (DF-ox et DF-anox), de Fe (WD-anox) et de Zn (DO-ox et DO-anox), qui sont restées identiques aux analyses initiales dans certains matériaux, alors que ces éléments ont été détectés dans les lixiviats des mêmes matériaux, suggèrent que le Cu, le Fe et le Zn se sont dissous et ont ensuite précipité au vu des proportions extraites dans DF-ox et DF-anox (environ 5% de cuivre), dans WD-anox (environ 19% de fer) et dans DO-ox et DO-anox (environ 4% pour le zinc) lors de l'extraction parallèle.

4.8. Caractérisation minéralogique des matériaux post-essai

4.8.1. Résultats d'analyse DRX

Les analyses minéralogiques par diffractométrie des rayons X des matériaux post-essais sont présentées dans le tableau 4.12. Plusieurs variations ont été observées dans les matériaux après l'essai (en comparaison avec le tableau 4.7).

Tableau 4.12. Analyses minéralogiques DRX des matériaux post-essai (%)

Pré-essai (%)					
	DF	DO	EF	EO	WD
Quartz	43.8	59.1	29.8	43.6	50,2
Plagioclase	19.0	6.6	35.8	25,3	20
Feldspath K	-	trace	10.0	10,4	-
Amphibole	trace	trace	6.7	5.9	-
Biotite	0.5	2.7	11.4	9.7	5,9
Muscovite	12.1	16,2			20,8
Chlorite	8.5	7.9	6.3	5.1	3.3
Calcite	0.4	-	-	-	1.8
Gypse	6.8	4.8	-	-	-
Jarosite	6.4	2.7	-	-	-
Chamosite	-	-	-	-	3,1
Pyrite	2.5	-	-	-	-

Post-essai (%)										
	DF-ox	DF-anox	DO-ox	DO-anox	EF-ox	EF-anox	EO-ox	EO-anox	WD-ox	WD-anox
Quartz	33,8	43,4	50,5	50,5	29,5	26,6	33,3	33,3	49,5	56,7
Albite	31,6	29,4	10,2	9,2	39,3	41,3	33,2	33,6	21,3	16,3
Chlorite	15,3	10,9	13,2	15,3	7	8,1	6,7	9	5,5	-
Jarosite	3,7	3,9	6,4	3,01	-	-	-	-	-	-
Muscovite	8,6	5,8	10,7	11,3	3,8	3,4	4,5	3,3	15,1	11,6
Pyrite	-	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Sphalérite	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Silice	1,4	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
Goethite	0,4	1,1	0,1	0,1	-	0,2	0,4	0,2	-	-
Biotite	5,3	2,9	8,8	10,6	20,5	20,4	21,9	20,6	8,7	7,8

La pyrite et la sphalérite n'ont été identifiée que dans DF-anox après l'essai. La sphalérite est probablement le sulfure porteur de zinc dont l'oxydation pendant les essais a enrichit les eaux de rinçage de DF et DO en Zn (en SO_4^{2-} aussi) à des concentrations au-dessus de la directive D019. Ce résultat laisse présager que les sulfures ont été plus oxydé en CO par rapport aux CA. Bien que la pyrite n'ait pas été identifiée dans les autres matériaux post-essai, leurs résultats S/C montrent que des sulfures y sont encore présents.

Par ailleurs, des traces de goethite ont été identifiées dans la majorité des échantillons post-essai, à l'exception des échantillons EF-ox, WD-ox et WD-anox. Dans les échantillons DF, DO, EF, la goethite est présente en plus grande quantité en CA qu'en CO, tandis que dans EO c'est l'inverse : la goethite est plus abondante en CO qu'en CA. Concernant la jarosite, ses proportions ont augmenté dans DO, plus en CO qu'en CA. En revanche dans DF, ces proportions ont plutôt diminué, plus fortement en CO qu'en CA.

4.8.2. Observations au microscope optique des matériaux post-essai

Les observations réalisées au microscope optique en lumière réfléchie sur les matériaux post-rinçage sont présentées dans les figures 4.33, 4.34 et 4.35. Ces analyses révèlent la présence des traces rougeâtres de minéraux oxydés dans WD-anox, suggérant des processus d'oxydation et de précipitation. De plus, des grains de pyrite et d'occurrences de chalcopyrite dans les rejets DF en CA et CO ont également été observées.

La chalcopyrite est probablement le sulfure porteur de cuivre dont l'oxydation pendant les essais a enrichit les eaux de rinçage de DF et DO en Cu (en SO_4^{2-} et Fe aussi) à des concentrations au-dessus de la directive D019. Les matériaux désulfurés EF, EO et WD présentent des traces de pyrite plus marquées en CA qu'en CO.

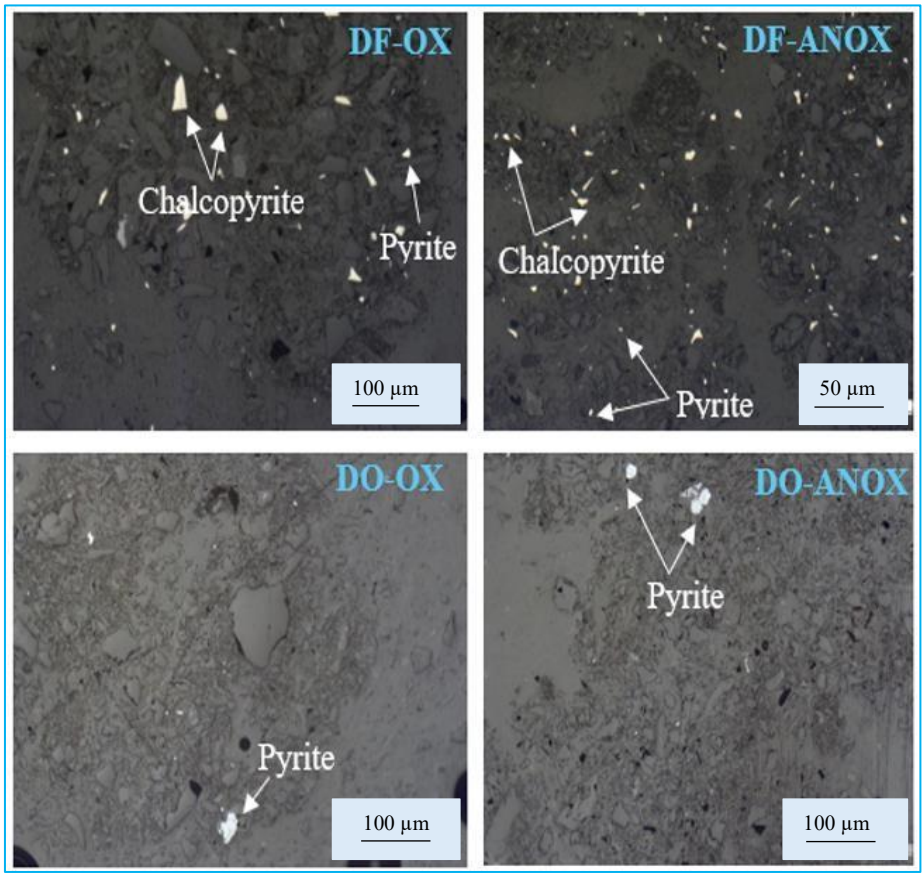


Figure 4.33. Observations des matériaux post-rinçage DF et DO au microscope optique en lumière réfléchie et polarisée non analysée (LPNA). Grossissement × 50 pour DF-anox et × 100 pour le reste.

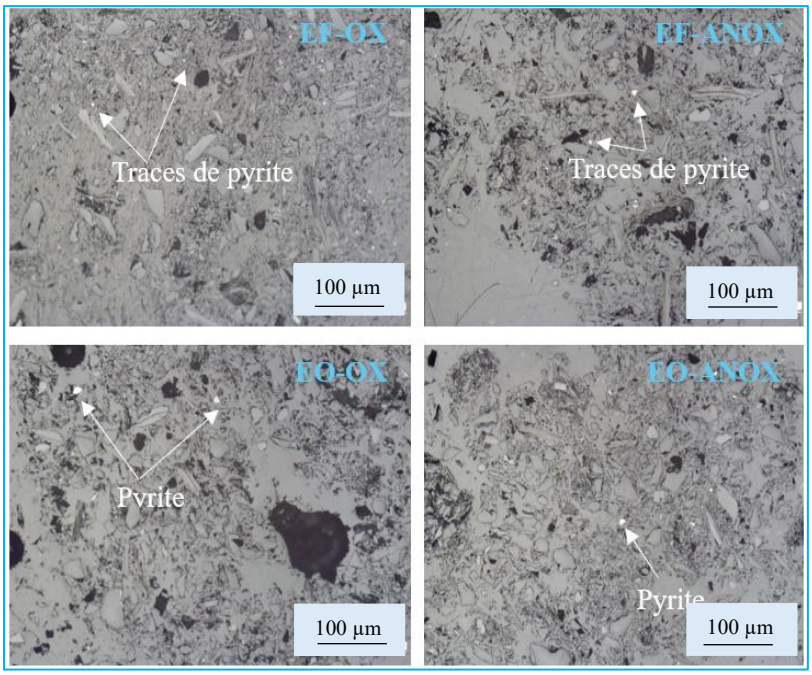


Figure 4.34. Observations des matériaux post-rinçage EF et EO au microscope optique en lumière réfléchie et polarisée non analysée (LPNA). Grossissement × 100 pour tous les matériaux.

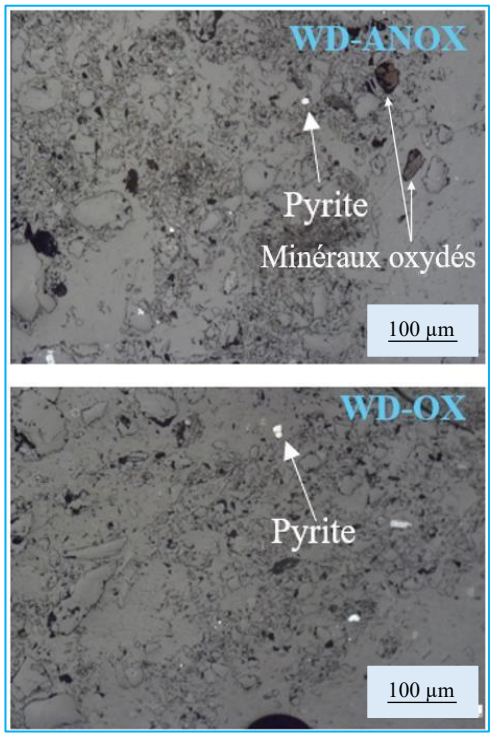


Figure 4.35. Observations des matériaux post-rinçage WD au microscope optique en lumière réfléchie et polarisée non analysée (LPNA). Grossissement × 100 pour tous les matériaux.

4.8.3. Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations réalisées au MEB sur les matériaux post-essais sont présentées dans les figures 4.36, 4.37, 4.38 et 4.39. Ces observations avaient pour objectif de détecter les minéralisations primaires et secondaires non détectées au microscope optique et au DRX.

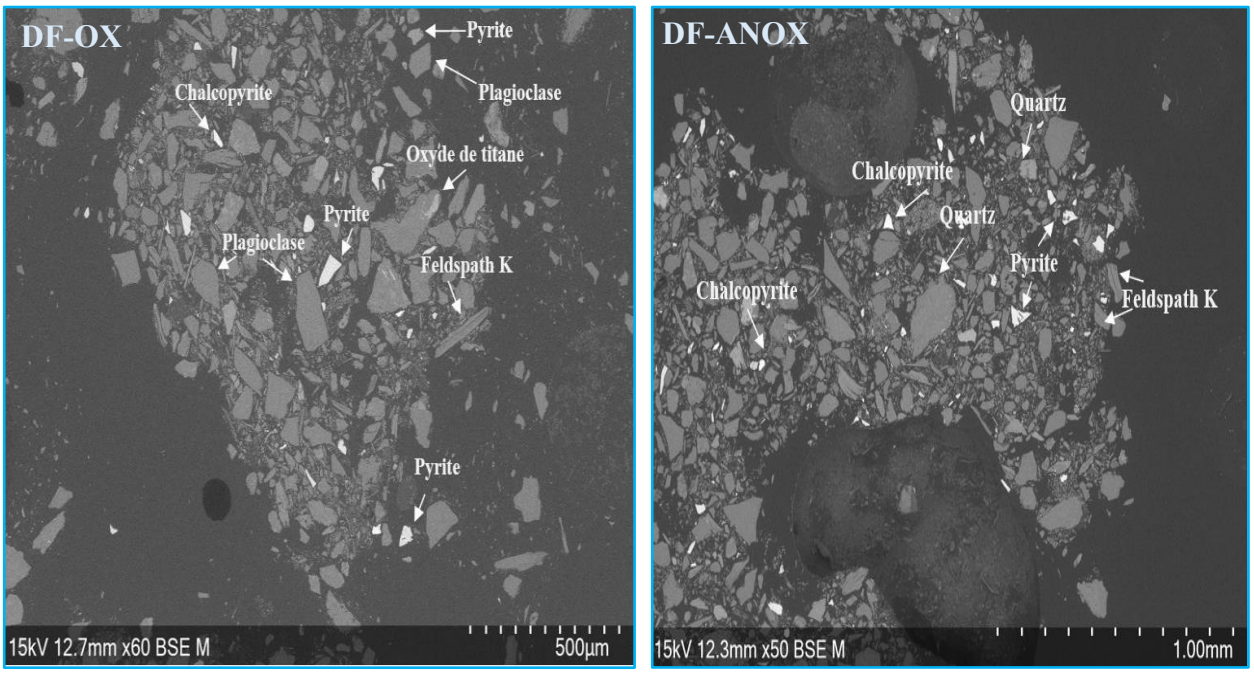


Figure 4.36. Analyse MEB-EDS, imagerie BSE des rejets post-rinçage DF-ox et DF-anox

Ces images révèlent la présence de l'arsénopyrite dans EO-anox (figure 4.38). C'est un des minéraux porteurs d'As dans EF et EO dont l'oxydation pendant les essais a enrichit les eaux de rinçage en As (en sulfate et fer aussi) à des concentrations au-dessus de la directive D019. Également, conformément aux travaux de Marmier et al. (2025) et Rakotonimaro et al. (2021), l'As dans les lixiviats pourrait aussi provenir de la löllingite. Également, des oxydes de fer ont été observés DO (ox et anox) comme indication de minéralisation secondaire.

Le quartz associé au zircon et les terres rares comme le lanthane, le césium et le néodyme, associés au grenat, ont été observés dans WD-anox (figure 4.39). Les inclusions minéralogiques quant-à elles pourraient justifier le soufre total résiduel. En effet, un sulfure en inclusion dans un minéral non-sulfureux à texture cristalline (comme la chalcopyrite en inclusion dans l'apatite dans WD-ox) est difficilement oxydable car son oxydation dépend de la dissolution du minéral qui le porte.

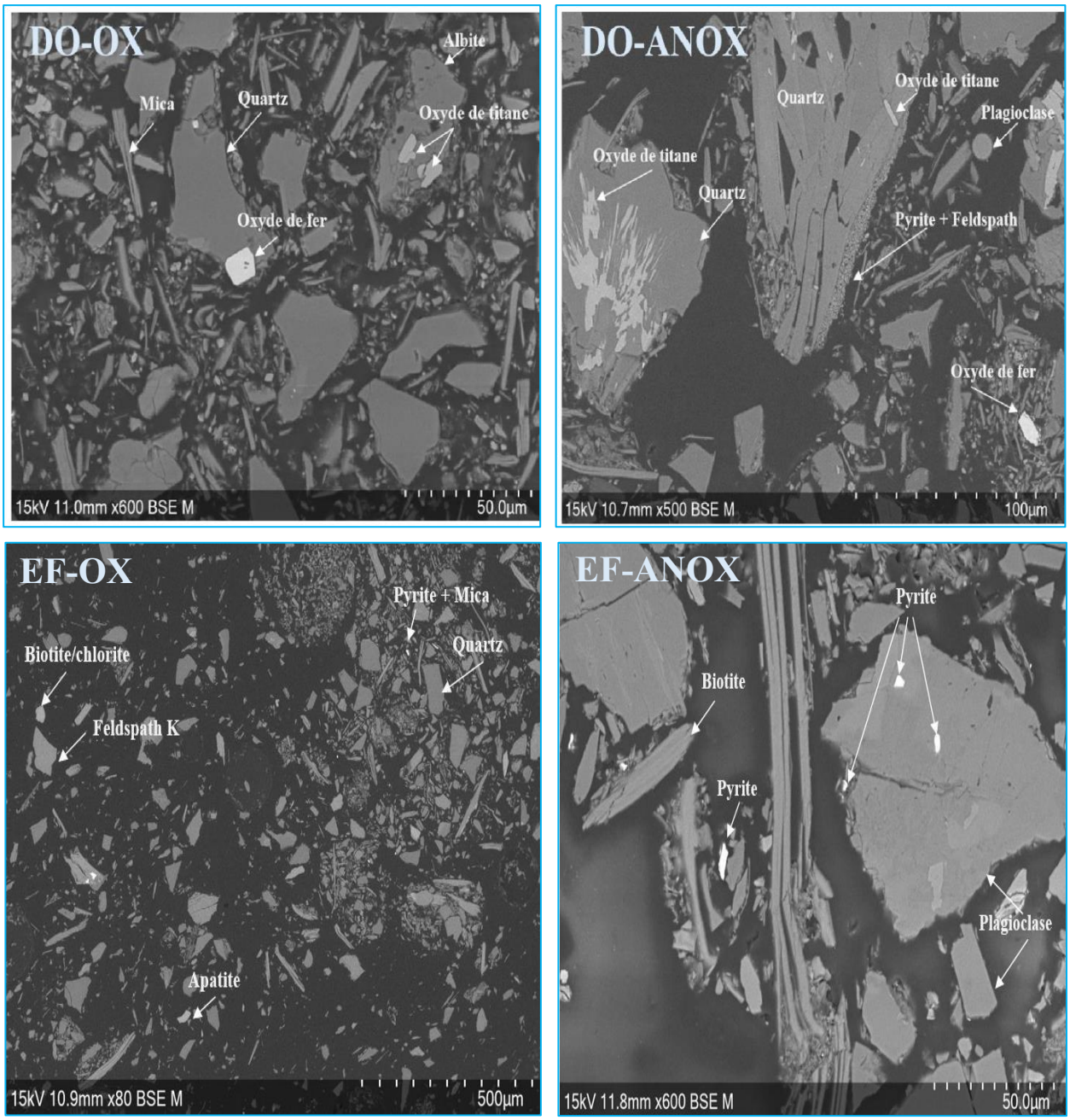


Figure 4.37. Analyse MEB-EDS, imagerie BSE des rejets post-rinçage DO et EF (ox et anox)

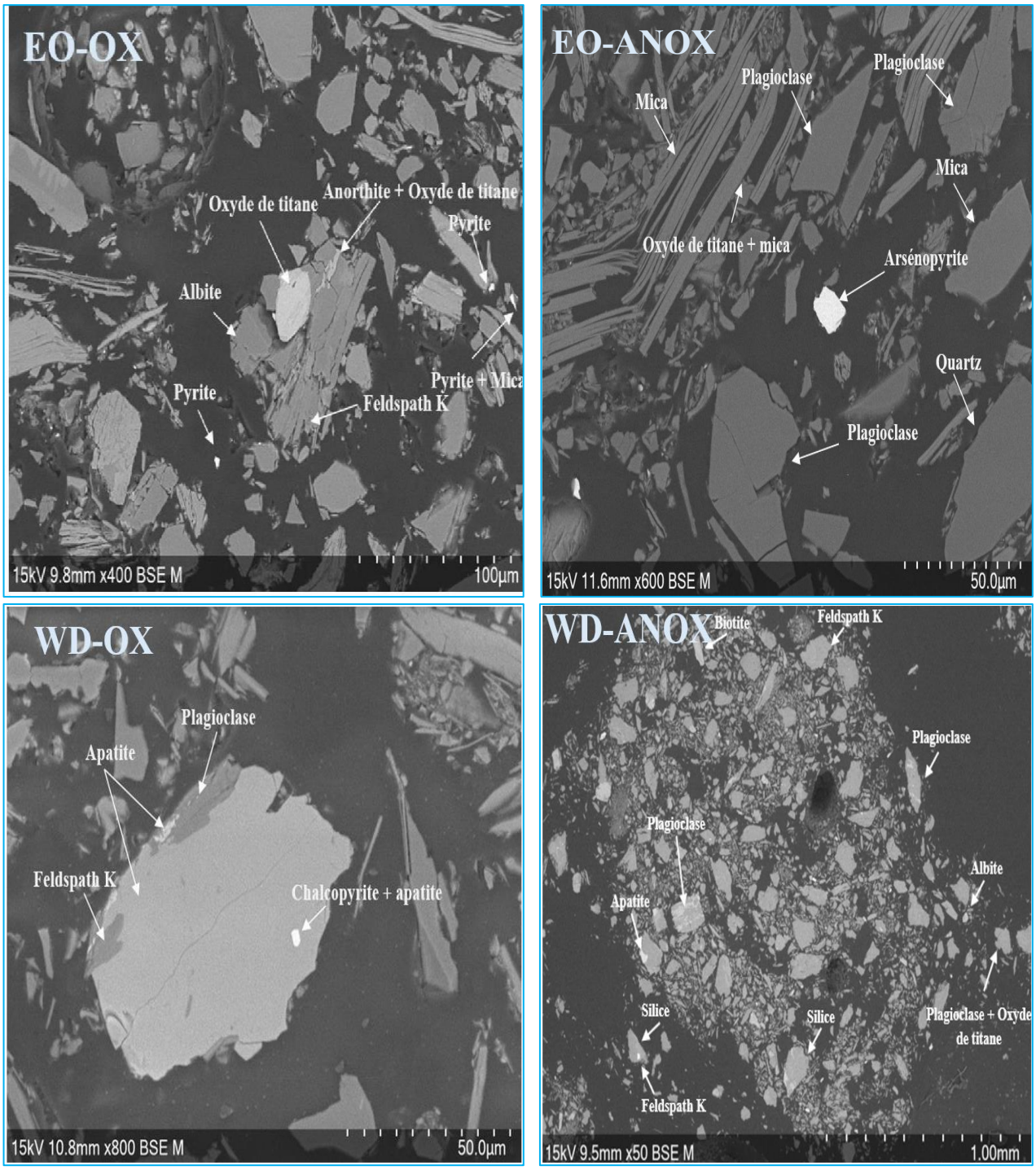


Figure 4.38. Observation au MEB-EDS, imagerie BSE des rejets post-rinçage EO et WD (ox et anox)

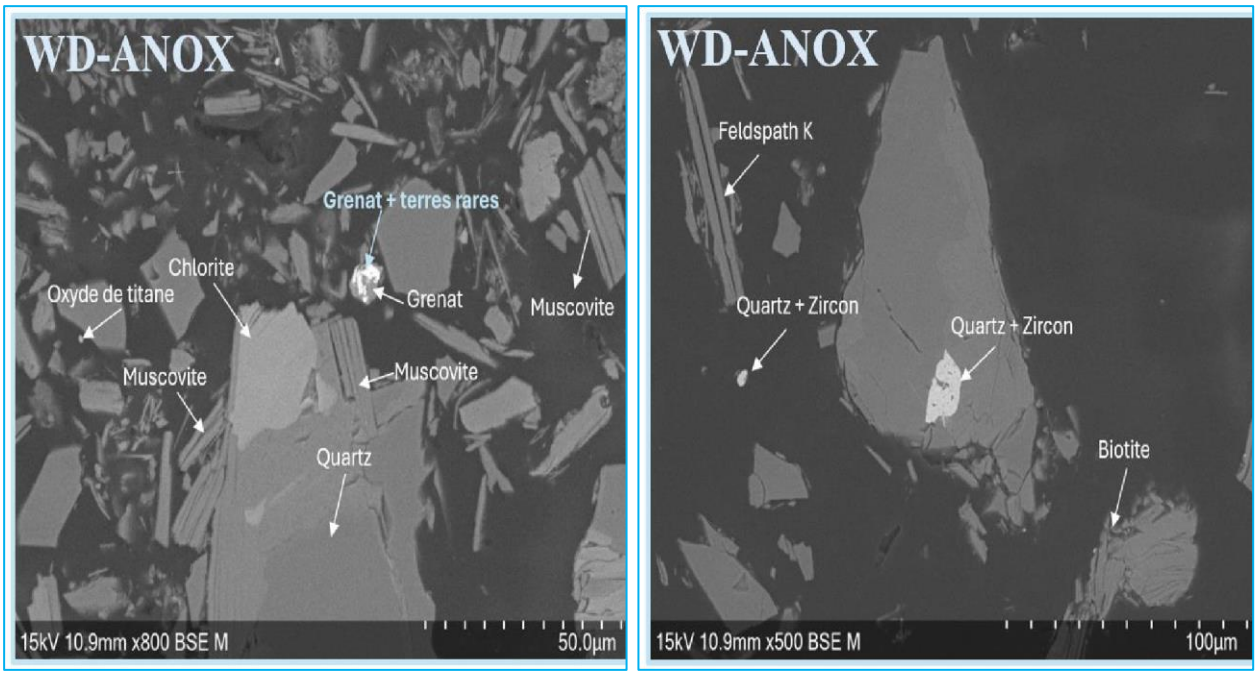


Figure 4.39. Observation du zircon et des terres rares dans WD-anox au MEB-EDS, imagerie BSE

4.9. Présentation des résultats de modélisation thermodynamique

La démarche utilisée pour la modélisation thermodynamique des résultats géochimiques des lixiviats est présentée dans le chapitre 3. Cette rubrique présente les résultats de la modélisation thermodynamique des résultats géochimiques des rinçages. En clair, il sera question de voir l'évolution des indices de saturation (IS) des sulfates de calcium hydratés, comme le gypse et l'anhydrite, des sulfates de fer comme la jarosite, des oxydes de fer comme l'hématite, et des oxy-hydroxydes de fer comme la goethite. Ces minéraux ont été choisis car ils sont nommés parmi les oxy-hydroxydes de fer et les sulfates fréquemment observés dans les sites générateurs de DMA, comme indiqué dans Aubertin et al. (2002) et adapté de Jambor (1994) et Alpers et al. (1994). Les IS d'autres minéraux (silicates, oxyhydroxydes de fer) sont présentés en annexe B.

4.9.1. Évolution des indices de saturation du gypse, de l'anhydrite et de la jarosite

Les graphiques montrant l'évolution des IS du gypse, de l'anhydrite et de la jarosite sont présentés dans la figure 4.40. Dans DF (ox et anox), la jarosite reste sursaturée tout au long de l'essai (IS initial = 3,2), avec une évolution en dents de scie. Dans DF-ox, les indices de saturation du gypse se situent légèrement au-dessus de l'équilibre thermodynamique, mais deviennent négatifs à partir

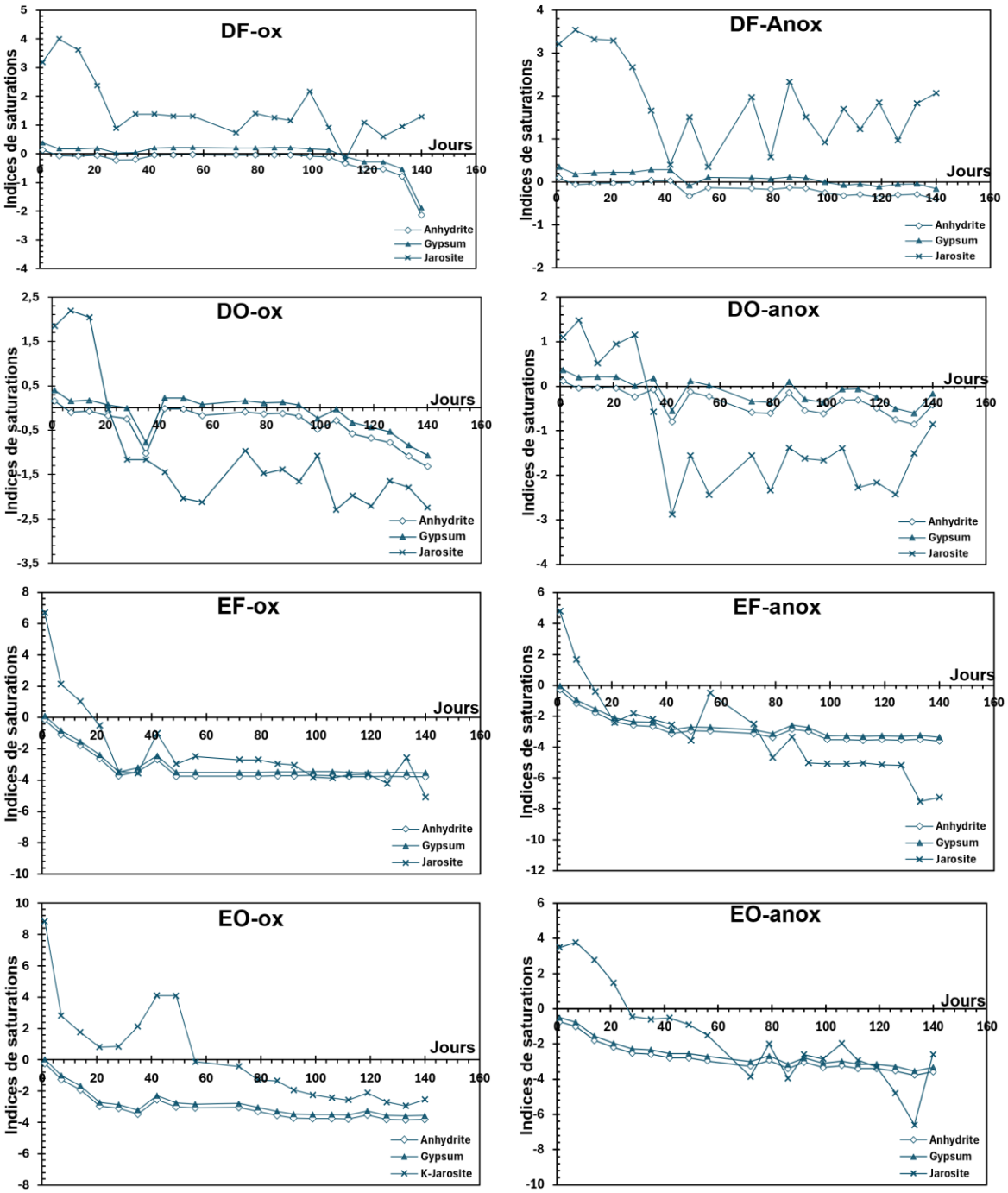
du 100e jour jusqu'à la fin du rinçage. L'anhydrite présente un IS proche de l'équilibre thermodynamique, mais devient également négatif autour du 100e jour, comme le gypse. Un comportement similaire est observé dans DF-anox, bien qu'à la fin de l'essai, les indices de saturation de l'anhydrite et du gypse décroissent légèrement en dessous de l'équilibre thermodynamique.

Dans DO-ox, le gypse est sursaturé durant les 30 premiers jours (IS initial = 0,4) ainsi qu'entre le 40e et le 95e jour de l'essai. Dans DO-anox, il est sursaturé uniquement pendant les 35 premiers jours, avec une valeur initiale de 0,36. L'anhydrite évolue de manière similaire au gypse, mais reste sous-saturée tout au long de l'essai dans DO-ox et DO-anox, sauf lors du tout premier rinçage. Quant à la jarosite, elle est sursaturée en début d'essai, avec un IS maximal atteignant 2,19 dans DO-ox et 1,48 dans DO-anox. La jarosite devient sous-saturée à partir du 20e jour dans DO-ox et autour du 30e jour dans DO-anox.

Dans les rejets désulfurés EF-ox et EF-anox, le gypse et l'anhydrite évoluent de manière similaire à DF et DO, à la différence qu'ils restent sous-saturés tout au long de l'essai, avec des valeurs supérieures à -4. La jarosite est le seul sulfate à présenter une sursaturation jusqu'au 20e jour, avec une valeur maximale de 6,69 dans EF-ox. Dans EF-anox, cette sursaturation atteint un maximum de 4,8 avant de devenir sous-saturée vers le 15e jour, et ce, jusqu'à la fin de l'essai.

Dans les matériaux EO-ox et EO-anox, l'anhydrite et le gypse présentent un comportement similaire à celui observé dans EF-ox et EF-anox. Concernant la jarosite, son indice de saturation maximal avoisine 9 dans EO-ox, où elle devient sous-saturée à partir du 56e jour. Dans EO-anox, son IS maximal est d'environ 4, et elle devient sous-saturée à partir du 28e jour.

Dans les rejets désulfurés WD-ox et WD-anox, le gypse et l'anhydrite restent sous-saturés tout au long des rinçages. La jarosite est sursaturée uniquement lors du premier rinçage de WD-ox (IS initial = 1,21), puis elle devient sous-saturée, atteignant un IS minimal de -8. De manière similaire, dans WD-anox, la jarosite n'est sursaturée que pendant les premiers rinçages (IS initial = 0,58) et reste sous-saturée jusqu'à la fin de l'essai, avec un IS minimal de -33. La sursaturation observée au 49e jour pourrait être une anomalie (IS = 6,5) (figure 4.40).


DF-ox
DF-Anox
DO-ox
DO-anox
EF-ox
EF-anox
EO-ox
EO-anox
Indices de saturations
Jours
Anhydrite
Gypsum
Jarosite
K-Jarosite

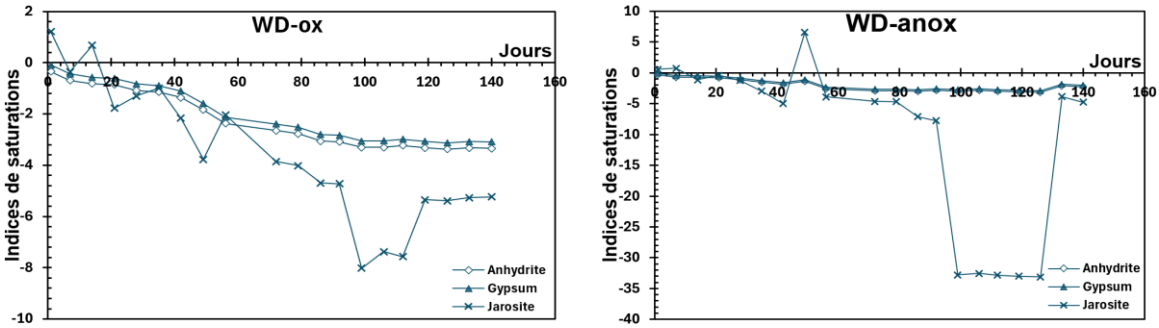


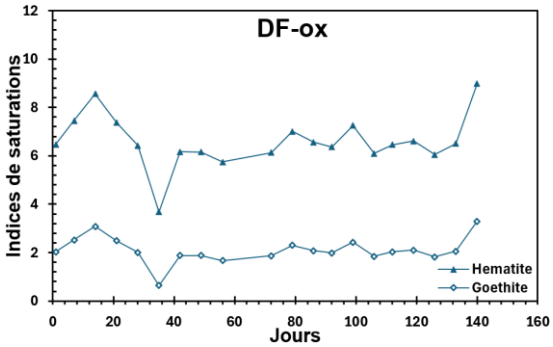
Figure 4.40. Courbes évolutives des indices de saturation du gypse, de l'anhydrite et de la jarosite dans les lixiviats des essais cinétiques

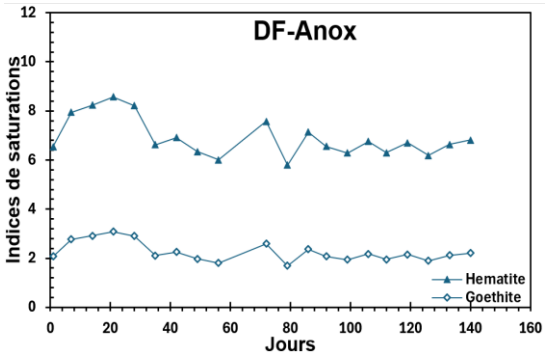
4.9.2. Évolution des indices de saturation de l'hématite et de la goethite

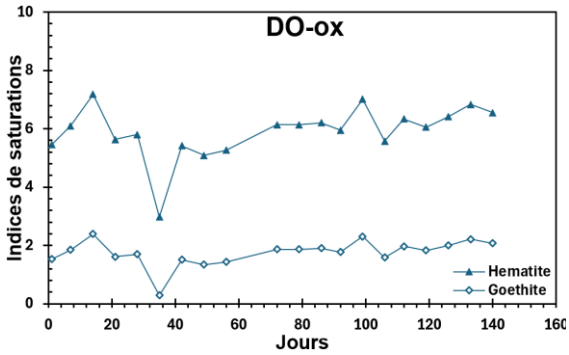
Les graphiques présentant l'évolution des IS de l'hématite et de la goethite sont illustrés dans la figure 4.41. Dans les matériaux sulfureux DF (CO vs CA) et DO (CO vs CA), les IS de l'hématite et de la goethite restent stables et sursaturés tout au long de l'essai, avec des valeurs d'environ 7 pour l'hématite et 2 pour la goethite.

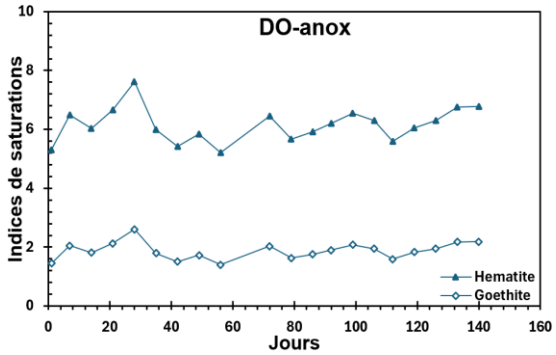
Dans le matériau désulfuré EF, ces minéraux présentent également une stabilité, avec des IS d'environ 16 pour l'hématite et 7 pour la goethite. Les évolutions des courbes sont quasi similaires en CO vs CA, à l'exception de l'hématite dans EF-anox, dont l'IS diminue légèrement. Dans les matériaux oxydés EO-ox et EO-anox, l'hématite et la goethite montrent une évolution semblable à celle observée dans le matériau EF, mais avec des IS légèrement plus élevés (IS maximal pour l'hématite = 20 dans EO-ox, et IS maximal pour la goethite = 9 dans EO-ox).

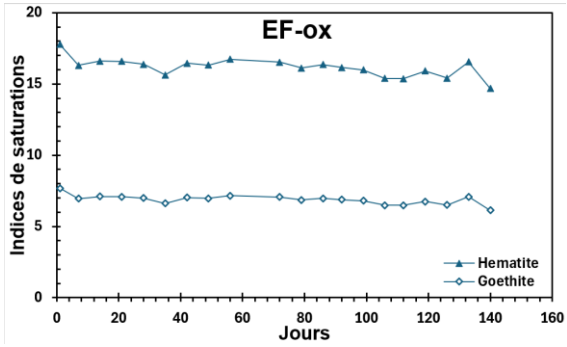
Dans les matériaux désulfurés WD-ox et WD-anox, l'hématite reste sursaturée avec des valeurs d'environ 15, et la goethite autour de 6. Cependant, dans WD-anox, les IS de ces deux minéraux décroissent entre le 100e et le 125e jour, après quoi ils deviennent sous-saturés. D'une manière générale, parmi les minéraux secondaires représentés graphiquement, l'hématite est le minéral le plus sursaturé dans l'ensemble des matériaux étudiés. Par ailleurs, les IS des matériaux en CA sont légèrement plus faibles qu'en CO (figure 4.41).

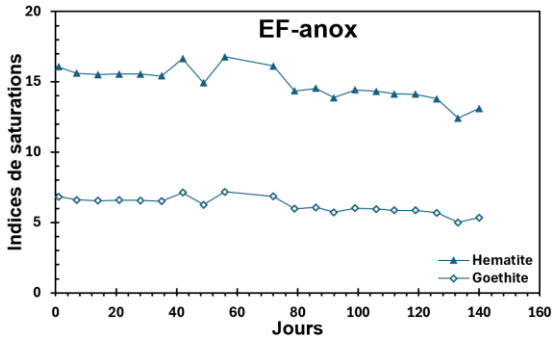

DF-ox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite

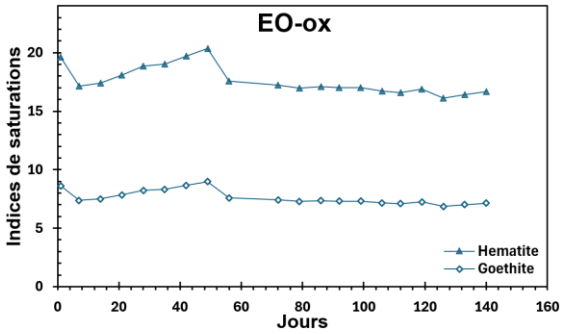

DF-Anox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite

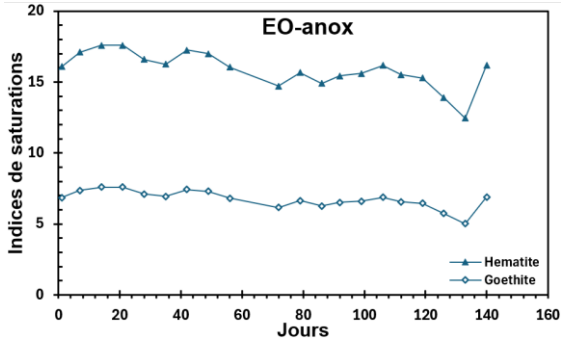

DO-ox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite


DO-anox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite


EF-ox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite


EF-anox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite


EO-ox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite


EO-anox
Indices de saturations
Jours
Hematite
Goethite

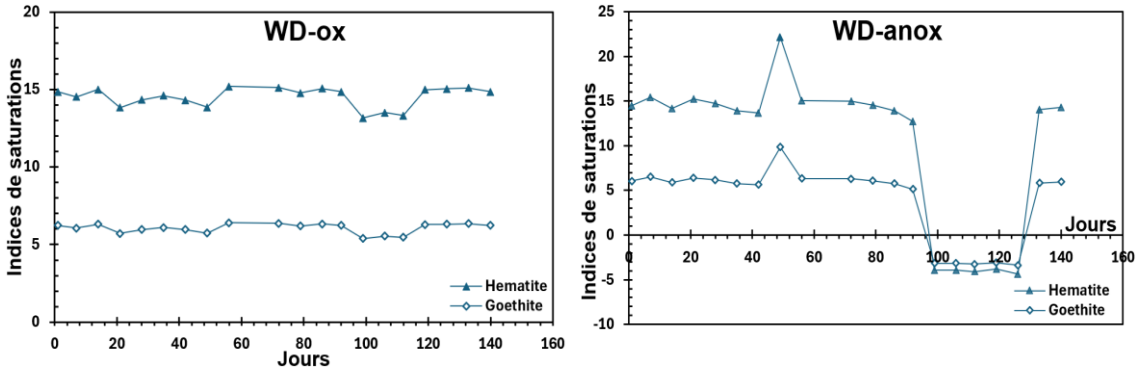


Figure 4.41. Évolution des indices de saturation de la goethite et de l'hématite dans les lixiviats des essais cinétiques

4.9.3. Résultats de modélisation de quelques autres minéraux secondaires sursaturés

Outre les cinq minéraux présentés dans la section précédente, les résultats de la modélisation thermodynamique des rinçages ont révélé la sursaturation de plusieurs autres minéraux secondaires, ainsi que la sursaturation de certains silicates (tableau 4.13). Par exemple, le rutile, la lepidocrocite et la ferrihydrite sont susceptibles de précipiter dans la quasi-totalité des matériaux. La silice amorphe quant-à elle est sursaturée seulement dans DF-anox et DO-anox. La gibbsite et la kaolinite sont sursaturées dans tous les matériaux désulfurés. Les valeurs des IS des minéraux sursaturés sont présentées en annexe B.

Tableau 4.13**.** Quelques minéraux secondaires sursaturés dans les matériaux

Oxiques	**Minéraux sursaturés**
DF-ox	Rutile, lepidocrocite, férrhydrite
DO-ox	rutile, lepidocrocite,
EF-ox	lepidocrocite, kaolinite, ferrhydrite, rutile
EO-ox	kaolinite, ferrhydrite, rutile, lepidocrocite
WD-ox	kaolinite, ferrhydrite, rutile, lepidocrocite

Anoxiques	**Minéraux sursaturés**
DF-anox	rutile, lepidocrocite, silice amorphe, férrhydrite
DO-anox	rutile, lepidocrocite, silice amorphe,
EF-anox	kaolinite, lepidocrocite, ferrhydrite, rutile,
EO-anox	kaolinite, ferrhydrite, rutile, lepidocrocite
WD-anox	kaolinite, ferrhydrite, rutile, lepidocrocite

4.10. Résultats de l'extraction en parallèle des métaux sur les oxyhydroxydes

Le principe et le protocole de l'extraction en parallèle des métaux sur les oxyhydroxydes de fer sont présentés dans le chapitre 3. Cette section présente l'ensemble des résultats de l'extraction en parallèle réalisée sur les 10 matériaux post-rinçage (5 lixiviés dans des conditions oxiques et 5 dans des conditions anoxiques). La mention « prime » (exemple S') indique le matériau anoxique, tandis que l'élément sans cette mention indique le matériau oxique. Les proportions extraites ont été calculées par rapport à la fraction totale, qui représente 100 % de la concentration massique mesurée dans chaque échantillon. Les incertitudes des résultats présentés ci-dessous sont relativement faibles.

4.10.1. Rejets sulfureux Doyon frais et Doyon oxydé (CO vs CA)

Les résultats d'extraction de DF (ox et anox) et DO (ox et anox) sont présentés dans les figures 4.42 et 4.43 et dans les tableaux 4.14 et 4.15. Dans les rejets DF et DO, le fer est extrait en plus grande concentration dans toutes les fractions, sauf dans F1+F2, où le S est l'élément le plus mobilisé (tableaux 4.14 et 4.15). L'extraction est plus prononcée dans les matériaux CA que CO dans toutes les fractions. Les concentrations de fer extraites augmentent graduellement des fractions amorphes aux fractions cristallines, sauf dans la fraction F4b, de DF (en CA) et de DO (en CO), où elles sont légèrement inférieures à celles de F4a. De plus, les concentrations extraites de fer dans DO sont supérieures à celles extraites dans DF, à l'exception de la fraction F1+F2 où l'inverse est observé.

Après le Fe, le S est l'élément le plus extrait dans toutes les fractions, sauf dans F3, où les concentrations sont plus faibles, et dans F1+F2, où le soufre est davantage extrait que le Fe. Comme pour le Fe, les concentrations de S extraites augmentent des fractions amorphes aux fractions cristallines, sauf dans F3 (où les valeurs sont plus faibles) et dans F4b où les concentrations en sont inférieures à celles de F4a. Les concentrations extraites en CA sont généralement supérieures à celles en CO, sauf dans F3 où l'inverse est observé.

La fraction F3 présente les concentrations les plus élevées de Cu, tant en CO qu'en CA, dans DF et DO. Le Fe a été lixivié dans les fractions F4a et F4b de DF et DO. La fraction F4b présente les concentrations les plus élevées de Zn, tant en CO qu'en CA, dans DF, suivie de la fraction F4a. Dans DO, le Zn a plus mobilisé dans la fraction F1+F2 en CO et dans les fractions F1+F2 et moins

dans F3. De manière générale, le Zn a été plus mobile que le Cu dans DF (oxiques et anoxiques), tandis que l'inverse a été observé dans DO (oxiques et anoxiques). Sa mobilisation a été plus importante dans DF que dans DO, et en CA qu'en CO dans DF et DO.

L'analyse quantitative du potentiel de contamination de chaque élément a été réalisée principalement sur la base des concentrations obtenues plutôt que sur celle des proportions. Les proportions peuvent indiquer qu'un élément est faiblement extrait dans un échantillon, alors que sa concentration révèle qu'une grande proportion de cet élément a été lixiviée (Neculita et al., 2005).

Ainsi, une comparaison entre l'ordre d'importance des éléments extraits dans chaque fraction de DF et DO (ox et anox) et leurs proportions respectives est présentée dans les tableaux 4.14 et 4.15. Ces résultats sont les valeurs numériques des graphiques d'extraction et montrent de façon explicite quel élément est extrait que l'autre dans chacune des fractions. Les valeurs négatives indiquent que la concentration d'un élément extrait dans une fraction plus cristalline est inférieure à celle de la fraction plus amorphe (tableaux 4.14 et 4.15).

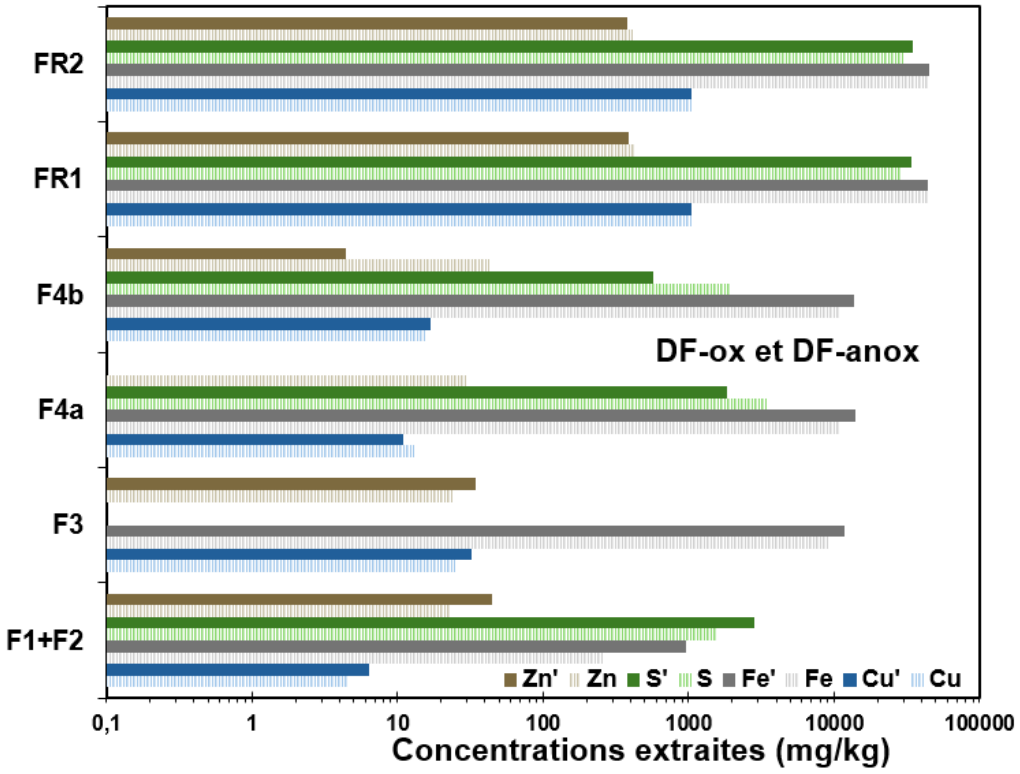


Figure 4.42. Concentrations extraites de Zn, S, Fe et Cu (CA vs CO) (Zn', S', Fe' et Cu' représentent les CA) dans DF lors de l'extraction en parallèle.

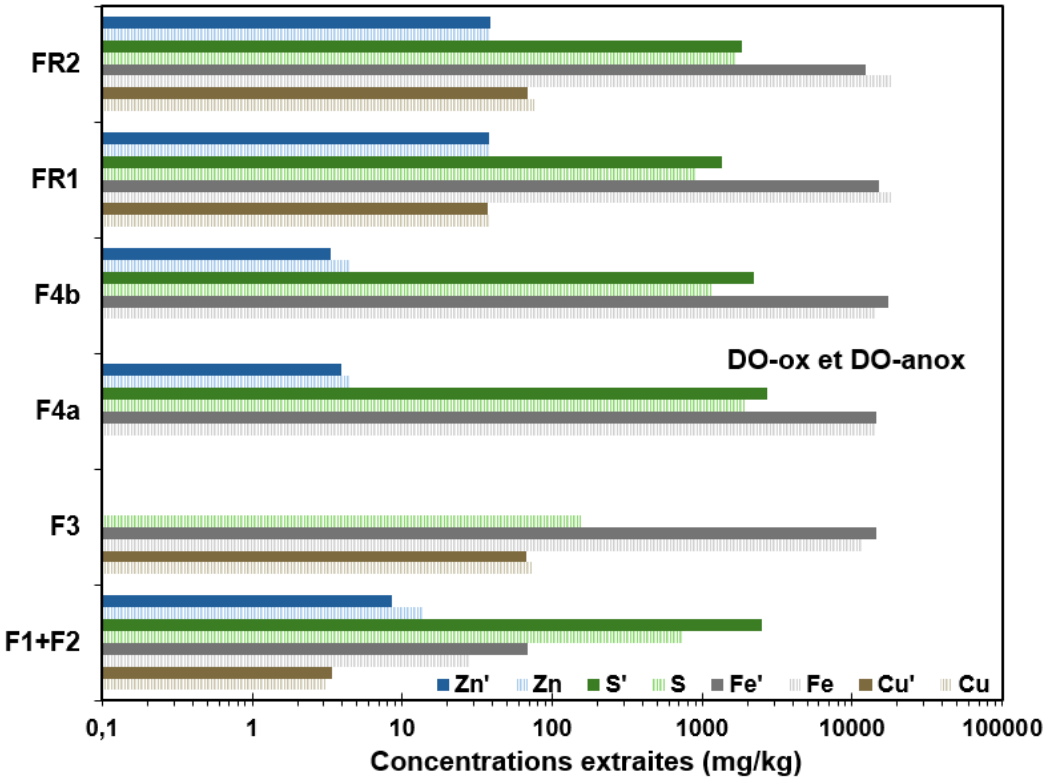


Figure 4.43. Concentrations extraites de Zn, S, Fe et Cu (CA vs CO) (Zn', S', Fe' et Cu' représentent les CA) dans DO lors de l'extraction en parallèle.

Tableau 4.14. Ordre d'importance des concentrations extraites dans DF-ox et DF-anox et ordre décroissant de leur proportions (%)

DF-ox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	S (1529) > Fe (256) > Zn (23) > Cu (4,5)	S (4,6) > Zn (4,5) > Cu (0,4) > Fe (0,4)
F3	Fe (9110) > Cu (25) > Zn (23,6) > S (-195)	Fe (14) > Zn (4,7) > Cu (2) > S (-0,6)
F4a	Fe (10873) > S (3410) > Zn (30,4) > Cu (13)	Fe (17) > S (10) > Zn (6) > Cu (1)
F4b	Fe (11026) > S (1913) > Zn (42,8) > Cu (15,8)	Fe (17) > Zn (8,6) > S (5,7) > Cu (1,4)
FR1	Fe (43761) > S (28816)> Cu (1057) > Zn (423)	Cu (96) > S (85,8) > Zn (84,7) > Fe (68,4)
FR2	Fe (43607) > S (30312) > Cu (1054)> Zn (411)	Cu (95,9) > S (90) > Zn (82) > Fe (68)
DF-anox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	S (2849) > Fe (955) > Zn (44) > Cu (6)	Zn (9,6) > S (7,5) > Fe (1,5) > Cu (0,6)
F3	Fe (11654,8) > Zn (34,6) > Cu (32,6) > S (-364)	Fe (16,4) > Zn (7,5) > Cu (2,9) > S (-0,9)
F4a	Fe (14873,8) > S (4673,8) > Zn (34) > Cu (17)	Fe (20,9) > S (12) > Zn (7,5) > Cu (1,5)
F4b	Fe (14690) > S (3425) > Zn (48,7) > Cu (23,4)	Fe (20,7) > Zn (10,6) > S (9) > Cu (2)
FR1	Fe (43516) > S (30931) > Cu (1044) > Zn (347)	Cu (94,9) > S (81) > Zn (75,4) > Fe (61)
FR2	Fe (43700) > S (32180) > Cu (1038) > Zn (333)	Cu (94) > S (84,5) > Zn (72) > Fe (61,5)

Tableau 4.15. Ordre d'importance des concentrations extraites dans DO-ox et DO-anox et ordre décroissant de leur proportions (%)

DO-ox	Concentrations (mg/kg)	Pourcentages (%)
F1+F2	S (735) > Fe (28) > Zn (14) >Cu (31)	Zn (35) > S (20) > Cu (3) > Fe (0,1)
F3	Fe (11732) > S (156) > Cu (72) > Zn (-17)	Cu (73,7) > Fe (26,6) > S (4,2) > Zn (-43)
F4a	Fe (14254) > S (1925) > Zn (4,5) > Cu (-16)	S (51,9) > Fe (32,4) > Zn (11) > Cu (-16,2)
F4b	Fe (14165) > S (1148) > Zn (4,5) > Cu (-52,5)	Fe (32) > S (31) > Zn (11) > Cu (-53,6)
FR1	Fe (17986) > S (894) > Zn (38,7) > Cu (38,6)	Zn (97) > Fe (41) > Cu (39,4) > S (24)
FR2	Fe (18075) > S (1671) > Cu (75) > Zn (38,7)	Zn (97) > Cu (76,7) > S (45) > Fe (41)
DO-anox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	S (2483,4) > Fe (68) > Zn (8,6) > Cu (3,4)	S (45) > Zn (21,4) > Cu (3,4) > Fe (0,2)
F3	Fe (14422) > Cu (67) > Zn (-10,5) > S (-1035,4)	Cu (67) > Fe (33) > S (-18,8) > Zn (-26)
F4a	Fe (14527,5) > S (2703) > Zn (4) > Cu (-7)	S (49) > Fe (33) > Zn (9,7) > Cu (-7)
F4b	Fe (17285) > S (2222) > Zn (3) > Cu (-39)	S (40,4) > Fe (39) > Zn (8) > Cu (-39)
FR1	Fe (14982,5) > S (1349) > Zn (38) > Cu (37)	Zn (95) > Cu (37) > Fe (34) > S (24,5)
FR2	Fe (12225) > S (1830) > Cu (69) > Zn (38,6)	Zn (96,5) > Cu (69) > S (33) > Fe (28)

4.10.2. Rejets désulfurés Eléonore frais, Eléonore oxydé et Westwood Désulfurés (CO vs CA)

Les résultats d'extraction en parallèle (CO vs CA) de EF, EO et WD sont présentés dans les figures 4.44, 4.45 et 4.46 et dans les tableaux 4.16, 4.17 et 4.18. Dans les rejets désulfurés EF, EO et WD, le Fe est le métal extrait en plus grande proportion dans toutes les fractions. Cependant, la concentration de fer extraite dans WD est plus importante que dans EF et EO, mais inférieure à celle extraite dans DF et DO (en CO vs CA). La mobilisation du Fe est, généralement, plus importante en CA que CO dans toutes les fractions, à l'exception de la fraction F3 de EF, de la fraction F4b de EO, et des fractions F1+F2 et F3 de WD.

Dans EF et EO (CO vs CA), la fraction F3 est celle ayant le plus mobilisé d'As et de Fe. C'est également cette fraction qui a mobilisé le moins de S. La fraction F4a est celle qui a le moins mobilisé l'As. L'As a été plus mobilisé en CA qu'en CO dans toutes les fractions, sauf dans la fraction F4b de EO. Dans WD (CO vs CA), le S n'a été mobilisé que dans la fraction F1+F2 et dans la fraction F4b en CA, alors que le Fe n'a pas été mobilisé dans la fraction F4a.

Dans EF et EO, les concentrations résiduelles d'As et de Fe dans FR1 sont généralement supérieures à celles de FR2.

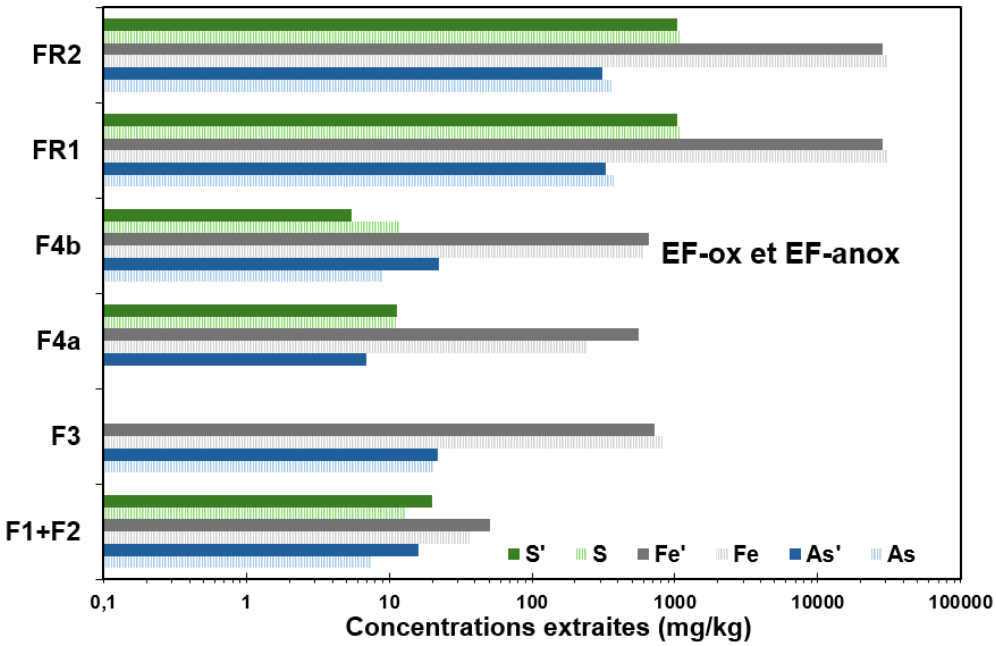


Figure 4.44. Concentrations d'extraction de EF (CA vs CO) (S', Fe' et As' représentent les CA) lors de l'extraction en parallèle

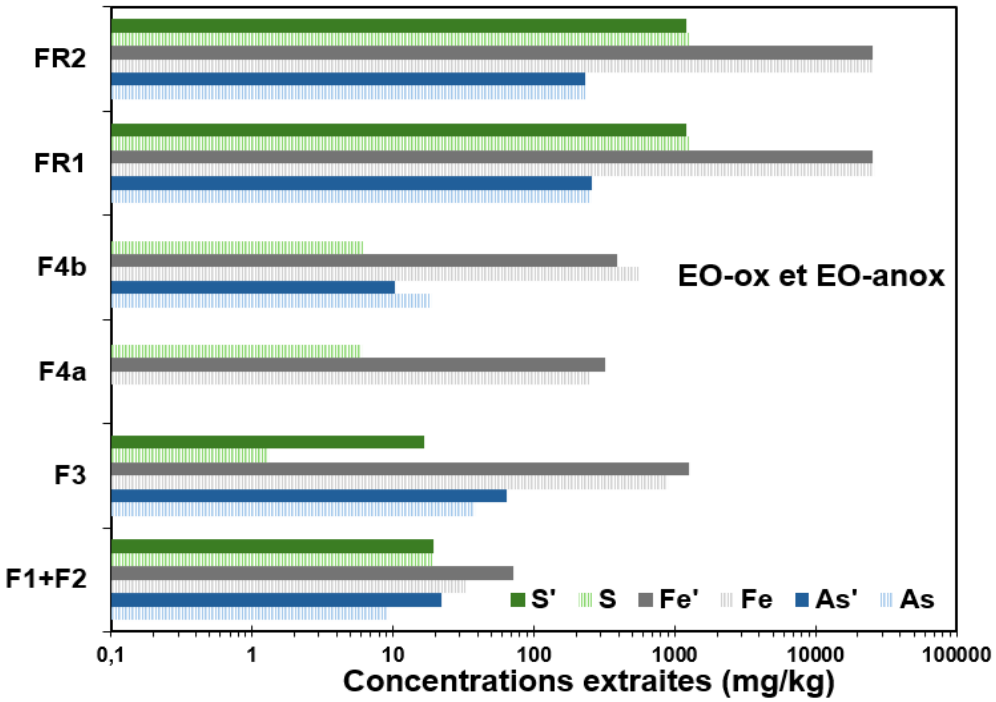


Figure 4.45. Concentrations d'extraction de EO (CO vs CA) (S', Fe' et As' représentent les CA) lors de l'extraction en parallèle

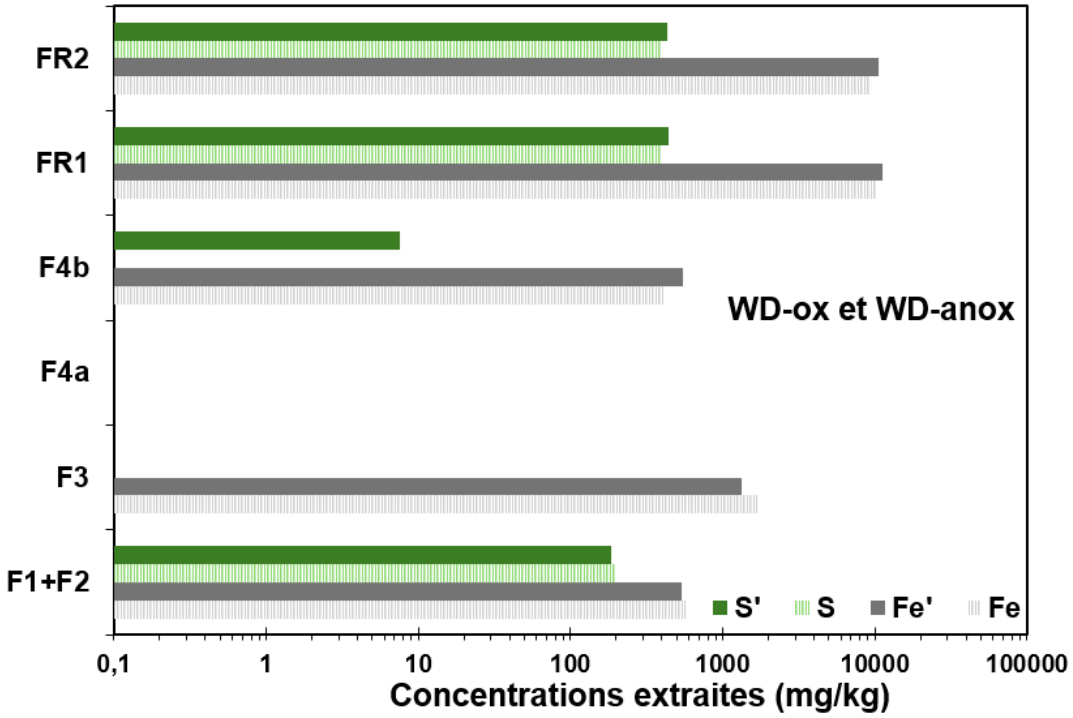


Figure 4.46. Concentrations d'extraction de WD (CO vs CA) (S'et Fe' représentent les CA) lors de l'extraction en parallèle

Tableau 4.16. Ordre d'importance des concentrations extraites dans EF-ox et EF-anox et ordre décroissant de leur proportions (%)

EF-ox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	Fe (37) > S (13) > As (7)	As (1,9) > S (1) > Fe (0,1)
F3	Fe (811) > As (20,5) > S (-1)	As (5) > Fe (2,5) > S (-0,1)
F4a	Fe (241,5) > S (11) > As (-1,7)	S (1) > Fe (0,8) > As (-0,4)
F4b	Fe (615,9) > S (12) > As (9)	As (2) > Fe (1,9) > S (1)
FR1	Fe (30910) > S (1097) > As (374)	S (97,9) > Fe (96,6) > As (93)
FR2	Fe (30536) > S (1096) > As (363)	S (98) > Fe (95,4) > As (91)
EF-anox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	Fe (50,6) > S (20) > As (16)	As (4) > S (2) > Fe (0,2)
F3	Fe (721) > As (22) > S (-2)	As (6) > Fe (2,4) > S (-0,2)
F4a	Fe (556) > S (11) > As (7)	As (1,9) > Fe (1,8) > S (1)
F4b	Fe (657) > As (22) > S (5)	As (6) > Fe (2) > S (0,5)
FR1	Fe (28672) > S (1031) > As (325)	S (97) > Fe (95,6) > As (88)
FR2	Fe (28571) > S (1037) > As (310)	S (97,8) > Fe (95) > As (84)

Tableau 4.17. Ordre d'importance des concentrations extraites dans EO-ox et EO-anox et ordre décroissant de leur proportions (%)

EO-ox	Concentrations (mg/kg)	Pourcentages (%)
F1+F2	Fe (33) > S (19) > As (9)	As (3,1) > S (1,5) > Fe (0,1)
F3	Fe (884) > As (38) > S (1)	As (12,6) > Fe (3) > S (0,1)
F4a	Fe (250) > S (6) > As (-1,7)	Fe (0,9) > S (0,5) > As (-0,6)
F4b	Fe (557) > As (18,5) > S (6)	As (6) > Fe (2) > S (0,5)
FR1	Fe (25831) > S (1254) > As (254,6)	S (98) > Fe (96) > As (85)
FR2	Fe (25524) > S (1253,5) > As (234,4)	S (98) > Fe (94,5) > As (78)
EO-anox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	Fe (71) > As (22) > S (19,5)	As (6,7) > S (1,6) > Fe (0,3)
F3	Fe (1264) > As (64,6) > S (16,6)	As (19,6) > Fe (4,7) > S (1)
F4a	Fe (324) > S (-0,7) > As (-13)	Fe (1) > As (-4) > S (-0,1)
F4b	Fe (388) > As (10) > S (-0,9)	As (3) > Fe (1,4) > S (-0,1)
FR1	Fe (25341) > S (1205) > As (256,5)	S (97) > Fe (94) > As (78)
FR2	Fe (25277) > S (1205) > As (233)	S (97) > Fe (94) > As (71)

Tableau 4.18. Ordre d'importance des concentrations extraites dans WD-ox et WD-anox et ordre décroissant de leur proportions (%)

WD-ox	Concentrations (mg/kg)	Pourcentages (%)
F1+F2	Fe (571) > S (196,6)	S (47) > Fe (4,7)
F3	Fe (1692) > S (-46)	Fe (14) > S (-11)
F4a	S (-127) > Fe (-448)	Fe (-3,7) > S (-30)
F4b	Fe (407) > S (-127)	Fe (3) > S (-30)
FR1	Fe (10185) > S (396)	S (94) > Fe (85)
FR2	Fe (9330) > S (396,5)	S (94) > Fe (78)
WD-anox	**Concentrations (mg/kg)**	**Pourcentages (%)**
F1+F2	Fe (538) > S (184)	S (40) > Fe (4)
F3	Fe (1333) > S (-163,5)	Fe (10) > S (-35,5)
F4a	S (-3,6) > Fe (-79)	Fe (-0,6) > S (-0,8)
F4b	Fe (548,5) > S (7,6)	Fe (4) > S (1,6)
FR1	Fe (11208) > S (443)	S (96) > Fe (86)
FR2	Fe (10580,5) > S (432)	S (93,8) > Fe (81)

Cependant, les rejets EO ont lixivié de plus grandes proportions d'éléments que les rejets EF, et les matériaux lixiviés en CA ont libéré davantage d'As qu'en CO. Dans EF et EO, les valeurs de FR2 (pour l'As) sont inférieures à celles de FR1. L'ordre d'importance des concentrations (CO vs CA) dans EF, EO et WD et des proportions des éléments extraits dans ces matériaux sont présentés dans les tableaux 4.16, 4.17 et 4.18.

CHAPITRE 5 INTERPRETATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le chapitre précédent a permis d'évaluer, dans un premier temps, l'évolution géochimique des lixiviats en CA vs CO, puis les minéralisations secondaires formées à travers les analyses post-essais (notamment la goethite, identifiée par DRX, et les oxydes de fer observés au MEB). Certains minéraux secondaires associés au DMA (dans les rejets DF et DO) ou au DNC (dans les rejets EF, EO et WD) ont été simulés par modélisation thermodynamique et les proportions de contaminants précipités sur les oxyhydroxydes de fer ont pu être déterminées grâce à l'extraction en parallèle.

Le présent chapitre vise à proposer des interprétations plausibles de l'ensemble de ces différents résultats et à établir des liens entre les analyses pré-essai, l'évolution géochimique des lixiviats, les analyses post-essais, la modélisation thermodynamique et l'extraction en parallèle, dans le but de mieux comprendre le comportement géochimique des rejets désulfurés en CO vs CA.

5.1. Comportement des rejets sulfureux en conditions oxiques et anoxiques

Le pH des lixiviats de DF et DO est très acide (< 4). Cette acidité provient principalement de l'oxydation des sulfures présents (chalcopyrite, sphalérite et pyrite) dans ces rejets (Aubertin et al., 2002). Le pH des lixiviats DF et DO pourrait également être influencé par la présence de silicates tels que les plagioclases et la muscovite présents dans la structure de ces rejets. En effet, la réaction de dissolution de la muscovite consomme plus d'ions H^+ qu'elle ne produit d'acide silicique, ce qui permet d'affirmer que l'augmentation des concentrations de silicium en CA par rapport aux CO dans ces lixiviats est un signe de neutralisation de l'acidité par les silicates, plus importants en CA qu'en CO (figure 5.1 et équation 5.1).

Néanmoins, les concentrations en silicium très inférieures (entre 0 et 101 mg/L) à celles des sulfates (entre 81 et 7283 mg/L) reflètent un faible impact de cette neutralisation.

$$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2(s) + 6H^+ + H_2O \longrightarrow K^+ + 3Si(OH)_{4\,(aq)} + 3Al^{3+} \qquad (5.1)$$

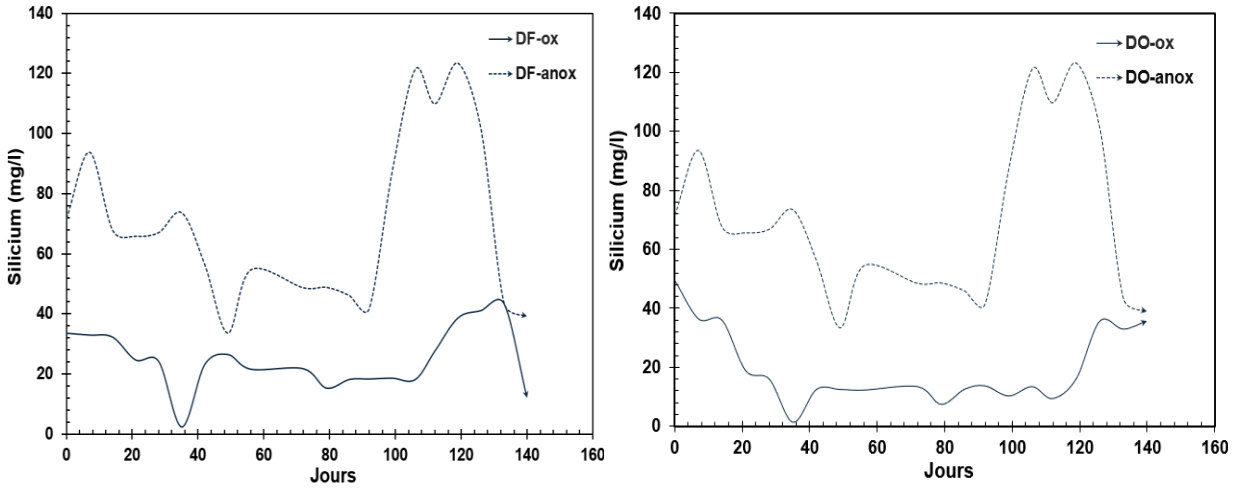


Figure 5.1. Évolution du silicium dans les lixiviats de DF (ox et anox) et DO (ox et anox)

Les concentrations de sulfate sont plus stables dans DF (oscillant autour de 1500 mg/L et diminuant jusqu'à 81 mg/L au dernier rinçage) par rapport à DO (où elles décroissent jusqu'à 177 mg/L). Cette différence est due aux concentrations initiales plus élevées en soufre total dans DF qui favorisent la génération d'un DMA plus chargé. De plus, les résultats de DRX post-essai corroborent les réactions d'oxydation par la diminution des teneurs en sulfures. Les sulfates dans les lixiviats pourraient également provenir de la dissolution de la jarosite dans DF (avant l'essai : 6,4% ; après l'essai : 3,72 et 3,93%) pendant l'essai.

Les concentrations élevées de Cu, de Fe et de Zn dans les lixiviats dépassent les limites de la directive 019 (MELCCFP, 2025), indiquant un risque potentiel de contamination environnementale. Par ailleurs, les valeurs nulles d'alcalinité montrent que l'oxydation dans DF reste dominante, malgré l'effet tampon également exercé par les minéraux neutralisants, qui lixivient des proportions considérables de Ca et de Mg dans les lixiviats (entre 775 et 13,6 mg/L pour Ca et entre 446 et 0,4 mg/L pour Mg). L'ensemble des résultats, ainsi que les courbes d'oxydation-neutralisation et d'épuisement, indiquent que ce matériau est un générateur de DMA, contaminé en Fe, Zn et Cu à long terme, et prédisent un épuisement des neutralisants en CO en premier.

Le pH de DO tend à augmenter pour atteindre des valeurs proches de 4, car il contient trois fois moins de S initial que DF (1,47 % pour DO contre 5,31 % pour DF), et par conséquent produit une acidité décroissante (par rapport à DF) tout au long de l'essai (décroit jusqu'à des valeurs inférieures à 100 mg CaCO3/eq). Néanmoins, l'acidité générée par DO proviendrait surtout de la

dissolution des minéraux secondaires qui libèreraient des ions H^+ en solution (sels acides). De plus, l'évolution des concentrations de sulfate de DO, plus décroissantes que celles de DF, ainsi que la diminution progressive de la CE dans DO, confirment que ce matériau libère moins d'ions que DF.

Aussi, la diminution progressive de son acidité à partir du 60e jour et la non-conformité des concentrations de Fe, de Cu et de Zn au cours des 40 premiers jours de l'essai, indiquent une atténuation progressive de l'oxydation des sulfures et, par conséquent, une réduction de la libération des contaminants. Le matériau DO, initialement classé comme PGA, pourrait à terme devenir Non-PGA à cause de sa pré-oxydation qui a favorisé la mise-en-solution d'une proportion élevée de son S initial (DO-ox = 74,83% de S libéré ; DO-anox = 62,59% de S libéré). De plus, ce matériau est passé de PGA à incertain selon le PNN en CA (DO-anox) après les lixiviations, et, en conséquence, de la diminution importante du S total initial.

Le comportement similaire de l'acidité en CO et en CA dans DF et DO montre que l'absence d'oxygène n'empêche pas la production d'acidité dans un matériau sulfureux ayant déjà été exposé à l'oxygène. Cette production d'acidité se fait à un degré similaire dans les deux cas, reflétant une oxydation indirecte par le Fe^{3+} en CA proportionnelle à l'oxydation (directe et indirecte) des sulfures en conditions oxiques dans ces conditions de pH acide. Néanmoins, les concentrations de S total post-essai, plus élevées en CA qu'en CO dans DF et DO, suggèrent que bien que la production d'acidité a été similaire en CO qu'en CA, les CA favoriseraient la précipitation du S en conditions de pH acide (pH < 4). En effet, les résultats d'extraction parallèle montrent des extractions totales de S dans DF-ox et DF-anox respectives de 6657 mg/kg et 10583 mg/kg et dans DO-ox et DO-anox respectives de 3964 mg/kg et 6373 mg/kg confirmant cette affirmation. Toutefois, les analyses DRX réalisées sur DF ne corroborent pas les hypothèses de similarité de comportement vis-à-vis de l'acidité. Elles suggèrent plutôt que les sulfures ont été davantage oxydés en CO (non détectés) qu'en CA (pyrite : 1,9 %; sphalérite : 0,63 %).

La projection des matériaux sulfureux DF-ox et DO-ox sur le diagramme de Pourbaix du Fe en conditions standards montre que DF-ox se situe à la limite de solubilité du Fe^{2+} et du Fe^{3+}, tandis que DO-ox est dans la zone de précipitation du Fe^{3+} sous forme d'hématite (figure 5.2). Cependant, les résultats de Eh en conditions anoxiques sont probablement erronés, car les analyses ont été réalisées hors de la chambre à atmosphère contrôlée. On émet donc l'hypothèse que le Eh en CA est plus faible que celui en CO, conformément aux simulations de Eh obtenues avec Visual

MINTEQ. De ce fait, avec le Eh simulé, les matériaux DF-anox et DO-anox sont très proches du domaine de solubilité du Fe (Fe^{2+} et Fe^{3+}) (figure 5.2) différemment de DF-ox et DO-ox qui ne le sont pas.

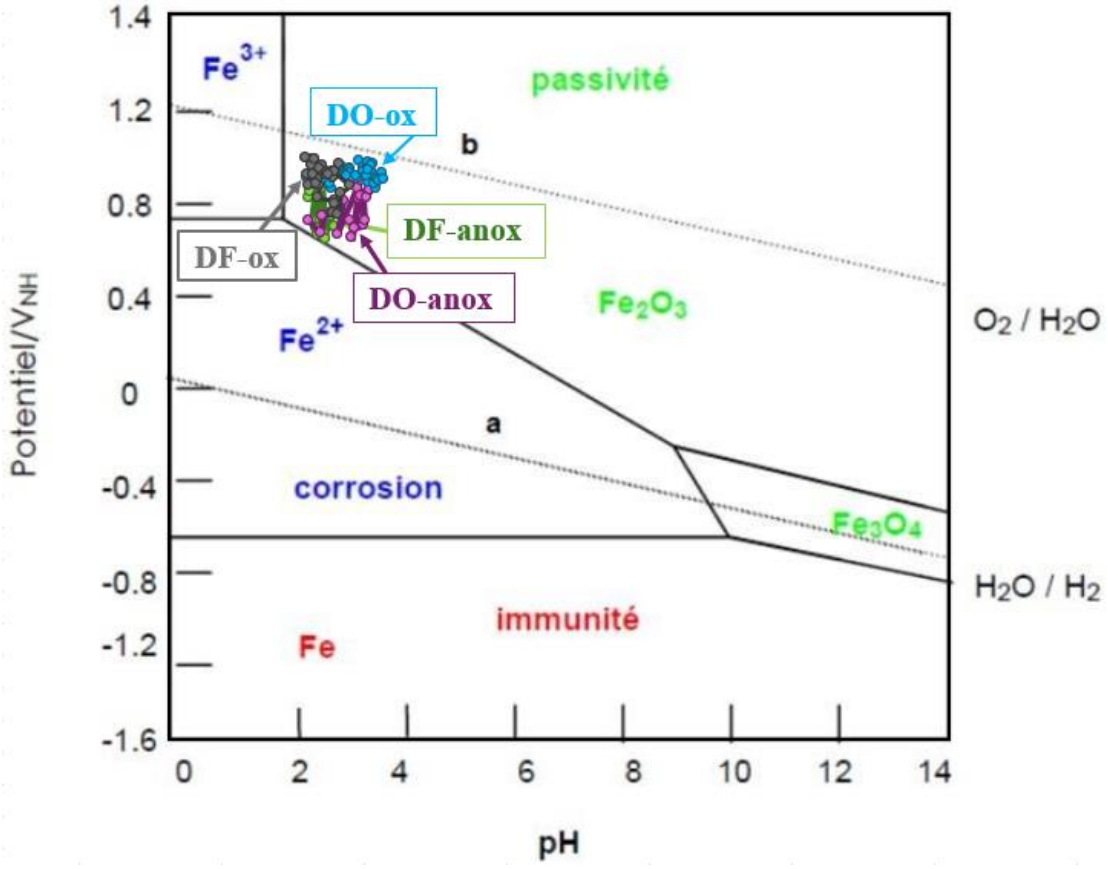


Figure 5.2. Projection des lixiviats DF-ox, DF-anox, et DO-ox, DO-anox dans le diagramme de Pourbaix du Fe en conditions standards adapté de Chakri (2015). Gris (DF-ox) ; Bleu (DO-ox) ; violet (DO-anox) ; Vert (DF-anox).

Cela implique qu'en CA, l'oxydation indirecte par Fe^{3+} est plus importante qu'en CO. Cependant, l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} nécessite de l'oxygène suivant l'équation (Pelletier-Allard, 2014):

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + ½\ H_2O \qquad (5.2)$$

Donc, il serait intéressant d'investiguer sur l'influence des bactéries ferro-oxydantes dans l'oxydation des sulfures en CA pour comprendre la production d'acidité en conditions réductrices.

La similarité d'acidité en CA et CO dans DF et dans DO implique que la production des SO_4^{2-} est également similaire dans ces deux conditions, pareil pour la production du fer. Cette affirmation

semble être confirmée par la figure 5.3, où les concentrations de fer et de sulfates augmentent avec l'acidité. Les résultats en CA et en CO se superposent, ce qui démontre qu'en CA, un oxydant autre que l'oxygène, soit le Fe^{3+}, est responsable de l'oxydation des sulfures et, par conséquent, de la production d'acidité.

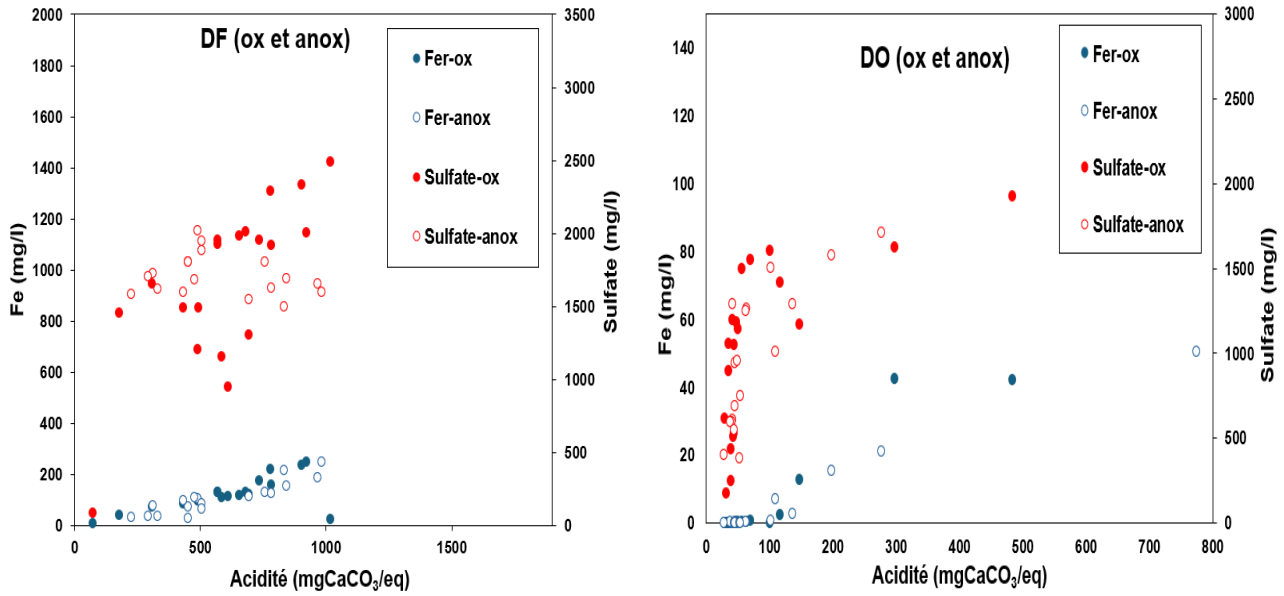


Figure 5.3. Concentrations du fer et du sulfate en fonction de l'acidité dans les lixiviats des mini-cellules DF et DO en CO vs CA

Un autre mécanisme pourrait également influencer l'oxydation des sulfures dans ces matériaux en l'absence d'oxygène et de fer ferrique : les réactions galvaniques. En milieu aqueux, une dissolution préférentielle des sulfures les plus réactifs (anodiques), comme la chalcopyrite ou la sphalérite, peut se produire, accompagnée d'un transfert électronique vers les sulfures à potentiel électrochimique plus élevé (cathodiques), tels que la pyrite.

5.2. Comportement des rejets désulfurés en conditions oxiques et anoxiques

Les faibles valeurs de CE (proches de 0 mS/cm) obtenues dans les lixiviats de EF, EO et WD pourraient être corrélées aux faibles concentrations d'ions métalliques dans les lixiviats (inférieures aux seuils de la directive 019). Les faibles valeurs d'acidité, similaires en présence comme en absence d'oxygène (autour de 10 mg $CaCO_3$/eq) suggèrent que l'absence d'oxygène n'inhibe pas complètement la génération d'acidité même en conditions de pH neutre, et que des facteurs autres que l'oxygène influencent l'oxydation des sulfures résiduels en conditions anaérobies.

Toutefois, la similarité de l'évolution des concentrations de sulfates et des valeurs de S total post-essai entre les matériaux désulfurés rincés en CA et en CO suggère que l'oxydation des sulfures en conditions de pH neutre s'effectue avec une intensité comparable dans les deux environnements. Ainsi, la présence ou l'absence d'oxygène n'a pas d'influence significative sur la vitesse d'oxydation des sulfures ni sur la proportion de S lixivié. Cependant, les concentrations de Fe dans EO (concentrations > 0,1 mg/L) montrent que sa solubilité est plus faible en CO qu'en CA, car elles diminuent avec l'alcalinité (figure 5.4).

L'ensemble de toutes ces observations pourraient être corrélées si la diminution des concentrations de fer en CA était due à une précipitation plus importante du fer en CA qu'en CO. Les résultats d'extraction parallèle confirment cette affirmation car les concentrations de Fe extraits dans EO en CA (1264 mg/kg) supérieures à celles extraites en CO (886 mg/kg) indiquent une précipitation d'oxy-hydroxydes de fer amorphes (comme la ferrhydrite et la lepidocrocite obtenus par modélisation) plus importante en CA qu'en CO.

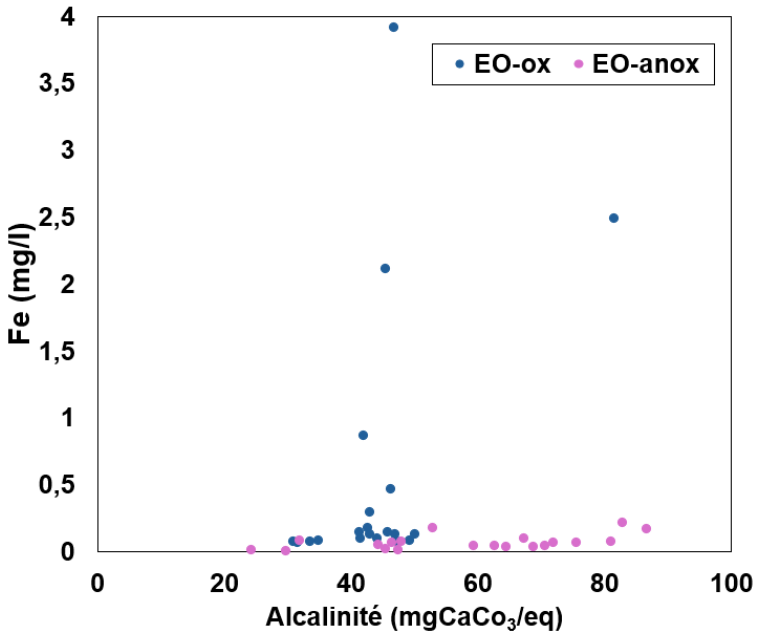


Figure 5.4. Relations entre le fer et l'alcalinité dans les effluents des essais EO (concentrations de fer supérieures à 0,1mg/l (LQM) prises en compte)

L'augmentation de l'alcalinité en CA par rapport aux CO peut être attribuée à une dissolution plus importante des éléments associés aux minéraux neutralisants (comme le Ca, composant des carbonates) en CA, en conditions de pH neutre, comme l'illustre la figure 5.5. Dans cette figure,

les concentrations de Ca tendent à augmenter avec l'alcalinité en CA, ce qui suggère que la dissociation des carbonates libère du calcium et des ions hydrogénocarbonate, conformément aux réactions 2.5, 2.6 et 2.7 du chapitre 2.

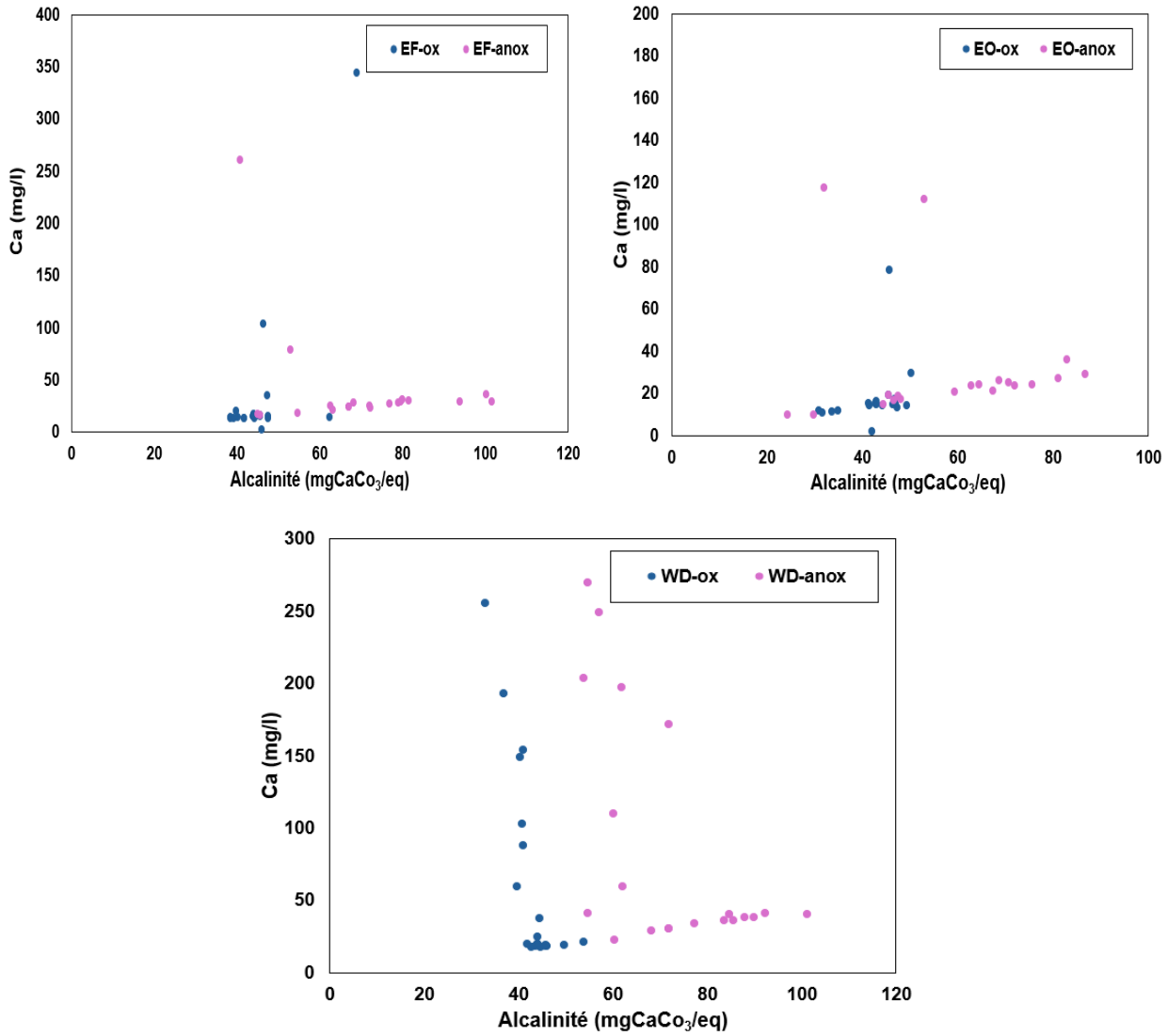


Figure 5.5. Relation entre le calcium et l'alcalinité dans les lixiviats de EO

Cette interprétation est corroborée par la projection des matériaux désulfurés EF, EO et WD dans le diagramme de Pourbaix des carbonates, qui montre que ces rejets se situent dans le domaine de solubilité des ions bicarbonate (figure 5.6), responsables de l'augmentation de l'alcalinité des lixiviats. La présence des carbonates (calcite 1,8%) est confirmée par l'analyse DRX dans WD mais dans EF et EO, bien qu'aucun carbonate n'ait été identifié dans les analyses pré-essai, les

concentrations de C total (EF =1,01%C; EO = 0,14% C) reflètent la présence des carbonates (carbone inorganique) dans les matériaux EF et EO. Et l'augmentation des concentrations de calcium avec l'alcalinité confirment cette affirmation.

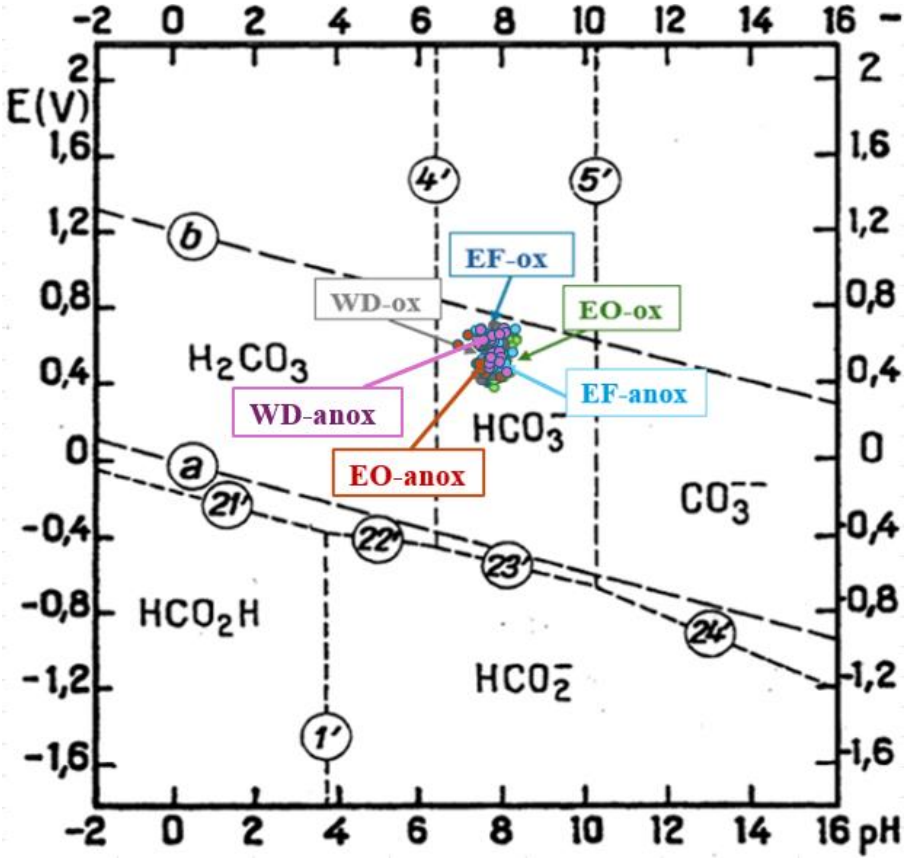


Figure 5.6. Projection des lixiviats EF, EO et WD (ox et anox) dans le diagramme pourbaix des carbonates à 25 °C (Pourbaix, 1966)

Les concentrations d'As dépassant les normes réglementaires dans les rejets EF et EO sont liées entre autres à la présence d'arsénopyrite (un sulfure contenant de l'As) identifié par MEB. Ces concentrations élevées d'As pourraient également provenir de la löllingite ($FeAs_2$), car bien que n'ayant pas été identifiée dans ces matériaux par les analyses minéralogiques de ce travail, elle l'a été dans les travaux de Marmier et al. (2025) et de Rakotonimaro et al. (2021) (équation 5.3 et 5.4).

En présence de l'oxygène, la löllingite pourrait se dissoudre suivant l'équation (Marmier et al. 2025) :

$$FeAs_2 + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2AsO^- \quad (5.3)$$

En absence de l'oxygène, elle pourrait se dissoudre selon l'équation :

$$FeAs_2 + 6H_2O \rightarrow Fe_{2+} + 2H_3AsO_3 + 2H^+ \quad (5.4)$$

Aussi, l'évolution des concentrations de sulfates dans EF fait affirmer que la lixiviation de l'As provenait également probablement de la löllingite car il y a une chute remarquable des concentrations de SO_4^{2-} en dessous de la limite de détection vers le 60ième (EF-ox) et vers le 100ième jour (EF-anox). Cela montre que l'oxydation des sulfures s'est arrêtée dans ce matériau avant la fin de l'essai mais les concentrations d'As étaient toujours élevée tout au long de l'essai. Preuve que l'As dans les lixiviats était probablement alimenté par la dissolution d'un autre minéral, et l'acidité dans la suite de l'essai (après la diminution des concentrations des sulfates) provenait probablement d'autres réactions (comme la réduction de l'As^V) (réaction 5.8).

En CO, dans les lixiviats l'As est sous forme d'As^V car l'oxydation de l'arsénopyrite produit d'abord l'As^{III} qui est ensuite oxydé en As^V suivant les réactions 5.3 et 5.4 (Marmier et al., 2025) :

$$FeAsS + 2{,}75O_2 + 1{,}5H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + H_3AsO_3 + SO_4^{2-} \quad (5.5)$$

$$H_3AsO_3 + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2H^+ + HAsO_4^{2-} \quad (5.6)$$

Cela explique pourquoi les matériaux rincés en conditions oxiques se situent dans le domaine de solubilité de l'As(V) (figure 5.8). De plus, l'alcalinité influence les concentrations d'As^V dans les lixiviats car les ions HCO_3^- présents peuvent rentrer en compétition avec l'As^V sur les sites de sorption de la goethite, favorisant sa libération dans l'eau (Stachowicz et al., 2007).

Le comportement de l'As est similaire en CA et en CO dans EO et WD. Cependant, dans EF, ses concentrations sont plus élevées en CA qu'en CO (0,05-0,6 mg/L en CO contre 0,54-2,12 mg/L en CA). Cette augmentation de l'As en CA pourrait être liée à l'élévation de l'alcalinité, car dans EF, l'augmentation de l'alcalinité implique la mobilisation de l'As (figure 5.7). En effet, cette alcalinité croissante en CA serait plus favorable à la compétition des ions HCO_3^- (substitution de l'As^V par les ions HCO_3^- dans leur site de sorption) à cause du nombre plus élevée d'ions HCO_3^- marqueurs d'alcalinité. De plus, en CA, en tenant compte de l'oxydation indirecte, la dissolution de l'arsénopyrite pourrait se produire suivant la réaction 5.7 (Dold, 2017):

$$FeAsS + 13Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 14Fe^{2+} + HAsO_4^{2-} + 15H^+ + SO_4^{2-} \quad (5.7)$$

$$HAsO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 5H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 2Fe(OH)_3\,(s) + 2H^+ \text{ (Bose et Sharma, 2002)} \quad (5.8)$$

L'oxydation de l'arsénopyrite produit l'As^{V} ($HAsO_4^{2-}$), qui à son tour produit l'As^{III} (H_3AsO_3) d'après la réaction 5.8 ci-dessus. De ce fait, l'augmentation des concentrations d'As en CA dans EF serait également due à la mobilité plus importante de l'As^{III} en CA et au fait que l'As^{III} soit moins adsorbé que l'As^{V} par les oxyhydroxydes de fer dans ces conditions. En effet, Bose et Sharma (2002) ont rapporté que la solubilité de l'As^{III} est plus élevée en CA tandis que celle de l'As^{V} diminue, avec les concentrations de Fe (qui diminue avec l'alcalinité en CA). Ce qui signifie qu'en CA, l'As^{V} tend plus à précipiter qu'à solubiliser.

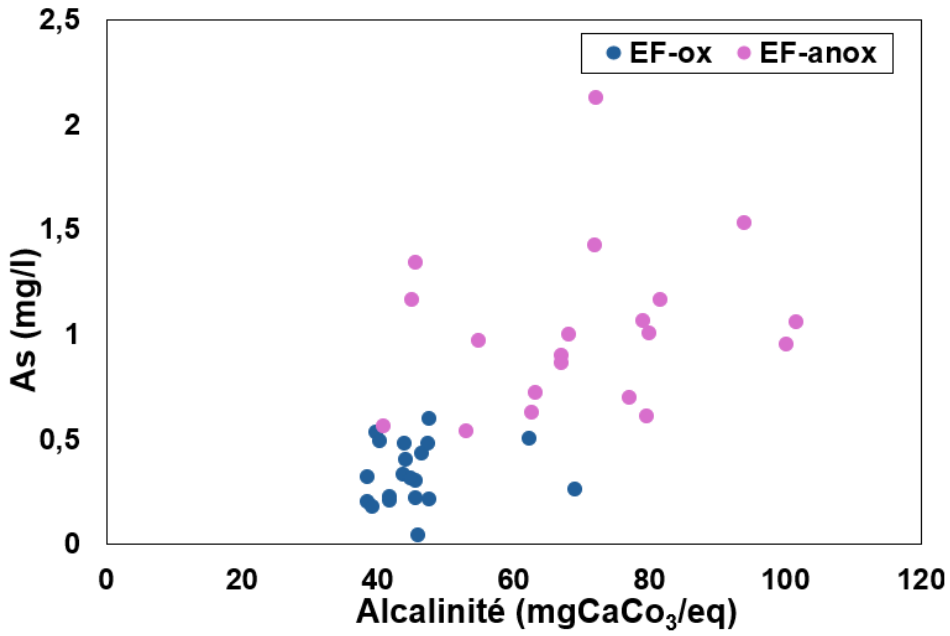


Figure 5.7. Relation entre l'alcalinité et l'As dans les lixiviats EF

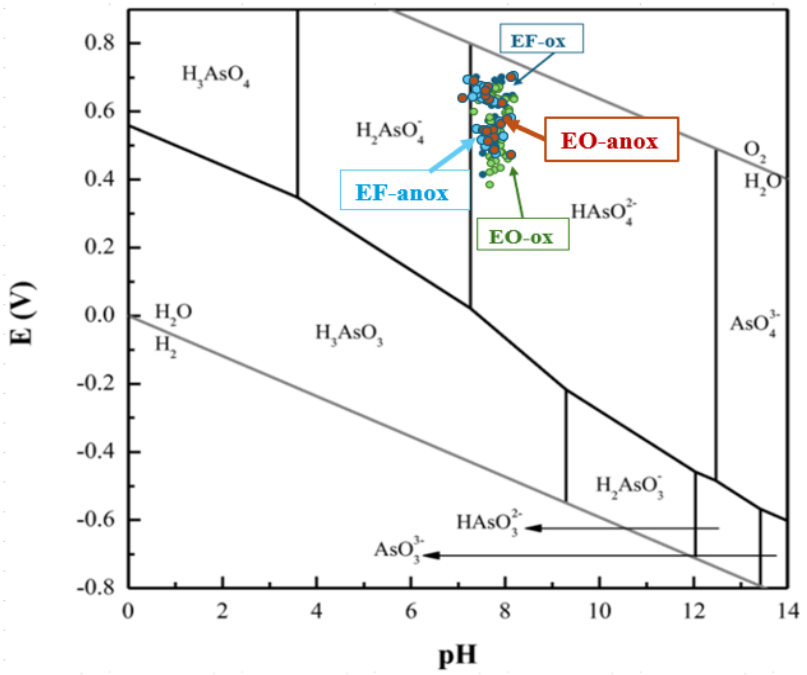


Figure 5.8. Projection de EF et EO (ox et anox) dans le diagramme de Pourbaix de l'As à 25 °C adapté de Marinho (2019)

Par conséquent, l'As^V restant en solution va se réduire en As^{III} et/ou sera en constante compétition avec les ions HCO_3^- qui permettront son maintien en solution et l'augmentation de sa concentration. L'ensemble de ces mécanismes pourraient expliquer l'augmentation de l'As en CA par rapport aux CO dans EF.

La projection des matériaux EF-anox et EO-anox avec leur Eh simulé montre que les matériaux sont toujours dans le domaine de l'As V ($HAsO_4^{2-}$) et tendent à migrer dans le domaine d'une autre forme d'As^V ($H_2AsO_4^-$) (figure 5.8). Ces résultats ne cadrent pas avec la littérature (Bose & Sharma, 2002) qui rapportent qu'en CA l'As^{III} est plus mobile que l'As^V et que la concentration d'As^V peut être réduite de plus de 50% à cause de sa réduction en As^{III} en conditions anoxiques.

Dans le matériau EO, la remobilisation de l'As pré-oxydé aurait eu un impact plus important sur la géochimie des lixiviats car l'As n'a pas davantage été libéré en CA (évolution similaire dans les deux conditions). En effet, comparativement à EF en CO (As = 0,045 à 0,5 mg/L), EO en CO a libéré plus d'As (As = 0,3 à 1,2 mg/L), ce qui montre qu'en CO, la mobilisation d'As dans EO était plus influencée par sa pré-oxydation qui a favorisé une plus grande disponibilité d'As en CO (comparée à EF-ox). En CA (EO-anox), l'As évolue de la même façon qu'en CO (EO-ox). Cette

similarité de comportement de l'As pourrait être le reflet de la prédominance de la pré-oxydation sur tout autre mécanisme susceptible de favoriser une plus grande libération de l'As en CA (ex. oxydation indirecte de l'arsénopyrite, compétition plus importante des ions HCO_3^-, dissolution plus importante de la löllingite). En d'autres termes, cette similarité de comportement de l'As en CA comme CO dans EO pourrait aussi refléter une faible oxydation indirecte des sulfures en CA, une faible dissolution de la löllingite en CA et une faible compétition d'As^V avec les ions HCO_3^- en CA, limitant ainsi sa mobilisation dans l'eau.

Cette similarité pourrait également être due à une importante précipitation de l'As^V en CA comparé aux CO qui aurait limité l'augmentation de l'As en CA. Cette affirmation est corroborée par les concentrations ICP-MS post-rinçage de l'As dans EO-anox (330 µg/g) légèrement plus élevées par rapport à EO-ox (300 µg/g). De plus, les résultats d'extraction parallèle ont montré que le matériau EO est celui ayant le plus fort potentiel de relargage d'As (jusqu'à 83,885 mg/kg) et l'As a plus été extrait en CA qu'en CO (dans la somme des fractions).

Également, l'As dans EO serait fortement lié aux oxyhydroxydes de fer comme la goethite observée aux DRX (EO-ox = 0,44 % ; EO-anox = 0,23%) ce qui rendrait sa désorption en CA difficile sans carbone organique dissout (Rakotonimaro et al., 2021). Les résultats d'extraction parallèle montrent que la fraction F4b (As co-précipitée sur les oxy-hydroxydes cristallins) de EO a libéré plus d'As en CO qu'en CA (EO-anox = 10,38 mg/kg ; EO-ox = 18,45 mg/kg) comme les proportions DRX de goethite plus élevée en CO qu'en CA (EO-ox = 0,44 % ; EO-anox = 0,23%). La proportionnalité de ces résultats montre qu'il y'a bel et bien un lien entre l'As extrait et la goethite identifiée au DRX.

Par ailleurs, la désorption de l'As des oxyhydroxydes cristallins nécessite de la matière organique (ou du carbone organique dissout) suivant la réaction 5.9 (Fortin et Praharaj, 2005) :

$$Fe\,(OH)_3 + 0{,}25\,CH_2O + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + 0{,}25\,CO_2 + 2{,}75\,H_2O \qquad (5.9)$$

Également, d'après Rakotonimaro et al. (2021), la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer induit l'augmentation des concentrations d'As total et d'As^{III} dans des conditions de pH > 6, de Eh < 200 mV, et sous l'action du carbone organique dissous.

Ces conditions de pH > 6 et de Eh < 200 mV pourraient être atteintes dans EO et EF en CA avec les valeurs réelles de Eh. Cependant, les faibles valeurs ou l'absence du carbone organique dissous

(%C total initial de EO = 0,14) en CA pourraient aussi expliquer pourquoi dans EO les concentrations d'As n'ont pas été plus élevées en CA qu'en CO comme dans EF.

En somme, les essais en mini-cellules d'altération réalisés sur des rejets désulfurés et sulfurés ont mis en évidence l'influence des CA sur ces rejets. Ces conditions ont principalement favorisé une augmentation de l'alcalinité (indicateur de la dissolution des carbonates) dans les rejets désulfurés EF, EO et WD, ainsi qu'une augmentation des concentrations d'As dans EF. Un lien a été établi entre cette augmentation de l'alcalinité et celle de l'As, suggérant que la solubilité de l'As croît avec l'alcalinité. Cette augmentation des concentrations d'As a également été associée à la possible présence de löllingite, ainsi qu'à une forte compétition entre l'As^V et les ions bicarbonate. Toutefois, le comportement similaire de l'As observé dans les deux conditions dans EO indique que la pré-oxydation exerce une influence prédominante sur la mobilité de l'As, comparée aux autres facteurs évoqués pour EF en CA (compétition de HCO_3^-, dissolution plus importante de la löllingite, oxydation des sulfures). Également, l'évolution de l'acidité, du pH et des concentrations de sulfates et de fer ont suggéré une oxydation des sulfures similaires dans les deux conditions.

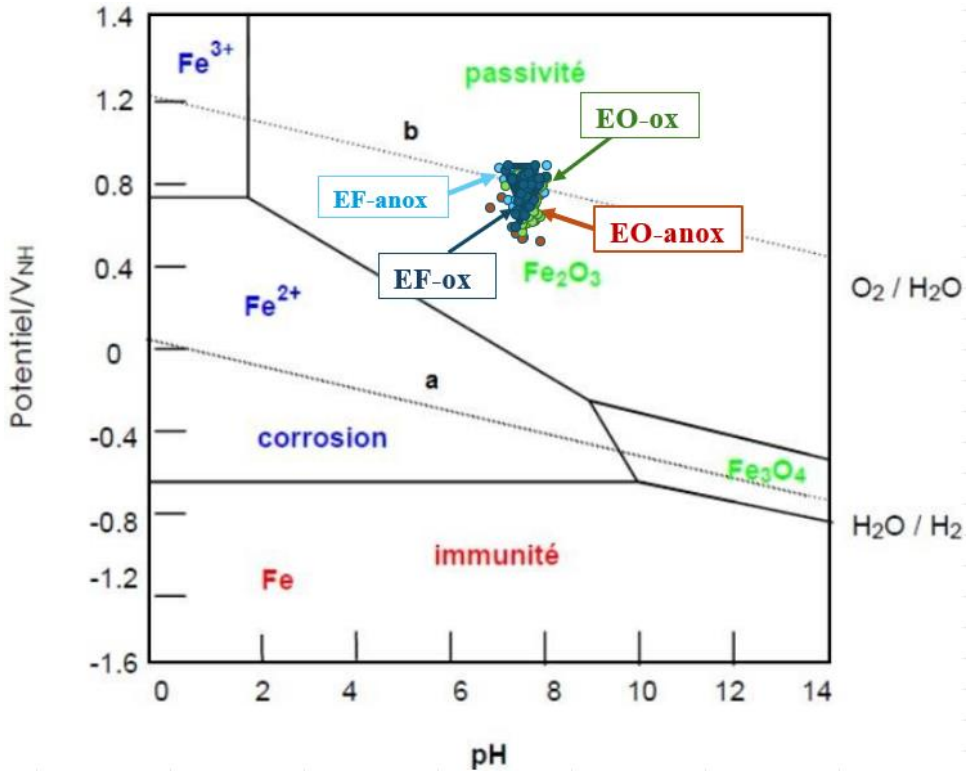


Figure 5.9. Projection des matériaux EF et EO (ox et anox) dans le diagramme de Pourbaix du fer adapté de Chakri (2015)

5.3. Modélisation thermodynamique

5.3.1. Interprétation de l'évolution de l'anhydrite, du gypse et de la jarosite

Les résultats de modélisation montrent que la jarosite est le sulfate le plus susceptible de précipiter dans ces matériaux. La sursaturation de la jarosite observée dans DF (en CO vs CA) tout au long de l'essai indique des concentrations élevées de Fe et de SO_4^{2-} (Lindsay et al., 2015) dans les eaux de rinçage, témoignant des réactions significatives d'oxydation des sulfures. Ces observations confirment les analyses DRX, qui ont révélé une augmentation de la présence de jarosite dans les matériaux après rinçage, en particulier dans DO (avant l'essai: DO =2,7% ; après l'essai: DO-ox = 6,39 % et DO-anox = 3,01%).

Dans les matériaux DO (CO vs CA), les simulations montrent que la jarosite est sursaturée uniquement au cours des premiers jours de rinçage, puis sous-saturée jusqu'à la fin de l'essai. Cette diminution de saturation pourrait indiquer une diminution significative de l'oxydation des sulfures, entraînant une disponibilité réduite des ions SO_4^{2-} dans l'eau, nécessaire à la formation de la jarosite. Elle pourrait également refléter une diminution des concentrations de Fe, également produit de l'oxydation des sulfures. Cette tendance est confirmée par les courbes des concentrations de Fe dans les lixiviats, qui montrent une diminution progressive, atteignant des niveaux conformes à la directive 019 vers le 35e jour.

Le gypse et de l'anhydrite dans DF et DO sont proches de l'équilibre thermodynamique. Ceci souligne leur faible probabilité de précipitation comparé à la jarosite.

Les graphiques de simulation montrent que la sous-saturation de la jarosite, de l'anhydrite et du gypse dans ces matériaux désulfurés (EF, EO et WD) est due à une insuffisance d'ions SO_4^{2-} dans l'eau, reflétant une faible activité des réactions d'oxydation des sulfures. Cela est confirmé par les courbes de concentration des ions SO_4^{2-}, qui montrent une diminution progressive des concentrations autour de 1000 mg/L en début d'essai, jusqu'à des valeurs inférieures à 1 mg/L à la fin de l'essai. Ces concentrations variables de sulfate en début d'essai dans EF, EO et WD pourraient expliquer les indices de saturation positifs de la jarosite observés au début de l'essai.

Les IS initiaux légèrement plus faibles en CA qu'en CO dans DO, EF, EO et WD reflèteraient une plus faible précipitation du Fe en CA qu'en CO. Ils pourraient également refléter une oxydation en

CO plus importante qu'en CA comme présagé par les résultats DRX post-essai de la pyrite et de la sphalérite détectés uniquement en CA dans DF.

En résumé, la précipitation de la jarosite dépend directement des concentrations de SO_4^{2-} et de Fe, tandis que celle du gypse dépend de la disponibilité du Ca et de celle des ions SO_4^{2-} dans les lixiviats. Quant à l'anhydrite, sa précipitation repose sur les mêmes conditions que celles du gypse, mais nécessite également un environnement moins hydraté.

5.3.2. Interprétation de l'évolution de l'hématite et de la goethite

Les résultats de modélisation montrent que l'hématite (Fe_2O_3) est l'oxyde de fer le plus susceptible de précipiter dans l'ensemble des matériaux, aussi bien en CA vs CO. L'hématite peut se former suite à la déshydratation de la goethite (Derie et al., 1976) ou de la ferrihydrite (Lindsay et al., 2015). Ainsi, sa formation pourrait avoir eu lieu pendant les périodes de l'essai où les échantillons n'étaient pas hydratés. Ce contexte peut expliquer pourquoi les IS de l'hématite sont plus élevés que ceux de la goethite dans les modélisations. Cependant, ces résultats de modélisation de l'hématite ne correspondent pas du tout aux observations issues des analyses DRX post-rinçage qui ont identifié la goethite dans la quasi-totalité des échantillons post-essai, et les analyses MEB qui ont juste permis de détecter les oxydes de fer sans différencier avec précision duquel il s'agit. Les résultats de modélisation indiquent la précipitation de la goethite en indiquant sa sursaturation dans tous les matériaux. Cette précipitation est principalement induite par les ions Fe^{3+} en solution (Lindsay et al., 2015). Les IS initiaux sont également légèrement plus faibles en CA vs CO dans EF, EO et WD pour des raisons similaires à celles mentionnées dans la section précédente.

En plus de cela, les IS de l'hématite et de la goethite sont plus élevés dans les rejets désulfurés (EF, EO et WD) que dans les rejets sulfureux (DF et DO). Cela cadre avec la projection des lixiviats dans le diagramme de Pourbaix où les rejets désulfurés sont dans le domaine de précipitation de l'hématite et proche du domaine de la goethite, tandis que les rejets sulfureux sont dans le domaine de l'hématite mais à la limite du domaine de solubilité du Fe^{2+} et Fe^{3+}. Cette comparaison ne cadre pas totalement avec les résultats DRX de la goethite qui montrent le matériau sulfureux DF-ox (0,43%) et DF-anox (1,1%) avec une proportion de goethite plus élevée que dans les matériaux désulfurés. Néanmoins, les matériaux DO-ox et DO-anox contiennent moins de goethite que les rejets désulfurés.

5.3.3. Interprétation de la modélisation des autres minéraux

Les résultats de modélisation indiquent également la précipitation d'autres oxyhydroxydes de fer tels que la ferrihydrite et la lépidocrocite dans tous les matériaux, à l'exception des matériaux DO et DF en CO vs CA. La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer amorphe car sa structure cristalline est faiblement ordonnée (Cudennec et Lecerf., 2006). Sa déshydratation conduit à la formation de la goethite cristallisée ou de l'hématite (Lindsay et al., 2015).

Les simulations montrent également la sursaturation de certains minéraux secondaires porteurs de Cu, de Ti (rutile), d'Al (kaolinite), et d'autres. Le rutile désigne la précipitation du titane, ce qui corrobore les résultats du MEB qui révèlent la formation d'oxyde de titane et est en accord avec les travaux de Demers et al. (2020), qui ont révélé la présence de rutile dans les rejets WD.

Selon le modèle, la kaolinite est également susceptible de précipiter dans les matériaux EF, EO et WD. Sa sursaturation pourrait traduire l'hydrolyse des silicates alumineux pendant l'essai car la kaolinite est un produit de cette réaction. Néanmoins, la simulation de la kaolinite par le modèle est en cohérence avec les pH des lixiviats étant donné l'Al est très insoluble à pH > 4,5.

Le modèle indique également que la silice amorphe (gel de silice dans le logiciel) est susceptible de précipiter en CA dans les matériaux DF et DO uniquement. Les concentrations de Si plus élevées dans les lixiviats de DF et DO par rapport à ceux de EF, EO et WD approuvent cette affirmation. Les IS de la silice amorphe sont plus importants en CA qu'en CO tout comme les concentrations de Si plus importantes en CA qu'en CO. Les CA accéléreraient donc la dissolution des silicates d'où provient la silice amorphe. Néanmoins, les résultats DRX ne confirment pas ces affirmations car les valeurs de silice sont plus importantes en CO (1,36%) qu'en CA (0,07%) dans DF.

Ces sursaturations suggèrent que, outre le fer, le sulfate et le calcium, d'autres métaux précipitent. Cependant, le modèle ne montre pas les métaux adsorbés ou coprécipités avec les oxyhydroxydes de Fe ou avec des SO_4^{2-} au vu des nomenclatures des minéraux secondaires simulés. Les travaux antérieurs mentionnent que les minéraux secondaires, qu'ils soient amorphes ou cristallisés, peuvent contenir d'autres métaux que ceux qui les constituent fondamentalement (Mehdaoui et al., 2023; Rakotonimaro et al., 2021; Lindsay et al., 2015; Wenzel et al., 2001), d'où la section suivante qui portera sur l'interprétation des résultats des extractions en parallèle des oxyhydroxydes de fer sur les matériaux post-rinçage.

5.4. Extraction en parallèle des métaux

Ces résultats d'extraction en parallèle montrent que les oxyhydroxydes de fer dans les matériaux DF et DO (CO vs CA) présentent un potentiel de contamination en Fe, avec des concentrations très élevées dans la phase adsorbée et la phase coprécipitée (ou associées) avec les oxyhydroxydes cristallins. La phase amorphe contient moins de fer mobilisable (oscillants 10000 mg/kg) par rapport aux phases cristallisées (jusqu'à 14000 mg/kg en CO). Le Fe a été davantage mobilisé pendant l'extraction des matériaux lixiviés en CA par rapport aux matériaux lixiviés en CO, ce qui indique que la précipitation de Fe a été plus importante en CA qu'en CO pendant l'essai cinétique. Les résultats ICP-MS des rejets post-essai, qui montrent des concentrations de Fe plus élevées dans DF-anox que dans DF-ox, corroborent ces observations. Cette précipitation a induit (via la coprécipitation et adsorption) celle du Cu et du Zn au vu de leurs concentrations extraites dans DF. Dans DO, cependant, le Cu a été adsorbé sur les oxy-hydroxydes amorphes (F3) et dans la fraction facilement échangeable (F1+F2). Aussi, seule la fraction F3 n'a pas libéré le Zn.

Le relargage du Fe dans les rejets désulfurés EF et EO était plus accentué dans la fraction F3 et ensuite la fraction F4b. Les concentrations de Fe varient dans ces deux fractions entre 388 mg/kg et 1263 mg/kg. Dans WD, après la fraction F3, la fraction F1+F2 est celle qui a mobilisé le plus de Fe, alors que WD (Co vs CA) a relargué plus de fer que EF et EO. Néanmoins, les concentrations extraites dans les rejets sulfureux restent supérieures à celles extraites dans tous les rejets désulfurés. Ces plus faibles concentrations de Fe extrait dans les rejets désulfurés peuvent être associées à une faible oxydation des sulfures et la faible concentration initiale de sulfures dans les matériaux entraînant une précipitation limitée du Fe et du S.

Le Zn a coprécipité principalement sur les oxyhydroxydes cristallins dans DF. Le Cu, quant à lui, a plus été adsorbé sur les oxy-hydroxydes amorphes. Cependant, sa précipitation est plus importante en CA qu'en CO comme les IS du cuivre (cupric ferrite) plus importants en CA (moyenne : 7,5) qu'en CO (moyenne : 2,6) dans DF (Annexe B). Les faibles concentrations observées suggèrent une précipitation limitée du Zn et du Cu sur les oxyhydroxydes de Fe. Concernant DO, les concentrations de Cu et de Zn sont très faibles, ce qui explique les faibles proportions mobilisées. Par conséquent, les rejets DO post-essai n'ont pas de potentiel significatif de contamination en Cu et Zn.

L'As est principalement adsorbé sur les oxyhydroxydes amorphes dans EF et EO. Cette fraction est également celle la plus à risque pour l'environnement. Il a coprécipité davantage avec les oxyhydroxydes cristallins et la fractions facilement échangeable (F1+F2) dans EF et EO comparée à la fraction F3. L'As précipite davantage en CA qu'en CO, ce qui signifie qu'il a non seulement été plus mobilisé en CA pendant les lixiviations, mais aussi que sa co-précipitation y est plus importante. Cela suggère que les CA prolongent le potentiel de contamination des matériaux EF et EO s'ils restent au contact de l'eau. Néanmoins, l'absence de carbone organique dissous dans EO empêchera le relargage de l'As en conditions réductrices conformément aux concentrations d'As dans les lixiviats EO qui n'ont montré aucune augmentation en CA.

Cela montre que les métaux toxiques (As, Cu, Zn, Fe) coprécipitent lors de la formation des oxyhydroxydes métalliques, intégrant ainsi leur structure. La fraction facilement échangeable (F1+F2) est la moins à risque pour l'environnement car elle détient les concentrations totales extraites les plus faibles.

Dans DF, les résultats d'extraction montrent un fort potentiel de relargage de S, particulièrement dans les fractions cristallines, où le S précipite davantage en CA qu'en CO. Le S n'a pas précipité sur la fraction amorphe F3, ce qui en fait une fraction à faible potentiel de relargage. Cependant, le S a été davantage précipité en CA qu'en CO avec les oxyhydroxydes cristallins (Pinto et al., 2014) et dans la fraction échangeable dans DO et en CO qu'en CA dans la fractions amorphe F3. Cette interprétation est valable pour la forme soluble du S qui est le sulfate.

Les fractions résiduelles FR1, plus élevées que FR2, reflètent une précipitation plus importante dans F4b par rapport F4a et vice versa, car ce sont ces deux fractions qui différencient la fraction résiduelle FR1 (Fraction totale - (F1+F2+F3+F4a)) de la fraction résiduelle FR2 (Fraction totale - (F1+F2+F3+F4b)), ce qui est consistant avec les résultats de l'étude de Rakotonimaro et al. (2021).

La mobilisation de ces phases cristallines (F4a et F4b) dans des conditions environnementales nécessiterait des conditions très acides, comme celles observées dans le DMA. Les faibles pH observés lors des essais cinétiques, atteignant des valeurs avoisinant 2,5, indiquent qu'il est possible que ces phases soient libérées dans DF si les matériaux restent exposés à l'eau et à l'oxygène sur une longue période et si la production d'acidité reste croissante. En effet, les faibles pH favorisent la dissolution des oxyhydroxydes, entraînant des concentrations élevées de Fe et d'Al, témoins de

cette dissolution (Lindsay et al., 2015). En effet, l'hydratation de la goethite cristalline pourrait induire la réduction du fer et par conséquent la remobilisation des contaminants (Fe, Zn, Cu, As).

En somme, le protocole d'extraction du Fe, du S, du Cu, du Zn et de l'As a démontré l'impact des oxyhydroxydes de fer cristallins (comme la goethite) et amorphes (comme la ferrihydrite) sur le DMA et DNC. Parmi tous les matériaux étudiés, WD est celui qui présente le plus faible potentiel de relargage de ces éléments, tandis que DF montre le potentiel de relargage le plus élevé pour le Cu (jusqu'à 79,27 mg/kg) et le Zn (jusqu'à 161,74 mg/kg), DO montre le potentiel de relargage du Fe le plus élevé (jusqu'à 46303 mg/kg). EO, quant à lui, a le plus fort potentiel de relargage d'As (jusqu'à 83,88) mg/kg). Dans les matériaux sulfureux, les fractions F4b et F4a sont les plus mobiles en Fe, tandis que les fractions F3 sont particulièrement mobiles en Cu. Dans DF, le Zn est plus mobile dans la fraction F4b et dans la fraction F1+F2 dans DO. Néanmoins le Zn est plus mobile en CA qu'en CO dans DF et n'est mobile que dans la fraction F1 + F2 du matériau oxydé DO. La mobilisation du Fe a été plus importante en CA dans la totalité des échantillons. Cette observation est en adéquation avec les résultats DRX de la goethite qui montrent des valeurs en CA supérieures à celles en CO dans 3/4 des matériaux (non identifiée dans WD). La mobilisation de l'As est plus marquée en CA qu'en CO dans EF et dans les fractions F1+F2 et F3 de EO. Celle du Cu est plus importante en CA qu'en CO dans DF et dans la fraction échangeable de DO.

Ces observations d'extraction parallèle soulèvent des questions sur les délais d'épuisement de ces éléments (Fe, Cu, Zn, S, As), qui pourraient être prolongés en raison du phénomène de coprécipitation et d'absorption sur les oxyhydroxydes de fer car lorsqu'un métal se dissout et reprécipite encore, cela a pour conséquence une lente diminution de sa concentration initiale dans le matériau et par conséquent un ralentissement de son épuisement. Par exemple, les analyses ICP-MS post-essai du Cu dans DF-ox et DF-anox sont restées identiques à celle de départ pourtant les concentrations du Cu dans les lixiviats de ces matériaux dépassaient la norme règlementaire. Cela montre l'influence des précipitations et, donc, l'épuisement réel du Cu dans DF sera prolongé.

CHAPITRE 6 CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

6.1. Rappel des objectifs, des hypothèses et de la méthodologie utilisée

Ce travail de recherche avait pour objectif principal de comprendre l'évolution du comportement géochimique des rejets désulfurés en CO vs CA. L'atteinte de cet objectif principal était liée à l'atteinte des trois objectifs spécifiques, à savoir : (1) évaluer l'évolution géochimique des rejets désulfurés en CO vs CA grâce à des essais cinétiques en laboratoire, (2) réaliser une modélisation thermodynamique de la stabilité géochimique des minéraux secondaires dans les différentes conditions des essais cinétiques, et enfin (3) comprendre l'influence des minéraux secondaires métalliques sur le DMA et DNC (en CO vs CA) à travers leur potentiel de contamination.

Au vu des travaux antérieurs sur les rejets miniers en conditions oxiques, quatre hypothèses ont été émises à cet effet, à savoir : (1) la possibilité de réaction d'oxydation des sulfures résiduels dans les rejets désulfurés en CO, ce qui générerait de l'acidité et des contaminants dans les eaux de rinçage ; (2) il n'y aura pas ou très peu d'oxydation des sulfures résiduels en CA, en raison de l'absence de l'oxygène ; (3) il n'y aura pas ou très peu de précipitations des minéraux secondaires en CA, en raison de l'absence d'oxydation des sulfures, ce qui limitera l'apport en fer dans les eaux de rinçage et, par conséquent, sa précipitation.

Une méthodologie a également été mise en place pour atteindre cet objectif. Des essais en mini-cellules d'altération ont été réalisés en laboratoire en CO vs CA sur les matériaux des sites Doyon-Westwood et Éléonore, échantillonnés respectivement par nos partenaires Iamgold et Dhilmar, et des résultats géochimiques (pH, Eh, CE, acidité, alcalinité, anions, et cations) des lixiviats ont été obtenus. Avant ces essais, des analyses initiales et post-essais ont été effectuées sur les matériaux. Les lixiviats ont été soumis à une modélisation thermodynamique dans le logiciel Visual MINTEQ, et les matériaux post-rinçage ont été soumis à une extraction parallèle suivant le protocole de Rakotonimaro et al. (2021).

6.2. Validation de l'atteinte des objectifs et des hypothèses de l'étude

Arrivée au terme de ce travail, l'objectif spécifique (1), qui était d'évaluer l'évolution du comportement géochimique des rejets désulfurés en CO vs CA, a été atteint grâce aux résultats géochimiques des lixiviats, qui ont montré une évolution similaire en CO vs CA du pH (autour de

la neutralité), de la CE, du Eh, de l'acidité, ainsi que des métaux (Fe, Cu, Zn, Pb et Ni) dans les rejets désulfurés Éléonore frais (EF), Éléonore oxydé (EO) et Westwood désulfuré (WD).

En revanche, l'alcalinité était nettement plus élevée en CA qu'en CO dans tous ces matériaux. L'As tend également à augmenter dans EF en CA qu'en CO. Dans EO, l'évolution du comportement géochimique de l'As était similaire dans les deux conditions.

L'objectif spécifique (2) a également été atteint, car les résultats de la modélisation ont simulé la formation de minéraux secondaires amorphes (ferrihydrite et lépidocrocite) et cristallins visibles (goethite) et non visibles (hématite) au DRX, MO et MEB.

L'objectif spécifique (3) a également été atteint, car les résultats de l'extraction parallèle ont montré que l'As était plus adsorbée dans la fraction des oxyhydroxydes amorphes (F3) et coprécipité dans la fraction des oxyhydroxydes cristallins (F4b) des matériaux EF et EO. De plus, la libération de l'As a été plus importante en CA qu'en CO, indiquant que la précipitation de l'As a été plus significative en CA qu'en CO lors de l'essai cinétique. Pour les matériaux sulfureux DF et DO, l'ordre d'importance du potentiel de contamination en Fe, Cu et Zn (Fe + Zn + Cu) des fractions extraites est la suivante : F4b > F4a > F3 > F1 + F2.

L'atteinte de ces objectifs spécifiques a ainsi permis celle de l'objectif principal. Pour se faire, l'ensemble des conclusions qui répondent à l'objectif principal sont les suivantes :

- Les CA n'ont pas limité l'oxydation des sulfures, la génération d'acidité, et la libération des contaminants (Fe, Cu et Zn) dans les eaux de drainage des matériaux DF et DO
- Les courbes évolutives des paramètres mesurés (pH, Eh, CE, acidité, alcalinité, anions et cations) indiquent une oxydation des sulfures similaire dans les deux conditions
- Les résultats DRX, S/C post-essai et la modélisation thermodynamique suggèrent une oxydation plus prononcée des sulfures en CO qu'en CA
- Les résultats des extractions parallèles suggèrent une précipitation plus importante des métaux en CA qu'en CO
- Les CA n'ont pas limité la formation d'un DNC en As dans les matériaux désulfurés EF et EO
- Les CA ont favorisé l'augmentation de l'alcalinité dans les lixiviats des rejets désulfurés EF, EO et WD (comparé aux conditions oxiques)

- Les CA ont favorisé l'augmentation des concentrations d'As dans les lixiviats du matériau EF et pas dans EO à cause de leur préoxydation
- Les CA ont favorisé la co-précipitation de l'As (EF et EO) sur les oxy-hydroxydes de fer et influençant ainsi sa disponibilité environnementale
- Les CA ont favorisé la co-précipitation du fer (DF et DO) sur les oxy-hydroxydes de fer (ou sous forme d'oxyhydroxyde de fer) et donc sa disponibilité environnementale
- Les CA ont favorisé la co-précipitation du cuivre (DF et DO), et du zinc (DF uniquement) sur les oxy-hydroxydes de fer et donc sa disponibilité environnementale.

L'hypothèse (1) a été vérifiée et confirmée, car il y a eu génération d'acidité et libération de contaminants en solution dans les rejets désulfurés en conditions oxiques. La diminution du soufre total après l'essai démontre l'oxydation des sulfures résiduels pendant l'expérience.

L'hypothèse (2) n'a pas été confirmée puisqu'il y a eu oxydation des sulfures et libération de contaminants, notamment de l'As, par les rejets désulfurés en conditions anoxiques. La diminution du soufre total après l'essai indique une oxydation indirecte des sulfures résiduels au cours de l'expérience.

Enfin, l'hypothèse (3) n'a pas été totalement confirmée par la DRX et la modélisation thermodynamique. En effet, seul le matériau Éléonore oxydé (EO) présente une proportion de goethite plus faible en CA (0,23%) qu'en CO (0,44%), alors que la tendance inverse est observée dans DF, DO et EF. De plus, les IS de l'hématite, de la goethite et de la jarosite en CA sont légèrement inférieurs à ceux en CO dans tous les matériaux.

L'extraction parallèle n'a pas non plus confirmé cette hypothèse, car les concentrations de fer extraites dans l'ensemble des matériaux en CA sont supérieures à celles en CO, suggérant plutôt une précipitation plus importante du fer en CA qu'en CO.

6.3. Limites de ce travail de recherche

Certaines interprétations dans ce travail de recherche ont été limitées par l'absence de certains paramètres, notamment :

- Le manque de la valeur du Eh réel des lixiviats dans la chambre à atmosphère contrôlée (CA). En raison de cette mesure manquante, les valeurs de Eh simulées par le logiciel Visual Minteq ont été considérées.

- La spéciation potentielle du fer (Fe^{3+} et Fe^{2+}). Ces données pourraient aider dans l'interprétation et donner une indication réelle sur l'oxydation directe et indirecte en CA et à pH neutre.
- La spéciation potentielle d'As (As^{III} et As^{V}) présentes dans les lixiviats en CA.

Ces deux derniers paramètres auraient servi à améliorer le calcul du Eh par le logiciel Visual Minteq.

6.4. Recommandations

Ce travail de recherche a permis de comprendre le comportement géochimique des rejets sulfureux et désulfurés en CO vs CA. Les rejets désulfurés EF et EO remplissent plusieurs critères (ex. pH, alcalinité) qui les qualifient à être des matériaux de recouvrement, à l'exception des concentrations d'As au-dessus de la réglementation en vigueur. Pour pallier ce problème, il serait intéressant de soumettre ces rejets à des méthodes d'élimination de l'As pour les rendre réutilisables, car leur disposition en absence d'oxygène dans un système de recouvrement monocouche ou multicouche pourrait accroître la libération de l'As dans les eaux de drainage, ou sa disponibilité à travers le relargage. Le matériau désulfuré WD est idéal pour la restauration car il ne libère aucun contaminant (> LMD) dépassant la limite règlementation (D019) selon les résultats obtenus aux essais cinétiques. De plus, il ne génère pas d'acidité dans les deux conditions. En ce qui concerne les rejets sulfurés DF et DO, il serait intéressant de procéder à leur désulfuration avant leur disposition dans un parc à résidus miniers. Il serait également intéressant d'effectuer davantage des travaux axés sur le comportement des rejets miniers sulfureux et désulfurés en CO vs CA.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B., et Kontopoulos, A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section A: Mining Technology, 106(1), A1–A8.

Ait-Khouia, Y., Benzaazoua, M., et Demers, I. (2021). Environmental desulfurization of mine wastes using various mineral processing techniques: Recent advances and opportunities. Minerals Engineering, 174, 107225.

Akcil, A., et Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. Journal of Cleaner Production, 14(12-13), 1139-1145.

Alpers, C. N., Blowes, D. W., Nordstrom, D. K., et Jambor, J. L. (1994). Secondary minerals and acid mine-water chemistry. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Jambor, J.L., Blowes, D.W. (eds.). Mineralogical Association of Canada. Special Vol. 22, p. 247-270.

Amar, H. (2020). Tri des stériles miniers comme nouvelle approche de gestion intégrée: contrôle du drainage minier et valorisation. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).

Aubertin, M., Chapuis, R. P., Aachib, M., Bussière, B., Ricard, J.-F., et Tremblay, L. (1995). Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers. MEND report 2.22.2a.

Aubertin, M., Bussière, B., et Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qué., Canada.

Aubertin, M., Pabst, T., Bussière, B., James, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., et Maqsoud, A. (2015). Revue des meilleures pratiques de restauration des sites d'entreposage de rejets miniers générateurs de DMA. In Symposium 2015 sur l'Environnement et les Mines.

Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., Kormos, L., Kabombo, D., Lessard, F., ... & Kongolo, M. (2017). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 1 challenges of desulphurization process and reactivity prediction. Journal of Cleaner Production, 162, 86-95.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., et Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology 46, 1086-1101.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., et Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. Minerals Engineering, 21(4), 330-340.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Kongolo, M., McLaughlin, J., et Marion, P. (2000). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. International Journal of Mineral Processing, vol. 60, p. 57-74.

Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., et 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., et Ptacek, C. J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. Mine-Wastes In Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide. Edited by D.W. Blowes and J.L. Jambor, 22, p.271-29.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., et Weisener, C. G. (2003). The geochemistry of acid mine drainage. In Environmental Geochemistry - Treatise on Geochemistry: Edited by Holland, H.D. et Turekian, K.K., vol. Oxford, 9, p. 149–204.

Bose, P., et Sharma, A. (2002). Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. Water Research, 36(19), 4916-4926.

Bouzahzah H., Benzaazoua M., et Bussière B. (2013a). Acid-generating potential calculation using mineralogical static test: modification of the Paktunc equation. 23rd World mining Congress, Held in conjunction with ISARC 2013. Track: Tailings, Water & Mine Site Rehabilitation. Montreal, Quebec, Canada. August pp : 11-15, 2013.

Bouzahzah, H. (2013). Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide (Doctoral dissertation, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., et Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. Environnement, Ingénierie & Développement.

Brezonik, P. L, King S. O., et Mach, C. E. (1991). The Influence of Water Chemistry on Trace Metal BioavaiIability and Toxicity to Aquatic Organisms, p. 1-31. In: M. Newman, A. W. McIntosh [eds.], Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications, Lewis.

Bussière, B., et Guittonny, M. (eds.). (2020). Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage. CRC press.

Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., et Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. In: Proceedings of the Symposium (pp. 1-29).

Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., et Mbonimpa, M. (2004). A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. Environmental Geology, 45(5) : 609-622.

Bussière, B., Lelièvre, J., Ouellet, J., et Bois, D. (1995). Utilisation de résidus miniers désulfurés comme recouvrement pour prévenir le DMA: analyse technico-économique sur deux cas réels. Paper presented at the Proceedings of Sudbury '95 (Canada), Conference on Mining and the Environment.

Chakri, S. (2015). Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., et Marion, P. (2017). Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides. Chemosphere, 166, 281-291.

Chou, L. E. I., Garrels, R. M., et Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology, 78(3-4), 269-282.

Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., et Gonzalez, I. (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multitool approach. Applied Geochemistry (16), pp 803-819.

Cudennec, Y., et Lecerf, A. (2006). The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. Journal of Solid State Chemistry, 179(3), 716-722.

Dagenais, A.M., Aubertin, M., et Bussière, B. (2006). Parametric study on the water content profiles and oxidation rates in nearly saturated tailings above the water table. In: Proceedings of the 7th ICARD, St-Louis.

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., et Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. Minerals Engineering, 21(4), 317-329.

Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M., et Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. Canadian Geotechnical Journal, 46(4), 454-469.

Demers, I., Berrouch, H., Plante, B., et Pabst, T. (2020). Influence of residual sulfide content and mineralogical composition of desulfurized tailings on performance as reclamation cover. Tailings and Mine Waste ’20, Keystone, Colorado, USA, 15-18 Nov. 2020.

Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. Journal of Geochemical Exploration, 172, 120-132.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., et Bouzahzah, H. (2019). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement. Applied Geochemistry, 100, 316-325.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait-khouia, Y., Bouzahzah, H., et Hakkou, R. (2023). Prediction of acid mine drainage: Where we are. Earth-Science Reviews, 241, 104421.

Essilfie-Dughan, J., Hendry, M. J., Warner, J., et Kotzer, T. (2012). Microscale mineralogical characterization of As, Fe, and Ni in uranium mine tailings. Geochimica et Cosmochimica Acta, 96, 336-352.

Fortin, D., et Praharaj, T. (2005). Role of microbial activity in Fe and S cycling in sub-oxic to anoxic sulfide-rich mine tailings: A mini-review. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 6(1), 39-42.

Foster, A. L., Brown, G. E., Tingle, T. N., et Parks, G. A. (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. American Mineralogist, 83(5-6), 553-568.

Frostad S.R., Price W.A., et Bent H. (2003). Operational NP determination accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. In: Spiers, G., Beckett, P., Conroy, H. (Eds.), Mining and the environment, Sudbury 2003. Laurentian University, Sudbury, Ontario, pp : 231–237.

Gal, F., André, L., et Wuilleumier, A. (2018). Water sampling in low productive boreholes: how to ensure of the representativeness of sampling? EGU-European Geosciences Union General Assembly.

Gazea, B., Adam, K., et Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. Minerals Engineering, 9(1), 23-42.

Gleisner, M., Herbert Jr, R. B., et Frogner Kockum, P. C. (2006). Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. Chemical Geology, 225, 16-29.

Gosselin, M. (2007). Étude de l'influence des caractéristiques hydrogéochimiques des résidus miniers réactifs sur la diffusion et la consommation de l'oxygène. École Polytechnique de Montréal.

Gouvernement du Québec. (2012). Directive 019 sur l'industrie minière. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec. ISBN : 978-2-550-64507-8 (PDF). Mars 2012.

Holtz, R. D., et Kovacs, W. D. (1991). Introduction à la géotechnique: Presse internationale Polytechnique.

Humber, A. (1995). Separation of sulphide minerais from mill tailings. Paper presented at the Proceedings of Sudbury '95 (Canada), Conference on Mining and the Environment.

Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., Raudsepp, M., et Groat, L. A. (2003). Effect of peroxide on neutralization-potential values of siderite and other carbonate minerals. Journal of Environmental Quality, 32(6), 2373-2378.

Jambor, J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Jambor J.L., Blowes, D.W. (eds.). Mineralogical Association of Canada. Special Vol. 22, p.59-102.

Johnson D.B., et Hallberg K.B. (2008). Carbon iron and sulfur metabolism in acidophilic micro-organisms. Advances in Microbial Physiology 54, 201-255.

Kalonji, A. K. (2014). Étude du comportement hydrogéologique de couvertures avec effet de barrière capillaire faites entièrement de matériaux miniers (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).

Kwong Y. T. J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. MEND Report 1.32.1, CANMET, Ottawa), 47 p.

Labelle, P., et Potvin, R. (2003). Restauration des sites contaminés. Notes de cours, CÉGEP de l'Abitibi-Témiscamingue.

Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kučerová, G., Michňová, J., ... et Steininger, R. (2012). Mineralogy of weathering products of Fe–As–Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. The Canadian Mineralogist, 50(2), 481-500.

Lapakko, K. (1994). Evaluation of neutralization potential determination for metal waste and a proposed alternative. Conférence présentée à l'International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, 1, 129-137.

Larochelle, C. G., Bussière, B., et 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., et Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. Environmental Geology, 32, 100-106.

Lessard, F., Bussière, B., Côté, J., Benzaazoua, M., Boulanger-Martel, V., & Marcoux, L. (2018). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulphurized tailings as cover material. Journal of Cleaner Production, 186, 883-893.

Li, M. G. (1997). Neutralization Potential Versus Observed Mineral Dissolution in Humidity Cell Tests for Louvicourt Tailings. Communication présentée à la 4e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, Canada.

Lindsay, M. B., Blowes, D. W., Condon, P. D., et Ptacek, C. J. (2009). Managing pore-water quality in mine tailings by inducing microbial sulfate reduction. Environmental Science & Technology, 43(18), 7086-7091.

Lindsay, M. B., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., et Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. Applied Geochemistry, 57, 157-177.

Locke, A. (1991). Zooplancton responses to acidification: a review of laboratory bioassays.Water Air Soil Pollution 60 : l35-148.

Lu, J., Walder, I., et Leiviskä, T. (2021). Impact of temperature on the leaching of sulphate, Co, Fe, Mn, Ni and Zn from the Ballangen tailings deposit, Norway: a laboratory column experiment. Journal of Water and Climate Change, 12(8), 3558-3572.

Marinho, B. A., Cristóvão, R. O., Boaventura, R. A., et Vilar, V. J. (2019). As (III) and Cr (VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. Environmental Science and Pollution Research, 26, 2203-2227.

Marmier, V., Plante, B., Demers, I., et Benzaazoua, M. (2025). The use of EDTA leaching method to predict arsenic and antimony Neutral Mine Drainage from the Eleonore tailings. Journal of Geochemical Exploration, 273, 107734.

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., et Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. Canadian Geotechnical Journal, 40(5), 916-932.

MDDEP (2002). Guide de valorisation des matières résiduelles inorganiques non dangereuses de source industrielle comme matériau de construction, http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/inorganique/matiere-residuelle-inorganique.pdf.

Mehdaoui, H. Y., Guesmi, Y., Jouini, M., Neculita, C. M., Pabst, T., et Benzaazoua, M. (2023). Passive treatment residues of mine drainage: Mineralogical and environmental assessment, and management avenues. Minerals Engineering, 204, 108362.

MEND (1991). Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND Project 1.16.1b, report by Coastech Research. MEND, Natural Resources Canada.

MEND (2009). MEND report 1.20.1. Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologie materials. By Price, W.A. CANMET, Natural Resources Canada, Canada.

Mermillod-Blondin, R., Kongolo, M., De Donato, P., Benzaazoua, M., Barres, O., Bussière, B., et Aubertin, M. (2005). Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions-application to environmental desulfurization. In: Centenary of flotation symposium (pp. 683-692). Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Miller S. D., Jeffery J. J., et Wong, J. W. C. (1991). Use and misuse of the acid-base account for AMD prediction. 2ème Conférence Internationale sur la Réduction des Eaux de Drainage Acides, Montréal. Tome II, pp : 491-506.

Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP) (2025). Directive 019 sur l'industrie minière (Éd. février 2025). Québec : Gouvernement du Québec. ISBN : 978-2-555-00464-1.

Mylona, E., Xenidis, A., et Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. Minerals Engineering, 13(10-11), 1161-1175.

Nassar, M. (2021). Caractérisation des propriétés électriques et des coefficients Kerr de deux hydrofluoroethers utilisés en électrofluidodynamique (Doctoral dissertation, Université de Poitiers).

Neculita, C.-M., Zagury, G. J., et Deschênes, L. (2005). Mercury speciation in highly contaminated soils from chlor-alkali plants using chemical extractions. Journal of Environmental Quality, 34(1), 255–262.

Nicholson, R. V., Gillham, R. W., Cherry, J. A., et Reardon, E. J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. Canadian Geotechnical Journal, 26(1), 1-8.

Nicholson, R. V., et Scharer, J. M. (1994). Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. ACS Publications.

Norecol Environmental Consultants LTD (1991). New methods for determination of key mineral species in acid generation prediction by acid base accounting. MEND/NEDEM report 1.161c, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa.

Ouangrawa, M., Aubertin, M., Molson, J. W., Bussière, B., et Zagury, G. J. (2010). Preventing acid mine drainage with an elevated water table: Long-term column experiments and parameter analysis. Water, Air, & Soil Pollution, 213, 437-458.

Pabst, T. (2011). Étude expérimentale et numérique du comportement hydrogéochimique de recouvrements placés sur des résidus sulfureux partiellement oxydés [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal].

Paktunc, A. D. (1999b). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. Environmental Geology 39 :2, pp : 103-112.

Paktunc, A.D. (1999a). Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. p. 19-40. In J.M. Azcue (ed.) Environmental Impacts of Mining activities. Springer-Verlag, New York.

Pelletier-Allard, R. (2014). Caractérisation et neutralisation du drainage minier acide par une dolomie à haute pureté (Essai de maîtrise, Université de Sherbrooke, Maîtrise en environnement). Université de Sherbrooke, Centre universitaire de formation en environnement et développement durable.

Pépin, G. (2009). Évaluation du comportement géochimique des stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. Mémoire de Maîtrise, Génie minéral, Université de Montréal, Québec, Canada.

Pétel, K. (2017). Évaluation en laboratoire de recouvrements spécifiquement adaptés au contrôle du drainage neutre contaminé. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).

Pinto, P. X., Al-Abed, S. R., Holder, C., et Reisman, D. J. (2014). Evaluation of metal partitioning and mobility in a sulfidic mine tailing pile under oxic and anoxic conditions. Journal of Environmental Management, 140, 135-144.

Plante, B. (2004). Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide. École Polytechnique de Montréal.

Plante, B., Bussière, B., et Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. Journal of Geochemical Exploration, 114, 57-69.

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

Pourbaix, M. (1966). Atlas of electrochemical equilibria. Aqueous Solution.

Price, W. A., Morin, K., et Hutt, N. (1997). Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing, Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, pp. 15-30.

Qureshi, A., Bussière, B., Benzaazoua, M., Lessard, F., et Boulanger-Martel, V. (2021). Geochemical assessment of desulphurized tailings as cover material in cold climates. Minerals, 11(3), 280.

Rakotonimaro, T. V., Guittony, M., et Neculita, C. M. (2021). Compaction of peat cover over desulfurized gold mine tailings changes: Arsenic speciation and mobility. Applied Geochemistry, 128, 104923.

Rawlings, D. E., Tributsch, H., et Hansford, S. (1999). Reasons why '*Leptospirillum*'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. Microbiology 145, 5–13.

Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., et Gagnon, M. (2020). A geochemical evaluation of a monolayer cover with an elevated water table for the reclamation of the Doyon-Westwood tailings ponds, Canada. Environmental Earth Sciences, 79(2), 58.

Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMD) (2025). Ministère de la Justice Canada. https://laws-lois.justice.gc.ca/fra/reglements/DORS-2002-222.

Ressources naturelles Canada (2023). Faits et chiffres 2022 : L'industrie canadienne des minéraux et des métaux. Gouvernement du Canada. https://ressources-naturelles.canada.ca/.

Rimstidt, J. D., Chermak, J. A., et Gagen, P. M. (1994). Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions. In: C.N., Alpers, D.W. Blowes (eds). Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.

Sjoberg, B., Wilson, G. W., et Aubertin, M. (2001). Field and laboratory characterization of desulphurized tailings cover system. Proc. 54th Canadian Geotechnical Conference, Calgary, AB, Canada.

Skousen J., Renton J., Brown H., Evans P., Leavitt B., Brady K., Cohen L., et Ziemkiewicz P. (1997). Neutralization potential of overburden samples containing siderite. Journal of Environmental Quality, 26, 673-681.

Sobek, A. A. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

SRK (1991). Guide technique préliminaire sur le drainage rocheux acide. (une traduction de "Draft Acid Rock Drainage Technical Guide", 1989, BCAMD Task Force). Vol. I et II, Centre de Recherches Minérales, Québec.

Stumm W., Morgan J. J. (1981). Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 1st edition, Wiley New York. System. University of Waterloo Report presented to Joe Fyfe and Xstrata Nickel.

Turunen, K., Backnäs, S., Neitola, R., et Pasanen, A. (2016). Factors controlling the migration of tailings-derived arsenic: A case study at the Yara Siilinjärvi Site. Mine Water and the Environment, 35(4), 407-420.

Villeneuve, M. (2004). Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/9481/.

Villeneuve, M., Bussière, B., et Benzaazoua, M. (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. In: Proceedings from Securing the Future and 8th ICARD. Skelleftea, Sweden.

Walder, I., et Schuster, P. (1998). Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short Course Notes, Albuquerque, New Mexico.

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., et Adriano, D. C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, 436(2), 309-323.

Yan, N. D., Keller, W., Somers, K. M., Pawson, T. W., et Girard, R. E. (1996). Recovery of crustacean zooplankton communities from acid and metal contamination: comparing manipulated and reference lakes. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, *53*(6), 1301-1327.

ANNEXES

ANNEXE A. RÉSULTATS DES RINÇAGES EN MINI-CELLULES EN CONDITIONS OXIQUES ET ANOXIQUES

Tableau A.1. Concentrations des éléments dans DF-ox durant les 20 semaines

Semaines	**Al**	**As**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Si**	**SO_4^{2-}**
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
1	247,0	0,1	569,0	36,7	919,0	446,0	42,1	3,7	1,1	0,0	33,6	7283,4
2	29,8	0,0	580,0	4,0	130,0	35,9	3,1	3,0	0,1	0,0	33,0	2010,3
3	11,3	0,0	588,0	1,4	73,1	8,2	0,6	1,9	0,0	0,0	32,3	1651,1
4	7,8	0,0	650,0	1,1	40,8	5,4	0,3	0,1	0,0	0,0	24,7	1452,7
5	25,9	0,0	400,0	5,2	115,5	6,1	0,2	0,4	0,1	0,0	24,2	1983,4
6	2,1	0,0	57,2	0,4	23,9	0,7	0,0	0,3	0,0	0,0	2,5	2490,5
7	15,1	0,0	603,2	3,0	220,5	6,1	0,2	1,6	0,1	0,0	23,2	2291,2
8	17,5	0,0	652,1	3,0	249,5	7,2	0,3	1,5	0,1	0,0	26,5	2006,0
9	14,4	0,0	630,5	2,7	237,0	6,3	0,3	1,0	0,1	0,0	21,7	2330,6
10	9,1	0,0	635,1	1,8	158,7	4,1	0,2	1,0	0,0	0,0	21,8	1921,8
11	6,2	0,0	666,5	1,1	95,6	2,9	0,1	1,0	0,0	0,0	15,4	1493,4
12	8,6	0,0	635,7	1,7	130,8	4,1	0,2	1,2	0,0	0,0	18,3	1953,9
13	9,1	0,0	633,1	1,7	129,2	4,1	0,1	1,3	0,0	0,0	18,4	1928,4
14	11,0	0,0	564,4	2,0	175,8	4,8	0,2	1,4	0,0	0,0	18,7	1957,3
15	6,1	0,0	567,7	0,9	84,2	3,0	0,2	0,6	0,0	0,0	18,2	1490,9
16	8,1	0,0	352,2	1,4	98,7	4,1	0,2	0,5	0,1	0,0	27,7	1201,4
17	8,2	0,0	220,0	1,2	111,0	3,8	-	0,8	0,0	0,0	38,7	1154,5
18	9,4	0,0	216,0	1,3	121,8	4,6	-	0,8	0,1	0,0	41,1	1301,2
19	7,5	0,0	131,0	1,1	111,8	3,6	0,2	0,7	0,1	0,0	43,4	947,6
20	0,8	0,0	13,6	0,1	5,7	0,4	0,0	0,1	0,0	0,0	12,2	80,8

Tableau A.2. Concentrations des éléments dans DO-ox durant les 20 semaines

Semaines	**Al**	**As**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Si**	**SO42-**
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
1	206,0	0,1	616,0	14,0	300,0	152,0	3,8	2,6	0,4	0,0	49,2	4058,6
2	39,7	0,0	551,0	3,0	42,1	25,7	0,6	2,2	0,1	0,0	36,3	1925,4
3	19,2	0,0	600,0	1,2	42,5	9,6	0,2	16,9	0,0	0,0	35,8	1622,5
4	5,5	0,0	514,0	0,4	12,8	2,6	0,1	0,4	0,0	0,0	18,8	1171,3
5	4,8	0,0	400,0	0,4	2,2	2,3	0,1	0,5	0,1	0,0	16,0	1419,6
6	0,4	0,0	61,6	0,0	0,1	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	1,4	1603,4
7	1,8	0,0	680,4	0,2	0,6	2,1	0,0	2,5	0,1	0,0	12,5	1551,4
8	1,4	0,0	681,3	0,1	0,3	1,5	0,1	1,2	0,1	0,0	12,5	1499,0
9	1,0	0,0	512,1	0,1	0,2	1,7	0,1	0,9	0,1	0,0	12,3	1143,2
10	0,9	0,0	621,4	0,1	0,3	1,2	0,0	1,2	0,1	0,0	13,5	1184,6
11	0,7	0,0	576,1	0,1	0,1	0,7	0,0	0,8	0,1	0,0	7,5	1049,9
12	0,7	0,0	569,8	0,1	0,1	1,4	0,1	1,8	0,1	0,0	12,6	1196,7
13	0,7	0,0	508,4	0,1	0,1	1,4	0,1	2,4	0,1	0,0	13,7	1056,2
14	0,5	0,0	288,2	0,0	0,1	1,2	0,0	2,0	0,1	0,0	10,3	612,2
15	0,7	0,0	420,7	0,0	0,1	1,5	0,1	1,3	0,1	0,0	13,5	893,2
16	0,5	0,0	237,6	0,0	0,1	1,0	0,0	0,7	0,1	0,0	9,4	524,6
17	0,6	0,0	186,0	0,0	0,1	1,1		1,6	0,1	0,0	16,0	506,1
18	0,8	0,0	154,0	0,0	0,1	1,5	0,1	2,3	0,1	0,0	35,5	434,7
19	0,7	0,0	91,1	0,0	0,0	1,1	0,0	1,9	0,1	0,0	32,9	249,7
20	0,8	0,0	61,6	0,0	0,0	1,3	0,1	2,4	0,1	0,0	35,6	176,7

Tableau A.3. Concentrations des éléments dans EF-ox durant les 20 semaines

Semaines	**Al**	**As**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Si**	**Zn**	**SO_4^{2-}**
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,1	0,3	344,0	0,03	0,4	28,9	0,15	202,0	0,0	0,001	6,7	0,15	1278,0
2	0,1	0,4	104,0	0,02	0,1	6,3	0,003	47,0	0,0	0,001	6,5	0,04	211,9
3	0,1	0,5	34,6	0,02	0,1	1,8	0,004	7,5	0,0	0,001	5,8	0,04	68,5
4	0,1	0,5	20,2	0,01	0,1	1,0	0,004	3,9	0,0	0,001	5,1	0,02	11,0
5	0,1	0,6	14,8	0,00	0,0	0,7	0,003	1,8	0,0	0,001	3,7	0,00	1,0
6	0,0	0,0	2,0	0,00	0,0	0,1	0,001	0,3	0,0	0,002	0,3	0,03	14,0
7	0,1	0,5	16,7	0,01	0,1	0,8	0,004	2,5	0,0	0,002	3,5	0,03	11,0
8	0,1	0,5	14,0	0,01	0,1	0,6	0,003	1,7	0,0	0,000	3,3	0,01	1,0
9	0,1	0,5	14,1	0,01	0,1	0,6	0,003	1,3	0,0	0,000	3,6	0,00	1,0
10	0,1	0,4	13,6	0,004	0,1	0,6	0,002	1,1	0,0	0,000	3,5	0,01	1,0
11	0,1	0,3	12,8	0,004	0,0	0,5	0,002	0,7	0,0	0,000	2,6	0,00	0,0
12	0,1	0,3	15,1	0,003	0,1	0,5	0,003	0,8	0,0	0,000	3,4	0,01	1,0
13	0,1	0,3	15,1	0,003	0,1	0,5	0,003	0,9	0,0	0,002	3,4	0,01	1,0
14	0,1	0,3	16,5	0,003	0,0	0,5	0,004	0,9	0,0	0,001	3,4	0,03	1,0
15	0,1	0,2	15,7	0,000	0,0	0,5	0,004	0,3	0,0	0,001	2,9	0,01	1,0
16	0,1	0,2	13,1	0,000	0,0	0,4	0,003	0,2	0,0	0,002	2,6	0,01	1,0
17	0,1	0,2	12,7	0,001	0,0	0,4	0,003	0,6	0,0	0,000	4,6	0,00	1,0
18	0,1	0,2	13,6	0,001	0,0	0,3	0,002	0,5	0,0	0,000	5,4	0,00	1,0
19	0,1	0,2	13,1	0,003	0,1	0,3	0,005	0,7	0,0	0,001	8,6	0,01	1,0
20	0,1	0,2	12,8	0,002	0,0	0,3	0,005	0,4	0,0	0,000	9,7	0,01	1,0

Tableau A.4. Concentrations des éléments dans EO-ox durant les 20 semaines

Semaines	**Al**	**As**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Si**	**Zn**	**SO42-**
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	1,3	0,6	309,0	0,12	2,5	20,8	0,12	189,0	0,0	0,001	6,8	0,72	904,9
2	0,1	0,9	78,5	0,01	0,1	5,3	0,01	42,3	0,0	0,001	6,8	0,05	155,5
3	0,2	1,0	29,3	0,01	0,1	1,8	0,00	10,0	0,0	0,001	6,6	0,03	55,4
4	0,2	1,1	16,2	0,01	0,3	1,0	0,00	4,6	0,0	0,001	5,1	0,02	5,9
5	0,5	1,2	15,0	0,01	0,5	1,1	0,01	2,4	0,0	0,001	5,0	0,00	4,4
6	0,6	0,1	2,0	0,01	0,9	0,5	0,02	0,3	0,0	0,003	1,1	0,02	13,8
7	1,6	1,1	19,2	0,02	2,1	2,1	0,04	3,3	0,0	0,007	6,0	0,16	14,2
8	3,2	1,2	17,0	0,02	3,9	3,1	0,08	2,3	0,0	0,006	9,9	0,02	5,3
9	0,1	1,2	15,1	0,00	0,2	0,8	0,00	1,6	0,0	0,002	4,5	0,00	4,6
10	0,1	0,9	15,0	0,00	0,1	0,8	0,00	1,4	0,0	0,000	4,3	0,00	5,0
11	0,2	0,7	14,4	0,00	0,1	0,6	0,00	0,8	0,0	0,000	3,2	0,00	2,9
12	0,1	0,7	15,0	0,00	0,1	0,6	0,00	0,7	0,0	0,000	4,0	0,00	1,5
13	0,1	0,6	15,0	0,00	0,1	0,6	0,01	0,9	0,0	0,001	4,0	0,01	1,0
14	0,1	0,7	14,0	0,00	0,1	0,5	0,00	0,9	0,0	0,000	18,1	0,00	1,0
15	0,1	0,7	14,1	0,00	0,1	0,5	0,00	0,3	0,0	0,000	5,5	0,00	1,0
16	0,1	0,5	13,2	0,00	0,1	0,5	0,00	0,2	0,0	-0,001	4,3	0,00	1,0
17	0,1	0,4	11,5	0,00	0,1	0,4	0,00	0,5	0,0	-	7,3	0,00	2,0
18	0,1	0,4	11,9	0,00	0,1	0,3	0,00	0,4	0,0	0,000	8,0	0,00	1,0
19	0,1	0,4	10,8	0,02	0,1	0,3	0,00	0,4	0,0	0,000	34,7	0,01	1,0
20	0,1	0,5	11,6	0,00	0,1	0,4	0,00	0,5	0,0	0,000	19,8	0,01	1,0

Tableau A.5. Concentrations des éléments dans WD-ox durant les 20 semaines

Semaines	**Al**	**As**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Si**	**Zn**	**SO_4^{2-}**
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,04	0,003	255,1	0,009	0,016	7,02	0,18	9,00	0,2	0,001	4,8	0,030	627,8
2	0,04	0,005	192,9	0,008	0,011	6,33	0,19	3,00	0,2	0,000	3,7	0,010	449,7
3	0,04	0,004	153,9	0,005	0,020	4,91	0,18	2,85	0,1	0,000	2,6	0,021	361,3
4	0,04	0,003	149,0	0,007	0,005	4,62	0,19	0,80	0,2	0,000	5,8	0,008	307,5
5	0,04	0,003	102,7	0,002	0,009	3,88	0,17	0,48	0,3	0,000	3,4	0,007	209,4
6	0,05	-	88,2	0,005	0,012	3,77	0,15	0,64	0,5	0,003	3,1	0,012	202,6
7	0,05	0,004	59,3	0,003	0,006	2,80	0,11	0,54	0,3	0,002	2,8	0,007	158,3
8	0,05	0,001	37,6	-0,001	0,004	2,40	0,08	0,15	0,3	0,001	2,3	0,014	51,1
9	0,08	0,002	24,7	0,000	0,027	1,65	0,05	0,09	0,2	0,001	40,8	0,005	17,3
10	0,06	0,001	19,4	0,002	0,010	1,49	-	0,31	0,3	0,000	17,3	0,001	10,8
11	0,09	0,001	19,8	0,003	0,010	1,76	-	0,36	0,4	0,000	18,2	0,011	7,8
12	0,06	0,001	19,1	0,004	0,010	1,52	0,04	0,33	0,2	0,000	84,0	0,010	4,0
13	0,05	0,001	17,6	0,002	0,010	1,43	0,04	0,28	0,2	0,000	41,4	0,006	4,0
14	0,09	0,001	18,5	0,002	0,001	1,62	0,05	0,28	0,2	0,000	60,6	0,005	2,3
15	0,10	0,001	17,5	0,003	0,002	1,54	0,05	0,29	0,4	0,001	64,6	0,005	2,4
16	0,06	0,002	19,4	0,002	0,002	1,78	0,06	0,30	0,5	0,002	24,2	0,005	2,6
17	-	0,001	20,9	0,003	0,010	1,60	0,05	-	0,2	0,002	-	0,010	2,0
18	-	0,001	18,9	0,002	0,010	1,67	0,06	-	0,3	0,002	-	0,004	1,9
19	-	0,001	18,2	0,002	0,010	1,58	0,05	-	0,5	0,001	-	0,003	2,2
20	-	0,001	17,9	0,001	0,010	1,59	0,06	-	0,6	0,001	-	0,001	2,1

Tableau A.6. Concentrations des éléments dans DF-anox durant les 20 semaines

Semaines	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	SO42-
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
1	210,7	0,06	541,6	32,1	537,4	402,8	34,8	1,6	0,9	0,013	71,7	591,7	5072,7
2	116,0	0,03	563,1	17,5	258,6	199,7	17,4	1,8	0,5	0,008	93,7	297,0	3098,7
3	27,2	0,01	633,7	4,3	105,9	39,9	3,3	2,1	0,1	0,004	67,7	50,5	2020,4
4	14,7	0,01	667,8	2,3	76,7	15,9	1,1	3,1	0,0	0,003	65,7	14,3	1728,7
5	15,8	0,01	676,0	2,7	36,5	9,5	0,6	3,0	0,0	0,003	66,9	6,6	1701,5
6	29,3	0,02	774,0	4,5	85,8	10,2	0,5	0,8	0,1	0,004	73,5	6,3	1945,2
7	20,0	0,01	775,6	2,7	72,8	8,7	0,4	0,6	0,0	0,004	56,3	4,9	1805,7
8	6,0	0,00	312,0	0,6	26,6	4,1	0,2	0,8	0,0	0,004	33,5	1,5	1806,0
9	13,5	0,01	500,0	1,7	65,4	5,5		0,8	0,0	0,000	54,5	3,6	1881,7
10	5,1	0,01	497,0	0,5	31,0	5,1	0,2	1,3	0,0	0,000	48,6	2,1	1581,4
11	10,4	0,01	477,0	1,3	37,6	5,0	0,2	1,1	0,0	0,000	48,7	3,0	1615,4
12	13,7	0,01	524,4	1,7	107,3	6,8	0,3	1,1	0,0	0,006	46,0	5,4	1681,6
13	12,1	0,03	513,0	1,4	95,0	7,1	0,3	0,9	0,0	0,003	41,6	5,1	1593,9
14	14,3	0,01	393,0	1,9	129,4	5,4	0,2	0,5	0,0	0,000	87,2	7,2	1806,1
15	15,9	0,01	339,0	1,5	153,1	7,8	0,2	0,6	0,0	0,001	121,3	10,8	1688,5
16	14,0	0,01	364,0	1,3	125,7	7,2	0,2	0,6	0,0	0,000	109,8	8,7	1627,1
17	16,0	0,01	312,0	1,6	187,4	7,5	0,2	0,6	0,0	0,000	123,3	12,6	1653,2
18	12,4	0,01	362,0	1,1	112,6	6,5	0,2	0,6	0,0	0,001	101,5	8,4	1548,1
19	14,8	0,01	384,0	1,5	216,4	8,6	0,3	0,7	0,1	0,002	43,6	13,3	1500,0
20	17,3	0,01	286,0	2,0	247,8	9,4	0,3	0,7	0,1	0,004	39,1	15,9	1600,0

Tableau A.7. Concentrations des éléments dans DO-anox durant les 20 semaines

Semaines	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	SO42-
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
1	225,3	0,02	582,9	14,8	178,5	163,3	3,7	3,9	0,4	0,003	193,1	2,8	3408,8
2	66,4	0,01	632,8	4,9	50,4	48,4	1,1	4,5	0,1	0,001	175,3	0,9	1905,1
3	17,6	0,01	657,2	1,6	21,0	10,4	0,3	2,5	0,034	0,002	128,0	0,2	1712,0
4	9,4	0,01	651,0	0,8	15,3	5,0	0,2	2,9	0,014	0,005	108,4	0,1	1580,4
5	3,8	0,01	449,0	0,3	6,9	2,4	0,1	1,3	0,006	0,003	55,9	0,1	1011,8
6	4,1	0,008	640,5	0,3	2,7	3,3	0,1	0,7	0,008	0,002	64,0	0,1	1291,8
7	0,9	0,000	108,5	0,1	0,1	1,5	0,0	0,4	0,004	0,002	22,3	0,1	1292,0
8	3,8	0,003	520,0	0,2	0,5	4,2	-	1,2	0,009	0,000	66,4	0,1	1503,4
9	2,0	0,003	427,0	0,1	0,3	1,9	0,0	0,8	0,004		33,0	0,0	1263,0
10	1,0	0,001	220,0	0,1	0,2	1,4	0,0	0,8	0,003	0,000	30,1	0,0	608,1
11	0,8	0,006	211,0	0,1	0,1	1,6	0,0	0,6	0,003	0,000	30,8	0,0	593,0
12	2,1	0,006	525,4	0,1	0,2	2,8	0,1	1,0	0,004	0,003	30,5	0,0	1249,5
13	0,8	0,003	250,1	0,1	0,2	1,5	0,0	0,7	0,002	0,002	18,1	0,0	594,7
14	0,8	0,001	216,0	0,0	0,1	1,1	0,0	0,5	0,001	0,000	38,1	0,0	544,8
15	1,1	0,001	374,0	0,1	0,2	2,0	0,0	0,9	0,001	0,000	60,7	0,0	945,0
16	1,0	0,001	381,0	0,1	0,1	1,4	0,0	0,9	0,001	0,001	47,9	0,0	954,1
17	0,8	0,001	267,0	0,0	0,1	1,0	0,0	0,8	0,001	0,000	36,8	0,0	691,0
18	0,5	0,001	171,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,8	0,001	0,000	32,7	0,0	402,7
19	0,4	0,004	135,3	0,0	0,1	0,8	0,0	0,6	0,002	0,000	8,0	0,0	380,0
20	0,8	0,001	313,5	0,0	0,1	2,0	0,1	1,5	0,003	0,000	17,2	0,1	750,0

Tableau A.8. Concentrations des éléments dans EF-anox durant les 20 semaines

Semaines	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	SO42-
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,0	0,56	260,4	0,016	0,1	6,6	0,029	279,8	0,0	0,000	14,6	0,1	960,1
2	0,0	0,54	78,3	0,007	0,04	2,9	0,013	82,7	0,0	0,000	7,7	0,00	234,3
3	0,1	0,95	36,3	0,006	0,02	1,8	0,008	28,7	0,005	0,001	9,0	0,01	66,4
4	0,1	1,06	29,5	0,006	0,01	1,5	0,006	9,2	0,003	0,002	7,7	0,01	15,9
5	0,1	1,43	24,8	0,004	0,02	1,0	0,006	5,5	0,003	0,000	6,7	0,01	10,0
6	0,1	1,53	29,0	0,001	0,02	1,3	0,004	2,8	0,003	0,002	6,9	0,01	7,6
7	0,1	2,13	23,4	0,001	0,04	1,0	0,003	1,5	0,002	0,003	6,0	0,03	2,8
8	0,1	1,16	17,3	0,002	0,01	0,6	0,001	1,4	0,001	0,0002	7,1	0,01	5,6
9	0,1	0,97	18,1	0,003	0,11	0,6	0,004	1,1	0,004	0,0002	5,5	0,01	5,2
10	0,1	1,34	16,2	0,004	0,03	0,6	0,002	1,2	0,001	0,0002	11,7	0,01	3,9
11	0,0	0,90	24,2	0,041	0,01	0,8	0,004	1,1	0,002	0,0002	11,2	0,03	1,5
12	0,0	1,01	30,5	0,002	0,01	1,1	0,004	1,0	0,005	0,001	4,5	0,02	4,6
13	0,1	1,16	30,4	0,003	0,00	1,0	0,004	0,8	0,006	0,000	4,3	0,02	3,2
14	0,1	1,06	27,8	0,001	0,01	0,8	0,004	0,7	0,001	0,000	16,1	0,02	1,0
15	0,1	1,00	28,0	0,001	0,01	0,7	0,004	0,7	0,001	0,000	15,2	0,02	1,0
16	0,0	0,87	23,9	0,001	0,01	0,6	0,003	0,5	0,001	0,000	10,7	0,02	1,0
17	0,0	0,70	27,2	0,001	0,01	0,6	0,004	0,5	0,001	0,000	12,9	0,02	1,0
18	0,0	0,63	24,8	0,001	0,01	0,6	0,004	0,4	0,001	0,000	11,3	0,01	1,0
19	0,0	0,61	29,1	0,001	0,00	0,7	0,007	0,4	0,003	0,001	3,5	0,02	1,0
20	0,1	0,72	20,7	0,001	0,00	0,5	0,005	0,4	0,002	0,001	3,3	0,02	1,0

Tableau A.9. Concentrations des éléments dans EO-anox durant les 20 semaines

Semaines	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	SO42
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,0	0,41	117,2	0,006	0,1	6,8	0,012	112,0	0,0	0,000	9,5	0,0	363,8
2	0,0	0,94	112,1	0,005	0,17	7,2	0,006	98,1	0,0	0,000	12,6	0,00	277,2
3	0,0	1,06	35,8	0,004	0,22	2,7	0,004	24,6	0,002	0,000	8,6	0,00	66,4
4	0,1	0,99	29,2	0,005	0,17	2,1	0,004	9,5	0,001	0,002	7,9	0,00	24,6
5	0,1	0,97	23,5	0,002	0,06	1,4	0,005	5,1	0,001	0,001	5,9	0,01	12,7
6	0,1	0,97	24,0	0,000	0,06	1,4	0,004	2,3	0,001	0,002	5,6	0,00	10,5
7	0,1	1,23	21,1	0,000	0,09	1,1	0,003	1,8	0,001	0,001	5,6	0,00	7,0
8	0,1	1,19	17,2	0,002	0,07	0,7	0,003	1,4	0,001	-	6,6	0,00	8,3
9	0,1	0,47	14,9	0,001	0,05	0,7	0,005	1,1	0,001	-	5,5	0,00	6,2
10	0,03	0,28	9,7	0,034	0,01	0,4	0,005	0,7	0,001	0,0002	6,3	0,02	4,4
11	0,04	0,58	20,8	0,002	0,04	1,0	0,007	1,2	0,001	0,0002	11,3	0,01	5,0
12	0,01	0,57	19,2	0,012	0,02	0,9	0,009	0,8	0,005	0,000	3,5	0,01	1,7
13	0,03	0,79	25,8	0,000	0,03	1,2	0,008	0,9	0,004	0,000	4,4	0,00	3,2
14	0,00	0,82	25,0	0,002	0,04	1,0	0,005	0,2	0,001	0,000	-	0,01	1,7
15	0,00	0,92	27,2	0,002	0,07	1,0	0,005	0,2	0,001	0,000	-	2,69	2,0
16	0,00	0,75	23,8	0,002	0,04	0,8	0,004	0,2	0,001	0,000	-	0,01	1,5
17	0,00	0,62	24,2	0,002	0,03	0,9	0,006	0,2	0,001	0,000	-	0,01	1,5
18	0,00	0,45	18,8	0,001	0,01	0,6	0,005	0,2	0,001	0,000	-	0,00	1,3
19	0,00	0,32	9,5	0,001	0,00	0,4	0,014	0,2	0,004	0,000	2,1	0,00	1,3
20	0,02	0,81	16,8	0,002	0,06	0,7	0,009	0,4	0,003	0,000	4,2	0,01	1,3

Tableau A.10. Concentrations des éléments dans WD-anox durant les 20 semaines

Semaines	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	SO42-
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,04	0,00	248,8	0,006	0,0	7,5	0,179	9,6	0,0	0,000	19,7	0,0	702,5
2	0,03	0,00	203,5	0,006	0,03	6,1	0,291	3,5	0,0	0,001	11,3	0,01	402,6
3	0,03	0,01	196,9	0,003	0,01	5,7	0,339	1,6	0,004	0,000	7,7	0,01	417,4
4	0,04	0,00	171,7	0,005	0,01	4,5	0,320	1,2	0,002	0,001	6,4	0,01	305,5
5	0,04	0,01	109,6	0,002	0,01	2,8	0,193	1,0	0,001	0,002	4,7	0,01	164,5
6	0,04	0,01	59,8	0,000	0,01	2,2	0,143	0,2	0,001	0,000	3,6	0,01	78,6
7	0,1	0,002	40,6	0,000	0,00	1,6	0,087	0,2	0,001	0,000	3,5	0,00	42,6
8	7,7	0,005	270,0	0,936	27,41	3,5	0,213	0,7	0,018	0,0136	31,6	1,69	43,0
9	0,1	0,002	28,8	0,002	0,01	1,5	-	0,7	0,001	0,0002	6,3	0,00	9,6
10	0,06	0,003	22,3	0,007	0,01	1,0	0,062	0,5	0,002	0,0002	8,0	0,01	4,8
11	0,03	0,003	30,0	0,003	0,01	1,5	0,125	0,5	0,001	0,0002	11,0	0,01	3,9
12	0,02	0,004	40,0	0,002	0,002	1,7	0,234	0,3	0,001	-0,001	3,0	0,01	2,8
13	0,02	0,007	41,0	0,004	0,001	1,6	0,312	0,3	0,001	0,000	3,0	0,01	3,5
14	0,01	0,001	33,7	0,003	0,001	1,1	0,263	-	0,001	0,000	-	0,01	2,8
15	0,01	0,002	40,2	0,003	0,001	1,3	0,331	-	0,001	0,000	-	0,01	3,9
16	0,01	0,001	35,9	0,004	0,001	1,1	0,317	-	0,001	0,000	-	0,03	2,6
17	0,01	0,002	38,3	0,004	0,001	1,2	0,352	-	0,001	0,000	-	0,01	2,4
18	0,01	0,002	36,3	0,005	0,001	1,1	0,330	-	0,001	0,000	-	0,02	1,9
19	0,01	0,001	37,8	0,003	0,01	1,2	0,467	0,2	0,001	0,000	2,0	0,01	24,0
20	0,01	0,002	30,3	0,003	0,00	1,1	0,323	0,2	0,001	0,000	1,9	0,06	20,0

ANNEXE B. INDICES DE SATURATION POSITIFS DES MINÉRAUX SECONDAIRES DANS LES LIXIVIATS DES 10 MATÉRIAUX

Tableau B.1. Indices de saturations positifs dans DF-ox

Semaines	Anhydrite	Chalcedony	Cristobalite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Hematite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	0,1	0,6	0,4	-	-	2,0	0,4	6,5	0,4	3,2	1,1	2,8
2	-	0,6	0,4	0,6	0,3	2,5	0,2	7,5	4,0	1,6	1,1	1,5
3	-	0,6	0,4	1,8	0,9	3,1	0,2	8,6	3,6	2,2	1,1	1,3
4	-	0,5	0,3	0,2	0,3	2,5	0,2	7,4	2,4	1,6	1,0	1,4
5	-	0,5	0,3	-	-	2,0	0,0	6,4	0,9	1,1	0,9	1,8
6	-	-	-	-	-	0,6	0,0	3,7	-	-	-	1,2
7	-	0,5	0,3	-	-	1,9	0,2	6,2	1,4	1,0	0,9	2,1
8	-	0,5	0,3	-	-	1,9	0,2	6,2	1,3	1,0	1,0	2,0
9	-	0,4	0,2	-	-	1,7	0,2	5,7	-	0,8	0,9	2,0
10	-	0,4	0,2	-	-	1,9	0,2	6,1	0,7	1,0	0,9	1,9
11	-	0,3	0,1	-	0,1	2,3	0,2	7,0	1,4	1,4	0,7	1,7
12	-	0,4	0,2	-	-	2,1	0,2	6,6	1,3	1,2	0,8	1,8
13	-	0,4	0,2	-	-	2,0	0,2	6,4	1,2	1,1	0,8	1,8
14	-	0,4	0,2	-	0,2	2,4	0,2	7,3	2,2	1,5	0,8	1,9
15	-	0,4	0,2	-	-	1,8	0,1	6,1	0,9	1,0	0,8	1,7
16	-	0,5	0,3	-	-	2,0	-	6,5	-	1,1	1,0	1,8
17	-	0,7	0,5	-	-	2,1	-	6,6	1,1	1,2	1,1	1,6
18	-	0,7	0,5	-	-	1,8	-	6,0	0,6	0,9	1,2	1,5
19	-	0,7	0,5	-	-	2,1	-	6,5	0,9	1,2	1,2	1,6
20	-	0,2	-	1,9	1,1	3,3	-	9,0	1,3	2,4	0,6	0,9

Tableau B.2. Indices de saturations positifs dans DF-anox

Semaines	Anhydrite	Chalcedony	Cristobalite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Hematite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	0,1	0,9	0,7	-	-	2,1	0,3	6,5	3,2	1,2	1,4	0,1
2	-	1,1	0,9	1,7	0,6	2,8	0,2	7,9	3,5	1,9	1,5	1,8
3	-	0,9	0,7	1,7	0,7	2,9	0,2	8,2	3,3	2,0	1,4	1,3
4	-	0,9	0,7	2,0	0,9	3,1	0,2	8,6	3,3	2,2	1,4	1,1
5	-	0,9	0,7	1,8	0,7	2,9	0,2	8,2	2,7	2,0	1,4	1,2
6	-	1,0	0,8	-	-	2,1	0,3	6,6	1,7	1,2	1,4	1,6
7	-	0,9	0,7	-	0,1	2,3	0,3	6,9	0,4	1,4	1,3	1,5
8	-	0,6	0,4	-	-	2,0	-	6,3	1,5	1,1	1,1	0,9
9	-	0,8	0,6	-	-	1,8	0,1	6,0	0,3	0,9	1,3	1,2
10	-	0,8	0,6	0,3	0,4	2,6	0,1	7,6	2,0	1,7	1,2	0,9
11	-	0,8	0,6	-	-	1,7	0,1	5,8	0,6	0,8	1,2	1,4
12	-	0,8	0,6	-	0,2	2,4	0,1	7,1	2,3	1,5	1,2	1,5
13	-	0,7	0,5	-	-	2,1	0,1	6,6	1,5	1,2	1,2	1,5
14	-	1,0	0,8	-	-	1,9	0,0	6,3	0,9	1,1	1,5	1,7
15	-	1,2	1,0	-	-	2,2	-	6,8	1,7	1,3	1,6	1,6
16	-	1,1	0,9	-	-	1,9	0,0	6,3	1,2	1,1	1,6	1,6
17	-	1,2	1,0	-	2,1	-	6,7	1,8	1,3	1,6	1,8	0,4
18	-	1,1	0,9	-	-	1,9	-	6,2	1,0	1,0	1,6	1,6
19	-	0,7	0,5	-	-	2,1	0,0	6,6	1,8	1,2	1,2	1,7
20	-	0,7	0,5	-	-	2,2	-	6,8	2,1	1,3	1,2	1,9

Tableau B.3. Indices de saturations positifs dans DO-ox

Semaines	Anhydrite	Chalcedony	Cristobalite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Hematite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	0,15	0,8	0,6	-	-	1,5	0,4	5,5	1,8	0,6	1,2	1,7
2	-	0,7	0,5	-	-	1,8	0,2	6,1	2,2	1,0	1,1	1,0
3	-	0,7	0,5	0,05	0,2	2,4	0,2	7,2	2,0	1,5	1,1	1,7
4	-	0,4	0,2	-	-	1,6	0,1	5,6	-	0,7	0,8	1,1
5	-	0,3	0,1	-	-	1,7	0,002	5,8	-	0,8	0,8	0,2
6	-	-	-	-	0,3	-	3,0	-	-	-	-	-
7	-	0,2	0,01	-1,9	-	1,5	0,2	5,4	-	0,6	0,7	0,2
8	-	0,2	0,01	-2,3	-	1,3	0,2	5,1	-	0,5	0,7	-
9	-	0,2	-	-2,1	-	1,4	0,1	5,3	-	0,6	0,6	-
10	-	0,2	0,04	-1,1	-	1,9	0,2	6,1	-	1,0	0,7	-
11	-	-	-	-1,0	-	1,9	0,1	6,1	-	1,0	0,4	-
12	-	0,2	0,01	-0,7	-	1,9	0,1	6,2	-	1,0	0,7	-
13	-	0,2	0,04	-1,1	-	1,8	0,1	6,0	-	0,9	0,7	-
14	-	0,1	-	0,3	0,1	2,3	-	7,0	-	1,4	0,6	-
15	-	0,2	0,04	-1,6	-	1,6	-	5,6	-	0,7	0,7	-
16	-	0,1	-	-0,8	-	2,0	-	6,3	-	1,1	0,5	-
17	-	0,3	0,1	-1,0	-	1,8	-	6,1	-	0,9	0,8	0,9
18	-	0,7	0,5	-0,5	-	2,0	-	6,4	-	1,1	1,1	0,9
19	-	0,6	0,4	0,2	0,02	2,2	-	6,8	-	1,3	1,1	0,9
20	-	0,7	0,5	-0,2	-	2,1	-	6,5	-	1,2	1,1	0,9

Tableau B.4. Indices de saturations positifs dans DO-anox

Semaines	Anhydrite	Chalcedony	Cristobalite	Cupric Ferrite	Goethite	Gypsum	Hematite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	0,1	1,4	1,2	-	1,5	0,4	5,3	1,1	0,6	1,8	1,5
2	-	1,4	1,2	-	2,0	0,2	6,5	1,5	1,2	1,8	1,0
3	-	1,2	1,0	-	1,8	0,2	6,0	0,5	0,9	1,7	0,6
4	-	1,1	0,9	-	2,1	0,2	6,7	0,9	1,2	1,6	0,5
5	-	0,9	0,7	0,6	2,6	0,01	7,6	1,2	1,7	1,3	-
6	-	0,9	0,7	-	1,8	0,2	6,0	-	0,9	1,4	0,2
7	-	0,5	0,3	-	1,5	-	5,4	-	0,6	0,9	-
8	-	0,9	0,7	-	1,7	0,1	5,8	-	0,8	1,4	0,9
9	-	0,6	0,4	-	1,4	0,02	5,2	-	0,5	1,1	0,9
10	-	0,6	0,4	-	2,0	-	6,5	-	1,1	1,0	0,9
11	-	0,6	0,4	-	1,6	-	5,7	-	0,8	1,0	0,9
12	-	0,6	0,4	-	1,8	0,1	5,9	-	0,9	-	-
13	-	0,4	0,2	-	1,9	-	6,2	-	1,0	0,8	-
14	-	0,7	0,5	-	2,1	-	6,6	-	1,2	1,1	0,9
15	-	0,9	0,7	-	1,9	-	6,3	-	1,1	1,3	0,9
16	-	0,8	0,6	-	1,6	-	5,6	-	0,7	1,2	0,9
17	-	0,7	0,5	-	1,8	-	6,1	-	0,9	1,1	0,9
18	-	0,6	0,4	-	1,9	-	6,3	-	1,1	1,1	0,9
19	-	0,0	-	-	2,2	-	6,8	-	1,3	0,5	-
20	-	0,3	0,1	-	2,2	-	6,8	-	1,3	0,8	-

Tableau B.5. Indices de saturations positifs dans EF-ox

Semaines	Anhydrite	Boehmite	Ferrihydrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Halloysite	Hematite	Kaolinite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	-	1,065	4,98	5,49	7,689	0,107	2,453	17,779	4,592	6,698	6,809	0,371	0,195
2	-	1,088	4,246	4,756	6,955	-	2,482	16,311	4,622	2,139	6,075	0,363	-
3	14,885	17,794	4,908	2,002	-	2,532	16,614	2,796	1,03	6,227	8,81	-	-
4	-	1,25	4,381	4,891	7,09	-	2,592	16,58	4,732	-	6,21	0,255	-
5	-	1,095	4,284	4,794	6,993	-	2,007	16,386	4,147	-	6,113	0,118	-
6	-	-0,008	3,907	4,417	6,616	-	15,633	-0,794	3,545	5,736	7,829	-	-
7	-	1,275	4,322	4,832	7,031	-	2,306	16,463	4,446	-	6,151	0,087	-
8	-	1,35	4,256	4,766	6,965	-	2,411	16,329	4,55	-	6,085	0,064	-
9	-	1,334	4,456	4,966	7,165	-	2,455	16,731	4,594	-	6,285	0,103	-
10	-	1,302	4,357	4,867	7,066	-	2,36	16,533	4,5	-	6,186	0,088	-
11	-		4,154	4,664	6,863	-	2,226	16,126	4,366	-	5,983	-	-
12	-	1,233	4,272	4,782	6,981	-	2,196	16,362	4,336	-	6,101	0,075	-
13	-	1,379	4,168	4,678	6,877	-	2,495	16,154	4,635	-	5,997	0,078	-
14	-	1,277	4,089	4,599	6,798	-	2,289	15,997	4,429	-	5,918	0,076	-
15	-	1,417	3,786	4,296	6,495	-	2,452	15,39	4,592	-	5,615	0,019	-
16	-	1,491	3,777	4,287	6,486	-	2,498	15,372	4,638	-	5,606	-	-
17	-	1,062	4,046	4,556	6,755	-	2,129	15,91	4,269	-	5,875	0,212	0,94
18	-	1,339	3,798	4,308	6,507	-	2,814	15,414	4,954	-	5,627	0,277	0,94
19	-	1,17	4,37	4,88	7,079	-	2,887	16,557	5,027	-	6,199	0,483	0,94
20	-	1,195	3,428	3,938	6,137	-	3,04	14,675	5,179	-	5,257		

Tableau B.6. Indices de saturations positifs dans EF-anox

Semaines	Anhydrite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Halloysite	Hematite	Kaolinite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	14,2	2,8	1,9	-	3,2	16,1	3,0	4,8	6,0	8,3	-	-
2	-	15,8	4,4	6,6	-	2,3	15,6	4,4	1,7	5,7	0,4	-
3	-	16,2	4,4	6,6	-	2,2	15,5	4,3	-	5,7	0,5	-
4	-	16,5	4,4	6,6	-	1,9	15,6	4,0	-	5,7	0,4	-
5	-	15,9	4,4	6,6	-	2,5	15,6	4,6	-	5,7	0,4	-
6	-	15,2	4,3	6,5	-	2,6	15,4	4,7	-	5,6	0,4	-
7	-	16,9	4,9	7,1	-	1,8	16,6	4,0	-	6,2	0,3	-
8	-	15,1	4,1	6,3	-	2,8	14,9	4,9	-	5,4	0,4	0,9
9	-	16,9	5,0	7,2	-	2,4	16,8	4,5	-	6,3	0,3	0,9
10	14,9	16,8	4,7	6,9	-	3,0	16,1	5,1	-	6,0	0,6	0,9
11	-	15,4	3,8	6,0	-	3,0	14,3	5,2	-	5,1	0,6	-
12	-	-0,4	2,7	3,9	1,8	6,1	-2,6	14,5	-	4,1	16,4	-
13	-	13,9	3,5	5,7	-	2,3	13,9	4,4	-	-	-	-
14	-	13,9	3,8	6,0	-	3,3	14,4	5,5	-	5,1	0,8	0,9
15	-	13,7	3,8	6,0	-	3,5	14,3	5,6	-	5,1	0,7	0,9
16	-	13,2	3,7	5,9	-	3,1	14,1	5,2	-	5,0	0,6	0,9
17	-	13,1	3,7	5,9	-	3,4	14,1	5,5	-	5,0	0,7	0,9
18	-	12,4	3,5	5,7	-	3,5	13,8	5,6	-	4,8	0,6	-
19	-	11,5	2,8	5,0	-	1,8	12,4	3,9	-	4,1	-	-
20	-	12,5	3,2	5,4	-	2,2	13,1	4,4	-	4,5	-	-

Tableau B.7. Indices de saturations positifs dans EO-ox

Semaines	Anhydrite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Halloysite	Hematite	Kaolinite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	-	21,2	6,4	8,6	0,03	5,0	19,6	7,1	8,8	7,7	0,4	0,2
2	-	18,0	5,2	7,4	-	2,6	17,2	4,7	2,8	6,5	0,4	-
3	-	18,3	5,3	7,5	-	2,7	17,4	4,8	1,8	6,6	0,4	0,7
4	-	18,8	5,6	7,8	-	2,5	18,1	4,7	0,8	7,0	0,3	0,6
5	-	19,8	6,0	8,2	-	3,0	18,8	5,1	0,9	7,3	0,2	1,4
6	-	19,8	6,1	8,3	-	2,4	19,0	4,6	2,1	7,4	-	1,6
7	-	20,8	6,5	8,7	-	4,8	19,7	6,9	4,1	7,8	0,3	2,1
8	-	21,6	6,8	9,0	-	5,7	20,3	7,9	4,1	8,1	0,5	2,4
9	-	18,1	5,4	7,6	-	2,3	17,6	4,5	-	6,7	0,2	-
10	-	17,7	5,2	7,4	-	2,2	17,2	4,3	-	6,5	0,2	-
11	-	17,5	5,1	7,3	-	2,3	17,0	4,5	-	6,4	0,0	-
12	-	17,3	5,2	7,4	-	2,3	17,1	4,4	-	6,5	0,1	-
13	-	17,4	5,1	7,3	-	2,4	17,0	4,5	-	6,4	0,1	-
14	-	17,4	5,1	7,3	-	3,5	17,0	5,7	-	6,4	0,8	-
15	-	16,3	5,0	7,2	-	2,6	16,7	4,7	-	6,3	0,3	-
16	-	16,2	4,9	7,1	-	2,4	16,6	4,6	-	6,2	0,2	-
17	-	16,8	5,0	7,2	-	2,1	16,9	4,2	-	6,4	0,4	0,9
18	-	15,3	4,7	6,9	-	3,3	16,1	5,4	-	6,0	0,5	0,9
19	-	17,4	4,8	7,0	-	4,0	16,4	6,2	-	6,1	1,1	0,9
20	-	16,6	4,9	7,1	-	3,5	16,7	5,6	-	6,2	0,8	0,9

Tableau B.8. Indices de saturations positifs dans EO-anox

Semaines	Anhydrite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Halloysite	Hematite	Kaolinite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	-	16,0	4,6	6,8	-	2,4	16,1	4,5	3,5	6,0	0,5	-
2	-	17,3	5,1	7,3	-	2,3	17,1	4,5	3,8	6,5	0,7	-
3	-	18,0	5,4	7,6	-	2,1	17,6	4,3	2,8	6,7	0,5	-
4	-	18,3	5,4	7,6	-	2,3	17,6	4,5	1,5	6,7	0,4	-
5	-	16,8	4,9	7,1	-	2,1	16,6	4,3	-	6,2	0,3	-
6	-	7,7	4,7	6,9	-	2,4	16,2		-	6,0	0,3	-
7	-	17,5	5,2	7,4	-	2,1	17,2	4,2	-	6,5	0,3	-
8	-	17,3	5,1	7,3	-	2,2	17,0	4,4	-	6,4	0,4	0,9
9	-	15,5	4,6	6,8	-	2,4	16,0	4,6	-	5,9	0,3	0,9
10	-	15,9	4,0	6,2	-	1,8	14,7		-	5,3	0,3	0,9
11	-	15,4	4,4	6,6	-	2,7	15,7	4,8	-	5,8	0,6	0,9
12	-	15,5	4,1	6,3	-	0,7	14,9	2,8	-	5,4	0,1	-
13	-	14,9	4,3	6,5	-	1,6	15,4	3,8	-	5,6	0,2	0,3
14	-	15,2	4,4	6,6	-	1,7	15,6	3,8	-	5,7	0,2	0,9
15	-	16,0	4,7	6,9	-	1,6	16,2	3,7	-	6,0	0,2	0,9
16	-	15,1	4,4	6,6	-	1,8	15,5	3,9	-	5,7	0,2	0,9
17	-	14,9	4,2	6,4	-	1,7	15,3	3,9	-	5,6	0,2	0,9
18	-	12,6	3,5	5,7	-	2,2	13,9	4,3	-	4,9	0,2	0,9
19	-	10,9	2,8	5,0	-	-	12,4	0,2	-	4,1	-	-
20	-	16,1	4,7	6,9	-	1,3	16,2	3,4	-	6,0	0,2	-

Tableau B.9. Indices de saturations positifs dans WD-ox

Semaines	Anhydrite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Halloysite	Hematite	Kaolinite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	-	15,0	4,0	6,2	-	2,0	14,9	4,1	1,2	5,3	0,2	-
2	-	15,0	4,0	6,1	-	2,0	14,5	4,1	-	5,3	0,2	-
3	-	15,0	4,1	6,3	-	1,4	15,0	3,6	0,7	5,4	0,0	-
4	-	14,0	3,5	5,7	-	2,1	13,8	4,2	-	4,8	0,3	-
5	-	14,0	3,8	6,0	-	1,6	14,3	3,8	-	5,1	0,1	-
6	-	14,7	3,9	6,1	-	1,8	14,6	4,0	-	5,2	0,0	-
7	-	14,4	3,8	6,0	-	1,3	14,3	3,5	-	5,1	0,0	-
8	-	5,3	3,5	5,7	-	1,3	13,9	3,4	-	4,8	-0,1	-
9	-	13,9	4,2	6,4	-	4,6	15,2	6,8	-	5,5	1,2	-
10	-	15,4	4,2	6,4	-	2,8	15,1	4,9	-	5,5	0,8	0,9
11	-	15,0	4,0	6,2	-	3,6	14,8	5,7	-	5,3	0,8	0,9
12	-	15,6	4,1	6,3	-	4,2	15,1	6,3	-	5,5	1,5	0,9
13	-	14,9	4,0	6,2	-	3,6	14,9	5,8	-	5,4	1,2	0,9
14	-	13,4	3,2	5,4	-	4,4	13,2	6,5	-	4,5	1,3	-
15	-	13,8	3,4	5,6	-	4,6	13,5	6,7	-	4,7	1,4	-
16	-	13,4	3,3	5,5	-	3,3	13,3	5,5	-	4,6	0,9	-
17	-	15,4	4,1	6,3	-	3,3	15,0	5,4	-	5,4	0,9	0,9
18	-	15,3	4,1	6,3	-	3,2	15,0	5,4	-	5,4	0,9	0,9
19	-	15,3	4,2	6,4	-	3,2	15,1	5,3	-	5,5	0,9	0,9
20	-	14,8	4,0	6,2	-	3,4	14,9	5,6	-	5,4	0,9	0,9

Tableau B.10. Indices de saturations positifs dans WD-anox

Semaines	Anhydrite	Cupric Ferrite	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	Halloysite	Hematite	Kaolinite	K-Jarosite	Lepidocrocite	Quartz	Rutile
1	-	14,4	3,8	6,0	-	3,1	14,5	5,2	0,6	5,1	0,8	-
2	-	15,6	4,3	6,5	-	2,2	15,4	4,4	0,7	5,6	0,6	-
3	-	14,1	3,7	5,9	-	1,8	14,2	3,9	-	5,0	0,4	-
4	-	15,6	4,2	6,4	-	1,6	15,2	3,7	-	5,5	0,4	-
5	-	14,6	4,0	6,2	-	1,6	14,7	3,8	-	5,3	0,2	-
6	-	14,6	4,0	5,8	-	1,6	13,9	3,8	-	5,3	0,2	-
7	-	14,0	3,4	5,6	-	1,3	13,6	3,4	-	4,7	0,1	-
8	-	24,9	7,7	9,9	-	3,1	22,1	5,2	-	9,0	1,0	0,9
9	-	15,2	4,1	6,3	-	1,9	15,1	4,1	-	5,4	0,3	0,9
10	-	15,7	4,1	6,3	-	2,3	15,0	4,5	-	5,4	0,4	0,9
11	-	14,6	3,9	6,1	-	2,4	14,5	4,6	-	5,2	0,6	0,9
12	-	14,4	3,6	5,8	-	0,1	13,9	2,2	-	4,9	0,0	-
13	-	12,9	2,9	5,1	-	0,6	12,7	2,8	-	4,3	0,0	-
14	-	-	-	-	-	0,7	-	2,8	-	-	0,0	0,9
15	-	-	-	-	-	0,6	-	2,8	-	-	0,0	0,9
16	-	-	-	-	-	0,8	-	3,0	-	-	0,0	0,9
17	-	-	-	-	-	0,6	-	2,7	-	-	0,0	0,9
18	-	-	-	-	-	1,1	-	3,3	-	-	0,0	0,9
19	-	13,8	3,6	5,8	-	-	14,0	2,0	-	4,9	-	-
20	-	14,6	3,7	5,9	-	-	14,3	1,9	-	5,1	-	-

ANNEXE C. RÉSULTATS DES EXTRACTIONS PARALLÈLES

Annexe C.1 : Résultats ICP-OES des extractions parallèles des rejets rincés en conditions oxiques de DF, DO, EF, EO et WD (**mg/l**)

Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
DF_ox_ext 1	0,0435	0,07546	4,268	25,49	0,3766
DF_ox_ext 2	0,109	0,296	93,66	13,34	0,4618
DF_ox_ext 3	0,2573	1,137	539,7	126,5	2,041
DF_ox_ext 4	0,496	1,815	815,7	129,9	3,559
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
DO_Ox_ext 1	0,002	0,05144	0,4689	12,25	0,2315
DO_Ox_ext 2	-0,0211	0,7531	117,6	8,911	-0,03209
DO_Ox_ext 3	0,0401	1,584	693,7	75,09	0,03363
DO_Ox_ext 4	0,0263	0,9122	1037	81,57	0,05037
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
EF_ox_Ext1	0,1239	0,09193	0,6241	0,2206	0,1749
EF_ox_Ext2	0,2793	0,2217	8,486	0,1206	0,02619
EF_ox_Ext3	0,6993	0,3602	29,07	0,6189	0,1715
EF_ox_Ext4	1,483	1,052	58,58	0,9514	0,3122
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
EO_Ox_Ext1	0,1548	0,06935	0,549	0,3167	0,1899
EO_Ox_Ext 2	0,4717	0,1768	9,189	0,2032	0,06517
EO_Ox_Ext 3	1,212	0,3024	31,17	0,7008	0,1685
EO_Ox_Ext 4	2,625	0,6684	59,04	1,06	0,3453
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
WD_Ox_ext1	0,0168	0,3393	9,514	3,276	0,7118
WD_Ox_ext2	0,0222	0,6975	22,63	1,507	1,507
WD_Ox_ext3	-0,0183	1,093	48,4	0,6335	2,251
WD_Ox_ext4	-0,019	2,261	106,8	0,9381	4,624

Annexe C.2: Résultats ICP-OES des extractions parallèles des rejets rincés en conditions anoxiques de DF, DO, EF, EO et WD (**mg/L**)

Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
DF_Anox_Ext1	0,0052	0,1059	15,92	47,49	0,7372
DF_Anox_Ext2	0,0937	0,3871	126,1	24,85	0,7879
DF_Anox_Ext3	0,2669	1,491	732,9	190,9	3,015
DF_Anox_Ext4	0,632	2,483	1092	236,4	5,099
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
DO_Anox_ext1	0,0248	0,05703	1,13	41,39	0,1428
DO_Anox_ext2	-0,0183	0,702	144,9	14,48	-0,0193
DO_Anox_ext3	0,0383	1,681	773,8	110,7	0,0523
DO_Anox_ext4	0,0431	1,239	1271	146,8	0,05575
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
EF_Anox_Ext1	0,2691	0,1405	0,843	0,3338	0,2077
EF_Anox_Ext2	0,3804	0,2009	7,72	0,1764	0,04809
EF_Anox_Ext3	1,199	0,3266	35,42	0,7737	0,1776
EF_Anox_Ext4	2,412	0,8333	57,17	0,9253	0,363
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
EO_Anox_ext1	0,3693	0,104	1,184	0,3247	0,1806
EO_Anox_ext2	0,8679	0,2284	13,35	0,3611	0,05058
EO_Anox_ext3	1,96	0,2523	44,24	0,9439	0,213
EO_Anox_ext4	3,887	0,7685	68,92	1,41	0,4922
Éléments	**As**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Zn**
WD_Anox_Ext1	0,0496	0,338	8,962	3,071	0,7058
WD_Anox_Ext2	0,0206	0,5296	18,71	0,2079	0,9984
WD_Anox_Ext3	0,0012	1,091	47,78	0,4567	2,34
WD_Anox_Ext4	0,0133	1,989	96,78	1,134	4,329