ÉVALUATION DU COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE À LONG TERME DE REJETS MINIERS À FAIBLE POTENTIEL DE GÉNÉRATION D'ACIDE À L'AIDE D'ESSAIS CINÉTIQUES

MÉMOIRE DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

MATHIEU VILLENEUVE

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVALUATION DU COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE À LONG TERME DE REJETS MINIERS À FAIBLE POTENTIEL DE GÉNÉRATION D'ACIDE À L'AIDE D'ESSAIS CINÉTIQUES

MATHIEU VILLENEUVE
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)
NOVEMBRE 2004

© Mathieu Villeneuve, 2004.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉVALUATION DU COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE À LONG TERME DE REJETS MINIERS À FAIBLE POTENTIEL DE GÉNÉRATION D'ACIDE À L'AIDE D'ESSAIS CINÉTIQUES

Présenté par : VILLENEUVE Mathieu
En vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. ZAGURY Gérald, Ph.D., président
M. AUBERTIN Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. BUSSIÈRE Bruno, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. BENZAAZOUA Mostafa, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. MONROY Marcos, Gustavo, Fernández, Ph.D., membre

À mon père qui m'a toujours dit d'aller longtemps à l'école

REMERCIEMENTS

Un sincère remerciement va à mon directeur Bruno Bussière pour ses idées et son soutien; sans lui le projet n'aurait jamais pris une telle importance. Des remerciements vont aussi à mes codirecteurs Mostafa Benzaazoua et Michel Aubertin pour leur aide et leur rigueur scientifique.

J'aimerais témoigner beaucoup de gratitude à la Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT en Environnement et Gestion des Rejets Miniers pour sa contribution financière et aux laboratoires de l'Unité de Recherche et de Services en Technologie Minérale de l'UQAT pour la mise à disposition des différents équipements et instruments nécessaires à la réalisation du projet.

Merci à toute l'équipe de l'URSTM pour l'aide technique et professionnelle à la réalisation des essais. Plus particulièrement Alain Perreault que j'ai inondé d'analyses de pH, Eh, conductivité et potassium tout au long de mes essais. Un merci particulier revient aussi à mon partenaire Chimiste, Benoît Plante, pour les nombreuses sessions de brainstorming sur nos projets respectifs et pour avoir tenu le fort avec moi en ce qui concerne les besoins en analyses du laboratoire. Merci à l'équipe du professeur Marcos Monroy Fernandez de l'Universidad Autónoma de San Luis Potosí pour les mesures de voltampérométrie. Merci à Manon Latour de l'École Polytechnique de Montréal pour son aide dans les démarches ayant mené à la publication de ce mémoire.

Un merci infini à ma fiancée, Geneviève Cloutier, qui a fait preuve d'une patience inouïe face à mon utilisation du temps et d'un soutien sans relâche dans les périodes de besoin. Merci à toute ma famille et ma belle-famille qui ont fait preuve de support.

RÉSUMÉ

Le drainage minier acide (DMA) est l'un des problèmes environnementaux les plus importants auquel doit faire face l'industrie minière. Le DMA est produit lorsque des minéraux sulfureux s'oxydent au contact de l'air et l'eau pour produire de l'acide sulfurique. La production d'acide réduit le pH de l'eau et entraîne la mobilisation de métaux lourds dommageables pour l'environnement. Les méthodes de restauration de sites miniers producteurs d'acidité sont très coûteuses par rapport à des sites non générateurs d'acidité ou encore alcalins. Il est donc nécessaire de bien cerner le potentiel de génération d'acidité (PGA) de rejets miniers afin d'établir le scénario approprié de gestion des rejets et de restauration d'un site. Le but principal de l'étude est donc de développer ou de modifier des approches visant à évaluer le comportement géochimique à long terme de rejets miniers possédant un faible potentiel de génération d'acidité.

Il existe plusieurs types d'essais permettant d'évaluer le PGA d'un rejet minier donné, dont les plus connus sont les essais statiques qui dressent le bilan entre les minéraux générateurs d'acidité (potentiel de génération d'acidité, PA) et les minéraux neutralisants (potentiel de neutralisation d'acidité, PN). Ces essais rapides et peu coûteux sont cependant considérés comme qualitatifs et ont une zone d'incertitude relativement importante où il n'est pas possible de statuer quant au potentiel de génération d'acide à long terme. La présente étude se concentre particulièrement sur ce type de matériaux, soient cinq rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide ou classés incertains par les essais statiques. Afin de mieux évaluer le comportement à long terme de ces rejets en terme de potentiel de génération d'acide, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode de prédiction, soient les essais cinétiques. Ces essais mettent l'emphase sur l'altération plus ou moins accélérée d'un échantillon dans des conditions contrôlées. Dans cette étude, en plus des essais en colonne et en cellule d'humidité, des essais plus agressifs sont utilisés afin d'évaluer l'évolution à

long terme des matériaux testés. Les essais plus agressifs étudiés sont les mini-cellules d'altération, les flacons agités et les extracteurs de Soxhlet modifiés. Les résultats obtenus à la fin des essais sont le suivi des principaux éléments d'intérêt dans l'effluent dans le temps (pH, Eh, conductivité, sulfates, fer, calcium, magnésium et manganèse ; éléments ou composés associés à la génération ou la neutralisation de l'acide) et une caractérisation physique, chimique et minéralogique complète sur chacun des échantillons avant et après chacun des essais cinétiques.

Lors des essais réalisés sur les cinq rejets à l'aide des cinq types d'essais cinétiques, il est observé que la production de sulfates et de Ca, Mg et Mn est proportionnelle à la teneur en sulfures dans l'échantillon de départ. Plus un rejet est sulfureux, plus il produit d'acidité (représentée par les sulfates) et plus la neutralisation (représentée par Ca, Mg, Mn) est importante. Les résultats montrent aussi que les essais cinétiques utilisés se classent en ordre d'agressivité croissante, mesurée au cours de l'étude, de la façon suivante : colonne < cellule d'humidité < mini-cellule d'altération < flacon agité < extracteur de Soxhlet modifié. Cependant, il est démontré que les essais en flacons agités et en extracteurs de Soxhlet modifiés, tels qu'utilisés dans cette étude, sont affectés par des problèmes de précipitation de minéraux secondaires, provoquant des disproportions entre les espèces importantes à la détermination du PGA à long terme. Bien que les autres essais soient aussi susceptibles à la précipitation de minéraux secondaires, ils maintiennent un rapport naturel de production/neutralisation de l'acidité.

Une passivation des surfaces actives du matériau (principalement la pyrite) est aussi observée dans la plupart des essais sur la plupart des rejets. Cette passivation est étudiée par voltampérométrie cyclique à balayage, au microscope électronique à balayage (MEB) et à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). On explique cette passivation par la précipitation de minéraux secondaires à la surface des grains de pyrite. Suite à la passivation, qui entraîne une diminution dans les taux de réaction, un

régime quasi-permanent s'installe où les réactivités de la pyrite et des carbonates sont pratiquement constantes. Ces réactivités sont utilisées dans ce travail pour extrapoler les résultats des essais en vue d'une prédiction du PGA à long terme.

Au niveau de la prédiction à long terme des rejets étudiés, la méthode proposée par l'ASTM (1998) est dans un premier temps utilisée. Cette méthode comporte cependant une faiblesse importante, soit de ne pas tenir compte de la minéralogie initiale de l'échantillon, ni de la stoechiométrie des réactions impliquées. Un outil de prédiction déjà proposé par Benzaazoua et *al.* (2001, 2004b) est adapté dans cette étude dans le but d'être appliqué spécifiquement aux matériaux peu sulfureux ou incertains par rapport aux essais statiques. Le dernier outil de prédiction proposé est basé sur le calcul des épuisements minéralogiques à partir de traceurs élémentaires. Les épuisements minéralogiques permettent d'avoir accès à l'évolution du bilan acide-base au cours des essais et ainsi procéder à des prédictions. Le rapport entre le temps d'épuisement du PN et du PA minéralogiques (t_{PN}/t_{PA}) est utilisé ici pour statuer quant au PGA à long terme des rejets étudiés. Les résultats obtenus montrent que 2 des 5 rejets devraient être classifiés comme générateurs d'acidité à long terme par toutes les méthodes, alors que 3 rejets seraient classifiés non générateurs.

En dernier lieu, un outil de sélection des protocoles d'essais cinétiques est proposé. L'outil se base sur une somme pondérée de critères inspirés des observations de cette étude ainsi que de la revue de littérature. Les critères peuvent être pondérés selon les buts visés par l'étude, les limites techniques et la nature des échantillons. L'outil développé permet par exemple de guider un consultant ou le responsable en environnement dans le choix du protocole d'essai cinétique le mieux adapté à ses besoins. Cet outil est spécifique aux matériaux semblables à ceux utilisés au cours de l'étude et des travaux devront être réalisés afin de généraliser l'approche à tous les rejets miniers.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is one of the most important environmental problems facing the mining industry. AMD occurs when sulphurous minerals oxidize upon contact with air and water to produce sulphuric acid. The acid produced reduces the water pH and promotes heavy metals mobility, which is hazardous to the surrounding environment. Remediation of acid producing mine sites is more expensive than the remediation of neutral or alkaline drainage mine sites. Therefore, it is necessary to accurately determine a waste potential for acidity production (PAG) in order to use disposal and remediation methods that are adapted to the mine site. The main objective of this study is the development or the modification of methods to determine the long term geochemical behaviour of low acidity potential (low AP) mill tailings.

There is a large selection of methods to determine the PAG. Static tests (also called acid-base-accounting or ABA) are the most widely known. These methods determine the balance between acid generating minerals (acidity potential, AP) and the acid neutralizing minerals (neutralization potential, NP) for a given mine waste. Static tests are fast and cost-effective, but are considered qualitative and have an uncertainty zone for which it is impossible to state on the long-term PAG. This study focuses specifically on 5 tailings which are either low in sulphide content or in the uncertainty zone of the static tests. To get a better evaluation of the long term behaviour of these tailings, it is necessary to perform kinetic tests. These types of tests focus on the alteration of materials under controlled conditions. The present study uses the following kinetic tests: columns, humidity cells, mini-alteration cells, shake flasks and modified Soxhlet extractors. The last three tests are used to promote a more aggressive alteration to evaluate the long term evolution of the wastes. The results obtained from these tests include: the evolution of the principal parameters of interest in the rinsing waters (pH, Eh, conductivity, sulphates, iron, calcium, magnesium and manganese; measures associated to AMD production or neutralisation) and a complete physical,

chemical and mineralogical characterization of each of the tested tailings prior to and after each kinetic tests.

Based on the lab results, it is observed that sulphate, Ca, Mg and Mn production rates are proportional to the initial sulphide content of the studied wastes during the five kinetic tests. The more sulphide a tailing contains, the more acidity it produces (as represented by sulphates), and the more neutralization products are produced in response (represented by Ca, Mg and Mn). The results also show that, in order of increasing aggressiveness as observed during the course of this study, the kinetic tests rank as: columns < humidity cells < mini-alteration cells < shake flasks < modified Soxhlet extractor. However, it is found that shake flasks and modified Soxhlet extractors as used in this study induce important secondary minerals precipitation. These precipitations cause disproportions in the chemistry of the leachates, which in turn hinders the long term prediction of the PAG. Secondary minerals precipitation is also present in the other tests evaluated, but they maintain a natural acidification rate to neutralization rate ratio.

Passivation of the active surfaces of the tailings (mainly pyrite) is also observed in the majority of the tests run on the five tailings. This passivation is studied by cyclic voltammetry, scanning electron microscope (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The passivation is explained by secondary minerals precipitation on the surfaces of pyrite grains. After passivation, lower reaction rates are obtained for pyrite and carbonates. These new rates seem stable with time and are used in this study to determine the long term PAG of the studied materials.

The first method of determining the long term PAG of the studied wastes from the kinetic test results is the White and Jeffers (1994) approach, the method suggested by the ASTM (1998) in their standard for the humidity cell test. However, this approach does not consider the initial waste mineralogy or the stoichiometry of the oxidation and

neutralization reactions. A second approach, proposed by Benzaazoua et *al.* (2001, 2004b), is adapted in this study to be applied specifically to low PA tailings. The last approach proposed in this study to determine the long term PAG is mineral depletion calculations based on elemental tracers. Mineral depletions are used to determine the evolution of the mineralogical acid-base accounting, and then state on the long term PAG. The criterion used is the ratio of the time to mineralogical NP depletion to the time to mineralogical AP depletion (t_{NP}/t_{AP}). Global results from the three approaches show that 2 of the 5 tailings tested should become acid generating over time and that the other 3 tailings can be considered non acid generating.

Finally, a kinetic testing protocol selection tool is developed. This selection tool is based on the weighed sum of different criteria which are based both on the observations of this study and from the literature. Different weighs are attributed based on the given study's goals, technical limitations, and material characteristics. Such a tool is useful for example to an engineering consultant or an environmental engineer for choosing the kinetic test best suited for his or her needs. This tool is specific to materials similar to the tailings used in this study. More work needs to be done in order to obtain a selection tool adapted to a wider variety of mine wastes.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE ..... **iv**
REMERCIEMENTS ..... **v**
RÉSUMÉ ..... **vi**
ABSTRACT ..... **ix**
TABLE DES MATIÈRES ..... **xii**
LISTE DES TABLEAUX ..... **xvi**
LISTE DES FIGURES ..... **xxi**
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... **xxix**
LISTE DES ANNEXES ..... **xxxv**
CHAPITRE 1 INTRODUCTION **1**
1.1 L'industrie minière et ses rejets 1
1.2 Le drainage minier acide 6
1.2.1 Formation 6
1.2.2 La neutralisation du DMA 8
1.2.3 Phénomènes géochimiques impliqués 10
1.2.4 Contrôle du DMA 11
1.2.5 Prédiction du potentiel de génération d'acide 13
1.3 Objectifs et contenu du mémoire 15
CHAPITRE 2 DESCRIPTION DES ESSAIS CINÉTIQUES **17**
2.1 Introduction 17
2.2 Présentation des essais cinétiques 19
2.2.1 Essai de confirmation de la Colombie-Britannique 19
2.2.2 Flacons agités 22
2.2.3 Extracteur de Soxhlet 24
2.2.4 Cellule d'humidité 28
2.2.5 Mini-cellules d'altération 37
2.2.6 Essais en colonne 40

2.2.7 Parcelles d'essais sur le terrain 44
2.2.8 Synthèse 46
2.3 Études comparatives sur les essais cinétiques 48
2.4 Synthèse 49
CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 51
3.1 Méthodes de caractérisation des échantillons solides 51
3.1.1 Préparation des échantillons 51
3.1.2 Caractéristiques physiques 52
3.1.3 Analyses élémentaires 54
3.1.4 Caractéristiques Minéralogiques 56
3.1.5 Essais statiques 59
3.1.6 Voltampérométrie cyclique à balayage 62
3.2 Méthodes de caractérisation des échantillons liquides 63
3.2.1 Préparation des échantillons 63
3.2.2 Analyses électrochimiques 64
3.2.3 Analyses élémentaires par ICP 66
3.2.4 Acidité et Alcalinité 67
3.3 Essais cinétiques 68
3.3.1 Essais en colonne 69
3.3.2 Cellules d'humidité 71
3.3.3 Flacons agités 74
3.3.4 Extracteur de Soxhlet modifié 76
3.3.5 Mini-cellules d'altération 79
CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS 83
4.1 Nature et historique des échantillons 83
4.2 Caractéristiques physiques 84
4.2.1 Granulométrie 84
4.2.2 Densité relative des grains et surface spécifique 86
4.3 Analyses des métaux et des principaux anions 86

4.4 Minéralogie 88
4.5 Essais statiques 91
4.5.1 Potentiel d'acidification et potentiel de neutralisation 91
4.5.2 Analyse selon le PNN 92
4.5.3 Analyse selon le rapport PN/PA 92
4.5.4 Dernières remarques 93
CHAPITRE 5 RÉSULTATS DES ESSAIS CINÉTIQUES 94
5.1 Données ponctuelles 94
5.2 Données cumulatives 108
5.2.1 Calculs de charge 108
5.2.2 Éléments majeurs 111
5.3 Sommaire des résultats 128
CHAPITRE 6 ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS 130
6.1 Préambule 130
6.2 Facteurs influençant les résultats des essais cinétiques 131
6.2.1 Précipitation de minéraux secondaires 131
6.2.2 Passivation 149
6.2.3 Épuisement des particules ultrafines 156
6.3 Potentiel de génération d'acide des rejets étudiés 159
6.3.1 Interprétation qualitatives 160
6.3.2 Méthodes usuelles 163
6.3.3 Courbes d'oxydation-neutralisation 166
6.3.4 Épuisements minéralogiques 178
6.3.5 Comparaison des méthodes de détermination du PGA 189
6.3.6 Dernières remarques sur le PGA à long terme des matériaux étudiés . 193
6.4 Outil de sélection 194
6.4.1 Critères d'évaluation 194
6.4.2 Grille outil 195
6.4.3 Exemples d'application 198

6.5 Sommaire du chapitre 203
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 205
7.1 Conclusions 205
7.2 Recommandations 209
RÉFÉRENCES 212
ANNEXES 234

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Répartition géographique des aires d'accumulations de déchets miniers au Québec (données du MRN, 2002 dans Aubertin et *al.*, 2002) 5
Tableau 1.2 : Réactivités relatives de différents sulfures (adapté de Jambor, 1994) 7
Tableau 1.3 : Minéraux neutralisants et leur réactivité relative à pH 5 (adapté de Kwong, 1993) 10
Tableau 1.4 : Processus géochimiques impliqués dans le DMA (adapté de Perkins et *al.*, 1995, dans Aubertin et *al.*, 2002) 11
Tableau 2.1 : Résumé des paramètres d'influence sur les résultats des essais en cellules d'humidité 37
Tableau 2.2 : Résumé des essais cinétiques (Adapté de SRK, 1989) 47
Tableau 3.1 : Critères d'interprétation du PNN (Miller et *al.*, 1991) 61
Tableau 3.2 : Critères d'interprétation du rapport PN/PA (Adam et *al.*, 1997) 62
Tableau 3.3 : Caractéristiques des essais en colonne 70
Tableau 3.4 : Caractéristiques de mise en place des essais en colonne 70
Tableau 3.5 : Caractéristiques des essais en cellule d'humidités 72
Tableau 3.6 : Caractéristiques de mise en place des essais en cellules d'humidité 74
Tableau 3.7 : Conditions expérimentales pour les essais en flacons agités 75
Tableau 3.8 : Paramètres de mise en place des essais en extracteur de Soxhlet modifié 78
Tableau 3.9 : Caractéristiques des essais en mini-cellules d'altération 81
Tableau 3.10 : Paramètres de mise en place des essais en mini-cellules d'altération 81
Tableau 4.1 : Paramètres obtenus des distributions granulométriques volumiques des matériaux 85

Tableau 4.2 : Densité des solides et surface spécifique des matériaux à l'étude 86
Tableau 4.3 : Composition élémentaire initiale des matériaux étudiés 88
Tableau 4.4 : Composition minéralogique des matériaux initiaux déterminée par DRX 89
Tableau 4.5 : Facteurs stoechiométriques déterminés au MEB par analyses EDS de l'ankérite pour les différents matériaux à l'étude 90
Tableau 4.6 : Résultats des essais statiques réalisés sur les cinq matériaux initiaux 92
Tableau 5.1 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur les matériaux UQ-8 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié) 97
Tableau 5.2 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau GRE-M1 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié) 98
Tableau 5.3 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau LAR-M3 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié) 99
Tableau 5.4 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau MAT-M1 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié) 100

Tableau 5.5 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau MAT-M2 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié) 101

Tableau 6.1 : Minéraux secondaires observés sur des sites générateurs de DMA (adapté de Jambor, 1994; Alpers *et al.*, 1994; Morin et Hutt, 1997, dans Aubertin et *al.*, 2002) 132

Tableau 6.2 : Paramètres importants tirés des voltampérogrammes 154

Tableau 6.3 : Temps d'épuisement du PA et du PN et temps de latence de DMA calculés pour tous les essais cinétiques et tous les matériaux selon l'approche de White et Jeffers (1994) 165

Tableau 6.4 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par l'approche de White et Jeffers (1994) 166

Tableau 6.5 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par les courbes d'oxydation-neutralisation individuelles 175

Tableau 6.6 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par la méthode du fuseau des courbes d'oxydation-neutralisation (figure 6.23) 178

Tableau 6.7 : Facteurs stœchiométriques de quelques minéraux (Paktunc, 1999) 183

Tableau 6.8 : Temps d'épuisement calculés pour le PA_{Pyrite} (t_{PA}) et le $PN_{Carbonates}$ (t_{PN}) ainsi que les temps de latence du DMA (t_{DMA}) pour tous les essais et tous les matériaux 187

Tableau 6.9 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par la méthode du paramètre t_{PN}/t_{PA} 189

Tableau 6.10 : Comparaison des résultats des différentes méthodes utilisées pour statuer sur le PGA à court et long terme des 5 rejets de concentrateur 191
Tableau 6.11 : Grille outil pour guider la sélection d'essais cinétiques..... 197
Tableau 6.12 : Exemple 1 : utilisation de l'outil de sélection pour un échantillon %S t< 2 dont on veut déterminer le PGA à long terme dans un labo expert 200
Tableau 6.13 : Exemple 2 : utilisation de l'outil de sélection pour tester des scénarios de restauration d'un matériau générateur d'acidité 201
Tableau 6.14 : Exemple 3 : détermination du PGA à court, moyen et long terme sur des carottes de forages directement par la firme d'exploration 202
Tableau A.1 : Densité relative initiale et post-démantèlement pour les essais en colonne 246
Tableau A.2 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2 253
Tableau A.3 : Analyses avant et après l'essai en colonne sur le matériau LAR-M3 254
Tableau A.4 : Masses finales récupérées lors du démantèlement des flacons agités 255
Tableau A.5 : Analyses avant et après les essais en flacon agités pour tous les matériaux 255
Tableau A.6 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en flacons agités 256
Tableau A.7 : Principales observations lors des essais en extracteurs de Soxhlets modifiés 257
Tableau A.8 : Analyses avant et après les essais en extracteur de Soxhlet modifié pour tous les matériaux 258

Tableau A.9 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en extracteurs de Soxhlet modifiés 258
Tableau A.10 : Masses finales récupérées lors du démantèlement des mini-cellules d'extraction 259
Tableau A.11 : Analyses avant et après les essais en mini-cellules d'altération pour tous les matériaux 260
Tableau A.12 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en mini-cellules d'altération 261
Tableau A.13 : Masses initiales et finales récupérés lors du démantèlement des cellules d'humidité..... 261
Tableau A.14 : Analyses avant et après les essais en cellules d'humidités 262
Tableau A.15 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en cellules d'humidité 263
Tableau A.16 : Taux de réaction de la pyrite tirés de la littérature..... 284

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Fosse de la mine Doyon, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT 2
Figure 1.2 : Schéma d'une mine souterraine (Aubertin et *al.*, 2002) 2
Figure 1.3 : Halde à stériles, Mine Laronde, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT 3
Figure 1.4 : Parc à rejets de concentrateur, Mine Laronde, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT 3
Figure 1.5 : Bassins de polissage, Mine Laronde, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT 5
Figure 1.6 : Phases de la formation du DMA (adapté de Kleinman et *al.*, 1981, dans Aubertin et *al.*, 2002) 8
Figure 2.1 : Photographie d'un montage de flacons agités 23
Figure 2.2 : Exemple d'un extracteur de Soxhlet (Picquet, 1995) 25
Figure 2.3 : Extracteur de Soxhlet modifié utilisé dans les travaux de Sullivan et Sobek (1982) 26
Figure 2.4 : Schéma d'une cellule d'humidité type pour des rejets de concentrateur (MEND 1.16.1b, 1991) 28
Figure 2.5: Schéma d'une cellule d'altération de Sobek et *al.* (1978) 30
Figure 2.6 : Configurations des cellules d'humidité selon Morin et Hutt (1997) pour un échantillon a) de stériles miniers et b) de rejets de concentrateur 31
Figure 2.7 : Photographie d'un montage utilisé pour la méthode ASTM 5744-96 (tirée de ASTM, 1998) 33
Figure 2.8 : Schéma du montage d'une mini-cellule d'altération (Adapté de Monroy, 2002) 38

Figure 2.9 : Photographies des montages des essais en mini-cellules d'altération (Monroy, 2002) 39
Figure 2.10 : Exemples de montages de colonnes d'essai pour des rejets et pour l'évaluation d'une couverture multicouche (Adapté de Benzaazoua et Bussière, 2002) 42
Figure 2.11 : Schéma d'une parcelle d'essai sur des stériles miniers (Aubertin et *al.*, 2002) 45
Figure 3.1 : Schéma des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (Ammou, 1989) 58
Figure 3.2 : Exemple de colonne instrumentée a) avant et b) après la mise en place de l'échantillon 71
Figure 3.3 : Photographie de la cellule d'humidité MAT-M1 72
Figure 3.4 : Photographie du montage pour l'essai en flacons agités par échantillonnages compensés 76
Figure 3.5 : Photographies de l'extracteur de Soxhlet modifié : a) vue d'ensemble, b) chambre à échantillon et c) septum 77
Figure 3.6 : Photographie du montage de mini-cellules d'altération 81
Figure 4.1 : Courbes granulométriques des matériaux étudiés 85
Figure 4.2 : PN vs. PA et zone d'incertitude 91
Figure 5.1 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8 102
Figure 5.2 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1 102
Figure 5.3 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3 103
Figure 5.4 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M1 103
Figure 5.5 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2 104

Figure 5.6 : Exemple du calcul des taux d'accumulation pour les graphiques des charges cumulées..... 112
Figure 5.7 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8..... 114
Figure 5.8 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1..... 115
Figure 5.9 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3..... 117
Figure 5.10 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M1..... 118
Figure 5.11 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2..... 119
Figure 5.12 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8..... 122
Figure 5.13 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1..... 123
Figure 5.14 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3..... 125
Figure 5.15 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M1..... 126
Figure 5.16 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2..... 127
Figure 6.1 : Diagramme Eh-pH du système fer-soufre-eau à 25°C (adapté de Lowson, 1982) avec représentation schématique de la plage des données obtenues lors de tous les essais cinétiques..... 136
Figure 6.2 : Évolution des indices de saturation lors des essais en cellule d'humidité sur le matériau UQ-8-Frais pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn 139

Figure 6.3 : Évolution des indices de saturation lors des essais en cellule d'humidité sur le matériau GRE-M1 pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn 140
Figure 6.4 : Profil des teneurs en soufre lors du démantèlement de la colonne UQ-8 : a) total, b) sulfate et c) sulfure..... 145
Figure 6.5 : Image MEB sur grains libres en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon UQ-8-Frais 147
Figure 6.6 : Image MEB sur grains libres en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de la strate post-démantèlement 1 à 5 cm de l'essai en colonne sur UQ-8-Frais..... 148
Figure 6.7 : Image en mode électrons rétrodiffusés d'un précipité obtenu en extracteur de Soxhlet modifié obtenue au MEB 149
Figure 6.8 : Voltampérogrammes pour le matériau UQ-8-Ox initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération 152
Figure 6.9 : Voltampérogrammes pour le matériau GRE-M1 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération 152
Figure 6.10 : Voltampérogrammes pour le matériau LAR-M3 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération 153
Figure 6.11 : Voltampérogrammes pour le matériau MAT-M1 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération 153
Figure 6.12 : Voltampérogrammes pour le matériau MAT-M2 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération 154
Figure 6.13 : Distributions granulométriques du matériau pré et post-essai en cellule d'humidité LAR-M3 157
Figure 6.14 : Distributions granulométriques du matériau pré et post-essai en flacon agité sur UQ-8-Ox 158
Figure 6.15 : Pertes de particules fines en cellule d'humidité..... 159

Figure 6.16 : Classification des drainages miniers selon le pH, l'acidité et l'alcalinité (adaptée de Aubertin et *al.*, 2002)..... 160
Figure 6.17 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur les matériaux UQ-8-Frais et UQ-8-Ox..... 168
Figure 6.18 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau GRE-M1 169
Figure 6.19 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau LAR-M3 170
Figure 6.20 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau MAT-M1 171
Figure 6.21 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau MAT-M2 171
Figure 6.22 : Exemple d'utilisation de la courbe oxydation-neutralisation pour statuer sur le PGA à long terme (résultats de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau MAT-M1)..... 174
Figure 6.23 : Outil de prédiction du PGA à long terme basé sur le fuseau des courbes [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} de tous les essais cinétiques sur tous les matériaux..... 177
Figure 6.24 : Épuisements des principaux minéraux impliqués dans le DMA pour l'essai en cellule d'humidité sur le matériau MAT-M2..... 181
Figure 6.25 : Évolution du $PN_{Carbonates}$, du PA_{Pyrite}, du $PNN_{Paktunc}$ ainsi que du rapport $PN_{Carbonates}/PA_{Pyrite}$ lors de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau MAT-M2..... 184
Figure 6.26 : Calcul des temps nécessaires à l'épuisement du PA_{Pyrite} (t_{PA}) et du $PN_{Carbonates}$ (t_{PN}) 185
Figure 6.27 : Paramètre t_{PN}/t_{PA} déterminé pour tous les matériaux et pour tous les essais 188
Figure A.1 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et

Mn lors des essais en mini-cellule d'altération sur le matériau UQ-8 235
Figure A.2 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en colonne sur le matériau UQ-8 236
Figure A.3 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en mini-cellule d'altération sur le matériau GRE-M1 237
Figure A.4 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en colonne sur le matériau GRE-M1 238
Figure A.5 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement de la colonne UQ-8 241
Figure A.6 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne GRE-M1 241
Figure A.7 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne LAR-M3 242
Figure A.8 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne MAT-M1 242
Figure A.9 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne MAT-M2 243
Figure A.10 : Profils des teneurs en eau massiques pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1 et MAT-M1 244
Figure A.11 : Distributions granulométriques initiale et finale pour le matériau de la colonne MAT-M1 245
Figure A.12 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne UQ-8 247

Figure A.13 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne GRE-M1 248
Figure A.14 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne MAT-M1 249
Figure A.15 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne MAT-M2 250
Figure A.16 : Profils des teneurs en fer lors du démantèlement des colonnes a) UQ-8, b) GRE-M1, c) MAT-M1 et d) MAT-M2 251
Figure A.17 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne UQ-8 252
Figure A.18 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne GRE-M1 252
Figure A.19 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne MAT-M1 252
Figure A.20 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne MAT-M2 253
Figure A.21 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur les matériaux UQ-8..... 269
Figure A.22 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau GRE-M1 270
Figure A.23 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau LAR-M3 271
Figure A.24 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau MAT-M1 272
Figure A.25 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau MAT-M2 273
Figure A.26 : Comparaison des taux de réaction de la pyrite obtenus aux cours des essais cinétiques avec les taux relevés dans la littérature 285

Figure A.27 : Comparaison des taux de réaction de la pyrite obtenus aux cours des essais cinétiques avec les taux relevés dans Wicks et Groves (1993) 285

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a :	Activité ionique (mol/L)
ACS :	American Chemical Society
AEV:	Pression d'entrée d'air (« Air entry value ») [$ML^{-1}T^{-2}$]
APHA :	American Public Health Association
ASTM :	American Society for Testing and Materials
BC:	British-Columbia
[Ca] :	Concentration en calcium [ML^{-3}]
[Ca+Mg+Mn] :	Charges cumulées, normalisées et additionnées en Ca, Mg et Mn (mg/kg)
$C_{c\ \text{Élément}}$:	Charge cumulative de l'élément à l'instant « j » [mg]
Cc_{Mi} :	Charge cumulée du paramètre « M » à l'échantillonnage « i » [M]
$\overline{C_{C_{Mi}}}$:	Charge cumulative normalisée (mg/kg)
CEBC :	Couverture à effet de barrière capillaire
CH ou C-H :	Essai en cellule d'humidité
$C_{add\ Mi}$:	Charge ponctuelle additionnelle du paramètre « M » au prélèvement « i » [M]
C_{Mi} :	Charge du paramètre « M » au rinçage « i » [M]
Col :	Essai en colonne
$Crit_i$:	Pointage de l'essai donné au critère « i » dans la grille d'aide à la sélection d'essais cinétiques
CRSNG :	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
C_u :	Coefficient d'uniformité
D_{10} :	Diamètre correspondant à 10 % volumique cumulé sur la distribution granulométrique [L]
D_{50} :	Diamètre correspondant à 50 % volumique cumulé sur la distribution granulométrique [L]

D_{60} :	Diamètre correspondant à 60 % volumique cumulé sur la distribution granulométrique [L]
D_{90} :	Diamètre correspondant à 90 % volumique cumulé sur la distribution granulométrique [L]
DMA :	Drainage minier acide
D_r :	Densité relative
DRX :	Diffraction des rayons X
E :	Différence de potentiel (mV)
EDS :	Energy dispersive spectroscopy
Eh :	Potentiel d'oxydoréduction par rapport à ENH (mV)
e_i :	Indice des vides initiale
ENH :	Électrode normale à l'hydrogène
Eptox :	Extraction Procedure Toxicity Test
ESS :	Électrode de référence mercure/sulfate mercureux saturée en K_2SO_4
ex. :	Exemple
FA ou F-A :	Essai en flacon agité
G.A. :	Générateur d'acidité
ha :	Hectare [L]
i :	Numéro séquentiel du rinçage
I :	Courant électrique (A)
ICP-AES :	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
Imp_i :	Pondération du critère « i » dans la grille d'aide à la sélection d'essais cinétiques
IS :	Indice de saturation
$K_{ps,i}^{25°C}$:	Constante de produit de solubilité du composé « i » à 25 °C
m :	Masse de l'échantillon lors de la détermination du PN [M]
MC ou M-C :	Essai en mini-cellule d'altération
M_{CaCO3} :	Masse molaire de la calcite (g/mol)
MEB :	Microscope électronique à balayage

MEND :	Mine Environment Neutral Drainage
MEP :	Multiple Extraction Procedure
$[M]_i$:	Concentration du paramètre « M » mesuré dans le rinçage « i » $[ML^{-3}]$
[Mg] :	Concentration en magnésium $[ML^{-3}]$
MIBC :	Méthylisobutyl carbinol
$M_{Élément}$:	Masse molaire de l'élément (g/mol)
$M_{Minéral}$:	Masse molaire du minéral (g/mol)
[Mn] :	Concentration en manganèse $[ML^{-3}]$
MRN :	Ministère des ressources naturelles du Québec
M_S :	Masse molaire du soufre (g/mol)
M_{s-i} ou $m_{S.I.}$:	Masse sèche initiale [M]
MWMP :	Meteoric Water Mobility Procedure
n :	Nombre total de critères considérés dans la grille d'aide à la sélection d'essais cinétiques
NAG:	Net acid generation test
N.G.A. :	Non générateur d'acidité
N_{HCl} :	Normalité de la solution de HCl lors de la détermination du PN (mol/L)
$n_{i\ Minéral}$:	Nombre initial de moles du minéral (moles)
$n_{j\ Ankérite}$:	Nombre total de moles d'ankérite dissoute à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Ca}$:	Nombre total de moles de Ca dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Calcite}$:	Nombre total de moles de calcite dissoute à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Chalcopyrite}$:	Nombre total de moles de chalcopyrite dissoute à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Cu}$:	Nombre total de moles de cuivre dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Dolomite}$:	Nombre total de moles de dolomite dissoute à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Élément}$:	Nombre total de moles de l'élément dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Mg}$:	Nombre total de moles de Mg dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Minéral}$:	Nombre total de moles du minéral dissous à l'instant « j » (moles)

$n_{j\ Mn}$:	Nombre total de moles de Mn dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Pyrite}$:	Nombre total de moles de pyrite dissoute à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Sphalérite}$:	Nombre total de moles de sphalérite dissoute à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Sulfate}$:	Nombre total de moles de sulfate dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{j\ Zn}$:	Nombre total de moles de zinc dissous à l'instant « j » (moles)
$n_{M,i}$ et $n_{M,a}$:	Facteurs stœchiométriques de génération et de neutralisation d'acide dans les équations de Paktunc (1999)
N_{NaOH} :	Normalité de la solution de NaOH lors de la détermination du PN (mol/L)
PA :	Potentiel de génération d'acidité (kg $CaCO_3$/t)
PAI :	Produit de l'activité ionique
PA_{Pyrite} :	Potentiel de production d'acidité minéralogique pour la pyrite (kg $CaCO_3$/t)
PGA :	Potentiel de génération d'acide
PN :	Potentiel de neutralisation d'acidité (kg $CaCO_3$/t)
$PN_{Carbonates}$:	Potentiel de neutralisation minéralogique des carbonates (kg $CaCO_3$/t)
PNN :	Potentiel net de neutralisation (kg $CaCO_3$/t)
Poly :	École Polytechnique de Montréal
PVC :	Polychlorure de vinyle
$\overline{R_{Ca}}$:	Taux moyen de production de calcium dans l'équation de White et Jeffers (1994) [T] (converti en kg $CaCO_3$/t/j)
$\overline{R_{Mg}}$:	taux moyen de production de magnésium dans l'équation de White et Jeffers (1994) [T] (converti en kg $CaCO_3$/t/j)
$\overline{R_{SO42-}}$:	Taux moyen de production des sulfates dans l'équation de White et Jeffers (1994) (mg SO_4^{2-}/kg/j)
RX :	Rayons X
$[SO_4^{2-}]$:	Concentration en sulfates $[ML^{-3}]$
SP :	Somme pondérée dans l'outil d'aide à la selection d'essais cinétiques

SPLP :	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
SRK :	Steffen, Robertson and Kristen
S.S. :	Surface spécifique [L^2M^{-1}]
$S_{sulfate}$:	Soufre sous forme de sulfate
$S_{sulfure}$:	Soufre sous forme de sulfures
S_{total} ou S_t :	Soufre total
$[Sulfures]_i$:	Teneur initiale en sulfures dans l'équation de White et Jeffers (1994) (convertie en mg SO_4^{2-}/kg)
SX ou Sox :	Essai en extracteur de Soxhlet midifié
T° :	Température [Θ]
TCLP :	Toxic Characteristic Leaching Procedure
t_{DMA} :	Temps de latence du DMA [T]
TDR :	Time domain reflectometry
temps PA :	Temps nécessaire à l'épuisement du PA dans l'équation de White et Jeffers (1994) [T]
temps PN :	Temps nécessaire à l'épuisement du PN dans l'équation de White et Jeffers (1994) [T]
t_{PA} :	Temps nécessaire à l'épuisement du potentiel de production d'acidité minéralogique [T]
t_{PN} :	Temps nécessaire à l'épuisement du potentiel de neutralisation minéralogique [T]
UQAT :	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM :	Unité de Recherche et de Services en Technologie Minérale
V_0 :	Volume initial de solution d'extraction [L^3]
V_{HCl} :	Volume de la solution de HCl utilisée lors de la détermination du PN [L^3]
V_i :	Volume récupéré suite au rinçage « i » [L^3]
V_{NaOH} :	Volume de la solution de NaOH utilisée lors de la détermination du PN [L^3]

X_i :	Teneur du minéral « i » dans les équations de Paktunc (1999) (% p/p)
ω_a et ω_i :	Masses molaires de H_2SO_4 et du minéral « i », respectivement dans les équations de Paktunc (1999) (g/mol)
w% :	Teneur en eau massique
w_i :	Teneur en eau massique initiale
$\%_{j\ restant\ Minéral}$:	Pourcentage restant du minéral à l'instant « j » par rapport à la quantité initiale en ce dernier (% p/p)
$\%_{Minéral}$:	Abondance du minéral dans le matériau initial (% p/p)
% p/p :	Pourcentage massique
% v/v :	Pourcentage volumique

LISTE DES ANNEXES

A ANNEXES 234
A.1 Modélisations thermodynamiques 234
A.2 Analyses post démantèlement 239
A.2.1 Introduction 240
A.2.2 Essais en colonne 240
A.2.3 Flacons agités 254
A.2.4 Extracteurs de Soxhlet modifiés 256
A.2.5 Mini-cellules d'altération 258
A.2.6 Cellules d'humidité 261
A.3 Épuisements minéralogiques 264
A.3.1 Calculs 265
A.3.2 Épuisements minéralogiques et évolutions du bilan acide-base 268
A.4 Critères de sélection de la grille-outil 274
A.4.1 Objectifs de l'étude 275
A.4.2 Avantages/Inconvénients 279
A.5 Taux de réaction 283
A.6 CD-ROM annexe : guide de consultation 286
A.6.1 Caractérisation matériaux 287
A.6.2 Colonnes 287
A.6.3 Cellules humides 287
A.6.4 Mini-cellules d'altération 287
A.6.5 Flacons Agités 287
A.6.6 Soxhlets 287
A.6.7 Comparaison inter-essai (finale) 287
A.6.8 Comparaison inter-matériau (finale) 288
A.6.9 MEB phases secondaires 288
A.6.10 Voltampérométrie 288

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 L'industrie minière et ses rejets

L'industrie minière est un des secteurs les plus importants de l'économie canadienne et québécoise. L'extraction du sol de métaux précieux, tels l'or et l'argent, ou encore de métaux de base, tels le cuivre, le zinc et le plomb peut se faire principalement de deux façons : à l'aide d'exploitations à ciel ouvert (figure 1.1) ou encore dans des mines souterraines (figure 1.2). Les exploitations à ciel ouvert sont utilisées lorsque les gisements sont peu profonds et présentent un fort tonnage. L'utilisation d'équipements mécaniques de grandes dimensions permet une grande productivité lors de l'exploitation. Les teneurs des gisements peuvent être faibles puisqu'il est possible d'extraire de grandes quantités de minerai à faibles coûts. Les exploitations souterraines, quant à elles, sont présentes lorsque le gisement est profond. Les taux de production de ce type d'exploitation sont habituellement plus faibles que par la méthode à ciel ouvert en raison des contraintes de production reliées à l'exploitation en souterrain. Pour rentabiliser la mine, il est essentiel d'avoir des teneurs en métaux importantes dans le minerai.

Durant l'exploitation du gisement, la mine génère une grande quantité de rejets solides et liquides. Parmi les rejets solides produits, on note les roches stériles qu'il a fallu enlever pour atteindre le minerai. Elles ne contiennent que peu ou pas de valeur commerciale. Les empilements de stériles miniers, appelés haldes à stériles (figure 1.3), sont souvent très volumineux et sont composés de matériaux d'une taille variant de l'ordre du mètre jusqu'à des particules de quelques micromètres (e.g. : Aubertin et *al.*, 2002; Martin, 2003; Gamache-Rochette, 2004).

Figure 1.1 : Fosse de la mine Doyon, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT

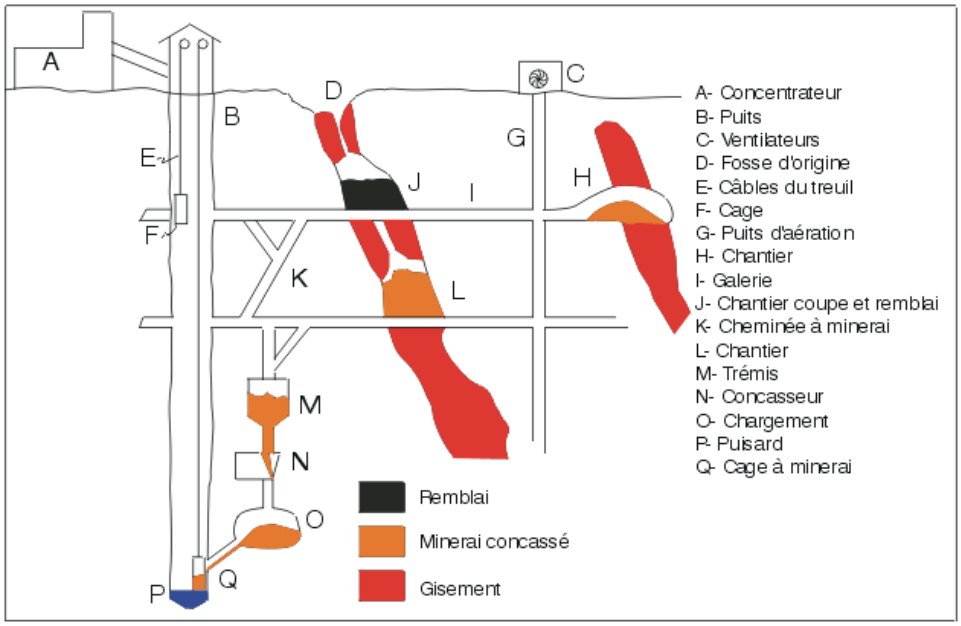


Figure 1.2 : Schéma d'une mine souterraine (Aubertin et *al.*, 2002)

Un autre rejet solide produit durant l'exploitation minière est celui de l'usine de concentration du minerai. Les rejets de concentrateurs sont constitués de la fraction non économique du minerai obtenue suite à la récupération des minéraux à valeur commerciale. Ils sont généralement très fins (granulométrie typique d'un silt) et sont

sous forme d'une pulpe à leur sortie de l'usine de concentration (Vick, 1983; Aubertin et *al.*, 1996, 2002). Les rejets de concentrateur sont entreposés dans des parcs à rejets (figure 1.4) qui sont ceinturés par des digues ou par le relief du terrain.

Figure 1.3 : Halde à stériles, Mine Laronde, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT

Figure 1.4 : Parc à rejets de concentrateur, Mine Laronde, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT

D'autres rejets solides peuvent également être produits durant l'exploitation minière, mais sont en moins grande quantité que les stériles et les rejets de concentrateur. Par

exemple, on peut mentionner le mort terrain, les boues de traitement des eaux et d'autres rejets solides reliés au complexe industriel qu'est la mine (ex. : huiles, graisses, pneus, etc.). Plus de détails concernant les différents rejets solides produits durant l'exploitation minière peuvent être trouvées dans Aubertin et *al.* (2002).

Les rejets liquides, quant à eux, sont principalement constitués de l'eau provenant du pompage de la mine et celle utilisée lors du traitement de minerai. Cette dernière peut être contaminée en réactifs de traitement (cyanure, collecteurs, moussants), en matière en suspension ainsi qu'en métaux. Les rejets liquides incluent également les eaux qui percolent à travers les aires d'entreposage des rejets solides (haldes à stériles et parcs à rejets de concentrateur). Les rejets liquides sont entreposées dans des bassins (figure 1.5) visant des buts divers tels : la dégradation des cyanures, le polissage (décantation des particules) et la re-circulation de l'eau. Les rejets liquides doivent rencontrer les règlementations provinciales et nationales avant d'être retournés dans l'environnement. À titre d'exemple, le pH de l'effluent final doit être compris entre 6,5 et 9,5 et les teneurs en As, Cu, Ni, Pb, Zn et Fe totales ne doivent pas dépasser respectivement 0,5; 0,30; 0,50; 0,2; 0,5 et 3 mg/L selon la Directive 019 en vigueur au Québec. Lorsque l'eau ne satisfait pas aux objectifs règlementaires, la mine doit traiter l'effluent à l'aide de méthodes appropriées, habituellement des méthodes de traitement chimique (Ritcey, 1989; Ripley et *al.*, 1996; Aubertin et *al.*, 2002).

Le tableau 1.1 recense le nombre de parcs à rejets, d'haldes à stériles et de bassins divers contenant les rejets de l'industrie minière québécoise (selon des données obtenues du MRN en 2002). Le tableau montre les données par région administrative. On remarque que les superficies perturbées par les aires d'entreposage des rejets miniers sont significatives, avec près de 15 000 hectares touchés. Plus de détails concernant les caractéristiques des rejets miniers peuvent être trouvés dans la littérature (Ritcey, 1989; Ripley et *al.*, 1996; Aubertin et *al.*, 2002).

Figure 1.5 : Bassins de polissage, Mine Laronde, Québec, Canada; photo : Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT

Tableau 1.1 : Répartition géographique des aires d'accumulations de déchets miniers au Québec (données du MRN, 2002 dans Aubertin et *al.*, 2002)

Région administrative	#	Nombre de sites	Superficie (ha)			
			Parcs	Haldes	Bassins	Total
Abitibi – Témiscamingue	08	296	3 983	428	761	5 172
Nord-du-Québec	10	120	1 959	379	528	2 866
Côte-Nord	09	64	1 577	762	455	2 794
Chaudière – Appalaches	12	61	593	969	0	1 562
Estrie	05	34	311	647	0	958
Gaspésie	11	18	475	306	61	842
Outaouais	07	11	93	140	0	233
Laurentides	15	12	80	47	5	132
Montérégie	16	14	89	0	32	121
Saguenay-Lac St-Jean	02	11	87	1	24	112
Mauricie - Bois-Francs	04	12	20	2	0	22
Total		**653**	**9 267**	**3 681**	**1 866**	**14 814**

1.2 Le drainage minier acide

Le drainage minier acide (DMA) est le plus important problème auquel doit faire face l'industrie minière au Canada, aux États-Unis, en Australie et en Europe (Aubertin *et al.*, 2002). Le DMA apparaît lorsqu'il y a acidification de l'eau par réaction entre l'oxygène, l'eau et les minéraux sulfureux contenus dans les rejets miniers solides ou encore les parois rocheuses. Les sections suivantes présentent dans un premier temps la formation, la neutralisation ainsi que les phénomènes géochimiques importants du DMA. On poursuit avec une brève présentation des méthodes de contrôle et de prédiction du DMA.

1.2.1 Formation

Le DMA provient d'un processus d'oxydation naturelle des sulfures au contact de l'air qui peut être représenté selon la réaction globale présentée à l'équation 1.1. Cette réaction représente l'oxydation de la pyrite par l'oxygène en présence d'eau (Aubertin et *al.*, 2002).

$$FeS_2 + 15/4\ O_2 + 7/2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2\ H_2SO_4 \qquad [1.1]$$

La production d'acide sulfurique diminue le pH de l'eau et favorise la dissolution de métaux lourds dommageables pour l'écosystème. Le DMA se caractérise par un pH faible (pH < 6), une acidité élevée, de fortes concentrations en sulfates et en métaux dissous. Il demeure le problème environnemental le plus critique pour les exploitations de métaux de base, de métaux précieux, d'uranium et de charbon (Aubertin et *al.*, 2002).

Les principaux sulfures rencontrés dans les exploitations minières du Québec sont la pyrite (FeS_2), la sphalérite (ZnS), la chalcopyrite ($CuFeS_2$), l'arsénopyrite (FeAsS), la

galène (PbS) et la pyrrhotite ($Fe_{(1-x)}S$ où x = 0 à 0,17). Le tableau 1.2 présente un résumé (proposé par Jambor (1994)) de plusieurs classifications retrouvées dans la littérature quant aux réactivités relatives des différents sulfures.

Tableau 1.2 : Réactivités relatives de différents sulfures (adapté de Jambor, 1994)

Minéraux, en ordre de réactivité	**Conditions**	**Référence**
sphalérite > galène > chalcopyrite > pyrite	Abiotique, calculée	Sarveswara Rao et *al.* (1991)
marcasite > pyrrhotite > chalcopyrite > pyrite = arsenopyrite	Stériles miniers	Kwong et Fergusson (1990)
pyrrhotite > chalcopyrite > pyrite fine > sphalerite > pyrite grossière	Chapeau de fer	Andrew (1984)
pyrrhotite > arsenopyrite > pyrite > chalcopyrite > sphalerite > galène	Laboratoire, pH 2-6	Kakovsky et Kosikov (1975)
pyrite > chalcopyrite > galène > sphalérite	Oxidation par l'air	Brion (1980)

La figure 1.6 présente un résumé des différentes étapes de formation du DMA. Au premier stade de formation, nommé phase I, l'oxydation directe par l'oxygène domine et il y a baisse progressive du pH due à la libération en solution d'ions H^+. À des pH proches de la neutralité, le fer ferrique précipite sous forme d'hydroxydes. La phase II correspond au début des conditions acides (3 < pH < 4,5). La phase III de la formation du DMA correspond à l'épuisement des minéraux acidivores, l'acidité produite n'est alors pas neutralisée. À ce stade le taux de formation d'acidité est très élevé et les pH se stabilisent à de très faibles valeurs. Quand le pH atteint des valeurs inférieures à 3, le fer ferrique demeure suffisamment soluble pour oxyder la pyrite (oxydation indirecte). De plus, un grand nombre de bactéries acidophiles voient leur action augmenter à des pH < 4,5. Ces bactéries catalysent principalement la transformation du fer ferreux en fer ferrique (*Acidithiobacillus ferrooxidans)*, favorisant ainsi l'oxydation indirecte (Nordstrom, 2000), mais oxydent aussi directement les sulfures métalliques (oxydation directe). *Acidithiobacillus thiooxidans* qui oxyde le soufre natif (S^0) et les autres composés sulfureux réduits est même suspectée de participer directement à l'oxydation de la pyrite (Liu et *al.*, 2003).

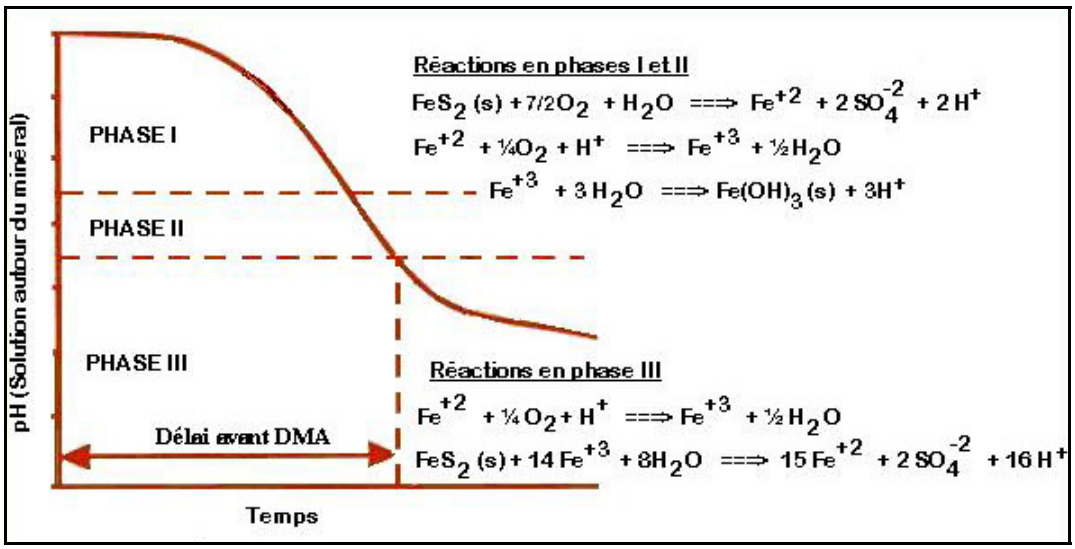


Figure 1.6 : Phases de la formation du DMA (adapté de Kleinman et *al.*, 1981, dans Aubertin et *al.*, 2002)

Pour plus d'informations sur l'oxydation des minéraux sulfureux, le lecteur intéressé peut consulter l'abondante littérature sur le sujet (e.g. : Lowson 1982; Alpers et Blowes, 1994; Nicholson, 1994; Evangelou, 1995; Rimstidt et Vaughan, 2003; Borda et *al.*, 2004).

1.2.2 La neutralisation du DMA

Les rejets miniers contiennent, dans la majorité des cas, des minéraux neutralisants qui peuvent réagir avec l'acidité formée et la neutraliser. Pour un matériau donné, il est possible que les minéraux neutralisants puissent compenser l'acidité produite par les sulfures. Les minéraux possédant le plus grand pouvoir neutralisant sont les carbonates en raison de leur cinétique de réaction supérieure aux autres minéraux potentiellement neutralisants (Kwong, 1993). Le tableau 1.3 montre les minéraux possédant la capacité

de neutraliser l'acidité ainsi que leur réactivité relative (par rapport à la calcite à qui l'on donne la valeur de 1) à un pH de 5.

Trois exemples de réaction de neutralisation pour trois carbonates, soient la calcite, la dolomite et l'ankérite sont données aux équations 1.2, 1.3 et 1.4 respectivement. On peut remarquer que les carbonates réagissent avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour produire du bicarbonate (HCO_3^-), des sulfates et d'autres ions métalliques (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}). Le bicarbonate se décompose généralement en dioxyde de carbone (CO_2).

$$2CaCO_{3\,(s)} + H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow 2Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-{}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \qquad [1.2]$$

$$CaMg(CO_3)_{2\,(s)} + H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-{}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \qquad [1.3]$$

$$Ca(Fe_aMg_bMn_c)(CO_3)_{2\,(s)} + H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + aFe^{2+}_{(aq)} + bMg^{2+}_{(aq)} + cMn^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad [1.4]$$

où :

$a + b + c = 1$

On pourrait penser, en observant la stoechiométrie des réactions, que l'ankérite et la dolomite sont de meilleurs minéraux neutralisants que la calcite. En effet, 2 moles de calcite sont nécessaires à la neutralisation d'une mole d'acide sulfurique, alors que seulement 1 mole de dolomite ou d'ankérite est requise. Cependant, la cinétique de la réaction de neutralisation est plus rapide pour la calcite, ce qui lui confère le meilleur pouvoir neutralisant de tous les carbonates. En ordre décroissant de réactivité relative, les carbonates se classent comme suit (Blowes et Ptacek, 1994) : calcite ≥ dolomite > ankérite magnésienne > ankérite > sidérite.

Tableau 1.3 : Minéraux neutralisants et leur réactivité relative à pH 5 (adapté de Kwong, 1993)

Groupe	**Minéraux**	**Réactivité relative à pH 5**
Dissolution	Calcite, aragonite, dolomite, magnésite, brucite	1,00
Grande réactivité	Anorthite, olivine, forsterite, leucite, diopside, nepheline, garnet, jadeite, spodumène, wollastonite	0,40
Réactivité moyenne	Sorosilicates (épidote, zoisite), pyroxènes (enstatite, hypersthene, augite, hedenbergite), amphiboles (hornblende, glaucophane, tremolite, actinolite, antophyllite), phyllosilicates (serpentine, chrysotile, talc, chlorite, biotite)	0,02
Réactivité faible	Plagioclase feldspars (albite, oligoclase, labradorite), clays (vermiculite, montmorillonite)	0,01
Réactivité très faible	K-feldspars, muscovite	0,01
Inerte	Quartz, rutile, zircon	0,004

1.2.3 Phénomènes géochimiques impliqués

En plus des réactions d'oxydation des sulfures et de neutralisation de l'acidité, plusieurs phénomènes géochimiques sont impliqués dans la production de DMA. Le tableau 1.4 montre les trois principales classes de processus géochimiques, soient : les transferts de masse, les processus affectant la cinétique et les facteurs modifiant la cinétique (Perkins et *al.*, 1995).

Parmi les facteurs les plus importants, notons les phénomènes de dissolution/précipitation, de diffusion de l'oxygène, les réactions de surface (liés à l'aire surfacique) et la catalyse. Les réactions de dissolution et de précipitation sont à la base même de la formation (réactions redox) et de la neutralisation (réactions acides-bases) du DMA. Les précipitations de minéraux secondaires surviennent lorsque les

concentrations en ions métalliques et en anions dans le DMA deviennent supérieures à la solubilité de ces minéraux. Un autre facteur clé est la présence de cycles de mouillage-séchage qui favorisent les contacts entre les sulfures, l'oxygène et l'eau. Les phénomènes de diffusion sont les principaux responsables du transport de l'oxygène dans les rejets de concentrateur (advection et convection pour les stériles). Les réactions impliquées dans le DMA ont lieu à la surface des minéraux; plus un minéral a une grande surface, plus les réactions seront importantes. Au sujet de la catalyse, mentionnons la catalyse bactérienne qui augmente entre 20 et 10^6 fois le taux des réactions de formation du DMA (Berthelin, 1987; Benzaazoua et *al.*, 2002). Le lecteur intéressé peut consulter les publications de Perkins et *al.* (1995) et de Aubertin et *al.* (2002) pour des informations plus détaillées sur chacun des phénomènes géochimiques impliqués dans le DMA.

Tableau 1.4 : Processus géochimiques impliqués dans le DMA (adapté de Perkins et *al.*, 1995, dans Aubertin et *al.*, 2002)

Processus de transfert de masse	**Processus affectant la cinétique**	**Facteurs modifiant la cinétique**
Dissolution / précipitation	Diffusion	Catalyse
Réactions acides-bases *Hydrolyse* *Redox* *Co-précipitation* *Échanges gazeux* *Mouillage-séchage*	*Macroscopique* *Microscopique* *Atomique*	*Bactérienne* *Galvanique* *Abiotique*
Sorption	Nucléation	Température
Décomposition radioactive	Réaction de surface	Pression
	Adsorption / désorption	Aire surfacique

1.2.4 Contrôle du DMA

Les méthodes de contrôle du DMA interviennent sur l'un, ou plusieurs, des trois principaux constituants essentiels à sa formation, soient : l'eau, l'oxygène et les

sulfures. En retirant l'un de ces éléments clés, il est possible de ralentir, voir même arrêter la production de DMA.

L'exclusion de l'eau se fait à l'aide de barrières multicouches, composées par exemple de matériaux synthétiques ou d'emprunt (sable, silt, argile). Cette approche est habituellement considérée comme étant plus adaptée aux climats arides, même si l'on retrouve ce type de recouvrement au Québec. C'est le cas du site Poirier, discuté dans les travaux de Lewis et Gallinger (1999) et Maurice (2002).

L'exclusion de l'oxygène est communément obtenue à l'aide de l'entreposage sub-aquatique des rejets miniers. On peut entreposer les rejets sous l'eau dans des réservoirs naturels (lac, rivière ou autre) ou encore dans des réservoirs artificiels construits spécifiquement à cet effet. Beaucoup de travaux de recherche on été réalisés au cours des dernières années sur cette méthode de contrôle du DMA (e.g. : SRK, 1989; Li et *al.*, 1997; Gallinger et Nicholson, 1999; MEND, 2001a). Par ailleurs, les systèmes de recouvrement multicouches composés de matériaux d'emprunt ont été développés. Ces recouvrements permettent d'exclure l'oxygène en maintenant une couche de matériau près de la saturation en eau. Cette saturation diminue grandement la diffusion de l'oxygène à travers le recouvrement, donc diminue l'oxygène pouvant atteindre les rejets (Nicholson et *al.*, 1989; Aubertin et *al.*, 1995). Ces recouvrements, qui portent le nom de couverture à effets de barrière capillaire (CEBC), ont été appliqués sur deux sites miniers québécois, soient le site Lorraine (Dagenais et *al.*, 2001, 2002) et le site LTA (Ricard et *al.*, 1997; Bussière et *al.*, 2003).

Quant à l'exclusion des sulfures, celle-ci peut être atteinte par désulfuration des rejets miniers par procédés gravimétriques ou de flottation. On produit alors un rejet de flottation non générateur d'acide et un concentré de sulfure qu'il faut gérer de façon sécuritaire afin d'éviter la génération d'acide. L'avantage de cette approche est qu'elle réduit le volume de rejets problématiques à gérer. Cette approche relativement nouvelle

a fait récemment l'objet de plusieurs études (ex. : Benzaazoua et *al.*, 2000, Benzaazoua et Kongolo, 2003; Kongolo et *al.*, 2004), mais n'a pas encore été appliquée à grande échelle.

Les méthodes de contrôle doivent faire partie intégrante de la stratégie de restauration de sites miniers. La Loi sur les mines (M-13.1) du Gouvernement québécois oblige l'industrie ou l'exploitant minier à restaurer les sites miniers. Or les méthodes de restauration de sites générateurs d'acidité sont beaucoup plus dispendieuses que celles pour les sites neutres ou générateurs d'alcalinité. En effet, Aubertin et *al.* (2002) chiffrent la restauration de sites miniers générateurs d'acidité entre 30 k$ à 250 k$ par hectare et entre 2 k$ et 18,5 k$ par hectare la restauration de sites miniers neutres ou alcalin. Il est donc impératif de bien évaluer le potentiel de génération d'acide des rejets à entreposer, en particulier lorsque ceux-ci ont un potentiel de génération d'acide marginal. Les compagnies minières ne veulent évidemment pas investir des millions de dollars pour la restauration d'un site minier sans être certain que celui-ci nécessite la mise en place d'une méthode de contrôle du DMA sophistiquée, plutôt qu'une simple stabilisation des surfaces.

1.2.5 Prédiction du potentiel de génération d'acide

La prédiction du potentiel de génération d'acide (PGA) est donc une étape clé de la restauration d'un site minier. On évalue d'abord ce potentiel à l'aide d'essais statiques qui dressent le bilan entre le potentiel d'un rejet à produire de l'acidité (PA) et son potentiel à la neutraliser (PN). Ces essais sont généralement basés sur la détermination de la teneur en sulfures (PA) et un titrage acide-base (PN) (SRK, 1989). Les essais statiques informent sur un échantillon ponctuel, mais n'offrent pas d'information sur l'évolution d'un rejet suite à son altération. De plus, les résultats des essais statiques comportent une large zone d'incertitude où il est risqué de se prononcer quant au PGA.

De plus amples détails sur les essais statiques peuvent être trouvés dans le mémoire de Plante (2004).

Une autre approche pour déterminer le PGA est l'utilisation d'essais cinétiques. Ces essais, conçus pour suivre l'altération d'un rejet dans le temps, sont basés sur la lixiviation des produits d'altération à intervalles réguliers et l'analyse des eaux de rinçage pour le pH, l'acidité, l'alcalinité ainsi que les concentrations en métaux et principaux anions. Les essais cinétiques les plus communément utilisés sont les essais en cellule d'humidité et l'essai en colonne. Les essais cinétiques sont décrits plus en détail au chapitre 2 du présent ouvrage.

Une troisième approche disponible pour prédire le potentiel de génération d'acide d'un rejet est l'utilisation de modèles mathématiques de prédiction (modélisations géochimiques). Cette modélisation peut aussi être utilisée pour aider l'interprétation des essais cinétiques. Les principaux types de modèles sont : les modèles d'équilibre thermodynamique, les modèles de transfert de masse, les modèles mixtes de transfert de masse et d'écoulement, les modèles de support et les modèles empiriques d'ingénierie. Les quatre premiers types de modèles sont utilisés pour la compréhension des phénomènes géochimiques impliqués dans le DMA. Lorsque l'objectif est plutôt d'estimer l'évolution des qualités d'eau dans le temps ou de simuler des méthodes de restauration, les modèles empiriques d'ingénierie sont plus adaptés. Les modèles mathématiques de prédiction tentent de simuler en tout ou en partie les phénomènes exposés au tableau 1.4. On peut facilement comprendre, à la lecture de ce tableau, le défi que cela comporte. Une description détaillée de chacun des types de modèle est disponible dans Perkins et *al.* (1995) et Joanes (1999).

Les rejets les plus problématiques pour l'évaluation du PGA sont les rejets ayant un faible potentiel de génération d'acide ou situés dans la zone d'incertitude des essais statiques. En effet, certains de ces rejets, bien que non générateurs à court terme,

peuvent être générateurs d'acidité à long terme. Il est donc nécessaire de développer des outils permettant une meilleure détermination du PGA à long terme de matériaux ayant un faible potentiel de génération d'acide ou situés dans la zone d'incertitude des essais statiques.

1.3 Objectifs et contenu du mémoire

Le principal objectif de l'étude consiste à étudier le comportement géochimique de rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acidité à l'aide de différents essais cinétiques afin d'en évaluer leur potentiel à générer de l'acidité à long terme. Quant aux objectifs spécifiques, on peut nommer :

1. Comparer les principaux types d'essais cinétiques entre eux.
2. Comparer le comportement de différents rejets de concentrateur lorsque soumis aux essais cinétiques.
3. Développer de nouvelles approches permettant de statuer sur le potentiel de génération d'acide à long terme de rejets de concentrateur ayant un faible potentiel de génération d'acide.
4. Identifier les principaux phénomènes qui, à l'intérieur des essais cinétiques, affectent la réactivité des minéraux dans les mélanges étudiés (matériaux à faible potentiel de génération d'acide).
5. Proposer un outil d'aide à la sélection du ou des essai(s) cinétique(s) le(s) plus approprié(s) pour une situation donnée.

Pour atteindre ces objectifs, différents travaux ont été réalisés et ceux-ci sont résumés dans le présent mémoire de maîtrise. Les essais cinétiques utilisés au cours des travaux sont : l'essai en colonne, l'essai en cellule d'humidité, l'essai en mini-cellule d'altération, l'essai en flacon agité et l'essai en extracteur de Soxhlet modifié. Les

matériaux testés (5 au total) sont des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide ou classés incertains selon les résultats d'essais statiques.

Le mémoire est structuré de la façon suivante. Dans un premier temps, une revue de littérature sur les principaux essais cinétiques est présentée au chapitre 2. On poursuit au chapitre 3 avec les principales méthodes expérimentales utilisées dans les présents travaux. Au chapitre 4, on enchaîne avec la caractérisation détaillée des 5 matériaux étudiés. On y présente notamment les principales propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des rejets. Le chapitre 5 contient les principaux résultats des essais cinétiques réalisés sur les cinq matériaux. Les résultats sont synthétisés dans des tableaux et figures ne présentant que les paramètres jugés les plus importants, sachant que plus de 16 000 analyses chimiques ont été réalisées. L'évolution des principales mesures (pH, Eh, conductivité, acidité, alcalinité) ainsi que des charges élémentaires ponctuelles et cumulées (Ca, Mg, Mn, Fe_{total}, SO_4^{2-}) sont comparées pour les 5 matériaux et les 5 types d'essais cinétiques. Les résultats détaillés sont intégrés dans les annexes du mémoire. Une analyse des résultats est présentée au chapitre 6. L'analyse comprend : des explications concernant les comportements géochimiques observés; une évaluation du potentiel de génération d'acide à long terme des 5 matériaux étudiés à l'aide de méthodes usuelles et nouvelles; une grille d'aide à la décision afin de permettre d'identifier le type d'essai cinétique le plus pertinent pour une situation donnée. Le document se termine par une présentation des principales conclusions de l'étude ainsi que par des recommandations quant à la poursuite de ces travaux de recherche.

CHAPITRE 2

DESCRIPTION DES ESSAIS CINÉTIQUES

2.1 Introduction

Lors du démarrage d'une mine et lors de l'élaboration d'un plan de fermeture d'un parc à rejets miniers, il importe de vérifier le potentiel du site à développer un problème de génération de drainage miner acide (DMA). Pour ce faire, une campagne d'échantillonnage des rejets miniers doit être lancée, et une série de tests de prédiction doit être entreprise. Maintenant, les compagnies minières doivent procéder à la caractérisation environnementale avant même d'obtenir un certificat autorisation pour débuter une exploitation.

Deux grandes catégories d'essais de prédiction du DMA peuvent être réalisées sur les échantillons : les essais statiques et les essais cinétiques. Les essais statiques consistent à déterminer le potentiel de production d'acide (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) d'acide du matériau, ainsi qu'à établir la balance entre les deux, de façon à classer le matériau en tant que producteur ou consommateur d'acide. Plus de détails au sujet des essais statiques peuvent être trouvés dans plusieurs ouvrages : Sobek et *al.* (1978), pour les essais de pH de pâte et le bilan acide-base standard; Bruynesteyn et Hackl (1984), pour l'essai initial BC Research; Lawrence (1990), pour le bilan acide-base modifié; Miller et *al.* (1997), pour l'essai NAG; Kwong (1993), Lapakko (1994), Lawrence et Scheske (1997) ainsi que Paktunc (1999), pour les approches minéralogiques. Aussi, le guide produit par SRK (1989) ainsi que les notes de cours intensif (Benzaazoua et *al.*, 2002) constituent des recueils de plusieurs méthodes d'essai.

Suite à ces essais, une classification se fait habituellement par le potentiel net de neutralisation (PNN = PN - PA) ou par le rapport PN/PA. Toutefois, il existe une certaine zone d'incertitude pour les rejets miniers dont le rapport PN/PA varie entre 1 et 3, et dont les valeurs du PNN varient entre -20 et 20 kg $CaCO_3$/t (Ferguson et Morin, 1991; Brodie et *al.*, 1991; Morin et Hutt, 1994; Adam *et al.*, 1997). Des essais plus poussés (essais cinétiques) sont nécessaires pour déterminer le potentiel de génération d'acide d'un rejet, lorsqu'il se retrouve dans cette zone d'incertitude.

La deuxième grande catégorie de tests relatifs au potentiel de génération du DMA englobe les essais dits cinétiques. Ces essais permettent de vérifier les résultats obtenus lors des essais statiques et de déterminer les taux d'oxydation des sulfures, de génération d'acide et de neutralisation par des minéraux ayant un potentiel de neutralisation (carbonates et certains silicates). On cherche également, par le biais de ces essais, à déterminer le délai avant le début de génération de DMA pour un matériau donné, les taux d'épuisement des carbonates et les taux de lixiviation des métaux lourds.

Les essais cinétiques sont basés sur une oxydation accélérée ou naturelle des rejets et ils incluent la récupération subséquente des produits de cette oxydation à l'aide d'une eau de rinçage. L'eau de rinçage récupérée est généralement analysée pour en déterminer la qualité chimique. En plus du pH et de la teneur en sulfates, plusieurs autres analyses peuvent s'ajouter, telles les déterminations de l'acidité, de l'alcalinité, de la conductivité, du potentiel d'oxydoréduction (Eh), de la conductivité, de la concentration des différents métaux dissous ainsi que de quelques spéciations des anions et des cations en solution. Souvent, les concentrations en sulfates (SO_4^{2-}) sont utilisées pour estimer le taux de production d'acide et de consommation des sulfures (Morin et Hutt, 1997). Les analyses des concentrations en calcium, magnésium, potassium et sodium sont utilisées pour estimer les taux de consommation des minéraux neutralisants du rejet ainsi que les ratios PN/PA critiques qui marquent le

début de la production d'acide (Li et Bernier, 1999; MEND 5.4.2c, 2000). Les taux de production et de consommation des différents métaux lourds pouvant être problématiques pour l'environnement sont aussi calculés à l'aide des analyses des eaux de rinçage (Morin et Hutt, 1997; Holmström et *al.*, 1999).

2.2 Présentation des essais cinétiques

Les paragraphes qui suivent décrivent en détail chacun des types d'essais cinétiques communément utilisés dans l'industrie minière pour la prédiction du DMA. On y trouve aussi les principaux avantages et inconvénients de chacun. Plusieurs articles et rapports sur la description et l'évaluation des différents essais cinétiques ont été produits (e.g. : Duncan et Walden, 1975; MEND 1.16.1a, 1989; SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991; Bethum et *al.* 1997; Morin et Hutt 1997; Plumlee et Logsdon, 1999; MEND 5.4.2c, 2000; Frostad et *al.,* 2000a, 2000b; Feasby et *al.,* 2001; MEND 5.4.2b, 2001b; Aubertin et *al.*, 2002; Benzaazoua et *al.*, 2002; Lapakko 2002). Il existe aussi une gamme d'essais de lixiviation pour déterminer les potentiels et les taux de libération de métaux de rejets issus de différentes sphères d'activités (par exemple, les procédures Eptox, TCLP, SPLP, MEP, MWMP, etc.) Ces essais ne seront pas présentés dans le présent document, mais le lecteur intéressé peut se référer à Feasby et *al.* (2001) pour de plus amples informations.

2.2.1 Essai de confirmation de la Colombie-Britannique

Description de l'essai

Ce test fait suite à l'essai statique « *BC Research Initial Test* », qui consiste à déterminer le PN suite au titrage d'une pulpe par de l'acide sulfurique jusqu'à pH 3,5 et au calcul du PA à partir de le teneur en soufre à l'état sulfure (Duncan et Bruynesteyn,

1979). Le but principal de ce test est de déterminer si l'activité d'oxydation des sulfures par *Acidithiobacillus ferrooxidans* peut générer plus d'acidité que le pouvoir neutralisant du matériel (Benzaazoua et *al.*, 2002). L'essai est basé sur l'oxydation du rejet dans des conditions semblables à celles rencontrées lors de la phase III de la production du DMA (voir figure 1.6). Aucune recommandation n'est faite dans la littérature consultée quant à la granulométrie de l'échantillon.

Le déroulement de l'essai, selon le résumé de Benzaazoua et *al.* (2002) est décrit dans les lignes qui suivent. Une quantité de 3 à 10 g de matériel est mise en contact avec 70 mL d'eau contenant des nutriments. Le pH est ajusté entre 2,5 et 2,8 avec de l'acide sulfurique. Une culture vivante (5 mL) de *Acidithiobacillus ferrooxidans* est ajoutée au mélange, suivie d'une incubation à 35°C sur une table d'agitation. Le pH est alors suivi jusqu'à ce qu'il se stabilise. La moitié de la masse initiale d'échantillon est alors ajoutée et le mélange est incubé durant 24 h supplémentaires. Suite à 24 h, si le pH est supérieur à 3,5 l'essai est arrêté. Si le pH est inférieur à 3,5, on ajoute à nouveau la moitié de la masse initiale de l'échantillon et on procède à une incubation de 72 h. Le pH final est mesuré et sert de critère à l'interprétation de l'essai.

Les critères d'interprétation sont les suivants (MEND 1.16.1b, 1991 dans Benzaazoua et *al.*, 2002) :

pH final > 3,5 : L'acidification suite à l'activité bactérienne est moins génératrice d'acidité que le pouvoir neutralisant du résidu. L'échantillon est considéré non générateur.

pH final < 3,5 : L'acidification suite à l'activité bactérienne est plus génératrice d'acidité que le pouvoir neutralisant du résidu. L'échantillon est considéré générateur.

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de la méthode sont les suivantes (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991, Benzaazoua et *al.*, 2002) :

- Le temps de réalisation de l'essai est relativement court;
- L'essai est peu dispendieux;
- L'essai a été largement utilisé au Canada.
- L'oxydation biologique est prise en compte.

Les principaux inconvénients de cet essai sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991, Benzaazoua et *al.*, 2002) :

- L'essai ne permet pas de calculer les taux de réaction;
- L'essai ne permet pas d'évaluer les modes de restauration;
- L'essai semble confondre ou ne pas tenir compte de plusieurs notions (équilibre solide-liquide, pouvoir tampon et pouvoir neutralisant, durée d'oxydation des sulfures, relation entre le pH et l'activité de la bactérie *Acidithiobacillus ferrooxidans* et la toxicité microbiologique du milieu clos);
- L'utilisation de bactéries requiert des manipulations complexes et une main-d'œuvre spécialisée;
- L'ajout d'acide produit des conditions irréalistes qui ne tiennent pas compte de l'inhibition causée par les matériaux neutralisants sur l'oxydation des sulfures;
- Le test n'est pas adapté aux échantillons à hautes teneurs en soufre puisque la quantité d'échantillon alors nécessaire peut devenir grande et mener à une oxydation incomplète des sulfures disponibles;
- L'essai tel que présenté n'utilise pas les populations bactériennes adéquates et devrait plutôt stimuler la croissance des populations bactériennes indigènes de l'échantillon;

- La plage de pH initial de 2,5 à 2,8 est restrictive en termes de l'activité bactérienne et ne permet pas d'évaluer l'influence du PN initial sur cette dernière;
- Le critère de pH à 3,5 n'est pas valide, puisque l'activité bactérienne d'oxydation se poursuit à un pH plus élevé.

2.2.2 Flacons agités

Description de l'essai

L'essai cinétique en flacon agité consiste en l'oxydation de rejets miniers en les agitant avec de l'eau dans un erlenmeyer. L'essai classique consiste à agiter un seul erlenmeyer contenant l'échantillon et l'eau (ou autre liquide d'extraction) et à échantillonner de façon périodique la solution pour des fins d'analyses. Si la quantité de solution prélevée est importante, on doit compenser en ajoutant de l'eau au mélange, de façon à avoir un volume constant; ceci peut compliquer l'interprétation des résultats (SRK, 1989). Une variante, produisant des résultats plus fiables et plus facilement interprétables, est l'utilisation de plusieurs répliques d'analyse pour un même échantillon, et au prélèvement d'un flacon au complet pour fins d'analyses (MEND 1.16.1b, 1991). Les paramètres de l'essai peuvent varier de façon à déterminer les effets du temps, de la température, du pH, de l'action des bactéries et des amendements des rejets sur les taux de réaction des sulfures et des minéraux neutralisants. Aucune recommandation n'est faite dans la littérature consultée quant à la granulométrie de l'échantillon.

La figure 2.1 montre une photographie d'un montage de flacons agités utilisé dans le cadre des essais préliminaires en laboratoire.

Figure 2.1 : Photographie d'un montage de flacons agités

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de l'essai en flacon agité sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- L'essai est simple à mettre en œuvre;
- L'essai permet de déterminer les taux de production et de consommation d'acide de même que le taux d'oxydation des sulfures et leur évolution dans le temps;
- Les résultats donnent un estimé grossier de la qualité d'eau qu'on peut obtenir sur le terrain;
- Les effets du pH, de la température, des bactéries et des amendements peuvent être vérifiés.

Les principaux inconvénients de la méthode sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- Il y a très peu d'informations disponibles dans la littérature sur cet essai;
- L'essai peut prendre beaucoup de temps;

- L’essai entraîne des coûts en analyse élevés;
- L’essai requiert beaucoup de fioles, bon nombre d’agitateurs à mouvement alternatif et beaucoup de place;
- L’essai en système fermé peut causer des disproportions entre les métaux et les sulfates (très solubles) et les matériaux alcalins (peu solubles), ce qui entrave la comparaison entre les taux d’évolution de l’acidité et l’alcalinité.

Pour ces raisons, l’essai en flacons agités est relativement peu utilisé en pratique.

2.2.3 Extracteur de Soxhlet

Description de l’essai

L’extracteur de Soxhlet est largement utilisé pour l'extraction de composés chimiques de la matière à l'aide d'un reflux de solvant organique. Les premières utilisations de l’extracteur de Soxhlet à des fins géochimiques sont rapportées par Pedro (1961), Henin et Pedro (1965) de même que Williams et Yaalon (1977). Pour ce qui est de la prédiction du potentiel de génération du DMA, les premières études utilisant l’extracteur de Soxhlet furent rapportées par Renton et Hidalgo (1973) ainsi que par Singleton et Lavkulich (1978). Ces derniers ont utilisé des extracteurs de Soxhlet modifiés pour des études pédologiques sur des échantillons d’argile.

Un exemple de montage d’extracteur Soxhlet est montré à la figure 2.2. Le principe de base est le suivant (adapté de Picquet, 1995). Un échantillon de rejet minier (dans ce cas, un remblai en pâte curé) est placé dans une cartouche filtrante, qui est elle-même placée dans le corps de l’extracteur. La solution d'extraction est portée à ébullition dans le réservoir (point 1 à la figure 2.2). La vapeur montante passe par un tube qui contourne le corps et est condensée (point 2) dans le tube réfrigérant. Le condensât imprègne alors l'échantillon et emplit graduellement le corps de l'extracteur, tout en

lessivant l'échantillon (point 3). Lorsque le niveau, dans le corps de l'extracteur, atteint le sommet du tube de siphon, la chambre se vide sous l'effet du siphon, et la solution de rinçage retourne alors dans le réservoir où le cycle peut recommencer (point 4).

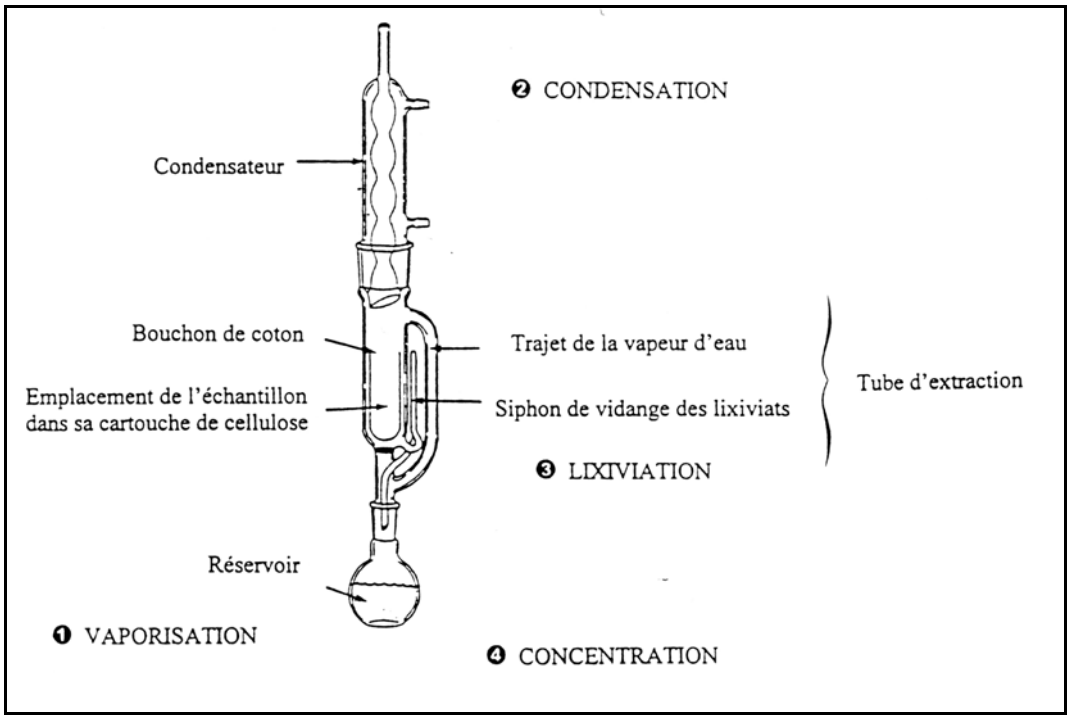


Figure 2.2 : Exemple d'un extracteur de Soxhlet (Picquet, 1995)

Tel que mentionné précédemment, il n'est pas rare que les extracteurs de Soxhlet soient modifiés pour refléter certaines conditions bien précises de terrain ou dans le but d'obtenir des conditions expérimentales particulières. À cette fin, Singleton et Lavkulich (1978) ont proposé l'utilisation d'un tube de siphon à la mi-hauteur de l'échantillon et un autre modèle sans tube de siphon. Le tube à mi-hauteur est utilisé pour simuler la variation de la position de la nappe dans le milieu naturel dans un échantillon d'argile. Les Soxhlets sans tube siphon provoquent une altération hautement agressive et accélérée de l'échantillon. Dans le but de mieux contrôler l'effet de la température, Sullivan et Sobek (1982) ont développé un Soxhlet avec la chambre

d'extraction à l'extérieur du tube central, hors du tube d'ascension de la vapeur. Grâce à cette modification, des températures aussi basses que 30°C peuvent être utilisées dans le tube d'extraction. La figure 2.3 montre l'extracteur de Soxhlet modifié utilisé dans leurs travaux.

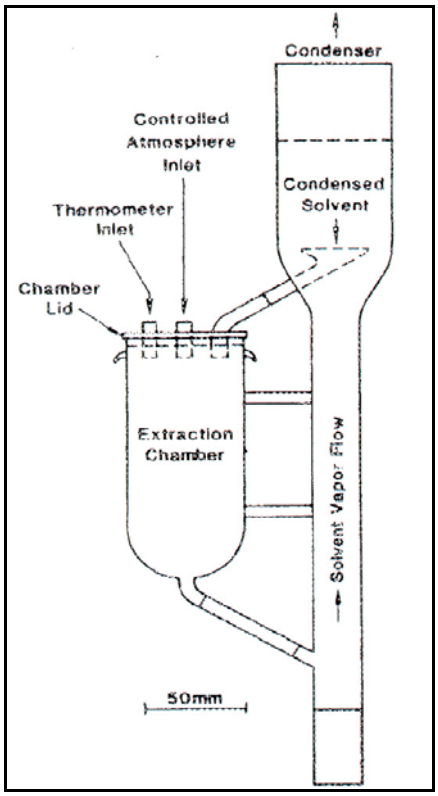


Figure 2.3 : Extracteur de Soxhlet modifié utilisé dans les travaux de Sullivan et Sobek (1982)

D'autres auteurs, tels Renton et *al.* (1988), ont effectué des changements dans le protocole d'essai en alternant entre des cycles d'extraction au Soxhlet de 24 heures et des cycles de séchage dans un four à 105°C durant 14 jours. Les essais en Soxhlet recensés dans la littérature ont été réalisés sur des granulométries de l'ordre du rejet de concentrateur jusqu'à 6 mm de diamètre (Singleton et Lavkulich, 1978; Sullivan et

Sobek, 1982; Renton et *al.*, 1988). Des études ont aussi été réalisées sur des blocs taillés dans le remblai en pâte curé (Picquet, 1995; Benzaazoua, 1996).

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de l'essai en extracteur de Soxhlet sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- La méthode génère rapidement des résultats;
- L'essai permet une altération poussée du matériau testé;
- L'essai permet d'évaluer l'interaction entre les réactions de production et de consommation d'acide;
- Le test est simple à mettre en œuvre.

Les principaux inconvénients de l'essai en extracteur de Soxhlet sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- La méthode a été très peu utilisée et est encore en développement;
- Les résultats sont difficiles à interpréter;
- L'essai ne simule pas des conditions naturelles d'oxydation;
- Les résultats obtenus peuvent être inappropriés pour le calcul de taux de réaction;
- L'effet du reflux peut altérer la géochimie de la solution de rinçage;
- L'essai requiert une verrerie spécialisée et souvent faite sur mesure, donc dispendieuse.

2.2.4 Cellule d'humidité

Description de l'essai

La cellule d'humidité, basée sur une technique initiée par Caruccio (1967, 1968) et développée par Sobek et *al.* (1978), est utilisée depuis plus de 30 ans avec certaines modifications (Morin et Hutt, 2000). Les principaux buts de l'essai en cellule d'humidité sont : déterminer les taux de production et de neutralisation d'acide ainsi que leur variabilité dans le temps; décrire l'évolution de la qualité d'eau; vérifier ou préciser les résultats des essais statiques (SRK, 1989 et MEND 1.16.1b).

La technique consiste à placer quelques centaines de grammes à quelques kilogrammes d'un échantillon dans une enceinte fermée. L'enceinte comprend des ouvertures par lesquelles un flux d'air peut être assuré et où le drainage de la solution de rinçage peut avoir lieu. À intervalles réguliers, un surplus d'eau de composition chimique connue est ajouté. Cette eau est drainée après une certaine période de contact avec l'échantillon, ce qui favorise la dissolution des produits d'altération. La figure 2.4 montre le schéma d'une cellule d'humidité typique pour les essais sur les rejets de concentrateur, telle que proposée dans le rapport MEND 1.16.1b (1991).

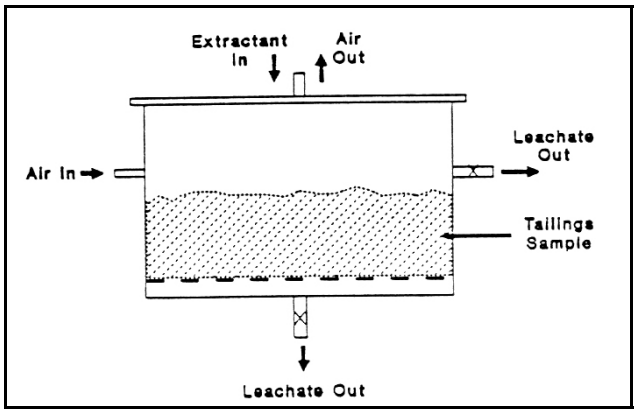


Figure 2.4 : Schéma d'une cellule d'humidité type pour des rejets de concentrateur (MEND 1.16.1b, 1991)

Protocoles d'essai

Plusieurs protocoles ont été développés depuis la méthode de Sobek et *al.* (1978) adaptée de Caruccio (1967, 1968). Un résumé des principaux protocoles est présenté dans cette section.

Cellule d'altération

La première cellule d'altération d'échantillons miniers fut développée par Sobek et *al.* (1978). Un échantillon de 200 g (passant 2 mm) est placé à sec dans une cellule de forme prismatique rectangulaire fabriquée de plastique (dimensions non spécifiées). Des ouvertures sont pratiquées au sommet et au bas de la cellule, de façon à pouvoir apporter un afflux d'air et de pouvoir drainer l'eau de rinçage au bas de la cellule. L'essai se déroule par périodes de sept jours. Les premiers trois jours, de l'air sec est circulé au dessus de l'échantillon. Les trois jours suivants, un air humidifié par un parcours dans un bocal d'eau est circulé dans la cellule. Au septième jour, 200 mL d'eau distillée est ajoutée par inondation. Une période d'une heure est allouée afin que l'eau imprègne l'échantillon. L'eau de rinçage ainsi produite est alors recueillie par l'ouverture au bas de la cellule. La quantité d'eau surnageante est mesurée et notée. L'eau de rinçage est centrifugée, si elle est trop turbide, et le matériau solide récupéré par centrifugation est replacé dans la cellule. L'eau de rinçage est alors analysée pour tous les paramètres d'intérêt. La figure 2.5 montre une illustration du montage utilisé par Sobek et *al.* (1978).

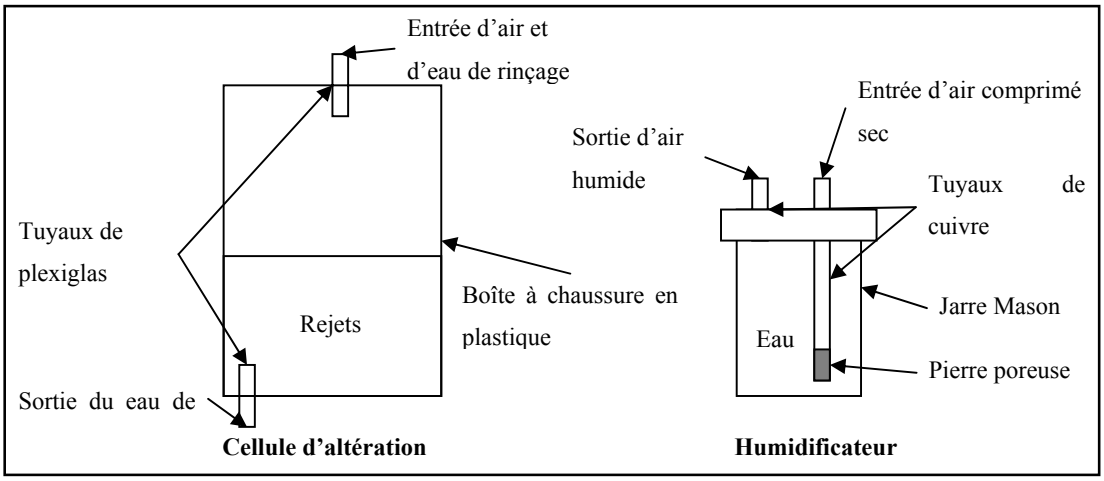


Figure 2.5: Schéma d'une cellule d'altération de Sobek et *al.* (1978)

Cellules d'humidité

Morin et Hutt (1997) présentent un protocole d'essai inspiré du protocole original de Sobek (1978). Les modifications au protocole sont l'utilisation d'une plus grande quantité d'échantillon (1 kg), un volume de 500 mL d'eau de rinçage et une cellule qui prend deux configurations. La figure 2.6 montre les configurations proposées.

La principale différence entre les deux configurations est que l'air circule au travers des stériles, broyés à 80 % passant 6 mm, du bas vers le haut, alors que pour les rejets de concentrateur, mis en place tels quels, l'air est circulé en surface seulement. La cellule utilisée pour les stériles est typiquement d'un diamètre de 10 cm et d'une hauteur de 20 cm, alors que celle pour les rejets de concentrateur doit être plus courte, mais plus évasée (Morin et Hutt, 1997 ne spécifient pas les dimensions dans ce cas). Il s'agit là de modifications visant à simuler des conditions plus réalistes des mouvements de l'air dans les aires d'accumulation. Aussi, l'air est humidifié en passant au-dessus d'une eau chauffée à 30°C par un chauffe-eau à immersion dans une enceinte prévue à cet effet et munie de plusieurs connecteurs pour des sorties d'air humide. Le protocole ne spécifie aucun débit d'air, mais propose que chacune des cellules soit approvisionnée par le même tuyau tout au long de l'essai afin d'avoir le même débit.

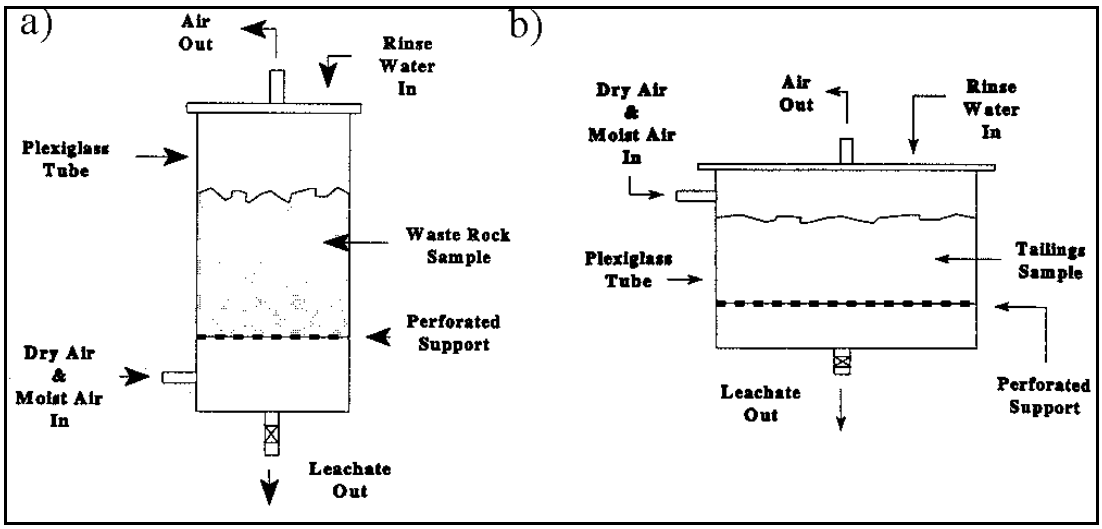


Figure 2.6 : Configurations des cellules d'humidité selon Morin et Hutt (1997) pour un échantillon a) de stériles miniers et b) de rejets de concentrateur

Les lessivages sont réalisés par la technique d'inondation. Les cellules contenant des particules fines sont agitées durant une minute. L'eau demeure en contact environ quatre heures pour les rejets de concentrateur et deux heures pour les stériles. L'eau est ensuite drainée et filtrée avant d'être soumise aux différentes analyses.

La méthode propose aussi un protocole détaillé pour la mise en place et le démantèlement des cellules. La durée proposée pour l'essai est de quarante semaines ou jusqu'à stabilisation des taux durant une période de cinq semaines. Le protocole suggère aussi des équations pour l'interprétation des résultats recueillis au cours de l'essai.

Cellule d'altération accélérée

Un protocole modifié utilisant une cellule d'humidité a été développé par le *U.S. Bureau of Mines*. Il a été accrédité en tant que norme ASTM en 1996 *(ASTM D 5744-*

96, 1998). La méthode a été développée dans le but de fournir des conditions de réactions bien contrôlées et de fournir des résultats reproductibles (Lapakko et *al.*, 2000, White et Lapakko, 2000). Le protocole d'essai a été mis au point dans l'optique d'accélérer l'altération des matériaux par rapport à leur taux de terrain. La méthode ASTM stipule que la méthode proposée accélère les taux d'au moins un ordre de grandeur. La norme ASTM précise toutefois que la méthode ne représente pas les conditions d'oxydation de terrain et que les eaux de rinçage produites ne représentent pas les qualités d'eau auxquelles on peut s'attendre sur le terrain.

On propose ici deux dimensions de cellules, soit 10,2 cm de diamètre et 20,3 cm de hauteur pour les stériles miniers, et 20,3 cm de diamètre et 10,2 cm de hauteur pour les rejets de concentrateur. L'air sec est passé dans un tube empli d'un agent desséchant qui capte toute l'humidité. L'air est humidifié par bullage au travers de l'eau maintenue à 30°C. Une photographie d'un montage type pour le protocole d'essai de la méthode ASTM est montré à la figure 2.7.

Outre le montage, le protocole décrit en détail une méthodologie spécifique pour chacune des étapes de l'essai. Il est possible d'inoculer des bactéries au début de l'essai. On utilise des volumes de 500 mL ou 1 L d'eau de rinçage : le volume que l'on choisit au début de l'essai demeure constant tout au long de celui-ci. Il est possible d'utiliser la méthode de lessivage par inondation ou par percolation (lessivage progressif qui garde tout l'échantillon mouillé sans l'inonder). La cellule et son contenu sont pesés avant et après chacun des lavages. Il est nécessaire de faire un choix pour le débit d'air utilisé entre 1 et 10 L/min et de le vérifier périodiquement durant les cycles d'aération. La méthode propose un temps minimum de vingt semaines pour l'essai.

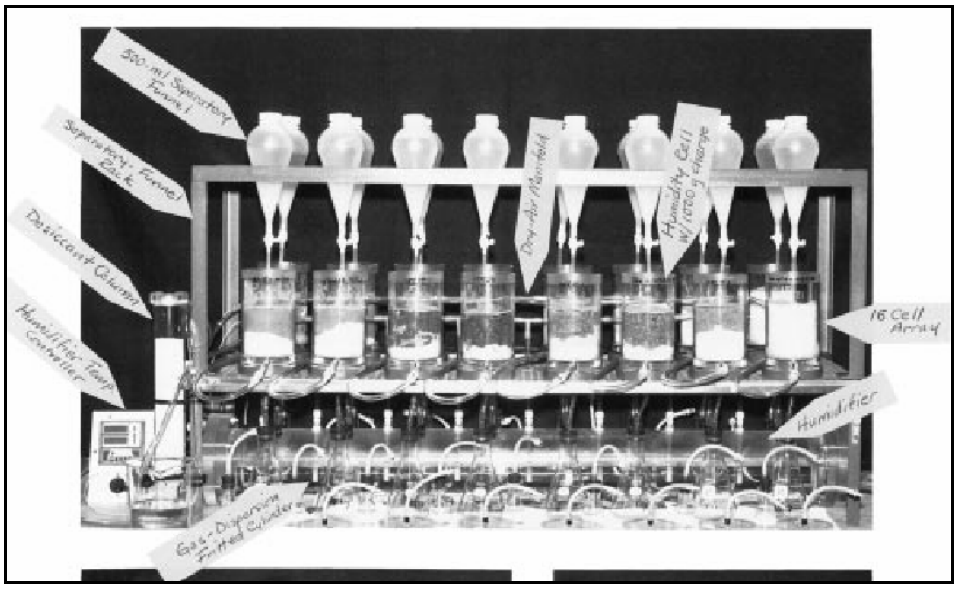


Figure 2.7 : Photographie d'un montage utilisé pour la méthode ASTM 5744-96 (tirée de ASTM, 1998)

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages des essais en cellules d'humidité sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- L'essai s'appuie sur une méthode bien établie et une version standardisée par l'ASTM (no D 5744-96, 1998) existe;
- La mise en œuvre et l'opération de l'essai sont simples;
- L'essai inclus des cycles mouillage-séchage;
- Les résultats permettent de calculer les taux de réaction;
- La variation temporelle des taux de réaction est apparente;
- Les effets microbiologiques peuvent être pris en compte par inoculation et suivi des populations;
- L'essai peut servir à évaluer certains modes de restauration (amendements, environnements submergés);

- L’essai produit une évaluation des qualités d’eau.

Les inconvénients notables de l’essai en cellule d’humidité se résument ainsi (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- L’essai demande beaucoup de temps;
- L’essai entraîne des coûts élevés;
- L’essai ne permet que très rarement l’atteinte de la consommation complète du PN ou des sulfures.

Facteurs d’influence

On présente dans ce qui suit les résultats de travaux de recherche qui ont été réalisés sur des variantes du protocole d’essai en cellule d’humidité.

Cycles d’air sec et humides

Lapakko et White, (2000) ont évalué l’influence des cycles d’aération en air sec et humide. La cellule est plutôt entreposée sans son couvercle dans une pièce à température et humidité contrôlées entre les rinçages hebdomadaires. Leurs travaux montrent que l’absence de cycles d’air sec et d’air humide n’a que très peu d’influence. En effet, les résultats obtenus par la méthode non aérée se comparent bien aux résultats de la méthode ASTM, les taux obtenus étant légèrement supérieurs dans la méthode non aérée.

Frostad et *al.*, (2000a) ont également étudié l’impact des cycles d’air sec et humide. Entre les lessivages par percolation avec 500 mL d’eau, la cellule est laissée à l’air ambiant, avec son couvercle retiré. Les auteurs remarquent que les taux de réaction obtenus sont similaires à ceux que l'on obtient par le protocole standard, et que les conditions d’opération sont plus facilement reproductibles. Aussi, l’évolution des

sulfates est plus stable que dans l'essai standard, donc l'essai représente, selon les auteurs, des conditions d'oxydation plus naturelles. Les auteurs attribuent cette caractéristique à la teneur en eau, qui est plus constante toute au long de l'essai et qui est près de celle rencontrée sur le terrain.

Méthode de rinçage

Lapakko et *White* (2000) ont étudié deux méthodes de rinçage, soient : par percolation progressive et par inondation. La rinçage par percolation progressive consiste en l'addition de l'eau distillée goutte à goutte au sommet de la cellule. Le rinçage par inondation est réalisé en versant les 500 L d'eau distillée par-dessus le matériau et la récupération de cette dernière suite à une période de contact. Les résultats des deux modes de rinçage se comparent bien et influencent très peu l'évolution géochimique de l'eau de rinçage.

Format de la cellule

Frostad et *al.*, (2000a) ont testé une configuration différente pour la cellule d'humidité. Une cellule de 10 cm de diamètre et de 40 cm de hauteur qui contient 3 kg d'échantillon est utilisée. Le protocole d'essai est le même que pour les cellules standards, c'est-à-dire : cycles d'air sec et humide de 3 jours chacun, rinçage avec 500 mL d'eau au septième jour. Il est à noter que l'on obtient un rapport eau/solide inférieur à l'essai standard. Les auteurs remarquent que l'évolution des sulfates est plus stable que dans l'essai standard, donc, selon les auteurs, l'essai représente des conditions d'oxydation plus réalistes.

Agitation lors des rinçages

Frostad et *al.* (2000a) testent l'effet de l'agitation de l'eau au cours des rinçages par inondation. Il s'agit du même montage et du même protocole que l'essai standard, sauf

pour la technique de rinçage. On applique ici la méthode de rinçage par inondation, mais on utilise une agitation circulaire dans la direction horizontale de la cellule durant 30 secondes avant de drainer. L'agitation est appliquée dans le but de mieux dissoudre les produits d'altération. Les auteurs constatent alors une ségrégation des particules de l'échantillon qui affecte les conditions d'oxydation, donc la représentativité des résultats.

Simulation de précipitations

Dans les travaux de Frostad et *al.* (2000a), l'effet de la variation dans les précipitations a été simulé en cellule d'humidité. L'essai est mené à la façon standard durant 29 semaines. Les fréquences et les volumes d'eau des rinçages sont ensuite variés de manière à évaluer l'effet sur la géochimie des eaux interstitielles, donc sur les taux d'altération des minéraux. Les trois conclusions importantes issues de cette modification sont les suivantes : les volumes et les fréquences de rinçage influent sur les taux de réaction; un volume et une fréquence de rinçage constants sont requis pour assurer plus de reproductibilité des conditions d'oxydation et des résultats; les volumes de rinçage trop importants dissolvent les carbonates sans qu'ils aient participé à la neutralisation.

Épuisement artificiel du PN

Frostad et *al.* (2000a) ont utilisé une colonne de 5 cm de diamètre et 180 cm de hauteur contenant 5 kg de stériles (broyé passant 6 mm), rincée hebdomadairement avec 3,6 L d'eau, ajustée à pH 3, avec de l'acide sulfurique durant 360 jours. La colonne est purgée régulièrement à l'azote, pour éliminer tout oxygène du système fermé. Le but de cet essai est de déterminer le pouvoir neutralisant réellement disponible à la neutralisation d'acide. Les conclusions tirées de cet essai sont qu'il y a, effectivement, accélération de l'épuisement du PN, mais surestimation du PN disponible.

Résumé des différents facteurs d'influence

Le tableau 2.1 résume les facteurs d'influence étudiés par Lapakko et White. (2000) et Frostad et *al.* (2000a), discutés préalablement dans le texte. En somme, on peut dire que la méthode proposée par Morin et Hutt (1997) permet d'obtenir des résultats reproductibles (White et Lapakko, 2000) et que s'il y avait une modification à apporter, ce serait de ne pas soumettre la cellule à des cycles d'air sec et humide.

Tableau 2.1 : Résumé des paramètres d'influence sur les résultats des essais en cellules d'humidité

Paramètre	Effet de la variation	Auteurs
Absence de cycles air sec – air humide	• Taux légèrement supérieurs à ASTM • Rétention d'eau plus constante	Lapakko et White. (2000)
Mode rinçage inondation vs percolation	• 2 modes de rinçage se comparent bien	Lapakko et White. (2000)
Absence de cycles air sec – air humide	• Taux comparables à l'essai Morin et Hutt (1997) • Conditions d'opération plus facilement reproductibles	Frostad et *al.* (2000a)
Géométrie de la cellule, 10 cm dia. x 40 cm haut, 3kg rejet	• Évolution de la production de sulfates moins erratique qu'essai Morin et Hutt (1997)	Frostad et *al.* (2000a)
Agitation lors du rinçage	• Produit une ségrégation des particules qui influe sur les conditions d'oxydation	Frostad et *al.* (2000a)
Variation des fréquences et des volumes de rinçages	• Les grands volumes dissolvent carbonates sans neutralisation • Un volume constant est requis pour plus de reproductibilité des résultats	Frostad et *al.* (2000a)
Solution de rinçage pH 3 et cellule purgée à l'azote	• Surestimation du NP • Accélère épuisement du NP	Frostad et *al.* (2000a)

2.2.5 Mini-cellules d'altération

Description de l'essai

Basé sur le protocole d'essai en cellule d'humidité de l'ASTM (1998) et de Morin et Hutt (1997), l'essai simule l'altération naturelle des matériaux. La différence avec la cellule d'humidité standard est que cet essai est pratiqué sur de très petites quantités de

matériaux. L'essai fut développé lors des travaux de Cruz et *al.* (2001) sur l'application de la voltamétrie cyclique pour évaluer la réactivité des rejets miniers sulfureux. L'essai fut utilisé pour altérer, de façon accélérée, les rejets afin d'évaluer l'évolution de leur réactivité.

La figure 2.8 montre un schéma du du montage d'essai, alors que la figure 2.9 montre des photographies du montage tel qu'utilisé au laboratoire de l'Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

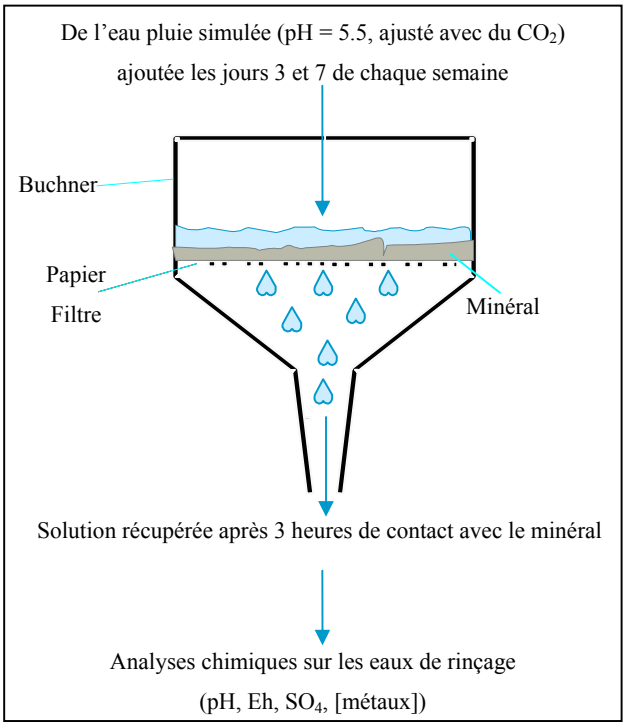


Figure 2.8 : Schéma du montage d'une mini-cellule d'altération (Adapté de Monroy, 2002)

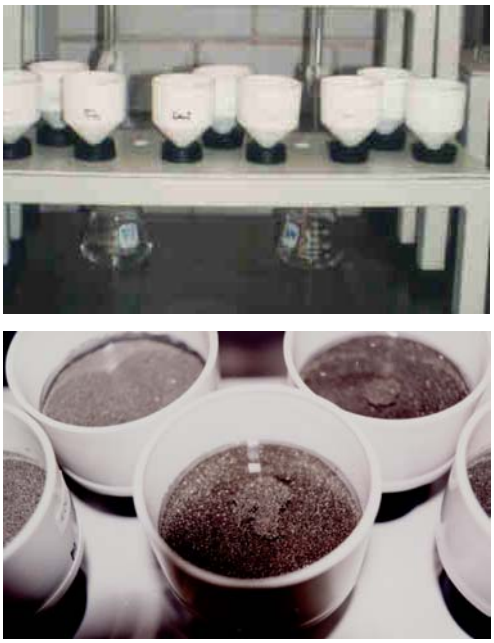


Figure 2.9 : Photographies des montages des essais en mini-cellules d'altération (Monroy, 2002)

On utilise un entonnoir de type Buchner contenant 20 g d'échantillons disposés uniformément sur un papier filtre. Les échantillons utilisés sont des rejets de concentrateur avec des D_{80} entre 18,75 et 21,5 µm. L'échantillon est soumis à des cycles de lessivage consistant en une journée de lessivage, trois journées d'exposition à l'air ambiant, une autre journée de lessivage et, finalement, deux jours d'exposition à l'air ambiant. La solution de lixiviation simule l'eau de pluie. Elle est obtenue en bullant du dioxyde de carbone purifié dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH de 5,5. Le volume utilisé lors des rinçages est de 15 mL; cette eau inonde l'échantillon pendant trois heures. Par la suite, l'eau est recueillie dans un erlenmeyer à vide.

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de la méthode se résument comme suit :

- La méthode ne demande qu'une très faible quantité d'échantillon;
- La méthode permet facilement les répliques d'analyse pour un même échantillon;
- L'essai permet l'analyse d'un grand nombre d'échantillons en simultané;
- L'essai est simple de mise en œuvre et d'opération;
- La méthode est rapide et nécessite peu de manipulations;
- L'essai inclus des cycles mouillage-séchage;
- Les résultats permettent de calculer les taux de réaction;
- La variation temporelle des taux de réaction est apparente;
- L'essai permet une évaluation des qualités d'eau.

Les principaux inconvénients de l'essai en mini-cellules d'altération sont les suivants :

- La quantité d'eau de rinçage produite (~15 mL) permet difficilement l'analyse de tous les paramètres habituellement analysés lors des essais cinétiques;
- La méthode est très peu utilisée et peu documentée.

2.2.6 Essais en colonne

Description de l'essai

Les essais en colonne permettent d'effectuer des essais cinétiques sur de plus grands échantillons et d'évaluer en laboratoire la performance des méthodes de contrôle du DMA. Les essais sont généralement réalisés dans des colonnes (en plexiglas, en PVC ou même en verre) ayant un diamètre variant de 5 à 60 cm et une hauteur comprise entre 60 à 600 cm (MEND, 1.16.1b, 1991).

Les essais en colonne permettent de simuler les conditions *in situ* en plaçant les matériaux dans des colonnes au laboratoire suivant leur stratigraphie observée sur le terrain. Par la suite, on soumet les colonnes à des cycles de mouillage et de drainage. La colonne peut être instrumentée de piézomètres, de sondes mesurant la teneur en eau et les succions, de thermistances, ou de tout autre instrument permettant de mesurer les caractéristiques des matériaux en place, et ce, pour différentes hauteurs dans la colonne (e.g. Aubertin et *al.,* 1995, 1999; Bussière et *al.*, 1997; Li et St-Arnaud, 1997; Aachib et *al.*, 1998; Li, 2000).

L'essai de base consiste à mettre en place le matériau à tester, le plus fraîchement échantillonné possible, dans la colonne, de manière à obtenir un état similaire à celui rencontré sur le terrain. Ensuite, on procède aux lixiviations par passages simples d'eau (souvent distillée ou déminéralisée). Il existe plusieurs variations possibles concernant la lixiviation, notamment (MEND, 1.16.1b, 1991) :

- La lixiviation par l'écoulement d'eau en continu;
- La lixiviation en continu d'un autre liquide d'extraction (ex. : pluie acide simulée, DMA simulé);
- La recirculation de l'eau de rinçage;
- L'addition intermittente du liquide d'extraction par simple passage ou recyclage;
- Le maintien d'une nappe phréatique;
- L'évaluation de la méthode d'ennoiement des rejets;
- Le flux d'eau du bas au haut de la colonne;
- L'évaluation de l'effet des bactéries;
- L'évaluation des amendements;
- L'évaluation des méthodes de recouvrements (en eau ou en sol).

La variante de l'essai utilisée dépend du but de chacune des campagnes d'essais et demeure le choix de l'expérimentateur.

La figure 2.10 montre deux exemples de montage pour les essais en colonne.

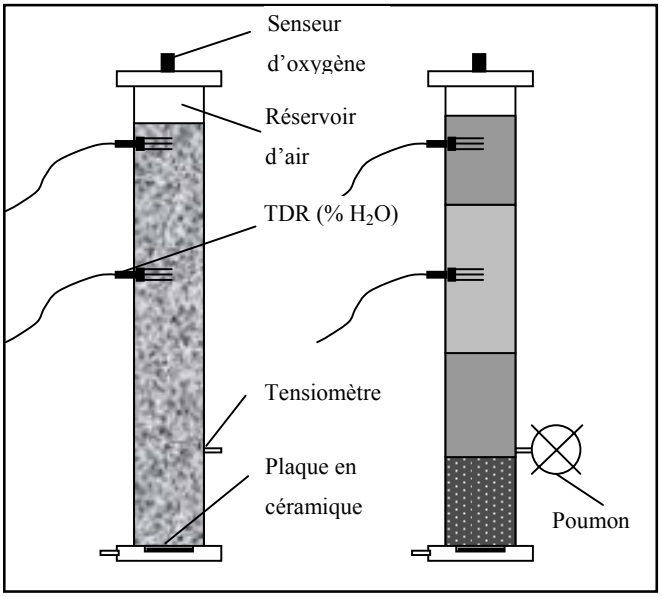


Figure 2.10 : Exemples de montages de colonnes d'essai pour des rejets et pour l'évaluation d'une couverture multicouche (Adapté de Benzaazoua et Bussière, 2002)

L'installation d'une pierre poreuse, avec une pression d'entrée d'air spécifique, au bas de la colonne, permet de simuler une nappe phréatique se situant plus bas que le fond de la colonne. On peut donc représenter plus fidèlement les conditions *in situ* (Bussière et *al.*, 1997). Aussi, il est possible de procéder à des essais de consommation d'oxygène (Elberling et *al.,* 1994; Elberling et Nicholson, 1996; Bussière et *al.*, 1997, 2002) en plaçant un couvercle muni d'un senseur à oxygène au sommet de la colonne. La teneur en oxygène dans le réservoir d'air ainsi formé est mesurée pendant une période prédéterminée et son évolution donne des indications sur le taux d'oxydation des sulfures. Dépendamment de la configuration des matériaux à l'intérieur de la colonne, il est parfois souhaitable d'insérer un poumon dans la configuration de la colonne pour

empêcher la formation de blocages d'air empêchant l'écoulement des eaux de rinçage (e.g. : Bussière et *al.*, 1998).

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de l'essai en colonne se présentent comme suit (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- La méthode est acceptée et largement utilisée;
- Les résultats obtenus peuvent être comparés aux résultats de terrain;
- La configuration des colonnes permet d'utiliser des granulométries plus grossières que les autres types d'essais cinétiques;
- L'essai peut être utilisé pour modéliser des conditions saturées et non saturées;
- Les résultats permettent de déterminer les taux de réaction;
- L'évaluation de la variation des taux de réaction dans le temps est possible;
- L'effet des bactéries peut être évalué;
- L'essai donne la meilleure approximation des qualités d'eau auxquelles on peut s'attendre sur le terrain;
- L'évaluation des modes de restauration de sites miniers peut être réalisée à échelle réduite par des essais en colonne;
- Les analyses post-démantèlement permettent de déterminer l'évolution de la minéralogie en fonction de la profondeur;
- L'échantillonnage de l'eau, à différentes hauteurs dans la colonne, permet de déterminer l'évolution des qualités d'eau en fonction de la profondeur.

Les principaux inconvénients des essais en colonne sont les suivants (SRK, 1989; MEND 1.16.1b, 1991) :

- L'interprétation des résultats peut s'avérer complexe;

- La mise en œuvre est relativement complexe par rapport aux autres essais cinétiques;
- L'essai demande beaucoup de temps;
- L'essai entraîne des coûts élevés;
- L'essai permet difficilement d'atteindre l'épuisement du PN, donc la prédiction du potentiel de DMA (particulièrement à long terme) peut être difficile;
- Des problèmes d'écoulements préférentiels et de canaux peuvent nuire à la représentativité des résultats;
- Ce type d'essai est peu pratique dans le cas d'un grand nombre d'échantillons.

2.2.7 Parcelles d'essais sur le terrain

Description de l'essai

Le principal intérêt des parcelles expérimentales *in situ* est de suivre l'effet des conditions environnantes (précipitations, température, vents, géométrie, etc.) sur le taux de production d'acide et sur la qualité d'eau (Aubertin et *al.*, 1999, 2002). Les parcelles peuvent aussi servir à vérifier les effets qu'auront l'emplacement prévu et les méthodes de contrôle proposées sur la production de drainage acide (SRK, 1989; Aubertin et *al.*, 1997b, 1999a; Bussière et Aubertin, 1999; Bussière et *al.*, 2001).

En général, on place une grande quantité de stériles ou de rejets de concentrateur sur un fond imperméable muni d'un drain. Les précipitations qui traversent la parcelle par percolation sont recueillies par le drain et sont emmagasinées dans un réservoir. À intervalle régulier, le contenu de ce réservoir est échantillonné et analysé pour évaluer l'évolution de la qualité d'eau (SRK, 1989). La figure 2.11 montre un exemple de montage pour un essai *in situ* sur des stériles. Il existe aussi des essais à plus grande ou encore à plus petite échelle prenant des configurations multiples. Cependant, les essais

ont tous une composante commune : l'exposition de l'échantillon aux conditions climatiques naturelles.

L'interprétation des résultats de tels essais doit tenir compte des variations des conditions naturelles rencontrées sur le terrain, qui peuvent induire une grande variabilité dans les qualités d'eau. Ces changements ne seront pas tous reliés à des changements dans les taux de réaction (exemple : des dilutions par des eaux de pluie, des concentrations par évaporation dans les périodes de sécheresse).

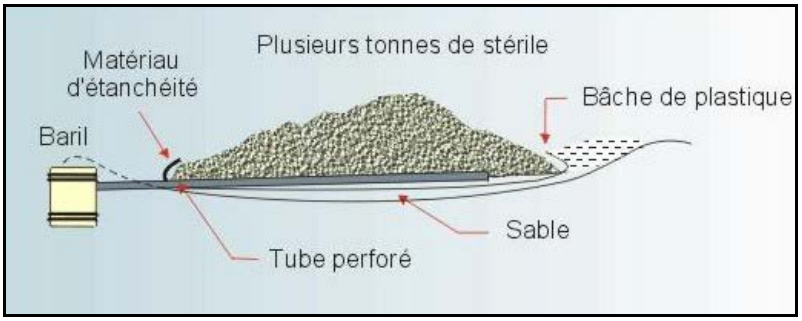


Figure 2.11 : Schéma d'une parcelle d'essai sur des stériles miniers (Aubertin et *al.*, 2002)

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages des parcelles d'essais *in situ* sont les suivants (SRK, 1989) :

- L'essai permet de déterminer les taux de production et de neutralisation d'acide dans les conditions climatiques de l'emplacement du site minier;
- L'évaluation des méthodes de contrôle du DMA est possible;
- L'essai prend en compte l'effet des bactéries;
- L'essai est largement utilisé et accepté au Canada.

Les principaux inconvénients des parcelles d'essai sur le terrain sont les suivants (SRK, 1989) :

- La mise en œuvre est coûteuse et complexe;
- Les résultats sont largement variables en fonction des conditions climatiques;
- L'essai peut mettre beaucoup de temps avant d'atteindre les objectifs du programme;
- L'interprétation est complexe;
- L'essai produit des délais entre les mesures et la réalité, étant donné la lenteur de la diffusion des eaux de rinçage au travers la parcelle.

2.2.8 Synthèse

La firme d'ingénierie SRK (1989) a produit un guide sur le drainage rocheux acide où figure une synthèse des descriptions des différents essais cinétiques. Le tableau 2.2 présente une version adaptée de cette synthèse de SRK (1989) à partir d'une grille résumant les principaux objectifs, avantages et inconvénients de chacun des essais décrits préalablement.

Tableau 2.2 : Résumé des essais cinétiques (Adapté de SRK, 1989)

Objectifs	**Essai de confirmation de la Colombie-Britannique**	**Flacons agités**	**Extracteur de Soxhlet**	**Cellules d'humidité**	**Mini-cellules d'altération**	**Essais en colonne**	**Parcelles d'essais *in situ***
Choix ou confirmation des solutions de déposition						✓	✓
Prédiction du comportement global du matériau		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Détermination de l'effet du lessivage de l'eau				✓	✓	✓	✓
Détermination de l'effet des bactéries		✓		✓	✓	✓	✓
Détermination du pouvoir acidifiant du matériau dans les conditions de l'essai	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Détermination des taux de réaction et leur variabilité		✓		✓	✓	✓	✓
Simulation des conditions naturelles d'oxydation				✓	✓	✓	✓
Accélération des taux de réaction	✓	✓	✓	✓	✓		
Avantages							
Facilité de mise en œuvre	✓	✓	✓	✓	✓		
Essai reconnu au Canada				✓		✓	✓
Données pouvant servir aux modèles mathématiques		✓		✓		✓	✓
Facilité de produire des essais sur un grand nombre d'échantillons	✓	✓	✓		✓		
Inconvénients							
Interprétation complexe		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Long délai d'exécution de l'essai				✓		✓	✓
Coûts élevés				✓		✓	✓
Complexité de mise en oeuvre	✓					✓	✓
Méthode peu utilisée ou documentée	✓		✓		✓		

2.3 Études comparatives sur les essais cinétiques

Certaines études réalisées au cours des dernières années avaient pour objectif de comparer les différentes méthodes de prédiction cinétiques entre elles. On présente, dans les sections qui suivent, un résumé de certaines de ces études.

Sullivan et Sobek

La comparaison d'essais en extracteur de Soxhlet modifié et des essais en cellules d'humidité réalisés sur des stériles miniers a été réalisée par Sullivan et Sobek (1982). Ceux-ci ont aussi étudié l'effet de la température sur l'altération pour l'extracteur de Soxhlet. Ces auteurs confirment que les minéraux solubles sont extraits plus rapidement dans l'extraction en Soxhlet que dans l'essai en cellule d'humidité. Ils trouvent aussi des valeurs plus élevées en acidité, en fer, en sulfates, en manganèse et en aluminium dissous dans les eaux de rinçage de Soxhlet par rapport aux cellules d'humidité. Ils remarquent que l'accélération de l'altération dans les essais en Soxhlet est principalement attribuable à l'effet de la température élevée et du rythme de rinçage. Une température plus élevée et un rythme de rinçage plus rapide offrent une altération plus agressive.

Bradham et Caruccio

Bradham et Caruccio (1991) ont procédé à l'évaluation du potentiel de génération d'acide de différents rejets miniers par des essais statiques en cellules d'humidité, en colonnes et en extracteurs de Soxhlet. Cependant, lors de leurs essais en colonne, des blocages d'air ont empêché l'écoulement propice des rinçages, ce qui a faussé les résultats. Les auteurs remarquent que l'essai en Soxhlet dissout rapidement les carbonates sans nécessairement que ces derniers ne participent à la neutralisation. Ceci a pour effet d'exagérer l'alcalinité pour les échantillons à haut PN et d'épuiser hâtivement le PN pour les échantillons à faible pouvoir neutralisant. Les cellules

d'humidité, tout en rassemblant les conditions favorables à l'oxydation, n'exagèrent pas la dissolution des carbonates. Ils concluent que, du point de vue de la similarité avec les résultats observables sur le terrain, l'essai le plus représentatif est celui en cellule d'humidité, suivi de l'extraction en Soxhlet et enfin de l'essai en colonne.

Benzaazoua et *al.*

Benzaazoua et *al.* (2001, 2004b) comparent les résultats d'essais en cellules d'humidité aux résultats d'essais en colonnes pour huit échantillons différents. De façon générale, les auteurs remarquent que la diminution du pH est moins rapide dans les colonnes. Aussi, le potentiel d'oxydoréduction est plus haut dans les cellules, confirmant qu'il s'agit d'un milieu plus oxydant. Ils notent aussi que la précipitation de minéraux secondaires dans les essais en colonne est plus importante. Elle a un effet plus prononcé sur la géochimie des eaux de rinçage. L'épuisement des minéraux est plus rapide dans les cellules d'humidité, mais les concentrations en éléments dissous dans les eaux de rinçage sont dans le même ordre de grandeur pour les deux types d'essai. Ces auteurs tracent, pour les deux essais cinétiques, les graphiques de l'évolution des charges cumulées additionnées en calcium, magnésium et manganèse en fonction des charges cumulées en sulfate, qu'ils nomment courbe d'oxydation-neutralisation. Ils remarquent que, dans les deux essais, cette relation est linéaire. De plus, pour les échantillons ayant un faible potentiel de génération d'acide, les deux essais présentent la même pente sur le graphique d'oxydation-neutralisation. Les auteurs concluent que le rapport entre les vitesses de réaction d'oxydation et de neutralisation est le même dans les deux essais, bien que l'altération soit plus rapide dans les cellules d'humidité.

2.4 Synthèse du chapitre

Le présent chapitre a montré qu'il existe huit types d'essais cinétiques qui peuvent être utilisés lorsque l'on veut évaluer le potentiel de génération d'acide de rejets miniers.

Relativement peu de travaux ont été réalisés afin de comparer les différents essais entre eux et aucune étude comparative spécifique n'a été effectuée (à la connaissance de l'auteur) sur des rejets de concentrateur ayant un faible potentiel de génération d'acide. Les différents types d'essais possèdent des avantages et des inconvénients, et le choix de l'essai cinétique approprié dépend des buts de la campagne. Alors que l'essai en cellule d'humidité est le plus largement utilisé, et que l'essai en colonne présente les conditions d'oxydation les plus proches des conditions *in situ*, certains auteurs ont proposé d'autres tests plus agressifs tels celui en extracteurs de Soxhlet, en flacons agités et en mini-cellules d'altération. Ces essais plus agressifs accélèrent les processus géochimiques, ce qui pourrait permettre de se prononcer quant au potentiel de génération d'acide à long terme par l'atteinte d'une altération plus poussée des matériaux en une période plus courte. C'est dans cette optique que les travaux présentés aux prochains chapitres on été réalisés.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les sections qui suivent décrivent les méthodes utilisées au cours des présents travaux pour caractériser les matériaux solides et les effluents liquides. On retrouve également la présentation des protocoles et des caractéristiques propres à chacun des essais cinétiques utilisés.

3.1 Méthodes de caractérisation des échantillons solides

La présente section s'intéresse à la caractérisation des échantillons solides depuis leur préparation jusqu'à leur analyse élémentaire, en passant par la caractérisation de leurs propriétés physiques. La nature des matériaux utilisés est présentée au chapitre 4.

3.1.1 Préparation des échantillons

Avant de procéder aux analyses, les échantillons doivent subir une préparation. La première étape consiste à sécher l'échantillon et à calculer sa teneur en eau. Les échantillons de rejets du concentrateur humides sont pesés et ensuite séchés 24 h dans une étuve à 45 °C. Le rejet du concentrateur sec est alors pesé et la teneur en eau massique est calculée (méthode ASTM D2216-92, 1992). La fraction ainsi séchée sera homogénéisée et servira aux autres analyses. Elle est conservée dans un sac en plastique hermétique.

L'étape d'homogénéisation consiste à prendre les échantillons séchés et à les déposer sur un papier Kraft. Les grumeaux sont défaits et l'échantillon est homogénéisé par la méthode de quartage.

3.1.2 Caractéristiques physiques

Cette section décrit brièvement les différentes méthodes de caractérisation physique qui ont été utilisées dans le cadre des présents travaux.

Granulométrie

L'analyse granulométrique des échantillons de rejets du concentrateur est produite à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer (http://www.malvern.co.uk/home.htm). Cet appareil mesure la déviation d'un faisceau laser lorsqu'il passe au travers une suspension aqueuse du matériau à analyser. La déviation du laser dépend de la géométrie du grain avec lequel il a incidence. Une courbe de la distribution granulométrique des diamètres de 0,01 à 1000 µm est alors obtenue en peu de temps et avec une très faible consommation d'échantillon. Pour les rejets de concentrateur, les différents travaux des laboratoires l'École Polytechnique et de l'UQAT ont démontré une bonne concordance entre les résultats obtenus par granulomètre laser et par tamisage/sédimentométrie. Le lecteur intéressé à en savoir davantage sur la détermination des distributions granulométriques et de la forme des particules peut se référer à l'abondante littérature sur le sujet (e.g. : Black et *al.*, 1996; Allan, 1997a, Naito et *al.*, 1998; Kaye et al., 1998, 1999; Xu et Di Guida, 2003).

Densité relative des grains (D_r)

La mesure de la densité relative des grains d'un échantillon est réalisée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330. Dans cette analyse, une masse

connue du rejet du concentrateur séché est introduite dans une chambre d'analyse. La chambre est ensuite pressurisée par ajout d'hélium jusqu'à une pression prédéterminée. L'appareil permet ensuite à l'hélium de traverser dans une chambre d'expansion à volume connu et mesure la pression d'équilibre. Par la loi des gaz parfaits, il est possible de calculer très précisément le volume de l'échantillon analysé. Le rapport masse sur volume donne directement la densité. Tous les calculs sont intégrés dans les circuits de l'appareil et ce dernier imprime un rapport d'analyse fournissant directement le paramètre D_r. De plus amples informations sur les pycnomètres à hélium peuvent être trouvées sur le site http://www.micromeritics.com/density.html.

Surface spécifique

La surface spécifique d'un échantillon est un facteur d'influence déterminant en ce qui concerne les taux de réaction des minéraux qu'il contient. Les analyses de la surface spécifique dans les présents travaux sont utilisées pour fins de caractérisation des matériaux seulement et n'interviendront dans aucun calcul. Elles ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Micromeritics Gimini III 2375 (http://www.micromeritics.com/surfacearea.html). Au cours de l'analyse, un tube contenant une masse connue d'échantillon sec et un tube de référence vide sont plongés dans de l'azote liquide. Une pression de gaz (hélium ou azote) est alors ajoutée au deux tubes. Une partie du gaz dans le tube échantillon est adsorbée à la surface des grains de l'échantillon et occasionne une chute de pression dans le tube. Cette chute sera proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon. La chute de pression est compensée par un ajout de gaz mesuré. L'appareil calcule alors, à l'aide de cette donnée, la surface spécifique de l'échantillon. Le lecteur intéressé trouvera de plus amples informations sur l'analyse de surface spécifique dans le livre de Allan (1997b).

3.1.3 Analyses élémentaires

Les méthodes utilisées pour caractériser la composition chimique des rejets de concentrateur sont sommairement décrites dans les paragraphes qui suivent.

Analyse chimique au plasma couplé inductif

Une masse connue d'échantillon de rejet du concentrateur séché et homogénéisé est complètement digérée par ajout d'acide nitrique concentré (HNO_3), de brome liquide (Br_2), d'acide fluorhydrique concentré (HF) et finalement d'acide chlorhydrique (HCl), le tout en chauffant sur une plaque (Potts, 1987). Suite à ces étapes, les réactifs sont évaporés et les sels résultants sont remis en solution à l'aide de 10 % v/v HCl. La solution résultante est analysée par spectrométrie d'émission atomique au plasma couplé inductif (ICP-AES) pour 20 éléments, soient : aluminium (Al), arsenic (As), bore (B), baryum (Ba), béryllium (Be), bismuth (Bi), calcium (Ca), cadmium (Cd), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer (Fe), magnésium (Mg), manganèse (Mn), sodium (Na), nickel (Ni), plomb (Pb), soufre (S), sélénium (Se) et zinc (Zn).

Le principe de l'ICP-AES réside dans l'atomisation et l'excitation des éléments contenus dans une solution à l'aide d'un plasma d'argon. Lorsqu'un élément excité retrouve son état fondamental, il y a libération d'énergie sous forme de radiations électromagnétiques à des longueurs d'ondes qui sont propres à l'élément. L'intensité de ces radiations est directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution analysée. Un détecteur capte et enregistre simultanément les intensités des éléments choisis et un logiciel d'exploitation converti ces intensités en concentrations suivant l'étalonnage quotidien. Le logiciel calcule alors le pourcentage massique de chacun des éléments choisis en tenant compte de la masse initiale de l'échantillon, du volume final de la solution ainsi que sa concentration mesurée (Skoog et Leary, 1992). L'expérience du laboratoire montre que les résultats produits par ICP-AES possèdent une erreur relative d'environ 5 %.

Potassium

Les analyses du potassium dans les solides sont réalisées de façon tout à fait analogue à l'analyse des autres éléments par ICP. Cependant, elle est réalisée par le Laboratoire environnemental et hygiène de Noranda Fonderie Horne à Rouyn-Noranda ou les Services de laboratoire géochimique SGS. Ces analyses sont réalisées par des laboratoires sous-traitants puisque les laboratoires de l'UQAT ne disposent pas de l'équipement requis (détecteur de longueurs d'ondes visibles sur l'ICP-AES).

Sulfates par extraction à l'acide chlorhydrique

Il a été proposé, pour la spéciation du soufre dans un solide (c'est-à-dire évaluer les teneurs associées aux différents états du soufre : S_{total}, $S_{sulfate}$, $S_{sulfure}$), d'utiliser une solution d'acide chlorhydrique pour dissoudre exclusivement les minéraux sulfatés (Sobek et *al.*, 1978). En effet, l'acide chlorhydrique, un acide réducteur, augmente la solubilité des sulfates, mais n'attaque pas les sulfures. La méthode utilisée est une adaptation de la méthode de Sobek et *al.* (1978). L'extraction des sulfates à l'acide chlorhydrique est suivie d'une lecture à l'ICP-AES, dans les laboratoires de l'UQAT, de la solution résultante pour déterminer sa teneur en sulfates. On obtient ensuite, par calcul, la teneur en sulfates du rejet. L'expérience du laboratoire montre que les résultats des mesures en sulfates par cette méthode possèdent une erreur relative d'environ 7 % sur les teneurs en sulfates mesurées.

Silicium

Les analyses du silicium dans les rejets du concentrateur ont été produites par le Laboratoire environnemental et hygiène de Noranda Fonderie Horne ou les Services de laboratoire géochimique SGS, suivant une méthode inspirée de Potts (1987). Une fusion de l'échantillon mélangé à du peroxyde de sodium (Na_2O_2) et de l'hydroxyde de

sodium (NaOH) est réalisée dans un creuset en zircon sur flamme de propane. La pastille obtenue après moulage et refroidissement est dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique et une lecture à l'ICP fournit, après calcul, la concentration en silicium de l'échantillon. Ces analyses sont réalisées par des laboratoires sous-traitants puisque les laboratoires de l'UQAT ne disposaient pas, en date de la réalisation des essais, de l'équipement requis (appareil à fusion au peroxyde) et que la digestion complète entraîne la volatilisation du silicium.

3.1.4 Caractéristiques Minéralogiques

La caractérisation minéralogique des échantillons a été réalisée à l'aide des outils décrits dans les lignes qui suivent.

Diffraction des rayons X

La méthode d'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) est basée sur le principe que chaque minéral possède un ou plusieurs plans cristallographiques caractéristiques qui provoquent une diffraction des rayons X. Le diffractomètre est un appareil qui permet de varier l'angle d'incidence d'un bombardement de rayons X et d'enregistrer l'intensité du rayonnement qui a été diffracté dans un spectre appelé diffractogramme. Pour chaque minéral, on observe un ou des pics caractéristiques sur le diffractogramme, pics dont la hauteur sera proportionnelle à l'intensité de la diffraction (Klein et Hurlburt, 1985; Guinebretière, 2002). Les logiciels récents d'analyse de diffractogrammes permettent la quantification à l'aide d'un ajustement mathématique aux données expérimentales du modèle mathématique de calcul de diffractogrammes de Rietveld (Taylor et Hinczak, 2001).

Les analyses DRX ont été réalisées aux laboratoires de l'UQAT sur un appareil Bruker A.X.S Advance D8 en mode $\theta/2\theta$ pour les angles de diffraction de 5° à 70°.

L'identification des phases minérales est obtenue à l'aide du logiciel Eva et la quantification de celles-ci est obtenue par le logiciel TOPAS, tous deux de la compagnie Bruker A.X.S. L'analyse quantitative nécessite une granulométrie fine (< 10 µm) atteinte par le broyage de l'échantillon en suspension dans l'alcool isopropylique à l'aide d'un pulvériseur McCrone Micronizing Mill. La précision de la méthode de quantification est de l'ordre de ± 0,5 % p/p.

Observations au microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est très largement utilisée pour les observations et les caractérisations des surfaces au niveau inférieur au micron. Un canon à électron envoie un faisceau d'électrons à une énergie incidente (E_0) qui balaie la surface de l'échantillon. Les différentes interactions entre le matériau balayé et le faisceau d'électrons sont représentées schématiquement à la figure 3.1. Ces interactions sont l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger et l'émission d'électrons transmis. Il peut aussi se produire de la cathodoluminescence et l'émission de rayons X qui sont des rayonnements électromagnétiques (Ammou, 1989; Skoog et Leary, 1992).

Les signaux les plus utiles pour les analyses au MEB sont les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires qui servent à la microscopie électronique suite à leur transformation par le détecteur en image. Les rayonnements X sont aussi utilisés pour les microanalyses de la composition chimique de la surface (Ammou, 1989; Skoog et Leary, 1992). L'observation des images produites en électrons rétrodiffusés et secondaires permet l'identification visuelle de certains minéraux suivant leur morphologie caractéristique.

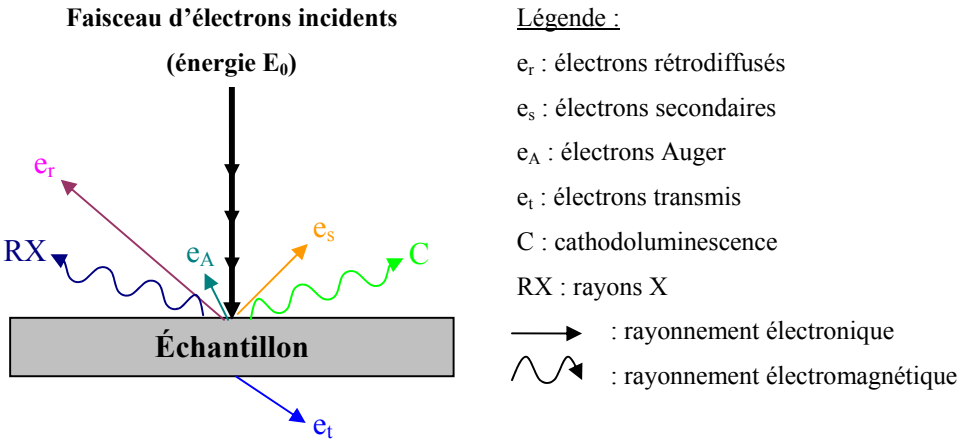


Figure 3.1 : Schéma des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (Ammou, 1989)

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours des présents travaux est le modèle MEB Hitachi S-3500N du laboratoire de l'UQAT.

Microanalyses X

Le microscope MEB Hitachi S-3500N utilisé dans les présents travaux est équipé d'une sonde EDS Link Oxford Instrument. Cette sonde capte les rayons X provenant de la fluorescence X de l'échantillon lorsqu'il est bombardé par le faisceau d'électrons. En florescence X, chaque élément possède des longueurs d'ondes spécifiques d'émission et l'intensité du pic d'émission, pour une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la concentration de l'élément (Skoog et Leary, 1992). Ces analyses permettent entre autre de connaître la composition chimique globale (lorsqu'elle est effectuée sur un surface déterminée) ou ponctuelle ainsi que de faire de la cartographie élémentaire. Ces analyses sont toutefois limitées à des analyses semi quantitatives. En effet, la microanalyse X est limitée par un sous dosage de l'oxygène (Benzaazoua, 1996) et une précision de l'ordre du pourcent. La microanalyse apporte toutefois des informations

utiles aux identifications minéralogiques. Dans la présente étude, elle a été utilisée pour déterminer la stoechiométrie des ankérites retrouvées dans les matériaux.

3.1.5 Essais statiques

Le potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais statiques se fait à l'aide d'un bilan acide-base. La détermination du potentiel neutralisant (PN) et du potentiel de génération d'acide (PA) ainsi que les différentes relations permettant de statuer sur le potentiel de génération d'acide d'un matériau sont décrits dans les paragraphes suivants.

Potentiel de neutralisation (PN)

Le potentiel de neutralisation des échantillons étudiés est évalué suivant la méthode proposée par Lawrence (1990). Dans cette analyse, une masse connue d'échantillon est placée en présence d'un volume mesuré d'acide chlorhydrique standardisée. Le volume à ajouter est déterminé selon un test de réactivité du rejet face au HCl 25 % v/v. Le but de l'essai est de consommer tous les minéraux neutralisants du matériau étudié. À cet effet, un pH se situant entre 2 et 2,5 est maintenu tout au long de l'essai. L'échantillon demeure en contact avec la solution acidifiée durant un total de 24 h avec ajouts d'acide aux temps 0 h, 2 h et 22 h, au besoin. Suite aux 24 h de réaction, la solution résultante est titrée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium standardisée jusqu'à un pH de 8,3 afin de déterminer la quantité d'acide excédentaire. Le potentiel de neutralisation (PN) est ensuite calculé selon l'équation suivante :

$$PN = \frac{[(N_{HCl} \times V_{HCl}) - (N_{NaOH} \times V_{NaOH})] \times 50}{m} \qquad [3.1]$$

où :

PN : potentiel de neutralisation (kg $CaCO_3$/t)

N_{HCl} et N_{NaOH} : normalité de la solution de HCl et de NaOH respectivement (mol/L)

V_{HCl} et V_{NaOH} : volumes des solutions de HCl et NaOH utilisés respectivement (mL)

50 : facteur stoechiométrique et de conversion d'unités

$$\left(\frac{M_{CaCO3}\ (g/mol) \bullet L \bullet kg \bullet 1000000\ g}{2 \bullet 1000\ mL \bullet 1000\ g \bullet t} \right)$$

m : masse de l'échantillon (g)

L'expérience du laboratoire montre qu'une erreur relative de l'ordre de 6 % est obtenue sur les mesures du PN.

Calcul du potentiel de génération d'acide (PA)

On considère dans les essais statiques que la totalité du soufre sulfure va réagir pour former de l'acide sulfurique. Le soufre dans un rejet de concentrateur existe sous deux formes principales, soient le soufre sulfure (S^{2-}) et le soufre sulfate (SO_4^{2-}). Or, seulement la forme sulfure peut produire de l'acidité. Lawrence (1990) propose donc de n'utiliser que la teneur en soufre sulfure dans le calcul du potentiel de génération d'acide. L'équation 3.2 est utilisée pour calculer le PA lorsque la teneur en soufre sulfure est connue.

Un calcul d'erreur réalisé au cours de la présente étude montre que l'erreur relative sur les valeurs du PA calculées est de l'ordre de 7 %.

$$PA = 31{,}25 \times S_{sulfure} \qquad [3.2]$$

où :

PA : potentiel d'acidification (kg $CaCO_3$/t)

31,25 : facteur de conversion stoechiométrique et d'unités $\left(\frac{1000\,\text{kg} \bullet M_{CaCO3}(g/mol)}{t \bullet 100\,\% \bullet M_S(g/mol)}\right)$

$S_{sulfure}$: teneur en soufre sulfure ($S_{sulfure} = S_{total} - S_{sulfate}$ en % p/p)

S_{total}: teneur totale en soufre (% p/p)

$S_{sulfate}$: teneur en soufre sulfate (% p/p)

Calcul du potentiel net de neutralisation (PNN)

Le potentiel net de neutralisation (PNN) est une valeur utilisée pour mettre en évidence la nature globale d'un échantillon face à sa tendance à générer de l'acidité. L'équation 3.3 définit le PNN à partir des valeurs du PA et du PN. Des intervalles de PNN permettent de préciser la nature d'un matériau donné; celles proposées par Miller et *al.* (1991) sont présentés au tableau 3.1.

$$PNN = PN - PA \qquad [3.3]$$

où :

PNN : potentiel net de neutralisation (kg $CaCO_3$/t)

Tableau 3.1 : Critères d'interprétation du PNN (Miller et *al.*, 1991)

Nature de l'échantillon	**Valeurs limites du PNN (kg $CaCO_3$/t)**
Générateur d'acide	PNN < -20
Incertain	-20 < PNN < 20
Non-générateur	PNN > 20

Rapport PN/PA

Le rapport PN/PA est aussi un critère permettant de statuer sur le potentiel de génération d'acide d'un échantillon. Ce paramètre possède aussi une plage d'incertitude qui provoque le débat chez les différents chercheurs du domaine (Morin et Hutt, 1994; Adam et *al.*, 1997). Les critères utilisés dans les travaux en cours sont présentés au tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Critères d'interprétation du rapport PN/PA (Adam et *al.*, 1997)

Nature de l'échantillon	Valeurs limites du rapport PN/PA
Générateur d'acide	PN/PA < 1
Incertain	1 < PN/PA < 2,5
Non-générateur	PN/PA > 2,5

3.1.6 Voltampérométrie cyclique à balayage

La voltampérométrie cyclique à balayage est une méthode électrochimique d'analyse qui consiste à imposer un balayage de potentiel à un matériau inséré dans une électrode de travail jusqu'à l'atteinte des conditions énergétiques à la surface du solide qui provoquent des réactions électrochimiques. Les transferts de charges associés à ces réactions électrochimiques sont enregistrés en tant que courant électrique. Le graphique du courant généré en fonction de la différence de potentiel imposée constitue un voltampérogramme (I=f(E)).

Les réactions électrochimiques provoquées ne simulent pas les réactions chimiques ayant lieu dans le processus de formation de drainage minier acide. Elles ne font que rendre compte de l'état des surfaces des sulfures et de la capacité de celles-ci à

s'oxyder durant les processus d'altération (Cruz *et al.*, 2001). De façon sommaire, plus une pyrite est réactive et plus les courants atteints dans les voltampérogrammes seront grands, plus la charge atteinte sera grande et plus le voltage nécessaire à l'obtention d'un courant donné (fixé à 10 µA) sera faible. La méthode peut être employée pour simuler l'altération progressive de différents sulfures en appliquant plusieurs cycles successifs de différence de potentiel sur une même électrode de travail, telle qu'étudié par Benzaazoua et *al.* (2004a). Au cours de cette étude, seuls les résultats du premier balayage en potentiel sont utilisés afin de comparer la réactivité des matériaux à différents stades d'altération atteints en essais cinétiques.

La voltampérométrie cyclique à balayage a été réalisée dans les laboratoires de l'Universidad Autónoma de San Luis Potosí par l'équipe du professeur Marcos Monroy Fernandez. Les électrodes de travail étaient constituées de 50 % de pâte de carbone et 50 % du matériau étudié. La méthode analytique est détaillée dans Lázaro et *al.* (1995).

3.2 Méthodes de caractérisation des échantillons liquides

Les sections suivantes traitent des échantillons liquides, depuis leur préparation jusqu'à leurs différentes analyses.

3.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons d'eaux de rinçage prélevés dans chacun des essais cinétiques nécessitent une préparation en vue des différentes analyses qui seront produites. Les modes de préparation sont résumés dans les lignes qui suivent.

Filtration

Les échantillons d'eaux de rinçage destinés à l'analyse élémentaire par ICP sont généralement filtrés sur des filtres à seringue de 0,47 µm pour les échantillons de petit volume (< 50 mL). Les échantillons plus importants sont filtrés sur des filtres de 0,47 µm en cellulose à l'aide d'un appareil à filtration sous vide.

Acidification

Suite à la filtration, les aliquots des échantillons qui serviront aux analyses élémentaires à l'ICP sont acidifiés à l'aide de 2 % v/v d'acide nitrique (HNO_3) concentré de grade ACS. Cette acidification sert à stabiliser les espèces métalliques en solution jusqu'à une période de 6 mois (méthodes APHA 3010, 1995).

Entreposage

Les échantillons acidifiés sont conservés à l'intérieur de bouteilles en plastique hermétiques dans une armoire à la température de la pièce. Les échantillons pour analyses électrochimiques et les titrages de l'acidité et de l'alcalinité sont conservés un maximum de 2 semaines à 4 °C dans un réfrigérateur (méthodes APHA 2310 et 2320, 1995).

3.2.2 Analyses électrochimiques

Les analyses électrochimiques comprennent toutes les mesures effectuées sur les eaux de rinçage à l'aide d'électrodes. Elles sont décrites en bref dans les paragraphes suivants.

pH

L'analyse du pH des différentes eaux de rinçage a été réalisée à l'aide d'une électrode à pH combinée Orion Triode™ avec compensation automatique de la température couplée à un Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. L'analyse du pH est réalisée le plus tôt possible après l'échantillonnage. Si l'analyse n'est pas possible dans un délai de 24 h, l'échantillon est conservé au réfrigérateur. Le pH-mètre utilisé est précis à ± 0,002 unités de pH près.

Potentiel d'oxydoréduction (Eh)

Le potentiel d'oxydoréduction d'une solution dépend des différents couples redox (ex. : Fe^{2+}/Fe^{3+}) présents et de leur concentration. Généralement, plus cette valeur est grande, plus le milieu étudié est oxydant et plus la valence des métaux sera grande positivement. La mesure du potentiel d'oxydoréduction de l'échantillon est réalisée à l'aide d'une électrode combinée Pt/Ag/AgCl couplée au Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. La lecture est ensuite corrigée par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH), qui est la référence universelle, par l'addition de 204 mV à la valeur obtenue (Skoog et *al.*, 1997). Les échantillons sont analysés dans les plus brefs délais possibles après la collecte. Les analyses du Eh sont précises à ± 0,2 mV.

Conductivité

La capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant est directement reliée à la concentration des différentes espèces ioniques en solution. La mesure de la conductivité donne donc un estimé de la charge en ions des eaux de rinçage (méthode APHA 2510, 1995). Dans les présents travaux, un conductimètre digital muni d'une sonde à immersion comprenant deux électrodes en platine est utilisé. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes séparées de 1 cm et l'appareil mesure la conductivité électrique du milieu. Le résultat est donné en µMhos/cm et l'effet de la

température est automatiquement compensé par l'appareil. La précision du conductimètre dépend de l'échelle; il est précis à ± 1 µMhos pour des valeurs de 1 à 1 000 µMhos et à ± 10 µMhos sur l'échelle de 1 000 à 10 000 µMhos.

Potassium

La méthode utilisée pour doser le potassium (K^+) dissout dans les eaux de rinçage est celle par électrode sélective (méthode APHA 350-K E, 1995). L'électrode sélective au potassium est couplée au Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. Une calibration est effectuée à l'aide de standards en potassium et est vérifiée périodiquement à l'aide de contrôles de qualité à concentrations connues. On ajoute une quantité identique d'une solution d'ajustement de la force ionique aux standards et aux échantillons pour éviter l'introduction d'erreurs reliées à la variation de la force ionique des différentes solutions analysées. L'analyse du potassium est donc destructive et nécessite un minimum de 50 mL d'échantillon. Selon l'expérience du laboratoire, les mesures du potassium sont empreintes d'une erreur relative de l'ordre de 5 %.

3.2.3 Analyses élémentaires par ICP

Les échantillons d'eaux de rinçage acidifiées sont analysées pour les éléments suivants : aluminium (Al), arsenic (As), baryum (Ba), bismuth (Bi), calcium (Ca), cadmium (Cd), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer total (Fe_{total}), magnésium (Mg), manganèse (Mn), molybdène (Mo), sodium (Na), nickel (Ni), plomb (Pb), soufre (S), sélénium (Se), silicium (Si) et zinc (Zn). L'appareil est standardisé et des contrôles de qualité sont fréquemment réalisés. Les résultats sont donnés en mg/L et sont compensés pour la dilution survenue lors de l'acidification à 2 % v/v HNO_3. On calcule la concentration en sulfates (SO_4^{2-}) à partir de la concentration en soufre total à l'aide du rapport des masses molaires. Ce calcul s'inspire des hypothèse suivantes : la forme la plus stable du soufre en solution, dans les conditions oxydantes typiquement

retrouvées dans le DMA, est la forme sulfate ; les concentrations en autres espèces du soufre (S^{2-}, SO_3^{2-}, etc.) sont négligeables. L'expérience du laboratoire de l'UQAT montre que les analyses d'eaux au ICP-AES sont empreintes d'une erreur relative de l'ordre de 6 %.

3.2.4 Acidité et Alcalinité

Les analyses d'acidité et d'alcalinité des eaux de rinçage sont réalisées par titrages acide-base.

Acidité par titrage

L'acidité d'une eau est une mesure quantitative de sa capacité à réagir avec une base forte. Les acides minéraux forts, les acides faibles tels que l'acide carbonique et acétique ainsi que les sulfates d'aluminium et de fer peuvent contribuer à la valeur totale de l'acidité d'un échantillon d'eau de rinçage. Les ions hydroniums (H_3O^+) présents dans l'échantillon, qui résultent de la dissociation ou de l'hydrolyse de solutés, réagissent par l'addition d'une solution basique de NaOH de concentration standardisée. Lorsque le titrage est mené jusqu'à pH 8,3, toutes les espèces acides de la solution ont été neutralisées et on parle alors d'acidité totale. Le résultat est exprimé en mg $CaCO_3$/L (méthode APHA 2310, 1995). La norme APHA (1995) mentionne une erreur relative type de 9 % est prévue pour des échantillons ayant une acidité de l'ordre de 20 mg $CaCO_3$/L et de 2 % pour des échantillons d'acidité de l'ordre de 500 mg $CaCO_3$/L.

Alcalinité par titrage

L'alcalinité de l'eau est sa capacité à neutraliser les acides. C'est la somme de toutes les bases titrables. L'alcalinité est une mesure de plusieurs propriétés de l'eau et peut être

interprétée en terme de substances spécifiques seulement lorsque la composition chimique de l'échantillon est connue. L'alcalinité de l'eau de surface dépend principalement des carbonates, des bicarbonates et de son contenu en hydroxydes. L'acide sulfurique normalisée est ajouté à l'échantillon en quantité mesurée jusqu'à ce que les 3 principales formes d'alcalinité (bicarbonate, carbonate et hydroxyde) soient converties en acide carbonique, soit jusqu'au pH de 4,5. Le résultat calculé est alors nommé alcalinité totale et est reporté en mg $CaCO_3$/L (méthode APHA 2320, 1995). La norme APHA (1995) prévoit une précision type de ± 1 mg $CaCO_3$/L pour des échantillons d'alcalinité se situant entre 10 et 500 mg $CaCO_3$/L.

3.3 Essais cinétiques

On présente dans les sections qui suivent la description des protocoles suivis et des paramètres utilisés lors des différents essais cinétiques à l'étude.

Une précision doit être tout d'abord apportée concernant l'activité biologique dans les essais cinétiques conduits. Il a été décidé au cours de la présente étude de négliger l'effet des bactéries dans la conduite et les interprétations des essais cinétiques. Les matériaux ont été testés tels quels, sans stérilisation ou sans favoriser la croissance bactérienne par l'ajout de nutriments. Il est vraisemblable qu'il existe déjà une flore bactérienne indigène dans les échantillons, mais elles n'ont pas été caractérisées ou quantifiées ni avant, ni pendant les essais. Bien que plusieurs types de bactéries soient susceptibles de participer à la formation de DMA, la bactérie possédant la plus grande influence est *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Cette dernière peut accélérer les taux d'oxydation de la pyrite et du Fe^{2+} d'un facteur de 20 à 10^6 (Berthelin, 1987; Benzaazoua et *al.*, 2002). Cependant, son activité est négligeable et sa croissance faible pour des pH près de la neutralité (e.g. : Monroy, 1993; Nordstrom, 2000). Or, les matériaux choisis ont de faibles potentiels de génération d'acidité et des pH près de la

neutralité sont obtenus au cours de tous les essais cinétiques de l'étude. La décision de ne pas caractériser l'apport de l'effet bactériologique au cours de l'étude a donc été prise.

3.3.1 Essais en colonne

Les essais en colonne de tous les échantillons à l'étude ont été réalisés au cours des travaux du laboratoire de l'URSTM (Bussière et Benzaazoua, 1999; Somot, 2000; Benzaazoua et *al.,* 2001, 2004b). Tous les résultats de géochimie des lixiviations, des différents suivis et du démantèlement des colonnes ont été rendus disponibles pour aider aux présentes recherches.

Description de l'essai

Les essais en colonne ont été réalisés dans des cylindres en Plexiglas® de diamètre interne de 10 cm et une hauteur de 1m pour les échantillons GRE-M1, LAR-M3, MAT-M1 et MAT-M2. L'essai réalisé sur le rejet de concentrateur UQ-8-Frais a été réalisé pour sa part dans des colonnes de 10 cm de diamètre interne et 0,7 m de haut. Le fond étanche des colonnes est muni d'une plaque poreuse en céramique de pression d'entrée d'air (AEV) de 50 kPa qui permet de simuler les conditions d'une nappe phréatique située 2 m sous le fond de la colonne. Les colonnes (sauf UQ-8-Frais) étaient aussi équipées de sondes TDR pour la mesure de l'humidité de l'échantillon ainsi que de tensiomètres en céramique (*652x11-B1M3* de *Soilmoisture* avec AEV de 1 bar) couplés à des capteurs de pression (*OMEGA PX243-15BG 5V*) pour mesurer la succion à différentes hauteurs. Il est donc possible de vérifier les conditions hydriques de l'échantillon au cours de la période d'essai.

Au total, environ 16 kg (seulement 8 kg pour UQ-8-Frais) de rejets sont placés dans la colonne dans un état simulant celui du terrain (ex. : $e < 1$). L'essai a été réalisé sur une

période d'un an. Douze rinçages avec 2 L d'eau déminéralisée ont été appliqués aux colonnes, séparés d'une période de drainage approximative de 30 jours, selon la conductivité hydraulique des rejets du concentrateur. Les eaux de rinçage ont été analysées pour les paramètres définis à la section 3.2. Le tableau 3.3 résume les caractéristiques de l'essai décrit précédemment.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des essais en colonne

Paramètre	Valeur
Masse d'échantillon	8 et 16 kg (masse sèche)
Fréquence de lixiviation	1 fois par mois environ
Volume de lixiviation	2 L
Nombre de cycles	12
Durée de l'essai	1 an

Le tableau 3.4 présente les paramètres importants de mise en place des échantillons lors des essais en colonne. Lors des essais en colonne, aucune consolidation significative n'a été observée, les indices des vides initiaux et finaux sont donc identiques. Rappelons que les caractérisations détaillées des rejets de concentrateur utilisés figureront au chapitre 4. La figure 3.2 montre des photographies d'une colonne type avant et après la mise en place de l'échantillon et met en évidence l'instrumentation utilisée.

Tableau 3.4 : Caractéristiques de mise en place des essais en colonne

Identification	Masse sèche initiale (M_{s-i}) (kg)	Teneur en eau initiale (w_i) (%)	Indice des vides (e) (-)
Col-UQ8	8,31583	23,5	0,90
Col-GRE-M1	16,2994	24,4	0,97
Col-LAR-M3	15,7098	27,5	0,90
Col-MAT-M1	15,4236	27,0	0,99
Col-MAT-M2	15,6207	24,1	0,92

Figure 3.2 : Exemple de colonne instrumentée a) avant et b) après la mise en place de l'échantillon

Démantèlement

Lors du démantèlement, l'échantillon est séparé en strates qui sont analysées pour déterminer tous les paramètres géotechniques et géochimiques analysés avant la mise en colonne.

3.3.2 Cellules d'humidité

Les essais en cellules d'humidité ont été réalisés suivant le protocole de Morin et Hutt (1997) qui sera décrit de manière spécifique ici. On présente ensuite dans cette section les principales caractéristiques de mise en place.

Description de l'essai

L'essai est réalisé sur 1 kg (masse sèche) de rejet du concentrateur avec lixiviation par inondation à l'aide de 500 mL d'eau déminéralisée. Le tableau 3.5 décrit les caractéristiques utilisés dans les essais en cellule d'humidité, soient : masse

d'échantillon, durée des différents cycles, débits en air comprimé, volume et fréquence de lixiviation, nombres de cycles. La figure 3.3 montre une photographie d'un montage utilisé lors des travaux.

Tableau 3.5 : Caractéristiques des essais en cellule d'humidités

Paramètre	Valeur
Masse d'échantillon	1 kg (masse sèche)
Cycle d'air sec	3 jours
Cycle d'air humide	3 jours
Débit de l'air (sec ou humide)	1 L/min
Fréquence de lixiviation	1 fois par semaine, au 7e jour
Volume de lixiviation	500 mL
Temps de contact de l'eau de lixiviation	4 h
Nombre de cycles	45

Figure 3.3 : Photographie de la cellule d'humidité MAT-M1

Comme le montre la photo de la figure 3.3, les cellules d'humidité utilisées sont des tubes en Plexiglas® munis de couvercles amovibles avec joints d'étanchéité en caoutchouc. Le diamètre interne est en moyenne de 14 cm et les cellules font en moyenne 30 cm de haut. Les cellules comptent 3 entrées/sorties pour l'air au haut et

une sortie avec valve au bas pour la récolte des eaux de rinçages hebdomadaires. Les cycles d'air humide et sec sont passés par-dessus l'échantillon. Environ 1 kg (masse sèche) d'échantillon humide est déposé sur une plaque perforée en Plexiglas recouverte d'un géotextile faisant office de filtre. Le matériau humide est ensuite compacté jusqu'à l'obtention de l'indice des vides désiré.

Un cycle d'essai dure une semaine et comporte 3 jours de circulation de 1 L/min d'air sec, 3 jours de circulation de 1 L/min d'air humidifié par passage dans une chambre contenant de l'eau maintenue à 40 °C. La 7e journée est celle de la lixiviation des produits de réaction. On introduit alors 500 mL d'eau déminéralisée par le haut amovible de la cellule, submergeant les rejets du concentrateur. Suite à un temps de contact de 4 h, la valve de sortie d'eau de rinçage est ouverte et cette dernière est récupérée par gravité et pesée. L'échantillon liquide passe ensuite par les étapes de préparation et d'analyses décrites à la section 3.2. Une légère surpression (~35 kPa) est appliquée à l'intérieur de la cellule de façon à s'assurer de récupérer une quantité maximale d'eau de rinçage.

Caractéristiques de mise en place

Les rejets de concentrateur étudiés ont été d'abord homogénéisés. Ils ont ensuite été humidifiés à l'aide d'eau déminéralisée à une teneur en eau de 23 %, une teneur en eau typique des rejets de concentrateur dans les parcs à rejets, avant leur déposition dans la cellule d'humidité. Les dépositions et les compactions dans les cellules d'humidité ont été réalisées de manière à obtenir un indice des vides initial semblable a celui utilisé dans l'essai en colonne. Le tableau 3.6 montre les caractéristiques physiques des matériaux mis en place dans les 5 cellules d'humidité, soient : la masse sèche de rejet du concentrateur utilisée, la teneur en eau initiale et l'indice des vides. Lors des essais en cellule d'humidité, aucune consolidation significative n'a été observée, les indices des vides initiaux et finaux sont donc identiques.

Tableau 3.6 : Caractéristiques de mise en place des essais en cellules d'humidité

Identification	Masse sèche initiale (M_{s-i}) (kg)	Teneur en eau initiale (w_i) (%)	Indice des vides (e) (-)
CH-UQ8	0,7554	22,1	0,90
CH-GRE-M1	1,01295	23,0	1,06
CH-LAR-M3	1,01400	23,0	0,90
CH-MAT-M1	0,99815	23,0	0,94
CH-MAT-M2	0,99908	23,0	0,87

Démantèlement

Lorsque les cellules sont démantelées, elles sont pesées et l'échantillon est alors soumis à une lixiviation finale. La lixiviation finale est réalisée dans un sceau en plastique propre où tout l'échantillon est agité durant 24 h dans 3 L d'eau déminéralisée. On décante ensuite la solution durant 3 h et la solution surnageante, appelée eau de rinçage finale, est soumise à toutes les analyses normalement réalisées sur les eaux de rinçage hebdomadaires. Le solide humide, nommé échantillon final, est séché, pesé, homogénéisé et soumis aux mêmes analyses que celles réalisées sur l'échantillon avant sa mise en place dans la cellule.

3.3.3 Flacons agités

Description de l'essai

Les conditions de l'essai en flacons agités sont basées sur les travaux de Gleisner (2001). L'auteur se sert d'un rapport solide:liquide de 1:10, un rapport qui assure une bonne dissolution des minéraux secondaires formés. Gleisner (2001) utilise la méthode des échantillonnages périodiques compensés durant 94 jours. Les résultats préliminaires de l'essai par sacrifices sur UQ-8-Ox montraient que la solution de

lixiviation devenait rapidement saturée. Un ajout périodique d'eau fraîche suite aux échantillonnages permet de diminuer l'impact d'une telle saturation.

Les conditions utilisées sont présentées au tableau 3.7 et la photographie à la figure 3.4 montre le montage expérimental. Cinq erlenmeyers de 1 L ont été utilisés, contenant chacun environ 50 g d'un des matériaux à tester et 500 mL d'eau déminéralisée. Les erlenmeyers sont soumis à un brassage continu à 150 rpm sur une table d'agitation. À chaque semaine, un échantillon de 50 mL est prélevé de chaque fiole à l'aide d'une seringue de 60 cc. L'échantillonnage prend place suite à un réajustement de la masse totale à la masse originale, une homogénéisation par brassage de 30 min suivis d'un temps de décantation de 30 min. Le volume prélevé est mesuré en pesant la fiole suite à l'échantillonnage et la masse totale de la fiole est réajustée à sa masse originale avant de relancer l'agitation pour une semaine. L'échantillon est filtré et est soumis aux analyses de routine pour les échantillons d'eaux de rinçage (section 3.2). Vu la faible quantité d'eau de rinçage prélevé, les analyses de l'acidité et de l'alcalinité sont réalisées sur des volumes réduits à environ 15 mL; les résultats de ces analyses sont donc qualitatifs. De plus, le faible volume des prélèvements ne permet pas l'analyse du potassium. La durée totale de l'essai est de 20 semaines.

Tableau 3.7 : Conditions expérimentales pour les essais en flacons agités

Identification	**Masse sèche initiale (g)**	**Masse d'eau initiale (g)**	**Type d'échantillonnages**	**Durée de l'essai (semaines)**
FA-UQ8	50,00	500,07	Compensés	20
FA-GRE-M1	50,01	499,99	Compensés	20
FA-LAR-M3	50,07	500,01	Compensés	20
FA-MAT-M1	50,08	500,03	Compensés	20
FA-MAT-M2	49,99	500,02	Compensés	20

Figure 3.4 : Photographie du montage pour l'essai en flacons agités par échantillonnages compensés

Démantèlement

Suite au dernier échantillonnage, à la 20e semaine, la solution de lixiviation est récupérée par filtration et le solide est lavé avec de l'eau déminéralisée. Le volume du filtrat ainsi obtenu (solution d'extraction et eaux de lavage) est ajusté à 1 L et il est soumis à tous les essais qui ont été réalisés sur les échantillons périodiques, en plus de l'analyse du potassium. Le solide est récupéré intégralement, séché, pesé, homogénéisé et analysé pour les mêmes paramètres que l'échantillon pré-test.

3.3.4 Extracteur de Soxhlet modifié

Appareillage

Un extracteur de Soxhlet modifié selon les plans de Sullivan et Sobek (1982) a été fabriqué sur mesure pour les présents travaux par Le Soufflage de verre de l'Estrie enr. Ce type de Soxhlet modifié est caractérisé par une chambre d'extraction qui est positionnée à l'extérieur de la montée de la vapeur d'eau et l'absence du tube siphon. La configuration sans siphon est rapportée dans la littérature comme étant la plus

agressive et le maintien de la température à de bas niveaux, en évitant le contact entre la vapeur et l'échantillon, est nécessaire pour la comparaison avec les autres essais cinétiques (éliminer ou réduire l'effet du facteur température).

Les photographies à la figure 3.5 montrent les détails du montage. Le montage en verre est enrobé de papier d'aluminium pour mieux réfléchir la chaleur et ainsi s'assurer qu'un maximum de vapeur soit condensée dans le réfrigérant, donc atteigne l'échantillon. On note l'utilisation d'un support à échantillon en verre muni d'un fond en verre fritté pour laisser l'eau s'écouler au travers l'échantillon de haut en bas. Un thermomètre est placé à environ 1 ou 2 cm de la surface de l'échantillon pour mesurer la température à laquelle il est exposé. L'échantillonnage périodique est rendu possible par un septum auto-scellant, détaillé à la photo « c » de la figure 3.5, et une seringue munie d'une aiguille de 15 cm.

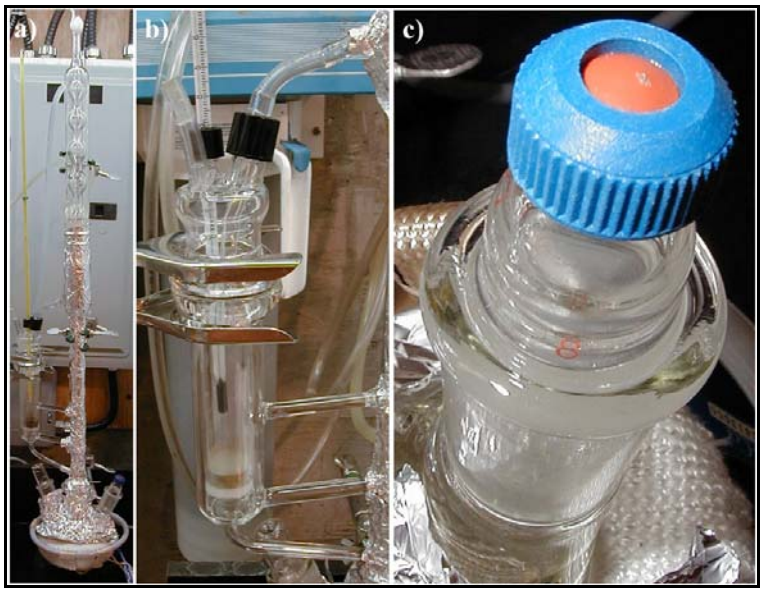


Figure 3.5 : Photographies de l'extracteur de Soxhlet modifié : a) vue d'ensemble, b) chambre à échantillon et c) septum

Description de l'essai

Lors des essais sur les 5 matériaux, environ 6 g de matériau sec est placé dans le porte-échantillon et légèrement compacté. 200 mL d'eau déminéralisée est placée dans le ballon tricol. La mante chauffante est actionnée et le début de l'essai est noté lorsque la première goutte de condensât atteint l'échantillon. Tout au long de l'essai, l'intensité de chauffage de la mante est contrôlée de façon à obtenir un débit qui n'engendre pas d'accumulation sur le dessus de l'échantillon.

Les échantillonnages de la solution d'extraction sont faits après 1, 3, 7 et 14 jours de lixiviation. Un échantillon de 50 mL est prélevé à l'aide d'une seringue et est ensuite compensé par l'ajout de 50 mL d'eau déminéralisée fraîche. L'échantillon est acidifié à chaud pour éviter toute précipitation durant le refroidissement. Encore une fois, vu le volume prélevé, les analyses de l'acidité et de l'alcalinité sont qualitatives et l'analyse de potassium est impossible. Le dernier échantillonnage, celui au 14e jour, n'est pas compensé par l'ajout d'eau déminéralisée fraîche. Le tableau 3.8 présente les masses initiales d'échantillons et les volumes d'eau déminéralisée placées dans le Soxhlet modifié ainsi que la durée de chacun des essais. Voulant vérifier la tendance à plus long terme, l'échantillon MAT-M2 a été soumis à l'extraction Soxhlet pour une durée totale de 98 jours avec échantillonnages aux jours 1, 3, 7, 14, 28, 56 et 98.

Tableau 3.8 : Paramètres de mise en place des essais en extracteur de Soxhlet modifié

Identification	Masse sèche initiale (g)	Volume d'eau initial (mL)	Durée de l'essai (jours)
SX-UQ8	6,07966	200	14
SX-GRE-M1	6,83994	200	14
SX-LAR-M3	6,32632	200	14
SX-MAT-M1	6,28230	200	14
SX-MAT-M2	6,33822	200	98

Démantèlement

Suite au dernier échantillonnage, la mante chauffante est mise hors tension et un temps de refroidissement de 18 à 24 h est alloué. Le volume final de la solution d'extraction est mesuré. La solution finale est analysée pour le potassium. Le porte échantillon contenant l'échantillon humide est pesé et placé à l'étuve durant 24 h, le tout est ensuite pesé une fois refroidi et sert au calcul de la masse finale du solide lixivié. Le matériau final est analysé pour tous les paramètres décrits à la section 3.1.

3.3.5 Mini-cellules d'altération

Description de l'essai

La méthodologie utilisée est basée sur les travaux de Cruz *et al.* (2001). La seule modification vient de la nécessité d'obtenir un volume d'eau de rinçage supérieur de façon à pouvoir réaliser les analyses nécessaires à la comparaison entre les essais. La méthode a été mise à l'échelle à la hausse en utilisant des entonnoirs Buchner plus grands : 9 cm de diamètre interne plutôt que 5 cm. Le rapport des surfaces des entonnoirs Buchner a été utilisé afin de calculer le facteur d'échelle, ceci dans le but de conserver la même épaisseur de rejet du concentrateur. En effet, la faible épaisseur d'échantillon est suspectée être à l'origine de l'agressivité de l'essai. Une masse sèche d'environ 66,7 g de rejet de concentrateur a donc été utilisée pour chacun des montages. Lors des lixiviations, le rapport eau:solide est aussi conservé et est similaire à celui utilisé en cellule d'humidité. Un volume d'eau déminéralisée de 50 mL est utilisé lors des lixiviations.

L'appareillage utilisé est constitué d'entonnoirs Buchner de 9 cm de diamètre interne munis de filtres en fibre de verre de porosité moyenne. Les filtres sont maintenus en place par l'ajout d'une graisse de silicone. Cette opération vise aussi à empêcher la formation de chemins d'écoulement préférentiels qui pourraient se former sur les côtés

de l'entonnoir. Le tout est placé sur un support à entonnoir. Un erlenmeyer à vide de 125 mL est placé sous le montage pour récupérer la solution de lixiviation.

L'échantillon est mis en place et compacté à une teneur en eau de 23 %. La solution de rinçage de mise en place (teneur en eau et rinçages des récipients), à laquelle on ajoute 50 mL d'eau déminéralisée, est récupérée après 3 h de contact, en appliquant une succion au montage de la mini-cellule, et constitue l'eau de rinçage initiale. Les lixiviations subséquentes ont lieu le lundi et jeudi de chaque semaine avec 50 mL d'eau déminéralisée. La solution est récupérée en appliquant une succion au montage suite à 3 h de contact entre l'eau déminéralisée et le matériau testé. La masse de solution récupérée est notée à chaque lixiviation. Les eaux de rinçage sont analysées pour tous les paramètres présentés à la section 3.2, sauf le potassium, l'acidité et l'alcalinité qui ne sont pas déterminés en raison du faible volume d'échantillon récupéré (typiquement entre 20 et 40 mL).

Entre les rinçages, la mini-cellule est recouverte d'un plastique doté de petites fentes pour laisser passer l'air, et minimiser la contamination par la poussière environnante. Le matériau est donc toujours en contact avec l'air ambiant et il a normalement le temps de s'assécher entre les rinçages.

La photographie à la figure 3.6 montre le montage utilisé pour mener à bien les essais en mini-cellules d'altération sur les 5 matériaux. Le tableau 3.9 résume les différents paramètres relatifs à la réalisation de l'essai. Le tableau 3.10 liste les conditions initiales de mise en place des essais en mini-cellules.

Figure 3.6 : Photographie du montage de mini-cellules d'altération

Tableau 3.9 : Caractéristiques des essais en mini-cellules d'altération

Caractéristique	Valeur
Masse d'échantillon sec	66,7 g
Fréquence de lixiviation	2 fois semaine les Lundis et Jeudis
Volume d'eau d'extraction	50 mL
Temps de contact de l'eau de lixiviation	3 h
Exposition à l'air ambiant	2 à 3 jours
Nombre de cycles	40
Durée totale de l'essai	20 semaines

Tableau 3.10 : Paramètres de mise en place des essais en mini-cellules d'altération

Identification	Masse sèche initiale (M_{s-i}) (g)	Teneur en eau initiale (w_i) (%)
MC-UQ8	66,7164	23,2
MC-GRE-M1	66,6914	23,0
MC-LAR-M3	66,7117	22,9
MC-MAT-M1	66,6940	22,9
MC-MAT-M2	66,6835	23,4

Démantèlement

Suite au dernier rinçage, l'échantillon est quantitativement transféré dans un bécher de 1 L où il est placé en contact avec 250 mL d'eau déminéralisée. Le mélange est agité durant 24 h. La solution est ensuite filtrée et le solide lavé avec environ 100 mL d'eau déminéralisée. Le filtrat ainsi récupéré est ajusté à 500 mL et nommé « lessivage

final ». Cette solution est analysée pour tous les paramètres mentionnés à la section 3.2. Cette étape vise à aller chercher un maximum de produits de réaction qui peuvent avoir précipités à l'intérieur du matériau testé. Le solide lessivé est ensuite séché, pesé, homogénéisé et analysé pour tous les paramètres décrits à la section 3.1.

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

4.1 Nature et historique des échantillons

Les échantillons utilisés au cours des présents travaux proviennent de concentrateurs ou de sites d'entreposage de rejets de concentrateur de la région de l'Abitibi-Témiscamingue, dans la province de Québec, Canada. L'échantillon UQ-8 est un rejet minier provenant directement d'un parc à rejet de concentrateur Joutel en Abitibi-Témiscamingue. Son échantillonnage a eu lieu en 1997 et a été maintenu sous eau pour le transport et mise en place à l'état humide lors des essais en cellule d'humidité et en colonne (Bussière et Benzaazoua, 1999; Benzaazoua et *al.*, 2001, 2004b). Les essais en colonne et en cellule d'humidité ont donc été réalisés sur le matériau UQ-8 frais (désormais nommé UQ-8-Frais). Une partie de l'échantillon UQ-8-Frais a été séchée, puis conservée dans un sac de plastique scellé de manière à réduire son contact avec l'air ambiant. Cependant, l'échantillon UQ-8 ayant servi aux essais cinétiques en flacons agités, en extracteur de Soxhlet modifié ainsi qu'en mini-cellule d'extraction avait subit une altération avant son utilisation (désormais nommé UQ-8-Ox). L'hypothèse la plus plausible au sujet de l'échantillon UQ-8-Ox est qu'il proviendrait de l'échantillon post-essai en cellule d'humidité réalisé en 1997. Cet échantillon permettrait donc de pousser plus loin l'altération du rejet UQ-8.

Les échantillons de rejets GRE-M1, LAR-M3, MAT-M1 et MAT-M2 ont été soumis à une phase de désulfuration de façon à obtenir des matériaux peu sulfureux et situés dans la zone d'incertitude des essais statiques. La désulfuration des rejets de concentrateur originaux frais a été réalisée à l'aide d'un banc de flottation de laboratoire et en utilisant des xanthates comme collecteurs et le méthylisobutyl carbinol

(MIBC) comme agent moussant. Le lecteur intéressé par le procédé de désulfuration peut consulter l'article de Benzaazoua et *al.* (2000).

Les prochaines sections décrivent les caractéristiques physiques, la composition chimique, la minéralogie ainsi que les résultats des essais statiques effectuées sur les rejets de concentrateur à l'étude.

4.2 Caractéristiques physiques

Cette section présente les principales caractéristiques physiques des matériaux étudiés, soient leur granulométrie, la densité des solides ainsi que leur surface spécifique.

4.2.1 Granulométrie

Les analyses des distributions granulométriques sont obtenues par granulomètre laser Malvern Mastersizer aux laboratoires de l'UQAT. La granulométrie des rejets de concentrateur comporte principalement une fraction silteuse (< 80 µm). Les résultats des courbes du pourcentage volumique cumulé sont présentés à la figure 4.1. Les données pour le pourcentage passant 80 µm, le D_{10}, D_{50}, D_{60}, D_{90} ainsi que le coefficient d'uniformité ($C_u = D_{60}/D_{10}$) de chacun des matériaux sont présentées au tableau 4.1. Ces résultats sont typiques de rejets de concentrateur provenant de mines en roches dures (Aubertin et *al.*, 1996, 2002) avec un % volumique passant 80 µm entre 80 et 100 %, un D_{10} inférieur à 5 µm et un C_u habituellement entre 5 et 15.

On remarque à la figure 4.1 et au tableau 4.1 que le matériau le plus fin est le UQ-8-Ox, suivi du matériau MAT-M1 et ensuite MAT-M2. Les matériaux GRE-M1 et LAR-M3 ont quant à eux des propriétés granulométriques similaires.

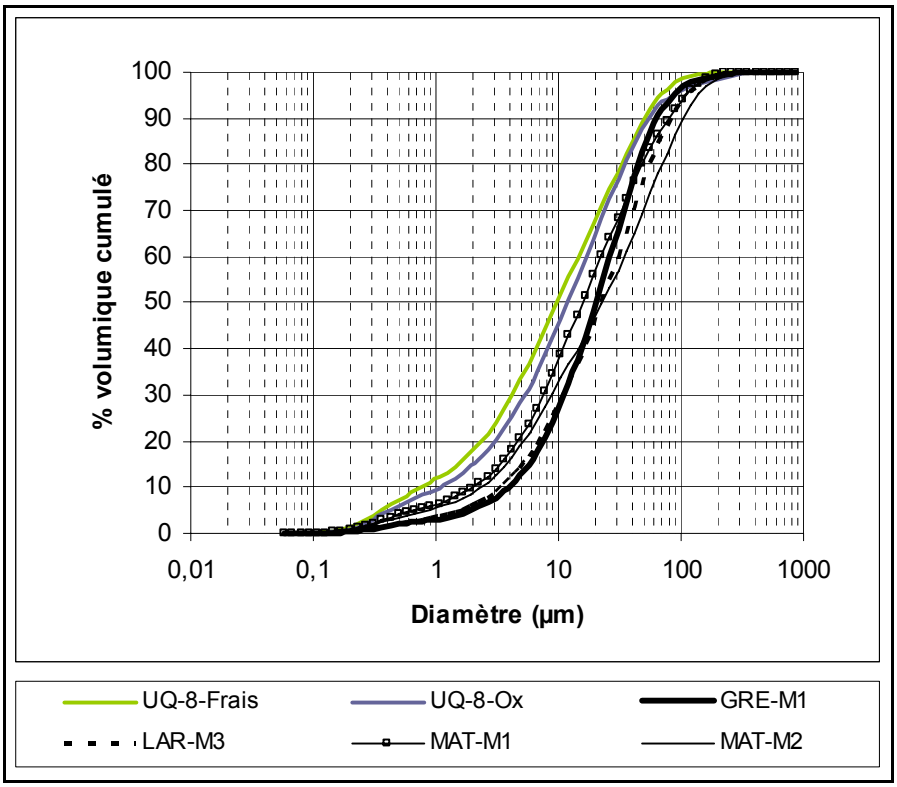


Figure 4.1 : Courbes granulométriques des matériaux étudiés

Tableau 4.1 : Paramètres obtenus des distributions granulométriques volumiques des matériaux

Matériau	**% volumique passant 80 µm (%)**	**D_{10} (µm)**	**D_{50} (µm)**	**D_{60} (µm)**	**D_{90} (µm)**	**C_u (D_{60}/D_{10}) (-)**
UQ-8-Frais	96,3	0,8	9,7	15,0	50,6	18,8
UQ-8-Ox	94,6	1,1	11,9	16,9	54,8	15,7
GRE-M1	94,0	3,9	20,4	26,4	63,8	6,7
LAR-M3	89,2	3,5	22,4	30,5	83,3	8,8
MAT-M1	90,3	2,0	15,7	22,4	78,4	11,0
MAT-M2	83,6	2,4	22,8	34,3	104,5	14,6

4.2.2 Densité relative des grains et surface spécifique

Les densités relatives des grains (D_r), par pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330, et les mesures de la surface spécifiques (S.S.), par analyseur Micromeritics Gimini III 2375, réalisées aux laboratoires de l'UQAT ont produit les résultats présentés au tableau 4.2.

On remarque que les rejets du concentrateur étudiés ont des densités relatives similaires, 2,78 et 3,07. Généralement, plus un rejet est dense, plus il contient de sulfures de fer. L'analyse du tableau 4.2 montre aussi que les matériaux UQ-8-Ox (5,89 m^2/g) et GRE-M1 (3,24 m^2/g) possèdent la plus grande surface spécifique. Cette observation est consistante avec le modèle théorique : plus un matériau possède une granulométrie fine, plus il a une surface de contact grande.

Tableau 4.2 : Densité des solides et surface spécifique des matériaux à l'étude

Matériau	D_r (-)	S.S. (m^2/g)
UQ-8-Frais	3,04	0,96
UQ-8-Ox	3,03	5,89
GRE-M1	2,90	3,24
LAR-M3	2,78	1,54
MAT-M1	3,02	1,90
MAT-M2	3,07	1,49

4.3 Analyses des métaux et des principaux anions

Les analyses des métaux et du soufre ont été réalisées aux laboratoires de l'UQAT par ICP-AES suite à une digestion chimique complète des matériaux. Les sulfates ont été déterminés par ICP-AES suite à une lixiviation acide. La teneur en soufre sulfure est calculée à l'aide des teneurs en soufre totale et en sulfate (voir l'équation 3.2). Les analyses en potassium et en silicium ont été réalisées par les Services de laboratoire géochimique SGS. Les résultats des analyses élémentaires sont fournis au tableau 4.3.

Comme le confirment les données du tableau 4.3, la présente étude porte sur des rejets de concentrateur peu sulfureux et comportant un certain pouvoir neutralisant. En effet, le soufre sulfure représente de 0,766 à 5,82 % p/p des matériaux. Dans l'ordre du moins au plus sulfureux, nous obtenons : LAR-M3 < GRE-M1 < MAT-M1 < MAT-M2 < UQ-8-Ox < UQ-8-Frais. On remarque aussi que les échantillons comportent peu de soufre sous forme de sulfates, que l'on retrouve habituellement en tant que minéraux secondaires produits suite à l'oxydation des sulfures. Ceci démontre que les rejets sont frais et peu oxydés, exception faite du matériau UQ-8-Ox qui semble altéré de par sa haute teneur en sulfates (1,37 % $S_{sulfate}$).

Le pouvoir neutralisant est relié à la présence de calcium, de magnésium et de manganèse, qui sont généralement trouvés dans des minéraux carbonatés. La présence de silicates et d'aluminosilicates est aussi suspectée à cause de la forte teneur en silicium et la présence d'aluminium. Le fer aussi est abondant et probablement contenu en majeure partie dans les silicates, puisque les sulfures sont en concentration relativement faible. Hypothèse qui sera vérifiée par l'analyse minéralogique.

Tableau 4.3 : Composition élémentaire initiale des matériaux étudiés

Élément	UQ-8-frais (% p/p)	UQ-8-Ox (% p/p)	GRE-M1 (% p/p)	LAR-M3 (% p/p)	MAT-M1 (% p/p)	MAT-M2 (% p/p)
Al	4,89	3,81	7,51	5,87	3,16	2,99
As	0,038	0,027	0	0	0	0,001
B	n/a	0,068	0,077	0,129	0,086	0,081
Ba	0,017	0,006	0,03	0,031	0,005	0,006
Be	n/a	0	0	0	0	0
Bi	n/a	0	0	0,002	0	0
Ca	4,95	3,43	2,89	1,68	3,79	3,60
Cd	0	0,015	0,002	0,002	0,002	0,002
Co	n/a	0,004	0,001	0	0,003	0,004
Cr	n/a	0,008	0,006	0,003	0,008	0,008
Cu	0,008	0,012	0,030	0,023	0,026	0,028
Fe	15,3	17,1	11,5	2,83	16,6	17,9
K	0,500	0,380	1,24	1,25	0,180	0,170
Mg	2,11	1,65	2,87	0,730	3,15	2,94
Mn	0,470	0,456	0,196	0,043	0,434	0,409
Na	1,92	1,80	1,36	1,37	1,01	1,01
Ni	n/a	0,005	0,017	0,008	0,007	0,007
Pb	0	0,008	0,034	0,046	0,028	0,028
Se	n/a	0	0	0	0	0
SiO_2	32,9	40,6	53,2	68,8	53,3	46,8
S_{total}	5,99	7,09	1,09	0,816	1,90	2,85
$S_{sulfate}$	0,166	1,37	0,240	0,050	0,190	0,234
$S_{sulfure}$	5,82	5,72	0,85	0,77	1,71	2,62
Zn	0,012	0,007	0,159	0,108	0,234	0,276

4.4 Minéralogie

Les résultats présentés dans cette section résument les observations minéralogiques visuelles et microscopiques réalisées sur les cinq matériaux initiaux (avant la réalisation des essais cinétiques).

Les résultats des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X réalisées aux laboratoires de l'UQAT sont présentés au tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Composition minéralogique des matériaux initiaux déterminée par DRX

		Abondance initiale (% p/p)					
Mineral	**Formule**	**UQ-8-Frais**	**UQ-8-Ox**	**GRE-M1**	**LAR-M3**	**MAT-M1**	**MAT-M2**
Albite	$NaAlSi_3O_8$	24,35	21,94	14,09	18,29	7,12	6,31
Ankerite	$Ca(Mg_aMn_bFe_c)(CO_3)_2$	9,59	2,59	2,98	-	8,86	8,07
Biotite	$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	0,07	0,58	-	-	-	-
Calcite	$CaCO_3$	3,66	2,34	5,35	3,14	4,27	4,38
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0,16	0,00	0,02	-	0,06	0,05
Chlorite-serpentine	$(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	6,32	6,79	17,65	6,67	13,39	11,84
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	5,24	7,33	-	-	-	-
Epidote	$Ca_2Fe^{3+}_{2.25}Al_{0.75}(SiO_4)_3(OH)$	-	-	9,24	-	-	-
Gypse	$CaSO_4.2H_2O$	0,00	3,08	-	-	-	-
Hornblende	$Ca_2[Mg_4(Al,Fe^{3+})]Si_7AlO_{22}(OH)_2$	5,21	6,76	-	-	-	-
Magnetite	$Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}O_4$	-	-	-	-	6,46	8,17
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	4,71	7,88	12,02	0,38	-	-
Paragonite	$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	-	-	7,97	14,33	-	-
Phlogopite	$KMg_3AlSi_3O_{10}F(OH)$	-	-	-	-	6,37	6,47
Pyrite	FeS_2	10,89	11,85	1,24	1,19	2,29	5,36
Quartz	SiO_2	20,33	18,00	29,42	55,97	37,75	36,91
Siderite	$Fe(CO_3)$	9,49	10,86	0,03	-	11,62	10,29
Sphalerite	ZnS	-	-	-	0,03	0,07	0,27
Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	-	-	-	-	1,75	1,89
	totaux	100,02	100,00	100,01	100,00	100,01	100,01

Tel que suspecté suite à l'analyse chimique, le rejet UQ-8-Frais est le matériau le plus sulfureux, tandis que le matériau LAR-M3 est celui comportant le moins de sulfures. Le principal sulfure observé par DRX est la pyrite, les autres sulfures observés (chalcopyrite, sphalérite) sont à l'état de traces. Autre hypothèse avancée lors de l'analyse des compositions élémentaires, le fer est contenu en majeure partie dans des minéraux autres que la pyrite, tels la chlorite serpentine, le hornblende, l'épidote et la magnétite. Les matériaux comportant le plus de minéraux neutralisants sont dans l'ordre : UQ-8-Frais, UQ-8-Ox, MAT-M1 et MAT-M2 avec des pourcentages massiques combinées en ankérite, calcite et dolomite de 18,5 %, 12,3 %, 12 %, 12,4 %, respectivement.

Selon les analyses minéralogiques, le principal minéral générateur d'acidité sera la pyrite, tandis que les principaux minéraux responsables de la neutralisation seront l'ankérite, la dolomite et la calcite. Les silicates, quoique présents, auront une contribution négligeable à la neutralisation (Jurjovec et *al.,* 2002; Kwong, 1993). On note la présence de sidérite dans les échantillons UQ-8-Frais (9,49 % Sidérite), UQ-8-Ox (10,86 % Sidérite), MAT-M1 (11,62 % Sidérite) et MAT-M2 (10,29 % Sidérite) et en traces dans GRE-M1 (0,03 % Sidérite). Bien que ce minéral comporte des anions carbonates (CO_3^{2-}), la littérature recensée lui confère un pouvoir neutralisant de faible à nul (e.g. : Norecol, 1991).

Les facteurs stoechiométriques de la composition de l'ankérite ont été déterminés par microanalyses EDS à l'aide du MEB. La méthode consistait à analyser 10 grains d'ankérite par section polie de matériau et ensuite à calculer les proportions moyennes entre le magnésium, le manganèse et le fer dans leur composition. Les résultats sont rapportés au tableau 4.5. Il est possible d'observer qu'en général le fer prédomine (entre 0,58 et 0,69), suivi du magnésium (entre 0,24 et 0,36). Le manganèse se retrouve à l'état de traces dans l'ankérite (entre 0,06 et 0,08).

Tableau 4.5 : Facteurs stoechiométriques déterminés au MEB par analyses EDS de l'ankérite pour les différents matériaux à l'étude

Matériel	Ankerite
UQ-8-Frais et Ox	$Ca(Mg_{0.24}Mn_{0.08}Fe_{0.69})(CO_3)_2$
GRE-M1	$Ca(Mg_{0,36}Mn_{0,05}Fe_{0,58})(CO_3)_2$
MAT-M1 et MAT-M2	$Ca(Mg_{0,32}Mn_{0,07}Fe_{0,60})(CO_3)_2$

4.5 Essais statiques

Cette section présente les résultats des essais statiques réalisés sur les cinq rejets avant les essais cinétiques.

4.5.1 Potentiel d'acidification et potentiel de neutralisation

Le potentiel d'acidification (PA) est calculé à l'aide de l'équation (3.2) et de la teneur en soufre sulfure présentée au tableau 4.3. Le potentiel de neutralisation (PN) est déterminé par la méthode décrite à la section 3.1.5. Le potentiel net de neutralisation (PNN) est calculé à l'aide de l'équation (3.3). Le rapport PN/PA calculé est représenté graphiquement à la figure 4.2, les limites du rapport utilisées sont celles de Adam et *al.* (1997). Le tableau 4.6 résume les résultats des essais statiques.

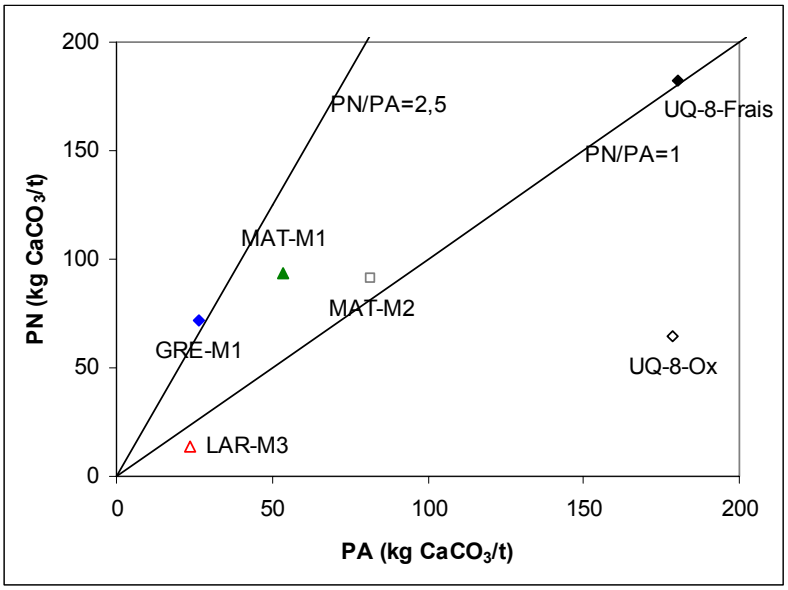


Figure 4.2 : PN *vs* PA et zone d'incertitude

Tableau 4.6 : Résultats des essais statiques réalisés sur les cinq matériaux initiaux

Paramètre	Unitées	UQ-8-Frais	UQ-8-Ox	GRE-M1	LAR-M3	MAT-M1	MAT-M2
PA	(kg $CaCO_3$/t)	182	179	26,6	23,9	53,4	81,8
PN	(kg $CaCO_3$/t)	180	64,2	71,7	13,6	93,9	91,0
PNN	(kg $CaCO_3$/t)	-2	-115	45,1	-10,3	40,5	9,3
PN/PA	(-)	0,989	0,359	2,70	0,568	1,76	1,11

4.5.2 Analyse selon le PNN

L'analyse des résultats du potentiel net de neutralisation (PNN) présentés au tableau 4.6 en utilisant les limites de Miller et *al.* (1991) montre que l'échantillon UQ-8-Ox sera clairement générateur d'acide avec son PNN de -115 kg $CaCO_3$/t. Les matériaux UQ-8-Frais (-2 kg $CaCO_3$/t) LAR-M3 (-10,3 kg $CaCO_3$/t) et MAT-M2 (9,3 kg $CaCO_3$/t) se situent quant à eux dans la zone d'incertitude du PNN (-20 à 20 kg $CaCO_3$/t). Il est donc difficile d'émettre une prédiction sur leur véritable tendance à générer ou non de l'acidité. Il semble par ailleurs que les échantillons GRE-M1 (45,1 kg $CaCO_3$/t) et MAT-M1 (40,5 kg $CaCO_3$/t) ne seraient pas générateurs d'acidité.

4.5.3 Analyse selon le rapport PN/PA

Cette analyse est plus facilement accomplie en plaçant, pour chacun des matériaux, le PN en fonction du PA sur un graphique tel que celui présenté à la figure 4.2. Selon cette approche (Adam et *al.*, 1997), les matériaux avec PN/PA > 2,5 seront classés non générateurs en vertu de leur grand pouvoir neutralisant. Les matériaux qui ont un PN/PA < 1 seront classés générateurs d'acidité puisque le pouvoir neutralisant ne suffira pas à neutraliser toute l'acidité produite par les sulfures. Tous les matériaux se situant dans l'intervalle 1 < PN/PA < 2,5 sont dans une zone d'incertitude où il est impossible de statuer avec confiance de leur nature. À la figure 4.2, les droites

représentent les limites de la zone d'incertitude. Selon cette approche les matériaux à l'étude qui sont générateurs sont UQ-8-Ox et LAR-M3, GRE-M1 sera à peine non-générateur et les matériaux UQ-8-Frais, MAT-M1 et MAT-M2 sont dans la zone d'incertitude.

4.5.4 Dernières remarques

En observant les résultats, il est difficile de statuer sur la nature de 4 des 5 matériaux à l'étude. Seulement le rejet UQ-8-Ox est clairement générateur d'acidité. Cependant, ce matériau a été sélectionné suite à l'observation que même après 15 ans d'exposition sur le site minier, aucune génération significative d'acidité n'a été observée. Pour tous les autres échantillons, des essais cinétiques sont nécessaires avant d'émettre une prédiction de leur potentiel de production de DMA. De plus, les essais cinétiques donneront une information sur la vitesse des différents processus incluant l'épuisement des minéraux. Il devient alors intéressant d'évaluer quel essai cinétique est approprié pour chacune des situation qui se présentent afin d'obtenir une prédiction conservatrice et sécuritaire.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS DES ESSAIS CINÉTIQUES

Cette section présente les principaux résultats obtenus lors des essais cinétiques sur les cinq rejets de concentrateur ayant un faible potentiel de génération d'acide à l'étude. En raison de la grande quantité de données obtenues (plus de 15000 déterminations sur les eaux de rinçage et plus de 1000 déterminations sur les matériaux post-démantèlement, sections 3.1 et 3.2) et par un souci de clarté, seulement les résultats les plus significatifs pour la prédiction du DMA sont présentés dans les lignes qui suivent. Les données détaillées se trouvent sous forme de fichiers Excel sur le CD-ROM fourni en annexe (sections A.6.2 à A.6.6).

Les données présentées dans ce chapitre sont accompagnées d'interprétations sommaires et d'hypothèses qui seront ensuite vérifiées dans le chapitre 6. Les données présentées représentent les éléments directement reliés à la formation et la neutralisation du DMA. Les données de lixiviation des métaux lourds ne sont pas présentées dans les présents travaux. Dans un premier temps, les données ponctuelles seront présentées, suivies des données cumulatives et normalisées.

5.1 Données ponctuelles

Les données ponctuelles des eaux de rinçage jugées les plus significatives sont le pH, le Eh, la conductivité, l'acidité, l'alcalinité ainsi que les teneurs en Ca, Mg, Mn, SO_4^{2-} et en Fe_{total}. Le pH, l'acidité et l'alcalinité représentent la nature acide ou basique d'une eau; le fer et les sulfates sont des produits de l'oxydation de la pyrite, le principal sulfure dans nos échantillons; les teneurs en Ca, Mg et Mn sont des produits secondaires de la neutralisation de l'acidité par les carbonates (équations 1.2 à 1.4).

Des tableaux résumant les variations des données ponctuelles pour les cinq types d'essais par matériau testé sont présentés aux tableaux 5.1 à 5.5. On retrouve dans ces tableaux les valeurs minimales, médianes, moyennes et maximales pour chacun des paramètres suivants : pH, Eh, conductivité, acidité, alcalinité, Ca, Mg, Mn, SO_4^{2-} et Fe_{total}. Les mesures de l'acidité et de l'alcalinité n'ont pas été réalisées sur les échantillons des essais en mini-cellules d'altération, car le volume des eaux de rinçage récupéré était insuffisant. L'essai en cellule d'humidité et en colonne sur le matériau UQ-8-Frais (Benzaazoua *et al.*, 2001, 2004b) ainsi que les essais en colonne sur les matériaux GRE-M1, LAR-M3, MAT-M1 et MAT-M2 ont été réalisés en partie dans une étude précédente au laboratoires de l'UQAT et, dans les deux cas, les analyses de l'acidité et de l'alcalinité n'ont pas été réalisées sur les eaux de rinçage. Les figures 5.1 à 5.5 montrent l'évolution du pH ainsi que du Eh pour tous les essais réalisés sur chacun des matériaux à l'étude.

Il est à noter que le rapport liquide/solide influence beaucoup les valeurs ponctuelles, en particulier les concentrations en métaux. En effet, plus le rapport liquide/solide est élevé pour un essai, plus les solutés seront dilués. Une correction tenant compte de la masse d'échantillon et des volumes d'eaux de rinçage est donc nécessaire avant de comparer les comportements géochimiques des matériaux durant les essais. Cette correction sera effectuée à la section 5.2.1. Les résultats non corrigés sont présentés dans la présente section, ce qui permet de montrer l'influence du rapport liquide/solide lors de l'interprétation d'essais cinétiques.

L'observation des tableaux 5.1 à 5.5 ainsi que des figures 5.1 a) à 5.5 a) montre que le pH demeure relativement élevé pour tous les essais sur tous les matériaux : typiquement entre 6,90 (observé pour l'essai en colonne sur le matériau MAT-M1) et 9,80 (observé pour l'essai en Soxhlet modifié sur le rejet GRE-M1). Une légère tendance du pH vers la hausse est observée dans la majorité des essais. Aussi, les

valeurs de pH les plus élevées (moyenne de 8,08) sont enregistrées pour les essais cinétiques sur le matériau GRE-M1 et les plus basses (moyenne de 7,62), pour les essais sur les rejets de concentrateur UQ-8. Seuls les premiers échantillonnages des essais en Soxhlet modifié sur les échantillons LAR-M3 et MAT-M2 montrent un pH acide de 5,36 et 3,77, respectivement. Ces valeurs sont corroborées par les valeurs en Fe_{total} et en acidité plus élevées dans les mêmes eaux de rinçage. Ces valeurs pourraient s'expliquer en partie par la dissolution des sels métalliques solubles contenus dans les échantillons dans les premiers temps de l'extraction. Les cations métalliques en solution confèrent à l'eau une acidité. Par exemple, le fer ferrique en solution, possède une constante d'acidité supérieure à celle de l'acide acétique (Tournier et Servant, 1983). Cette acidité est ensuite neutralisée alors que les réactions de production et de neutralisation de l'acidité dans l'échantillon démarrent.

Le potentiel d'oxydoréduction (ORP), corrigé par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH), se note « Eh » et son évolution est présentée aux tableaux 5.1 à 5.5 et aux figures 5.1 b) à 5.5 b). Les valeurs typiques de Eh enregistrés se situent entre 200 mV et 600 mV, cette dernière valeur est atteinte en Soxhlet modifié sur le matériau MAT-M2. Aucune tendance n'est apparente lors de la comparaison inter matériaux. La comparaison inter essai (basée sur les valeurs minimales) montre en général que les valeurs de Eh les plus faibles sont mesurés sur les échantillons des essais en colonne, alors que les autres essais montrent des valeurs plutôt similaires entres elles.

Tableau 5.1 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur les matériaux UQ-8 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié)

		Col	CH	MC	FA	SX
pH	Min	7,27	7,30	7,48	7,68	6,98
	Méd	7,50	7,69	7,82	7,83	7,27
	Moy	7,56	7,68	7,80	7,84	7,24
	Max	8,20	8,08	8,00	7,97	7,42
Eh (mV)	Min	364,0	332,6	335,5	348,3	328,0
	Méd	428,4	445,3	390,9	392,6	381,2
	Moy	435,6	438,8	391,3	401,2	374,2
	Max	532,6	514,5	462,0	465,0	406,0
Conductivité (µMhos)	Min	3590	812	1044	1657	1149
	Méd	4225	2160	1754	2280	1217
	Moy	5014	2312	1918	2199	1230
	Max	9360	5000	5760	2660	1338
Acidité (mg $CaCO_3$/L)	Min	34,0	n/d	n/d	3	7
	Méd	45,0	n/d	n/d	7	13
	Moy	44,7	n/d	n/d	8	13
	Max	59,0	n/d	n/d	12	20
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)	Min	421	n/d	n/d	43	7
	Méd	498	n/d	n/d	52	10
	Moy	513	n/d	n/d	54	11
	Max	614	n/d	n/d	74	16
SO_4^{2-} (mg/L)	Min	2240	392	575	989	620
	Méd	2810	1284	1168	1534	735
	Moy	3140	1509	1370	1507	726
	Max	4581	5572	6590	1932	815
Fe_{total} (mg/L)	Min	0,060	0	0,020	0,006	0,011
	Méd	0,550	0	1,02	0,025	0,029
	Moy	1,26	0,234	3,82	0,023	0,087
	Max	4,95	4,91	37,9	0,043	0,279
Ca (mg/L)	Min	474	82,6	225	345	152
	Méd	584	382	461	456	249
	Moy	579	346	431	462	231
	Max	640	555	587	574	274
Mg (mg/L)	Min	282	29,0	10,6	51,6	65,5
	Méd	436	124	18,6	89,0	2,92
	Moy	531	183	90,8	104	2,89
	Max	1100	787	1390	205	13,4
Mn (mg/L)	Min	3,64	0	0,130	0,334	1,26
	Méd	7,34	1,72	0,262	0,644	2,92
	Moy	7,51	2,32	2,14	0,873	2,89
	Max	12,2	8,19	51,6	2,92	4,46

n/d: non déterminé

Tableau 5.2 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau GRE-M1 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié)

		Col	CH	MC	FA	SX
pH	Min	7,20	7,53	7,75	7,79	7,43
	Méd	7,63	8,22	8,20	7,95	8,60
	Moy	7,57	8,12	8,12	7,96	8,61
	Max	7,94	8,39	8,39	8,15	9,80
Eh (mV)	Min	331,0	350,5	352,2	336,6	379,1
	Méd	437,0	420,0	388,5	395,1	402,8
	Moy	451,0	423,0	391,1	400,3	402,0
	Max	540,0	510,4	457,3	459,6	423,5
Conductivité (µMhos)	Min	3120	249	184	431	360
	Méd	3380	337	237	702	414
	Moy	3654	770	640	684	450
	Max	5640	4200	2980	884	610
Acidité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	0	n/d	0	0
	Méd	n/d	2,4	n/d	4	3
	Moy	n/d	2,8	n/d	5	3
	Max	n/d	11,3	n/d	14	5
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	40,0	n/d	46	13
	Méd	n/d	85,9	n/d	51	35
	Moy	n/d	83,9	n/d	55	44
	Max	n/d	136	n/d	82	91
SO_4^{2-} (mg/L)	Min	1084	30,0	14,0	132	130
	Méd	2037	55,6	26,2	292	170
	Moy	2173	417	322	295	166
	Max	2912	3355	2390	452	197
Fe_{total} (mg/L)	Min	0	0	0,005	0,005	0
	Méd	0,088	0,054	0,100	0,019	0,028
	Moy	0,171	0,084	0,325	0,020	0,028
	Max	0,880	0,596	2,81	0,057	0,034
Ca (mg/L)	Min	416	23,0	19,9	55,9	60,0
	Méd	672	26,9	24,3	112	68,4
	Moy	626	139	125	108	67,3
	Max	751	620	724	165	72,3
Mg (mg/L)	Min	20,8	13,8	6,68	14,8	0,097
	Méd	0,088	16,6	10,4	18,8	3,36
	Moy	0,171	32,8	18,7	19,2	3,43
	Max	856	514	161	24,7	6,90
Mn (mg/L)	Min	1,20	0,023	0,025	0,084	0,002
	Méd	13,6	0,040	0,037	0,142	0,052
	Moy	15,9	0,334	0,224	0,186	0,046
	Max	29,7	3,10	1,56	0,554	0,114

n/d: non déterminé

Tableau 5.3 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau LAR-M3 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié)

		Col	CH	MC	FA	SX
pH	Min	7,20	7,27	7,72	7,79	5,36
	Méd	7,56	7,99	8,02	7,95	9,16
	Moy	7,52	7,96	8,01	7,93	8,32
	Max	7,73	8,21	8,44	8,05	9,60
Eh (mV)	Min	204,0	327,4	341,7	336,9	306,1
	Méd	423,0	421,0	386,1	397,4	330,3
	Moy	399,0	421,0	388,3	397,4	348,8
	Max	520,0	503,6	457,4	461,3	428,7
Conductivité (µMhos)	Min	2470	167	136	323	124
	Méd	2905	395	183	385	199
	Moy	2722	508	237	397	188
	Max	3410	2610	1126	539	228
Acidité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	0	n/d	0	0
	Méd	n/d	2,7	n/d	5	3
	Moy	n/d	2,7	n/d	4	3
	Max	n/d	9,0	n/d	13	5
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	24,5	n/d	37	0
	Méd	n/d	47,0	n/d	45	30
	Moy	n/d	55,1	n/d	47	40
	Max	n/d	108	n/d	62	101
SO_4^{2-} (mg/L)	Min	1492	42,8	9,83	97,7	26,9
	Méd	1663	132	25,5	128	64,7
	Moy	1625	214	54,7	126	80,3
	Max	2163	1743	617	149	165
Fe_{total} (mg/L)	Min	0	0	0,009	0,015	0
	Méd	0,043	0,050	0,110	0,036	0,020
	Moy	0,410	0,073	0,225	0,043	0,020
	Max	4,59	0,656	2,06	0,157	0,034
Ca (mg/L)	Min	581	27,3	20,2	52,6	14,6
	Méd	643	70,9	26,7	70,5	25,3
	Moy	639	107	36,9	68,1	26,3
	Max	870	604	234	76,4	40,0
Mg (mg/L)	Min	26,3	0,236	0,125	0,586	0,052
	Méd	42,2	0,686	0,194	0,755	0,242
	Moy	39,2	0,073	0,494	0,755	0,196
	Max	52,6	19,8	4,40	0,934	0,249
Mn (mg/L)	Min	2,30	0,101	0,012	0,036	0
	Méd	22,5	0,125	0,018	0,078	0,011
	Moy	24,8	0,162	0,023	0,100	0,011
	Max	53,1	0,600	0,108	0,215	0,013

n/d: non déterminé

Tableau 5.4 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau MAT-M1 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié)

		Col	CH	MC	FA	SX
pH	Min	6,90	7,50	7,37	7,77	7,56
	Méd	7,52	8,16	8,08	7,96	8,76
	Moy	7,51	8,12	8,00	7,98	8,59
	Max	7,93	8,40	8,30	8,18	9,30
Eh (mV)	Min	327,0	348,2	305,9	343,9	294,9
	Méd	404,0	401,0	358,2	385,0	344,7
	Moy	408,0	405,0	361,3	395,0	341,8
	Max	519,0	480,4	442,4	467,4	383,1
Conductivité (µMhos)	Min	3120	376	225	525	346
	Méd	3400	460	295	644	368
	Moy	3607	774	500	673	383
	Max	4840	4110	2470	880	451
Acidité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	0	n/d	0	0
	Méd	n/d	2,0	n/d	5	0
	Moy	n/d	2,8	n/d	4	2
	Max	n/d	26,0	n/d	9	7
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	38,5	n/d	48	20
	Méd	n/d	84,0	n/d	60	38
	Moy	n/d	86,1	n/d	59	46
	Max	n/d	176	n/d	66	86
SO_4^{2-} (mg/L)	Min	1896	99,0	37,1	187	131
	Méd	2223	159	85,4	266	170
	Moy	2389	425	265	297	164
	Max	4463	3295	1740	473	183
Fe_{total} (mg/L)	Min	0	0,016	0,007	0,007	0
	Méd	0,345	0,045	0,083	0,015	0,034
	Moy	0,506	0,061	1,10	0,032	0,041
	Max	1,91	0,220	20,4	0,156	0,074
Ca (mg/L)	Min	501	26,9	18,7	58,6	56,6
	Méd	537	39,5	26,9	87,5	60,8
	Moy	546	111	75,8	95,6	60,3
	Max	610	580	496	164	62,9
Mg (mg/L)	Min	178	26,3	7,99	23,3	0,044
	Méd	319	35,4	14,0	26,7	6,30
	Moy	323	50,1	20,3	26,8	5,23
	Max	522	486	142	30,1	8,27
Mn (mg/L)	Min	4,30	0,038	0,051	0,064	0,004
	Méd	6,11	0,096	0,089	0,153	0,170
	Moy	6,61	0,775	0,462	0,223	0,237
	Max	13,9	14,5	9,17	0,845	0,603

n/d: non déterminé

Tableau 5.5 : Variation des valeurs ponctuelles mesurées pour divers paramètres lors des essais cinétiques sur le matériau MAT-M2 (Col : colonne; CH : cellule d'humidité; MC : mini-cellule d'altération; FA : flacon agité; SX : extracteur de Soxhlet modifié)

		Col	CH	MC	FA	SX
pH	Min	7,00	7,34	7,27	7,57	3,77
	Méd	7,57	8,13	7,96	7,87	9,05
	Moy	7,55	8,02	7,92	7,91	8,26
	Max	7,92	8,35	8,22	8,19	9,33
Eh (mV)	Min	320,0	317,4	321,6	341,0	307,4
	Méd	402,0	387,8	360,5	378,0	387,2
	Moy	408,0	393,5	360,3	382,0	384,5
	Max	522,0	487,1	429,3	439,2	595,4
Conductivité (µMhos)	Min	2740	220	211	682	364
	Méd	3280	643	312	821	455
	Moy	3275	1027	562	840	513
	Max	4060	3270	2680	1040	750
Acidité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	0	n/d	0	0
	Méd	n/d	3,5	n/d	5	0
	Moy	n/d	4,1	n/d	5	4
	Max	n/d	21,5	n/d	11	22
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)	Min	n/d	25,0	n/d	43	0
	Méd	n/d	72,7	n/d	52	71
	Moy	n/d	76,8	n/d	52	93
	Max	n/d	155	n/d	61	220
SO_4^{2-} (mg/L)	Min	1576	77,0	52,7	296	145
	Méd	2019	284	195	386	198
	Moy	2086	647	384	419	347
	Max	3595	3325	1968	596	851
Fe_{total} (mg/L)	Min	0,071	0	0	0	0
	Méd	0,458	0,051	0,036	0,029	0,006
	Moy	1,49	0,060	0,137	0,042	0,018
	Max	5,48	0,221	0,812	0,104	0,045
Ca (mg/L)	Min	498	23,1	22,3	87,7	49,7
	Méd	563	64,8	30,4	125	63,6
	Moy	559	166	92,8	132	70,5
	Max	604	662	560	204	92,5
Mg (mg/L)	Min	131	8,59	6,89	25,6	0,024
	Méd	221	44,3	12,0	30,4	0,516
	Moy	245	59,5	20,6	30,3	2,49
	Max	463	446	154	36,0	8,87
Mn (mg/L)	Min	3,90	0,064	0,062	0,127	0
	Méd	4,32	0,130	0,081	0,277	0,066
	Moy	5,96	1,49	0,679	0,341	0,367
	Max	14,6	20,5	19,1	1,37	1,47

n/d: non déterminé

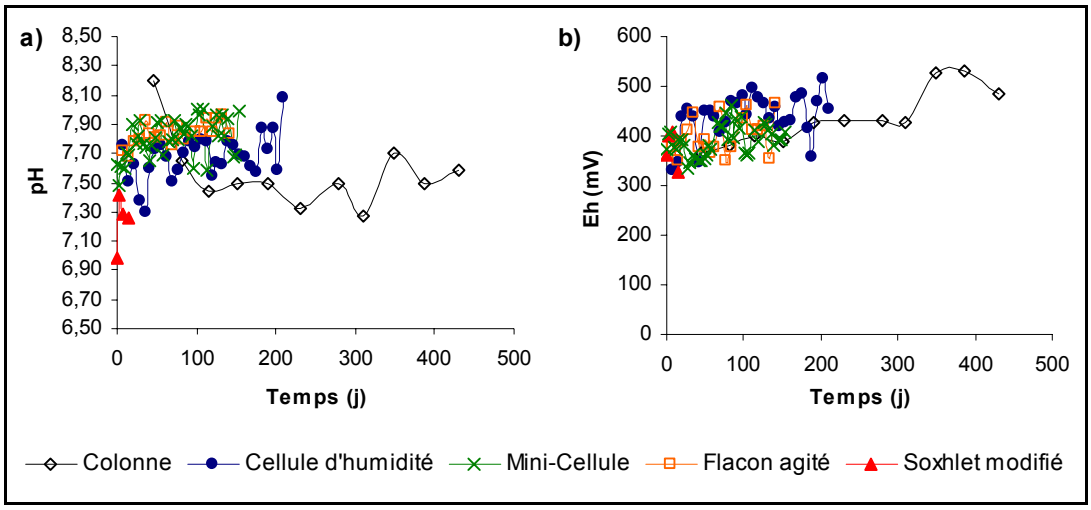


Figure 5.1 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8

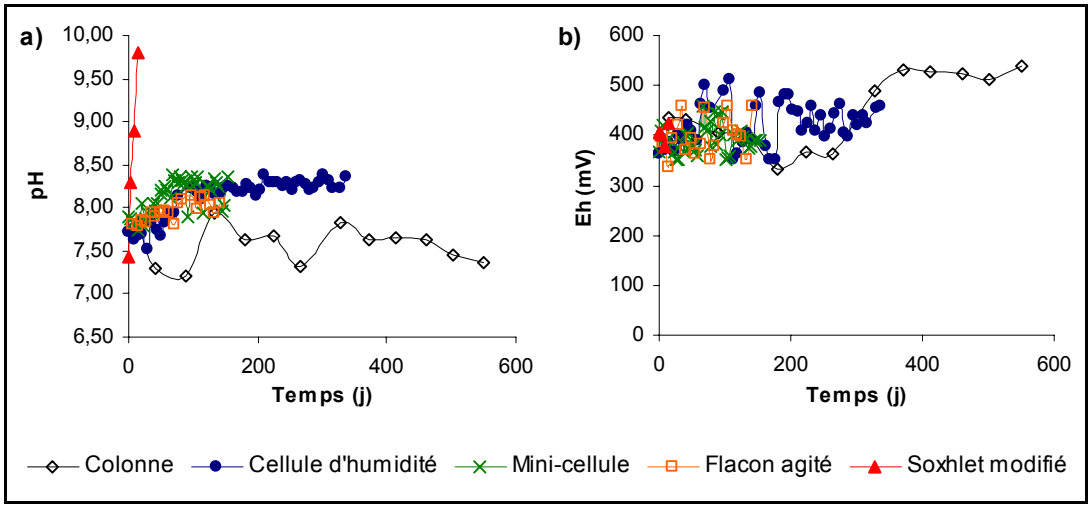


Figure 5.2 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1

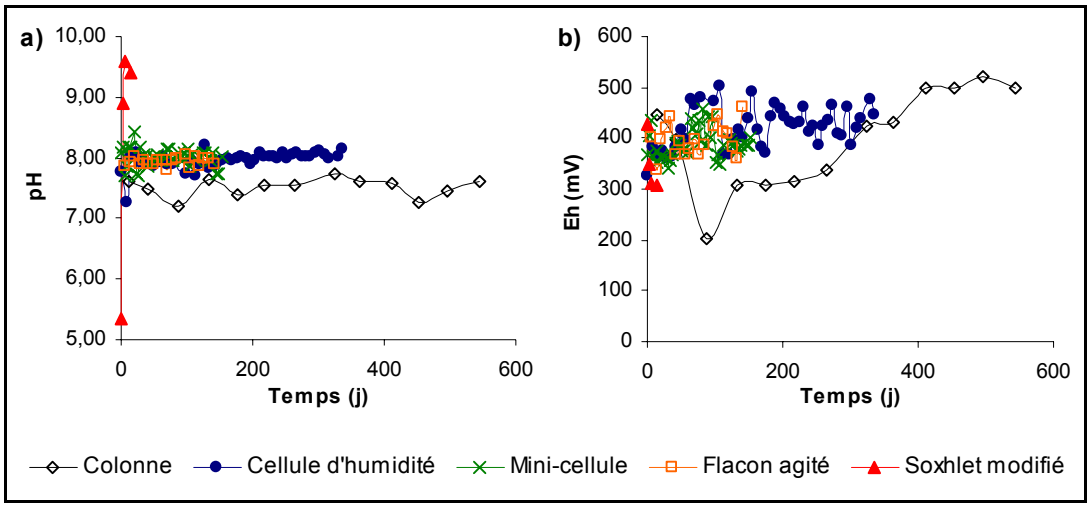


Figure 5.3 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3

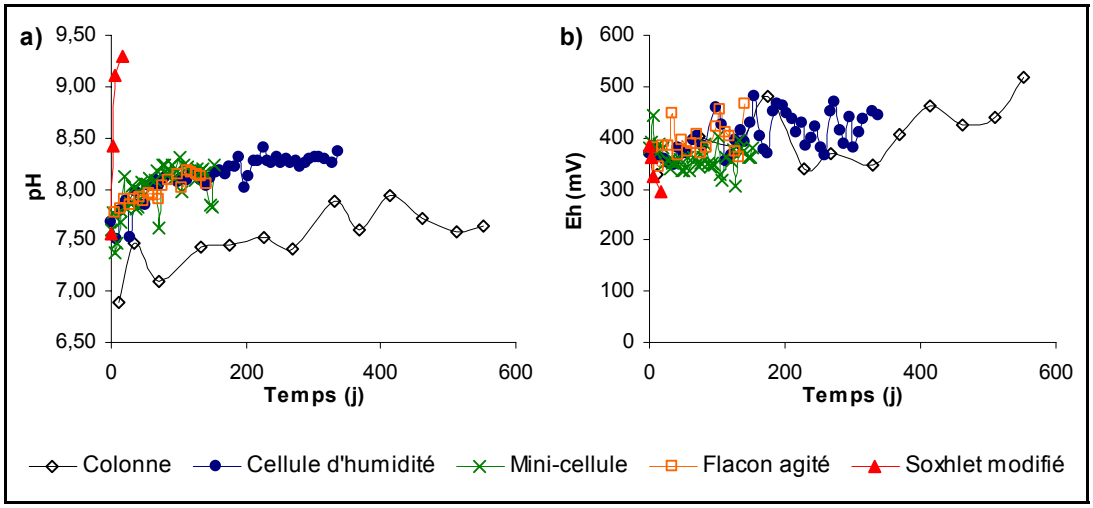


Figure 5.4 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M1

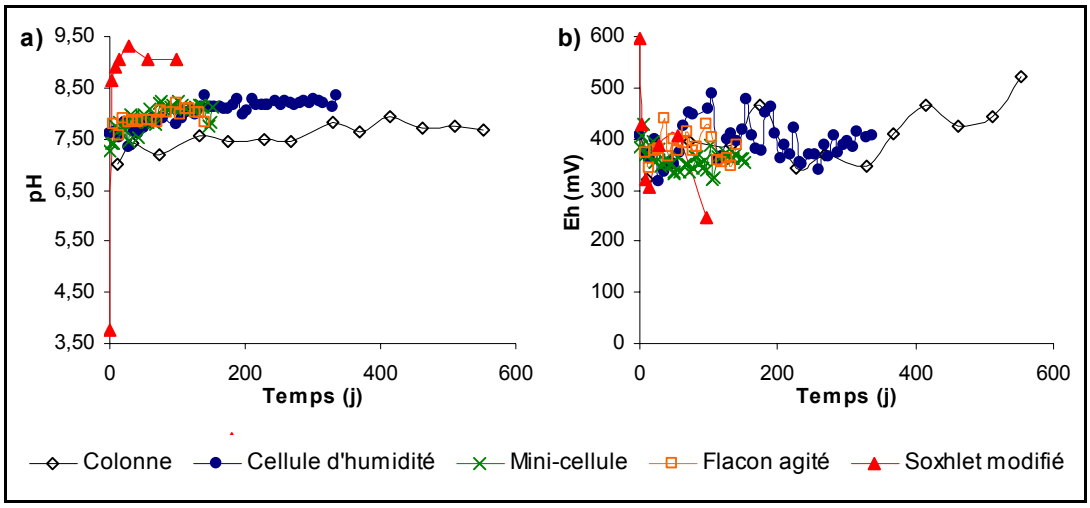


Figure 5.5 : Évolution du pH (a) et du Eh (b) lors des essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2

Les lectures de la conductivité (voir les tableaux 5.1 à 5.5) pour les essais en colonne, en cellules d'humidités et en mini-cellules d'altération ont une tendance à la baisse dans le temps pour tous les rejets de concentrateur. En flacons agités, tous les matériaux montrent une diminution de la conductivité exception faite du rejet LAR-M3 dont la conductivité augmente légèrement dans le temps. Les résultats des lectures de la conductivité sur les échantillons des essais en Soxhlets modifiés n'affichent pas de tendance claire dans le temps. Les conductivités les plus élevées sont mesurées lors des essais en colonne et en cellule d'humidité, alors que les plus faibles sont mesurées pour les essais en extracteur de Soxhlet modifié. Ces résultats sont reliés au rapport solide/liquide. En effet, ce sont les essais en colonne qui possèdent les rapports solide/liquide les plus élevés (rapport de 8). Les autres essais ont des rapports solide/liquide de 2 (cellules d'humidité), 1,33 (mini-cellules), 0,1 (flacons agités) et 0,03 (extracteurs de Soxhlet modifiés). Plus le rapport solide sur liquide est élevé, plus les concentrations ponctuelles en métaux et anions sont élevées (donc plus la conductivité sera élevée aussi), car un effet de dilution survient lorsque le rapport solide/liquide devient plus faible. L'effet de dilution sera corrigé par le calcul des charges cumulées normalisées dans la prochaine section. La plage de toutes les valeurs

obtenues se trouve entre 124 et 9360 µMhos. Les essais cinétiques réalisés sur l'échantillon UQ-8 affichent les conductivités les plus élevées (entre 812 et 9360 µMhos), alors que les différentes eaux de rinçage du matériau LAR-M3 montrent les plus basses (entre 124 et 3410 µMhos). Dans les effluents miniers démontrant du drainage minier acide, il n'est pas rare de rencontrer des conductivités entre 4800 et 14000 µMhos et même plus, jusque dans les centaines de milliers de µMhos (Aubertin et *al.*, 2002). Les eaux de rinçage de cette étude se situent donc sous les valeurs typiquement rencontrées pour les effluents contaminés par le DMA.

Au cours des analyses des eaux de rinçage de tous les essais sur tous les rejets de concentrateur, l'acidité des eaux recueillies diminue alors que l'alcalinité augmente. Typiquement, l'acidité se maintient à de faibles valeurs, près de la limite de détection de la méthode de détermination. Donc, les tendances observées pour les mesures de l'acidité proviennent plus des variations aléatoires dues à la méthode et ne seront pas exposés ici. La plage de variation de l'acidité se trouve entre 0 et 59 mg $CaCO_3$/L. L'alcalinité des eaux de rinçage se trouve entre 0 et 614 mg $CaCO_3$/L. Les eaux de rinçage des essais cinétiques sur le matériaux GRE-M1 (entre 13 et 136 mg $CaCO_3$/L) et MAT-M1 (entre 20 et 176 mg $CaCO_3$/L) possèdent généralement une alcalinité plus grande que celles des autres rejets, alors que les essais sur le matériau LAR-M3 (entre 0 et 108 mg $CaCO_3$/L) montrent les valeurs les plus basses. Cependant, la valeur ponctuelle la plus élevée obtenue pour l'alcalinité (614 mg $CaCO_3$/L) vient de l'essai en colonne sur UQ-8-Frais; malheureusement, les alcalinités n'ont pas été mesurées lors des autres essais en colonne pour fins de comparaison. Ces résultats concordent avec la caractérisation des échantillons, qui a révélé la plus grande teneur en carbonates et la plus haute valeur du potentiel de neutralisation pour les échantillons UQ-8 frais et oxydé, alors que les plus faibles valeurs (carbonates et PN) sont obtenues pour le matériau LAR-M3.

De façon générale, les concentrations ponctuelles en sulfates (SO_4^{2-}) dans les eaux de rinçage diminuent avec l'avancement des essais en colonnes, cellules d'humidité, flacons agités et mini-cellules (voir les graphiques sur le CD-ROM annexé aux sections A.6.2 à A.6.6). Les concentrations en sulfates dans les essais en extracteur de Soxhlet modifié sur tous les rejets, sauf GRE-M1, demeurent constantes ou ont une légère tendance à la hausse. Les concentrations en sulfates pour l'essai en Soxhlet sur GRE-M1 diminuent avec le temps. La plage de variation de toutes les concentrations en sulfates se situe entre 9,83 et 6590 mg/L. Les concentrations les plus élevées sont obtenues en colonne ($1084 < [SO_4^{2-}] < 4581$ mg/L), cellule d'humidité ($30 < [SO_4^{2-}] < 3355$ mg/L) et mini-cellules d'extraction ($9,83 < [SO_4^{2-}] < 6590$ mg/L), conformément aux rapports solide/liquide plus élevés pour ces essais. Dans l'ensemble des essais cinétiques, les rejets de concentrateur UQ-8 ont généralement produit les eaux de rinçage les plus concentrées en sulfates ($196 < [SO_4^{2-}] < 6590$ mg/L). Les eaux de rinçage les moins concentrées en sulfates sont généralement issues des essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3 ($9,83 < [SO_4^{2-}] < 2163$ mg/L). Les rejets UQ-8 frais et oxydé contiennent les plus fortes teneurs en soufre sulfure, retrouvé sous forme de pyrite (tableau 4.3 et 4.3), donc les plus grands potentiels de génération d'acide (tableau 4.6). Ces rejets produisent donc plus de sulfates que les autres, alors que l'oxydation de la pyrite prend place au cours des essais. Le matériau LAR-M3, quant à lui, est le moins sulfureux de tous les matériaux ; sa production de sulfates est donc modeste. Il faut être prudent cependant avec ces interprétations préliminaires, puisque les précipitations de sulfates secondaires peuvent venir diminuer les sulfates mesurés en solution. La précipitation de minéraux secondaires sera investiguée au chapitre 6.

Les concentrations en fer dans les échantillons d'eaux de rinçage de tous les essais sur tous les matériaux se sont maintenues à de très faibles valeurs, ne dépassant que très rarement 5 mg/L. Pour l'essai en mini-cellule sur le matériau UQ-8-Ox, un épisode de largage de fer est noté pour la période entre les 37e et 58e jours, où les concentrations

en fer atteignent la valeur maximale de 37,9 mg/L. L'essai en mini-cellule sur l'échantillon MAT-M1 a aussi produit un pic isolé de production de fer (20,4 mg/L) au 146e jour. Aucune tendance générale ne peut être établie en ce qui concerne la comparaison inter matériau. Comme nous le verrons ultérieurement, les faibles concentrations en fer dans les essais cinétiques s'expliquent en bonne partie par la précipitation de celui-ci dans les colonnes sous forme de minéraux secondaires.

Les concentrations ponctuelles en Ca, Mg et Mn des eaux de rinçage ont tendance à diminuer avec le temps pour les essais en cellule d'humidité, en mini-cellule d'altération et en flacon agité et ce, pour tous les matériaux. Les essais en colonne et en Soxhlet modifié montrent plutôt des tendances stables ou légèrement à la hausse des concentrations en Ca, Mg et Mn. Les concentrations les plus élevées en Ca, Mg et Mn sont rencontrées dans les eaux de rinçage des essais en colonne ($416 < [Ca] < 870$ mg/L; $20,8 < [Mg] < 1100$ mg/L; $1,20 < [Mn] < 53,1$ mg/L), en cellule d'humidité ($23,0 < [Ca] < 662$ mg/L; $0,236 < [Mg] < 514$ mg/L; $0 < [Mn] < 20,5$ mg/L) et en mini-cellules d'altération ($18,7 < [Ca] < 724$ mg/L; $6,68 < [Mg] < 1390$ mg/L; $0,012 < [Mn] < 51,6$ mg/L). Ces résultats sont reliés au rapport solide/liquide plus élevés en colonne, cellule d'humidité et mini-cellule que les deux autres essais. Les eaux de rinçage des essais en flacons agités et en Soxhlets sont plus diluées. En ce qui a trait à la comparaison inter matériau, les eaux de rinçage provenant des essais cinétiques réalisés sur le matériau UQ-8-Ox sont généralement les plus concentrés en Ca, Mg et Mn ($41,3 < [Ca] < 640$ mg/L; $10,6 < [Mg] < 1390$ mg/L; $0 < [Mn] < 51,6$ mg/L), tandis que les échantillons provenant des essais réalisés sur les rejets LAR-M3 sont généralement les moins concentrés ($20,2 < [Ca] < 870$ mg/L; $0,052 < [Mg] < 52,6$ mg/L; $0 < [Mn] < 53,1$ mg/L). Ces observations s'expliquent par le fait que les échantillons UQ-8-Frais et UQ-8-Ox possèdent des teneurs relativement fortes en calcium et magnésium par rapport aux autres matériaux alors que le matériau LAR-M3 possède les plus faibles teneurs (tableau 4.3). Ces données sont aussi reliées à la quantité de minéraux neutralisants contenus dans les matériaux (représentée par les

teneurs en ankérite et en calcite ainsi que par le PN). À ce titre, les rejets UQ-8 contiennent les plus grandes valeurs, alors que LAR-M3 contient les plus basses (tableau 4.4).

5.2 Données cumulatives

La présente section présente les équations utilisées pour le calcul des charges ponctuelles et cumulatives. On montre aussi l'évolution des charges cumulatives en SO_4^{2-}, Ca, Mg et Mn tout au long des essais cinétiques réalisés sur les cinq rejets de concentrateur.

5.2.1 Calculs de charge

Calcul de la charge ponctuelle

L'équation utilisée pour le calcul de la charge ponctuelle lors des rinçages des colonnes, des cellules d'humidité et des mini-cellules d'altération est la suivante :

$$C_{Mi} = V_i \times [M]_i \qquad [5.1]$$

où :

C_{Mi} : charge du paramètre « M » au rinçage « i » (mg)

V_i : volume récupéré suite au rinçage « i » (L)

$[M]_i$: concentration du paramètre « M » mesuré dans le rinçage « i » (mg/L)

i : numéro séquentiel du rinçage

L'équation 5.2 permet de calculer la charge ponctuelle additionnelle, qui représente la charge en produits de réactions qui ont été produits entre deux échantillonnages. Cette

donnée est utilisée lors des échantillonnages en flacons agités ou en extracteurs de Soxhlet modifiés. Ces deux essais utilisent la méthode de prélèvements compensés par l'ajout du même volume d'eau déminéralisée fraîche. La méthode de calcul utilisée pour la charge doit donc tenir compte de la charge résiduelle suite aux échantillonnages précédents (les 150 mL restants suite à l'échantillonnage en Soxhlet, par exemple). La charge du premier prélèvement se calcule à l'aide de l'équation 5.1. La charge ponctuelle additionnelle des échantillonnages subséquents se calcule à l'aide de l'équation 5.2 en soustrayant la charge résiduelle suite à chacun des échantillonnages compensés.

$$C_{add\ Mi} = V_0[M]_i - \underbrace{(V_0 - V_{i-1})[M]_{i-1}}_{\substack{\text{Charge résiduelle} \\ \text{échantillonnage précédent}}} \qquad [5.2]$$

où :

$C_{add\ Mi}$: charge ponctuelle additionnelle du paramètre « M » au prélèvement « i » (mg)

V_0 : volume initial de solution d'extraction (mL)

V_i : volume du prélèvement « i »

$[M]_i$: concentration du paramètre « M » dans le prélèvement « i » (mg/L)

« i » : numéro séquentiel de l'échantillonnage

Un exemple de calcul pour les mesures en sulfate lors de l'essai en Soxhlet sur le matériau MAT-M2 entre les échantillonnages 3 et 4, effectuées aux jours 7 et 14, est présenté pour illustrer le calcul.

Exemple :

$[SO_4^{2-}]_3$ = 171 mg/L = concentration en sulfate mesurée à l'échantillonnage 3

$[SO_4^{2-}]_4$ = 198 mg/L = concentration en sulfate mesurée à l'échantillonnage 4

V_0 = 0,200 L = volume initial, car le volume est toujours compensé

V_3 = 0,050 L = volume de l'échantillonnage 3

$$C_{add\ Sulfate4} = V_0\left[SO_4^{2-}\right]_4 - \underbrace{(V_0 - V_3)\left[SO_4^{2-}\right]_3}_{\substack{\text{Charge résiduelle} \\ \text{échantillonnage précédent}}}$$

$$C_{add\ \text{Sulfate}\,4} = (0{,}200\ L \times 198\ mg/L) - [(0{,}200\ L - 0{,}050\ L) \times 171\ mg/L]$$

$$C_{add\ \text{Sulfate}\,4} = 13{,}9\ mg$$

Calcul de la charge cumulative

La charge cumulative est obtenue par l'addition des charges ponctuelles ou des charges ponctuelles additionnelles, tel que représenté par les équations 5.3 et 5.4 respectivement.

$$C_{c_{Mi}} = \sum_{n=0}^{i} C_{Mn} \qquad [5.3]$$

$$C_{c_{Mi}} = \sum_{n=0}^{i} C_{add\ Mn} \qquad [5.4]$$

où :

Cc_{Mi} : charge cumulée du paramètre « M » à l'échantillonnage « i » (mg)

C_{Mn} : charge ponctuelle du paramètre « M » à l'échantillonnage « n » (mg)

$C_{add\ Mn}$: charge ponctuelle additionnelle du paramètre « M » à l'échantillonnage « n » (mg)

n et i : numéros séquentiels des échantillonnages

Calcul de la charge cumulative normalisée

La charge cumulative est normalisée par la masse en kilogrammes de l'échantillon initial sec à l'aide de l'équation 5.5. Cette opération permet de comparer les résultats

des différents essais sur une base commune et de réduire l'impact du rapport liquide/solide des essais (Morin et Hutt, 1997).

$$\overline{C_{C_{Mi}}} = \frac{C_{C_{Mi}}}{m_0} \qquad [5.5]$$

où :

$\overline{C_{C_{Mi}}}$: charge cumulative normalisée (mg/kg)

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

5.2.2 Éléments majeurs

On retrouve dans cette section l'évolution des charges cumulatives normalisées en SO_4^{2-} et en Ca, Mg, et Mn additionnés pour tous les matériaux et pour chaque essai. Il s'agit des principaux éléments témoignant de la production de l'acidité (oxydation des sulfures) ainsi que de sa neutralisation (consommation des carbonates).

Les graphiques des charges cumulatives normalisées en fonction du temps dans cette section incluent aussi les pentes initiales, finales ainsi que le temps où l'inflexion de la courbe a lieu (quand le phénomène d'inflexion est présent). La figure 5.6 est une représentation schématisée du calcul des pentes initiales et finales ainsi que l'identification du point d'inflexion. Des régressions linéaires sont produites pour les sections quasi-linéaires initiale et finale de la courbe expérimentale et les pentes de ces régressions sont calculées. Pour que l'inflexion soit considérée comme significative, les pentes initiales et finales déterminées doivent différer de plus d'un ordre de grandeur. La position du point d'inflexion est évaluée de façon graphique. Le point d'inflexion utilisé afin de déterminer le temps à l'inflexion (calculé mathématiquement) est l'intersection entre les deux droites de régressions linéaires initiale et finale.

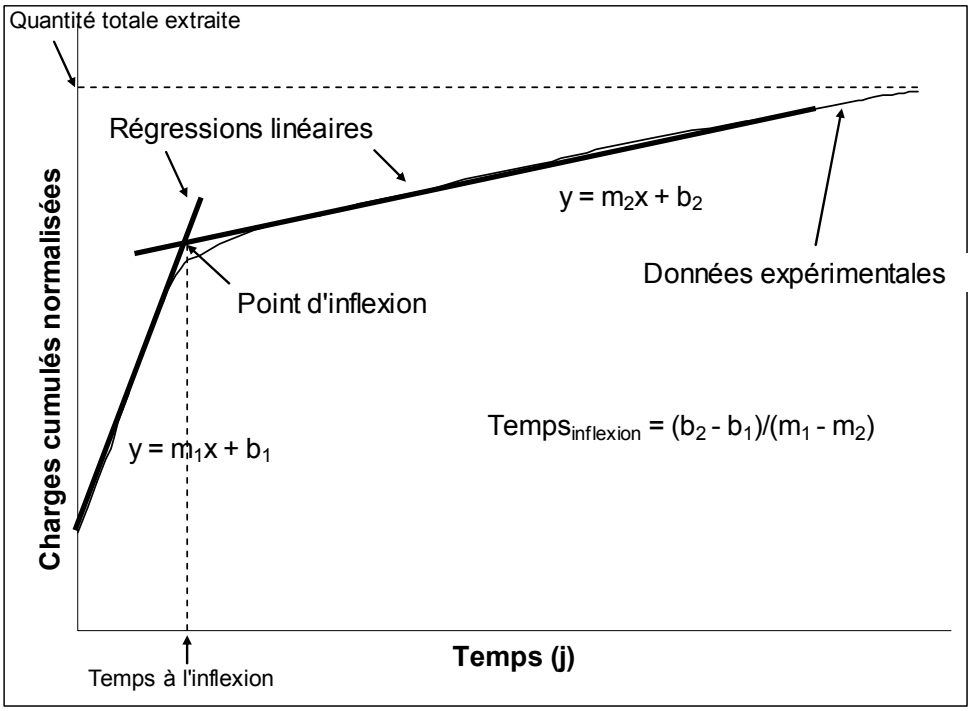


Figure 5.6 : Exemple du calcul des taux d'accumulation pour les graphiques des charges cumulées

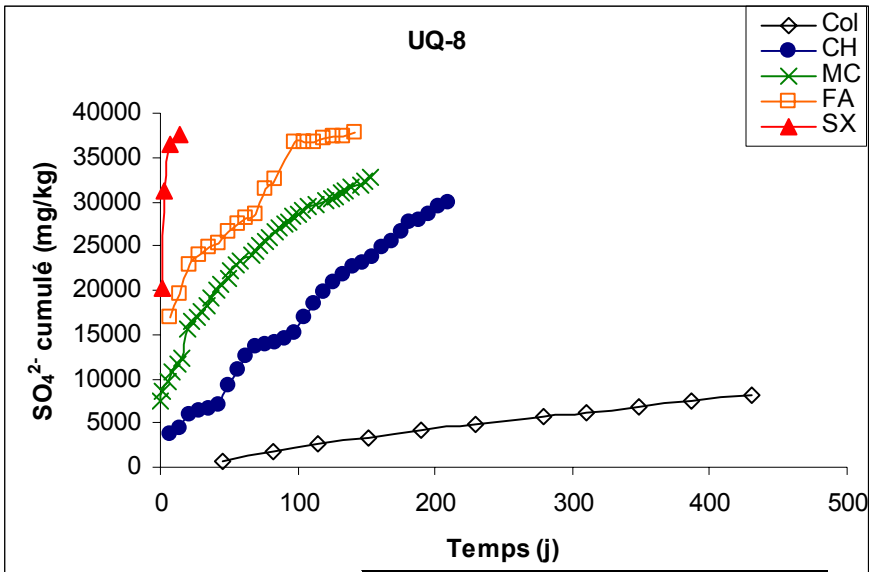
Sulfate

Les ions sulfates en solution sont des produits directs de l'oxydation des sulfures, donc de la production d'acidité, comme le montre l'équation 1.1. Les ions sulfates contenus dans les eaux de rinçage peuvent aussi provenir de la dissolution d'autres minéraux, tels le gypse et autres sulfates secondaires. Cependant, dans la présente étude, réalisée principalement sur des rejets de concentrateur frais et bien conservés, la présence de minéraux sulfatés est négligeable (voir les tableaux 4.3 et 4.4). Seulement le matériau UQ-8-Ox comporte une teneur importante en soufre sulfate (1,37 % $S_{sulfate}$), mais la totalité des sulfates sont lixiviés dans les premiers rinçages des essais (calculs d'épuisements élémentaires non présentés, mais disponibles sur le CD-ROM en annexe sections A.6.2 à A.6.6). La charge en sulfates représente donc un traceur témoignant de

la quantité d'acidité produite. Rappelons ici que le fait de normaliser les valeurs par rapport à la masse sèche de l'échantillon permet de tenir compte de l'effet de dilution des essais ayant un rapport liquide/solide élevé. Les essais pourront donc être comparés sur une base commune.

Les figures 5.7 à 5.11 montrent l'évolution de la charge cumulative normalisée en sulfate pour les 5 types d'essais pour chacun des rejets de concentrateur testés. Pour chacun des graphiques, les pentes ainsi que les informations complémentaires concernant les points d'inflexions (s'il y a lieu) sont fournies. La pente d'une courbe des charges en sulfates cumulés informe sur la vitesse de production des sulfates, donc de la production d'acide.

L'observation de la figure 5.7 montre que pour les matériaux UQ-8, l'ordre suivant peut être dressé quant à la quantité totale de sulfates par kg extrait par les différents protocoles d'essai cinétiques : colonne (8046 mg/kg) < cellule d'humidité (29968 mg/kg) < mini-cellule d'extraction (32674 mg/kg) < extracteur de Soxhlet modifié (37522 mg/kg) < flacon agité (37813 mg/kg). Le même ordre relatif peut être établi en ce qui a trait à la pente initiale des courbes. Les pentes initiales observées pour les différentes courbes varient entre 18,8 mg kg^{-1} j^{-1}, dans le cas de l'essai en colonne, jusqu'à 5390 mg kg^{-1} j^{-1}, dans le cas de l'essai en Soxhlet modifié. Ces données démontrent que l'essai en Soxhlet modifié est le plus agressif pour oxyder les sulfures. On observe, dans ces cas, des points d'inflexions marqués pour les essais en flacons agités (où la pente passe de 350 à 29,3 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 59 jours), en extracteur de Soxhlet modifiés (5390 à 148 mg kg^{-1} j^{-1} à 4 jours) et en mini-cellules d'altération (319 à 129 mg kg^{-1} j^{-1} à 42 jours).

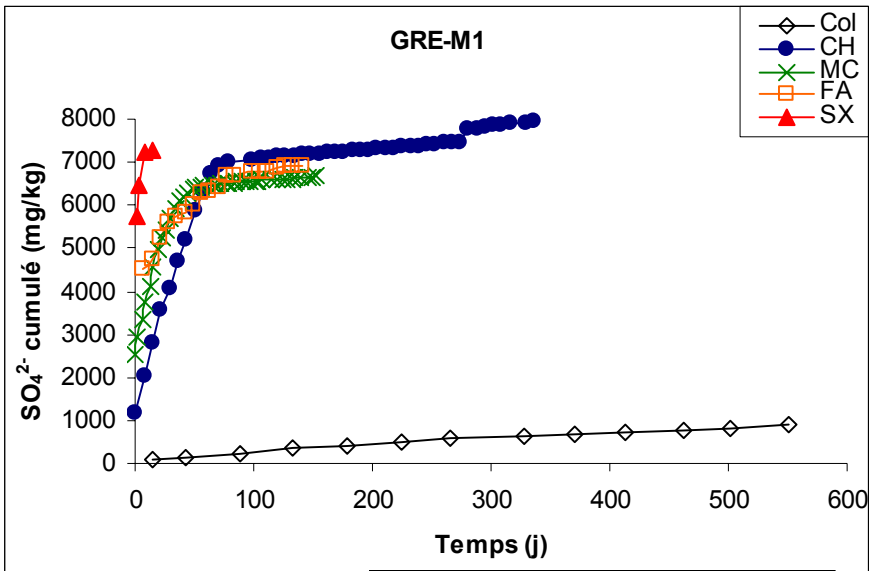


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	18,8	134	318	350	5390
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	n/a	129	29,3	148
Inflexion au temps	(j)	n/a	n/a	42	59	4

Figure 5.7 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8

Les courbes d'évolution du sulfate cumulatif normalisé pour le matériau GRE-M1, montrées à la figure 5.8, affichent un comportement différent de ceux des matériaux UQ-8. L'essai en colonne extrait la moins grande quantité de sulfates (2192 mg/kg) alors que l'essai en cellule d'humidité en extrait un maximum (7841 mg/kg). Les autres essais extraient au total des quantités en sulfates intermédiaires : mini-cellule (6670 mg/kg), flacon agité (6927 mg/kg) et Soxhlet modifié (7295 mg/kg). Pour le matériau GRE-M1, un trait caractéristique est noté : l'atteinte d'un bris de pente (point d'inflexion) bien déterminé dans les courbes des essais en cellule d'humidité et en mini-cellule d'altération. Ce point d'inflexion se retrouve après 62 jours pour l'essai en cellule d'humidité et 32 jours pour l'essai en mini-cellule. L'essai en flacon agité montre aussi un ralentissement, mais plutôt progressif. Suite aux points d'inflexion de ces trois essais, les pentes deviennent très similaires entre elles et semblables à la pente de l'essai en colonne : 2,26 mg kg^{-1} j^{-1} pour l'essai en cellule d'humidité,

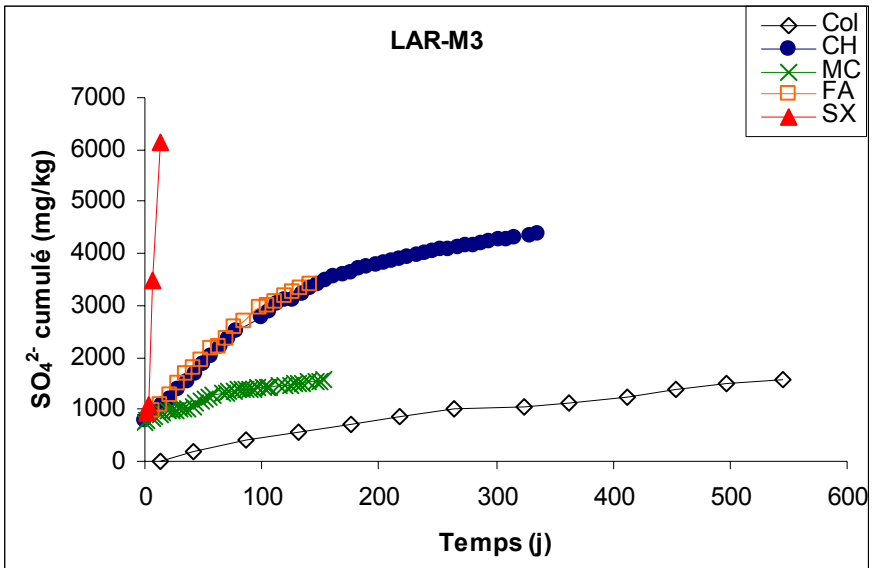
2,35 mg kg^{-1} j^{-1} pour l'essai en mini-cellules d'altération, 4,06 mg kg^{-1} j^{-1} pour l'essai en flacon agité et 2,95 mg kg^{-1} j^{-1} pour l'essai en colonne. L'apparition d'un ralentissement suivi de pentes qui sont dans le même ordre de grandeur pour 4 types d'essai pourrait s'expliquer par une passivation des surfaces des grains de pyrite par la précipitation de minéraux secondaires à leurs surfaces (Monroy, 2002), l'épuisement des ultrafines ou l'épuisement des sulfures. Ces hypothèses seront évaluées au chapitre 6 où ces phénomènes et les causes des bris de pente seront discutés en détail. Classés selon la pente initiale croissante des courbes, nous obtenons : colonne (3,52 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (52,6 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (88,8 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule d'altération (117 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet (361 mg kg^{-1} j^{-1}). Encore une fois, le test le moins agressif est l'essai en colonne, alors que le plus agressif est celui en Soxhlet modifié.



		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	3,52	88,8	117	52,6	361
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	2,26	2,35	4,06	14,0
Inflexion au temps	(j)	n/a	62	32	47	5

Figure 5.8 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1

La figure 5.9 montre que, pour le matériau LAR-M3, l'ordre suivant est obtenu pour la quantité totale de sulfates extraits : mini-cellule d'altération (1561 mg/kg) < colonne (1587 mg/kg) < flacon agité (3388 mg/kg) < cellule d'humidité (4364 mg/kg) < Soxhlet modifié (6127 mg/kg). Une différence notable est observée quant aux résultats de l'essai en mini-cellules d'altération sur le matériau LAR-M3 comparativement aux autres matériaux. Cette différence est causée par un problème lors du déroulement de l'essai en mini-cellule. En effet, des problèmes d'imprégnation et de percolation des eaux de rinçage à travers le matériau, donc une dissolution incomplète des produits de l'altération, ont été observés. On peut aussi noter à la figure 5.9 que les courbes de sulfates cumulés dans les essais en cellule d'humidité et en flacon agité sont pratiquement imbriquées. On observe une diminution progressive des pentes des courbes des essais en cellule d'humidité, en mini-cellules d'altération ainsi qu'en flacon agité. En ordre de pente initiale croissante, nous obtenons : colonne (2,77 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule (12,6 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (21,9 mg kg^{-1} j^{-1}) ≅ flacon agité (22,5 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet (456 mg kg^{-1} j^{-1}). L'essai le plus agressif pour extraire les sulfures est l'essai en Soxhlet modifié et le moins agressif est l'essai en colonne.

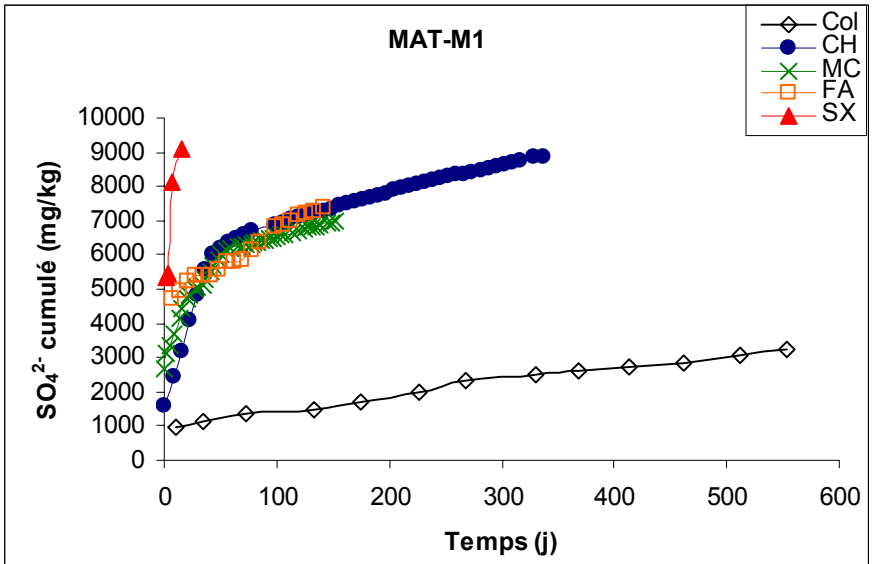


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	2,77	21,9	12,6	22,5	456
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	4,63	2,64	11,1	n/a
Inflexion au temps	(j)	n/a	121	40	89	n/a

Figure 5.9 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3

Les résultats pour le matériau MAT-M1 sont présentés à la figure 5.10. Tout comme pour le matériau GRE-M1, il est possible d'observer des points d'inflexion pour les courbes représentant les résultats cumulatifs en sulfates des essais en cellule d'humidité et en mini-cellule d'altération. Le changement se produit après environ 31 jours pour la mini-cellule (la pente passe de 102 mg kg^{-1} j^{-1} à 8,49 mg kg^{-1} j^{-1}) et après environ 45 jours pour la cellule d'humidité (de 107 mg kg^{-1} j^{-1} à 8,86 mg kg^{-1} j^{-1}). Après l'inflexion, les pentes sont beaucoup plus faibles pour les deux essais et sont assez proches de la pente obtenue pour l'essai en colonne (4,13 mg kg^{-1} j^{-1}). En ordre croissant de la quantité totale de sulfates extraits, les essais se classent : colonne (3236 mg/kg), mini-cellule d'altération (6980 mg/kg), flacon agité (7382 mg/kg), cellule d'humidité (8890 mg/kg), finalement, l'extracteur de Soxhlet modifié (9092 mg/kg). En ordre croissant de la pente initiale des courbes : colonne

(4,13 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon (20,2 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule d'altération (102 mg kg^{-1} j^{-1}) ≅ cellule d'humidité (107 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (688 mg kg^{-1} j^{-1}). Avant l'atteinte des points d'inflexion, l'essai le plus agressif est le Soxhlet modifié, alors que le moins agressif est celui en colonne.

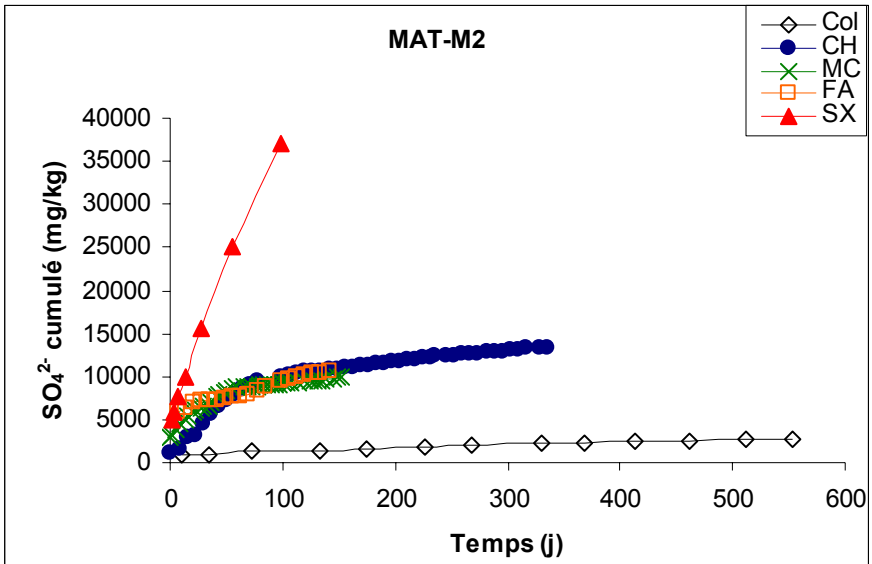


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	4,13	107	102	20,2	688
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	8,86	8,49	n/a	195
Inflexion au temps	(j)	n/a	45	31	n/a	7

Figure 5.10 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M1

Les résultats des essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2 sont présentés à la figure 5.11. Les essais cinétiques sur le matériau MAT-M2 ont extrait au total des quantités de sulfates de 2780 mg/kg lors de l'essai en colonne, 10016 mg/kg lors de l'essai en mini-cellule, 10599 mg/kg lors de l'essai en flacon agité, 13446 mg/kg lors de l'essai en cellule d'humidité et, finalement, 37123 mg/kg lors de l'essai en Soxhlet modifié. Des changements de pentes sont observés lors des essais en cellule d'humidité (après environ 77 jours) ainsi qu'en mini-cellule d'altération (après environ 34 jours). Les pentes passent alors de 162 à 12,5 mg kg^{-1} j^{-1} pour l'essai en mini-cellules et de 104

à 14,6 mg kg^{-1} j^{-1} pour l'essai en cellule d'humidité. On peut noter que les pentes finales sont similaires, mais, contrairement aux autres matériaux, elles demeurent d'un ordre de grandeur supérieures à celle de l'essai en colonne (3,49 mg kg^{-1} j^{-1}). Les essais peuvent être classés en ordre croissant de pente initiales des courbes : colonne (3,49 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (34,9 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (104 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule (162 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (334 mg kg^{-1} j^{-1}). Ces données montrent que l'essai qui produit les sulfates avec le plus d'agressivité est l'extracteur de Soxhlet modifié, alors que le moins agressif est l'essai en colonne.



		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	3,49	104	162	34,9	334
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	14,6	12,5	n/a	n/a
Inflexion au temps	(j)	n/a	77	34	n/a	n/a

Figure 5.11 : Évolution de la charge cumulée normalisée en sulfates dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2

En comparant la figure 5.10 et la figure 5.11, on voit que les pentes des courbes cumulées en sulfates pour le matériau MAT-M2 sont toutes supérieures à celles pour le matériau MAT-M1. Rappelons que la différence entre ces deux matériaux réside dans le fait que MAT-M2 est un mélange légèrement plus sulfureux que le matériau MAT-

M1; les autres minéraux de gangue sont essentiellement les mêmes pour les deux matériaux (voir chapitre 4). Les tableaux 4.3, 4.4 et 4.6 montrent bien une teneur supérieure en sulfures (sous forme de pyrite), entraînant un PA plus grand pour le matériau MAT-M2. Les résultats des essais cinétiques confirment la plus grande réactivité de l'échantillon MAT-M2, qui s'observe par une plus grande production de sulfates.

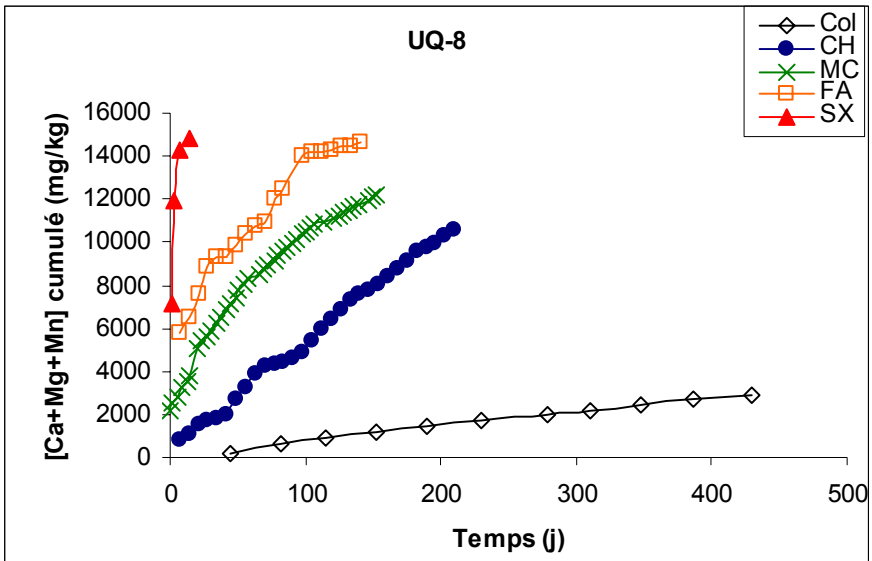
Une analyse des figures 5.7 à 5.11 montre, autant au niveau des quantités totales de sulfates extraites que des pentes des courbes, que le matériau le moins réactif est LAR-M3 et que les rejets les plus réactifs sont les UQ-8. Ces observations sont conformes aux résultats des analyses chimiques, minéralogiques et aux essais statiques (tableaux 4.3, 4.4 et 4.6) qui donnent une plus grande quantité de sulfures pour les matériaux UQ-8 et une valeur plus faible pour le matériau LAR-M3. Pour plus d'informations sur les comparaisons inter matériaux, présentées essai par essai, le lecteur intéressé peut consulter les fichiers Excel contenus dans le dossier « A.6.8 - Comparaison inter-matériau (finale) » sur le CD-ROM en annexe.

Calcium, magnésium et manganèse

La neutralisation de l'acidité contenue dans l'eau interstitielle est principalement due à l'action des carbonates dans les rejets de concentrateur (Kwong, 1993; Jurjovec *et al.,* 2002), tel que montré aux équations 1.2 à 1.4. Les sous produits des réactions de neutralisation de l'acidité par les minéraux carbonatés sont principalement le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le manganèse (Mn). On a vu au chapitre 4 que les éléments Ca, Mg et Mn sont essentiellement contenus dans des minéraux carbonatés (voir le tableau 4.4 et son interprétation). Le suivi des charges additionnées en Ca, Mg et Mn cumulatives devrait représenter un portrait de la neutralisation totale qui est produite par les minéraux carbonatés (Benzaazoua et *al.*, 2001).

Les figures 5.12 à 5.16 représentent les évolutions de la charge normalisée en [Ca+Mg+Mn] cumulative pour chacun des cinq essais réalisés sur chacun des cinq matériaux. Les pentes initiales, finales ainsi que les positions des points d'inflexions (s'il y a lieu) sont présentées au bas des figures. Les pentes des courbes [Ca+Mg+Mn] en fonction du temps représentent les taux de réaction de minéraux carbonatés avec l'acidité contenue dans les eaux interstitielles, donc les taux de neutralisation de l'acidité.

La figure 5.12 montre que les essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8 n'extraient pas les sous produits de neutralisation au même rythme. Placés en ordre croissant de la quantité totale de [Ca+Mg+Mn] extraite, on retrouve les essais en colonne (2913 mg/kg), en cellule d'humidité (10542 mg/kg), en mini-cellule d'altération (12238 mg/kg), en flacon agité (14628 mg/kg) et en extracteur de Soxhlet modifié (14853 mg/kg). Les essais montrant un point d'inflexion sont : mini-cellule d'altération (de 106 à 33,7 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 67 jours), flacon agité (de 147 à 13,3 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 61 jours) et Soxhlet (de 2354 à 79,2 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 4 jours). Les essais placés en ordre croissant de pente initiale, sont : colonne (6,85 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (49,8 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule d'altération (106 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (147 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (2354 mg kg^{-1} j^{-1}). Ces observations concordent avec les taux initiaux ainsi que les quantités extraites totales trouvées pour les sulfates, ce qui confirme que les deux paramètres sont inter-reliés. Dans le cas des matériaux UQ-8, la dissolution des carbonates se fait en réponse de la production de l'acidité.

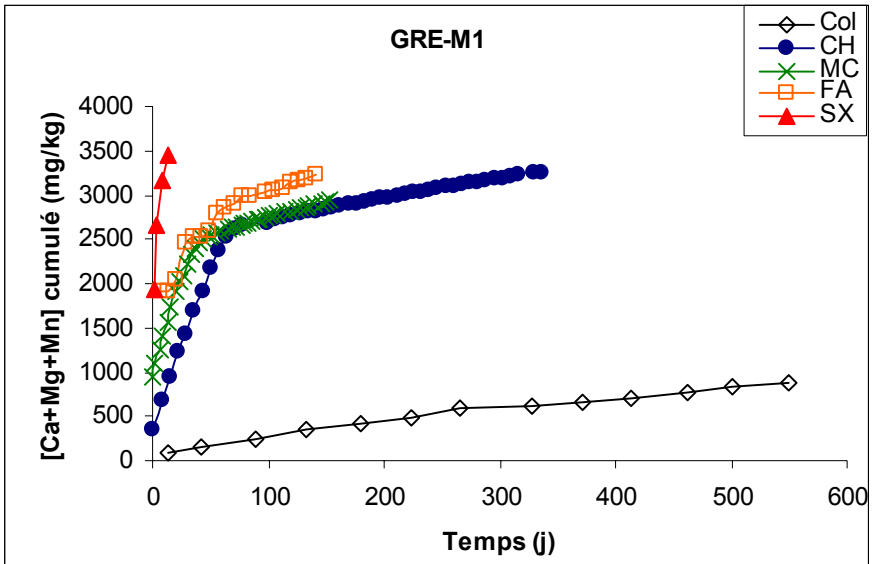


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	6,85	49,8	106	147	2354
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	n/a	33,7	13,3	79,2
Inflexion au temps	(j)	n/a	n/a	67	61	4

Figure 5.12 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8

Les résultats des essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1 sont présentés à la figure 5.13. Comme dans le cas des graphiques cumulés en SO_4^{2-}, des bris de pente (ou points d'inflexion) sont observés pour les essais en cellule d'humidité (35,2 à 2,33 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 64 jours), en mini-cellule d'altération (46,8 à 3,66 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 32 jours) ainsi qu'en flacon agité (25,6 à 4,53 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 45 jours). Suite au point d'inflexion, une nouvelle pente inférieure est obtenue, la relation demeure linéaire et la nouvelle valeur de la pente s'approche de celle obtenue pour l'essai en colonne (1,44 mg kg^{-1} j^{-1}). Les essais cinétiques extraient une quantité totale de Ca, Mg et Mn de l'ordre de : 890 mg/kg en colonne, 2941 mg/kg en mini-cellule, 3226 mg/kg en flacon agité, 3260 mg/kg en cellule d'humidité et 3460 mg/kg en Soxhlet modifié. Cette gradation ne diffère de celle trouvée pour les valeurs en sulfates extraites que par l'inversion des deux dernières position (cellules d'humidité et Soxhlet modifié). Cette disparité peut être causée par une dissolution

(sans réaction de neutralisation) des carbonates dans le cas de l'essai en extracteur de Soxhlet modifié. Ce comportement a d'ailleurs été observé pour ce type de test par Bradham et Caruccio (1991). En ordre croissant de la pente initiale, les essais se classent comme suit : colonne (1,44 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (25,6 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (35,2 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule d'altération (46,8 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (355 mg kg^{-1} j^{-1}). L'ordre obtenu des pentes pour [Ca+Mg+Mn] est identique à celui pour SO_4^{2-}, suggérant que la dissolution des carbonates se fait en réponse à la production de l'acidité.

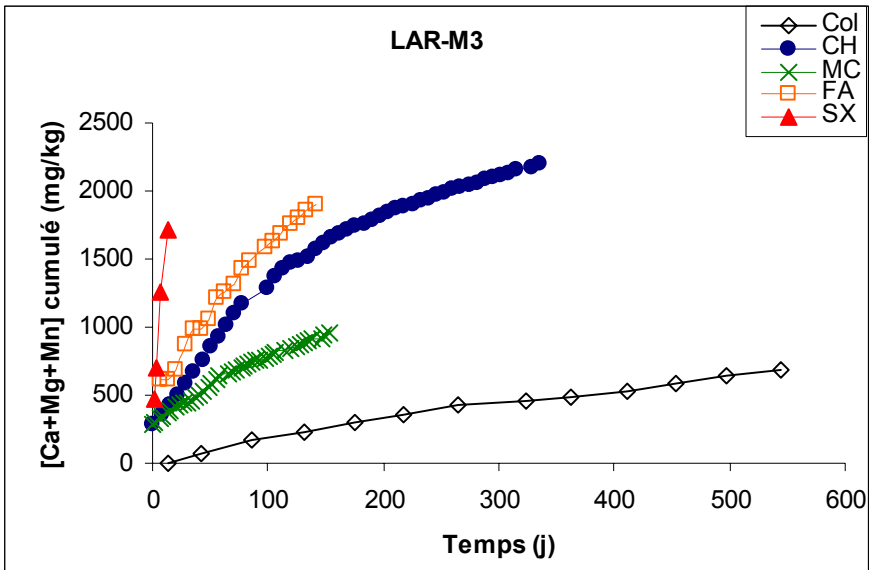


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	1,44	35,2	46,8	25,6	355
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	2,33	3,66	4,53	49,5
Inflexion au temps	(j)	n/a	64	32	45	4

Figure 5.13 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau GRE-M1

Les résultats présentés à la figure 5.14 montrent que l'essai qui extrait le plus de Ca, Mg et Mn additionnés du matériau LAR-M3 est l'essai en cellule d'humidité, avec un total de 2194 mg/kg. L'essai en colonne, pour sa part, extrait les plus faibles quantités

de tous les essais, soit 686 mg/kg. Les autres essais ont extrait 952 mg/kg, 1713 mg/kg et 1900 mg/kg pour l'essai en mini-cellule, en Soxhlet et en flacon agité respectivement. Encore une fois, on remarque des différences importantes dans l'ordre obtenu concernant les quantités totales en sulfates (figure 5.9) ou en Ca, Mg et Mn extraits. Ces différences sont causées par une extraction des carbonates par dissolution sans réaction (avec de l'acidité) qui est encourue dans les essais en Soxhlet et en flacons agités. Les essais montrant un point d'inflexion (moins prononcés cependant que pour GRE-M1) sont : l'essai en cellule d'humidité (de 11,7 à 2,97 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 111 jours) et l'essai en mini-cellule d'altération (de 5,60 à 3,23 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 68 jours). Les nouvelles valeurs des pentes se stabilisent à des valeurs comparables à l'essai en colonne (1,20 mg kg^{-1} j^{-1}). On remarque aussi, comme pour les graphiques cumulés en SO_4^{2-}, que la pente de la courbe de l'essai en mini-cellule est beaucoup moindre que l'essai en cellule d'humidité. Ceci s'explique par le mauvais mouillage de l'échantillon lors de l'essai en mini-cellule. En ordre croissant de la pente initiale, on retrouve : colonne (1,20 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule (5,60 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (10,0 mg kg^{-1} j^{-1}) ≅ cellule d'humidité (11,7 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (97,6 mg kg^{-1} j^{-1}). Le même ordre au niveau des essais est obtenu pour les sulfates extraits (figure 5.9).

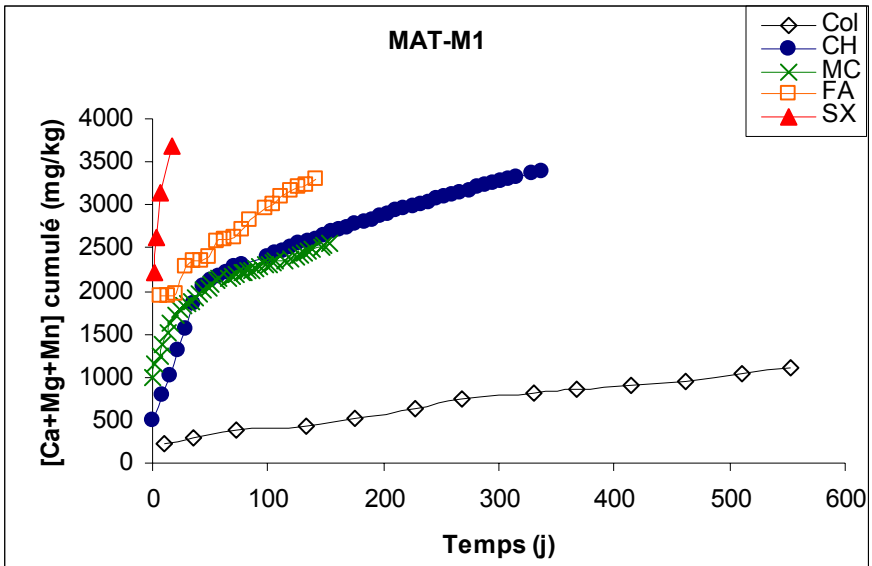


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	1,20	11,7	5,60	10,0	97,6
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	2,97	3,23	n/a	n/a
Inflexion au temps	(j)	n/a	111	68	n/a	n/a

Figure 5.14 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau LAR-M3

La quantité totale de [Ca+Mg+Mn] extrait du matériau MAT-M1, montrée à la figure 5.15, varie de la façon suivante : 1106 mg/kg au cours de l'essai en colonne, 2545 mg/kg en mini-cellules, 3297 mg/kg en flacon agité, 3388 mg/kg en cellule d'humidité et 3679 mg/kg en Soxhlet modifié. Des points d'inflexion sont évidents dans le cas des courbes représentant les essais en cellule d'humidité (37,0 à 4,36 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 46 jours), en mini-cellule d'altération (38,2 à 4,23 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 25 jours) et en Soxhlet modifié (157 à 58,4 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 7 jours). Notons la similarité entre les pentes initiales et finales pour les essais en cellule d'humidité et en mini-cellule. L'ordre croissant des pentes initiales obtenues est : colonne (1,59 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (10,5 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (37,0 mg kg^{-1} j^{-1}) ≅ mini-cellule d'altération (38,2 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (157 mg kg^{-1} j^{-1}). Tant au niveau des masses totales extraites que des pentes initiales,

les mêmes ordres sont obtenues pour les sulfates (figure 5.10) et les Ca, Mg et Mn additionnés, suggérant une réaction des carbonates en relation avec la production d'acidité.

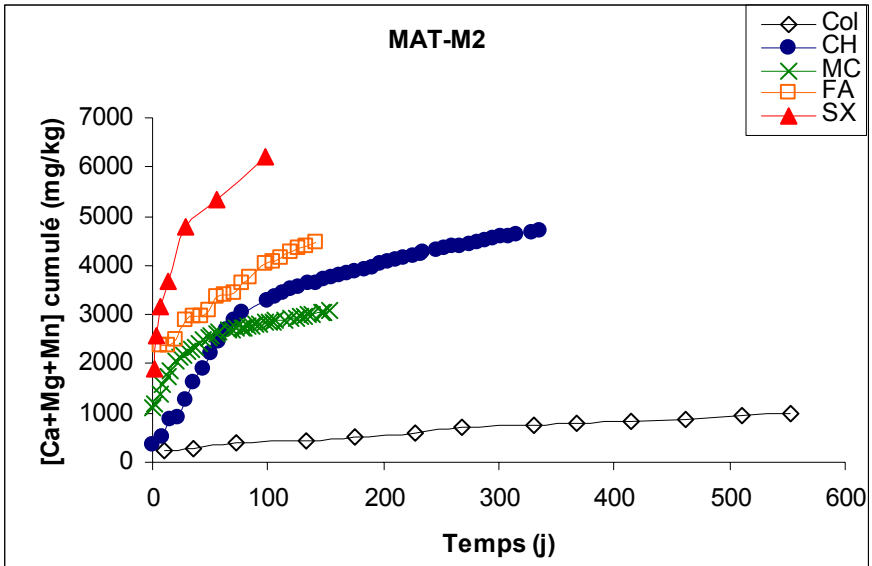


		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	1,59	37,0	38,2	10,5	157
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	4,36	4,23	n/a	58,4
Inflexion au temps	(j)	n/a	46	25	n/a	7

Figure 5.15 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M1

La figure 5.16 représente les résultats obtenus lors des essais cinétiques sur le matériau MAT-M2. Elle montre que 3 des 5 essais montrent un point d'inflexion dans leur courbe de Ca, Mg et Mn cumulés. Ces essais sont : la cellule d'humidité (37,9 à 5,64 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 82 jours), la mini-cellule d'altération (50,4 à 4,53 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 28 jours) et l'extracteur de Soxhlet modifié (205 à 19,9 mg kg^{-1} j^{-1} après environ 13 jours). L'ordre croissant des pentes initiales est le suivant : colonne (1,40 mg kg^{-1} j^{-1}) < flacon agité (16,3 mg kg^{-1} j^{-1}) < cellule d'humidité (37,9 mg kg^{-1} j^{-1}) < mini-cellule d'altération (50,4 mg kg^{-1} j^{-1}) < Soxhlet modifié (205 mg kg^{-1} j^{-1}). En ce qui a trait à la quantité totale de [Ca+Mg+Mn] extraite au cours

des essais, l'ordre croissant suivant est établi : colonne (1000 mg/kg), mini-cellule (3088 mg/kg), flacon agité (4450 mg/kg), cellule d'humidité (4709 mg/kg) et Soxhlet modifié (6195 mg/kg). Tel qu'observé précédemment, les quantités totales ainsi que les pentes initiales suivent le même ordre pour [Ca+Mg+Mn] que pour les sulfates (figure 5.11). La dissolution de Ca, Mg et Mn se fait en réponse à la production d'acidité, représentée par SO_4^{2-}.



		Col	CH	MC	FA	SX
Pente initiale	(mg kg^{-1} j^{-1})	1,40	37,9	50,4	16,3	205
Pente finale	(mg kg^{-1} j^{-1})	n/a	5,64	4,53	n/a	19,9
Inflexion au temps	(j)	n/a	82	28	n/a	13

Figure 5.16 : Évolution des charges cumulés additionnées en Ca, Mg et Mn dans les essais cinétiques réalisés sur le matériau MAT-M2

Aux figures 5.15 et 5.16, on constate que, tout comme pour les sulfates, le matériau MAT-M2, plus sulfureux (tableaux 4.3 et 4.4), produit de plus grandes quantités de [Ca+Mg+Mn] avec des pentes plus prononcées que le matériau MAT-M1. On note cependant au tableau 4.6 que ces deux matériaux ont pratiquement le même pouvoir neutralisant, soient 93,9 et 91 mg $CaCO_3$/t, pour MAT-M1 et MAT-M2 respectivement. En effet, les deux matériaux proviennent du même matériau source,

mais désulfuré à des degrés différents. L'extraction plus importante de Ca, Mg et Mn du matériau MAT-M2 par rapport au matériau MAT-M1 provient donc du fait que MAT-M2 produit plus d'acidité par l'oxydation des sulfures, ce qui entraîne une consommation plus rapide des carbonates.

Une comparaison inter matériau des figures 5.12 à 5.16 (ainsi que des fichiers contenus sur le CD-ROM en annexe sous le répertoire « A.6.8 - Comparaison inter-matériau (finale) ») montre que les matériaux produisant la plus grande quantité totale de [Ca+Mg+Mn] extraits ainsi que les pentes les plus fortes sont UQ-8 frais et oxydés. Les quantités et les pentes les plus modestes reviennent aux rejets LAR-M3. Ces résultats sont reliés à deux facteurs. Premièrement, la dissolution des carbonates dépend de la production d'acidité au sein du matériau. Deuxièmement, les matériaux UQ-8 contiennent la plus grande quantité de sulfures, donc produisent plus d'acide, alors que le matériau LAR-M3 contient le moins de sulfures (tableaux 4.3 et 4.4). Il est important de noter que lors des essais en Soxhlet et en flacons agités, une partie de la dissolution des carbonates se fait sans réaction de neutralisation (solubilité naturelle dans l'eau).

5.3 Sommaire des résultats

Les principales observations concernant les résultats des différents essais cinétiques réalisés sur les cinq matériaux ayant un faible potentiel de génération d'acide sont résumées dans les lignes qui suivent.

Le pH demeure élevé (entre 6,9 et 9,8) pour tous les essais et tous les matériaux; les matériaux ne sont donc pas générateurs de DMA à court terme. Les concentrations ponctuelles en métaux et en sulfates dissous ainsi que la conductivité sont généralement plus élevées pour les essais réalisés sur le matériau UQ-8 et plus faibles pour ceux réalisés sur le matériau LAR-M3. Ces observations concordent avec la minéralogie des

échantillons; le matériau UQ-8 contient davantage de sulfures et de carbonates qui réagissent durant les essais alors que les rejets de concentrateur LAR-M3 contiennent peu de sulfures et de carbonates, mais plutôt des silicates peu réactifs dans les conditions de l'essai. Les concentrations ponctuelles (SO_4^{2-}, Ca, Mg, Mn) sont généralement plus élevées pour les essais en colonne et en cellule d'humidité alors que les plus faibles concentrations sont rencontrées lors des essais en extracteurs de Soxhlet modifiés. Ces résultats concordent avec les rapports liquide/solide inférieurs en colonne ainsi qu'en cellule d'humidité (effet de dilution rencontré dans les autres essais).

Il a aussi été observé, au cours de l'observation des résultats cumulés, qu'il est possible de classer les essais dans l'ordre croissant d'agressivité suivant : colonnes < cellules d'humidité < mini-cellules d'altération < flacons agités < extracteurs de Soxhlet modifiés. Cet ordre d'agressivité est établi par l'observation des pentes initiales des graphiques des charges cumulées et normalisées en SO_4^{2-} et en [Ca+Mg+Mn] versus le temps ainsi que des charges cumulées normalisées extraites au total par les essais. Les matériaux produisant la plus grande quantité totale de SO_4^{2-} et [Ca+Mg+Mn] extraits ainsi que les pentes les plus fortes sont UQ-8. Les quantités et les pentes les plus faibles sont observées pour le rejet LAR-M3. Encore une fois, ces observations sont en accord avec la composition minéralogique des échantillons. Des bris (ou des atténuations) des pentes des graphiques cumulés ont été observés dans plusieurs essais cinétiques pour tous les matériaux étudiés. On peut penser, à prime abord, que ces atténuations sont principalement causées par la passivation de la surface des rejets et par la précipitation de minéraux secondaires. Les comportements des évolutions cumulatives normalisées de SO_4^{2-} et [Ca+Mg+Mn] sont très similaires par échantillon et par essai, ce qui laisse supposer que le largage de Ca, Mg et Mn est en réponse à la production d'acidité.

CHAPITRE 6

ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

6.1 Préambule

Les résultats présentés au chapitre précédent ont montré que l'évolution des charges cumulées en sulfates, Ca, Mg et Mn extraites des rejets à l'étude n'est pas linéaire dans le temps pour la plupart des essais. Différents phénomènes viennent influencer le comportement géochimique des rejets au cours des essais cinétiques. Afin de pousser plus loin l'interprétation et d'atteindre les objectifs du mémoire, le présent chapitre a été divisé en trois principales sections. Dans un premier temps, on s'intéresse aux phénomènes pouvant affecter les résultats et l'interprétation des essais cinétiques, notamment la précipitation des minéraux secondaires, la passivation des surfaces et l'épuisement des particules fines. Deuxièmement, la prédiction du PGA proprement dite sera réalisée pour tous les essais cinétiques et tous les matériaux utilisés. Les interprétations usuelles seront présentées, incluant les interprétations qualitatives et les interprétations proposées dans la méthode ASTM (1998). Les rapports entre les sulfates associés à l'oxydation et les principaux éléments neutralisants seront utilisés pour comparer les essais entre eux ainsi que pour statuer sur le PGA à long terme des matériaux. Les épuisements minéralogiques, calculés à partir des charges des eaux de rinçage, permettront d'évaluer le temps de latence et de réaliser une prédiction du PGA à long terme. Les différentes méthodes de détermination du PGA à court et long terme utilisées seront comparées. Troisièmement, on propose un outil pour sélectionner l'essai cinétique le plus adapté selon les buts recherchés, les caractéristiques des essais ainsi que les propriétés des matériaux.

Tout au long du présent chapitre, pour des raisons de concision, seuls quelques exemples seront présentés pour chacun des phénomènes étudiés. Les matériaux choisis

pour les exemples expriment les tendances observées pour l'ensemble des matériaux et des essais. Les résultats complets sont disponibles sur le CD-ROM en annexe (sections A.6.7, A.6.9 et A.6.10).

6.2 Facteurs influençant les résultats des essais cinétiques

La présente section explore les différents facteurs qui peuvent expliquer les tendances observées dans les résultats présentés au chapitre précédent, notamment l'atteinte de points d'inflexions dans les graphiques des charges cumulées. Le premier facteur étudié est la précipitation de minéraux secondaires, suivi du phénomène de passivation, et finalement l'épuisement des particules ultrafines.

6.2.1 Précipitation de minéraux secondaires

Lors de la formation et de la neutralisation du DMA, plusieurs minéraux secondaires peuvent se former lorsque les concentrations des différents ions libérés en solution augmentent. Dans cette étude, la modélisation géochimique de type équilibre thermodynamique a été utilisée pour calculer les indices de saturation qui renseignent sur les conditions favorisant la précipitation ou la dissolution des minéraux secondaires. Des observations post-démantèlement ont également été effectuées afin de confirmer les résultats obtenus à l'aide de la modélisation géochimique.

Principe et logiciel utilisé

La formation du DMA et sa neutralisation engendrent un grand nombre d'ions en solution. Lorsque la concentration de ces ions devient importante et selon les conditions de pH, Eh et température, il est possible qu'il y ait formation de minéraux

secondaires. Le tableau 6.1 présente une liste de principaux minéraux secondaires ayant été observés sur des sites miniers générant du DMA.

Tableau 6.1 : Minéraux secondaires observés sur des sites générateurs de DMA (adapté de Jambor, 1994; Alpers *et al.*, 1994; Morin et Hutt, 1997, dans Aubertin et *al.*, 2002)

Carbonates			
Ankérite	$Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$	Kutnohorite	$CaMn(CO_3)_2$
Aragonite	$CaCO_3$	Magnésite	$MgCO_3$
Azurite	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	Malachite	$Cu_2(OH)_2CO_3$
Calcite	$CaCO_3$	Minrecordite	$CaZn(CO_3)_2$
Cérusite	$PbCO_3$	Rhodochrosite	$MnCO_3$
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	Sidérite	$FeCO_3$
Gaspéite	$NiCO_3$	Smithsonite	$ZnCO_3$
Hydrocérusite	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	Strontianite	$SrCO_3$
Hydrozincite	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	Witherite	$BaCO_3$

Silicates	
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Autres			
Atacamite	$Cu_4Cl_2(OH)_6$	Scorodite	$Fe^{3+}AsO_4 . 2H_2O$
Vivianite	$Fe_3(PO_4)_2 . 8H_2O$	Mansfieldite	$AlAsO_4 . 2H_2O$
Strengite	$Fe(PO_4) . 2H_2O$	Soufre natif	S
Variscite	$AlPO_4 . 2H_2O$	Cuivre natif	Cu
Berlinite	$AlPO_4$	Argent natif	Ag
Pyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3$	Or natif	Au
Chlorargyrite	Ag(Cl,Br,I)	Bromargyrite	AgBr

Hydroxydes		Oxydes	
Gibbsite	$Al(OH)_3$	Hématite	Fe_2O_3
Baleyite	$Al(OH)_3$	Maghémite	Fe_2O_3
Doyleite	$Al(OH)_3$	Magnétite	Fe_3O_4
Manganite	MnOOH	Tenorite	CuO
Goethite	FeOOH	Zincite	ZnO
Brucite	$Mg(OH)_2$	Cuprite	Cu_2O
Boehmite	AlO(OH)	Delafossite	$CuFeO_2$
Pychroïte	$Mn(OH)_2$	Bunsenite	NiO
Diaspore	AlO(OH)	Hausmannite	Mn_3O_4
Theophrastite	$Ni(OH)_2$	Pyrolusite	MnO_2
Jamborite	$(Ni,Fe)(OH)_2(OH,S,H_2O)$		

Sulfates			
Gypse	$CaSO_4 . 2H_2O$	Rozenite	$FeSO_4 . 4H_2O$
Bassanite	$CaSO_4 . ½H_2O$	Chalcanthite	$CuSO_4 . 5H_2O$
Anhydrite	$CaSO_4$	Alunogène	$Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$
Melanterite	$FeSO_4 . 7H_2O$	Schwertamannite	$Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6$
Hexahydrite	$MgSO_4 . 6H_2O$	Goslarite	$ZnSO_4 . 7H_2O$
Epsomite	$MgSO_4 . 7H_2O$	Brochantite	$Cu_4(OH)_6SO_4$
Barite	$BaSO_4$	Anglésite	$PbSO_4$
Alunite	$K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	Morenosite	$NiSO_4 . 7H_2O$
Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Sidérotil	$FeSO_4 . 5H_2O$

Il est à noter qu'une fois formés, certains de ces minéraux secondaires sont partiellement solubles (ex. : gypse) alors que d'autres sont hautement insolubles (ex. : barite). En effet, il existe un équilibre entre la forme solide et la forme dissoute (ionique) de chacun de ces minéraux avec l'eau. Par exemple, l'équilibre du gypse avec l'eau peut s'écrire (Alpers et Nordstrom, 1999) :

$$CaSO_4 \bullet 2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad [6.1]$$

La constante d'équilibre (K_{ps}) de cette réaction, aussi appelée constante du produit de solubilité, s'écrit sous la forme :

$$K_{ps,gypse}^{25°C} = \frac{a_{Ca2+(aq)}\ a_{SO42-(aq)}\ a^2_{H2O(aq)}}{a_{Gypse}} = 10^{-4,58} \text{ à } 25°C \qquad [6.2]$$

où :

a_i : activité ionique de l'ion « i » en solution

Dans cette équation, , l'activité ionique (a) est fixée à la valeur unitaire (1) pour les liquides (H_2O) et les solides (gypse) purs. L'activité des autres espèces est obtenue à l'aide de la concentration de l'espèce en solution. La constante du produit de solubilité du gypse devient donc :

$$K_{ps,gypse}^{25°C} = a_{Ca2+(aq)}\ a_{SO42-(aq)} = 10^{-4,58} \qquad [6.3]$$

où :

a_{Ca2+} et a_{SO42-} : activités ioniques à l'équilibre de Ca^{2+} et SO_4^{2-}

La valeur de cette constante dicte les concentrations d'équilibre maximales en calcium et sulfates possibles à tout moment dans la solution, avant que le gypse ne commence à précipiter. Pour chacune des eaux de rinçage, il est possible de calculer, pour les conditions ponctuelles mesurées, une valeur du produit d'activité ionique (PAI) selon l'équation :

$$PAI = a_{Ca2+(aq)}\ a_{SO42-(aq)} \qquad [6.4]$$

où :

a_{Ca2+} et a_{SO42-} : activités ioniques ponctuelles mesurées de Ca^{2+} et SO_4^{2-}

L'indice de saturation (IS) est calculé en comparant le PAI au K_{ps} par l'équation :

$$IS = \log \frac{PAI}{K_{ps,gypse}^{25°C}} \qquad [6.5]$$

Une valeur de l'indice de saturation supérieure à 0 (PAI > K_{ps}) signifie que le minéral étudié (ex. : gypse) est sursaturé et précipitera sous les conditions de l'étude. Si IS < 0 (PAI < K_{ps}), le minéral est soluble dans les conditions étudiées. Un IS = 0 (PAI = K_{ps}) représente l'équilibre thermodynamique ; le gypse solide est en équilibre avec les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} en solution. Plusieurs logiciels de modélisation thermodynamique permettent de calculer les indices de saturation pour plusieurs minéraux secondaires en se basant sur les résultats des analyses de la qualité de l'eau (e.g. : Perkins et *al.*, 1995).

La détermination des indices de saturation des différents minéraux secondaires (donc des différents métaux et ions) a été le point d'intérêt lors de la présente étude. Le logiciel utilisé est Visual MINTEQ ver. 2.23 basé sur le code MINTEQA2 ver. 4.0 (Felmy et *al.*, 1984 ; Allison et *al.*, 1991). Le logiciel est disponible gratuitement sur le site http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq/#download. Il s'agit d'un modèle de type équilibre thermodynamique (Perkins et *al.*, 1995 ; Aubertin et *al.*, 2002).

Les résultats obtenus avec ce type de modèle sont grandement dépendants de la qualité des analyses chimiques. Dans les cas d'essais cinétiques où la précipitation a lieu à l'intérieur même du montage expérimental, les charges en métaux dans les eaux de rinçage seront celles de l'équilibre ; les indices de saturation obtenus devraient théoriquement être près de zéro. En conservant ces deux limitations en tête, il est possible d'utiliser la modélisation thermodynamique pour interpréter les résultats des essais de l'étude.

Minéraux secondaires considérés

Les minéraux secondaires pris en compte par le logiciel sont multiples. Dans cette étude, le choix des minéraux secondaires a été guidé par la littérature qui répertorie les principaux minéraux secondaires potentiels dans les parcs à rejets de concentrateur (Lowson, 1982; Jambor, 1994; Alpers et *al.*, 1994; Morin et Hutt, 1997; Nordstrom et Alpers, 1999; Aubertin et *al.*, 2002). Le minéral secondaire contenant l'ion sulfate retenu est le gypse. Les minéraux secondaires contenant du fer qui ont été retenus sont les oxy-hydroxydes de fer (ex. : $Fe_3(OH)_8$ et la goethite). Les minéraux secondaires contenant Ca, Mg ou Mn retenus sont le gypse, la calcite, la dolomite et la rhodochrosite.

Les jarosites (potassique ou sodique) n'ont pas été retenues puisque les données expérimentales placent les eaux de rinçages en dehors des conditions de formation habituelles de ces dernières. Le diagramme Eh-pH du système fer-soufre-eau est présenté à la figure 6.1 (Lowson, 1982); le diagramme compte aussi la plage schématique des valeurs de pH et Eh mesurées au cours de tous les essais cinétiques de cette étude. Le régime de stabilité des jarosites, même pour une activité de 1 mol/L, est limité entre les pH de -2,63 à 6,51 et à un Eh supérieur à -5 V *vs* ENH. À des pH supérieurs à 4,5, le remplacement des jarosites par l'alunite est fort probable, surtout lorsqu'une oxydation intensive de la pyrite a lieu, donc lorsque les concentrations en métaux et sulfates sont élevées. Rappelons que de telles conditions ne sont pas atteintes au cours des essais sur les présents matériaux. De plus, dans les modélisations Visual MINTEQ des données expérimentales, l'alunite comportait des indices de saturation très bas, sauf pour l'essai en colonne sur le matériau GRE-M1.

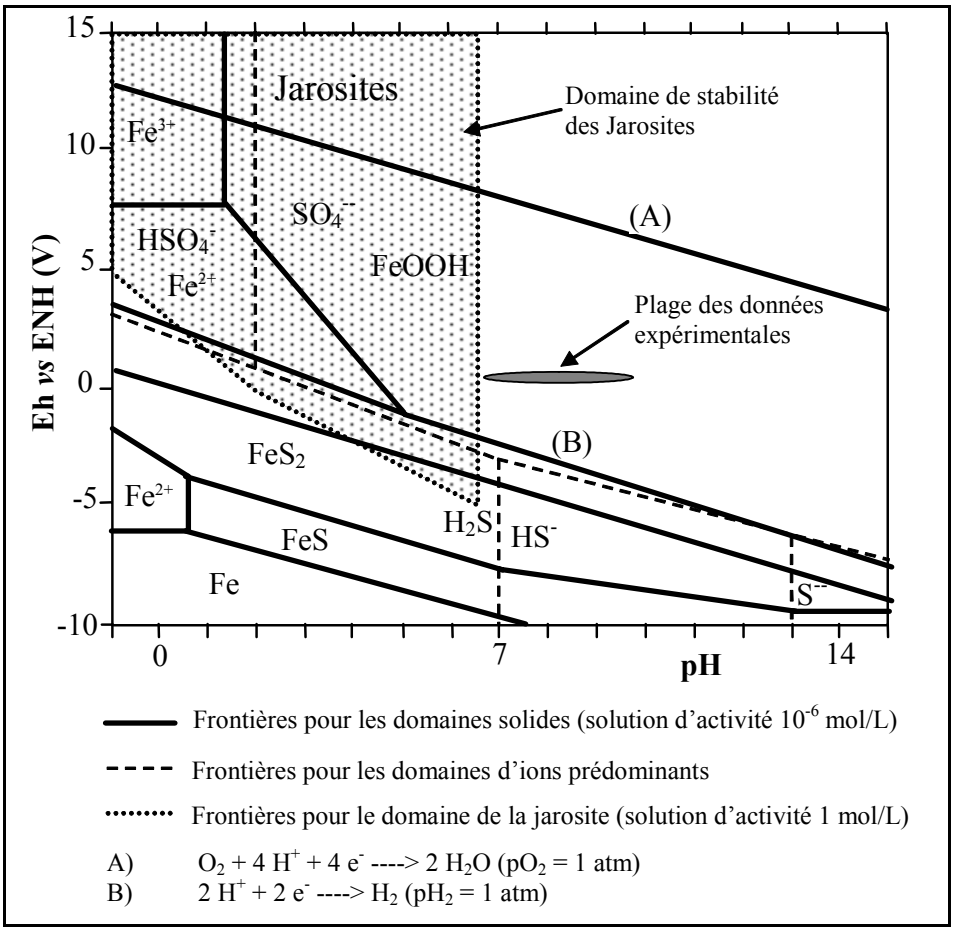


Figure 6.1 : Diagramme Eh-pH du système fer-soufre-eau à 25°C (adapté de Lowson, 1982) avec représentation schématique de la plage des données obtenues lors de tous les essais cinétiques.

Modélisations thermodynamiques des eaux de rinçage

Les modélisations thermodynamiques réalisées avec le logiciel Visual MINTEQ pour tous les essais sont disponibles sur le CD-ROM en annexe (sections A.6.2 à A.6.6). Dans ce qui suit, seulement les modélisations des eaux de rinçage des cellules d'humidité réalisés sur les matériaux UQ-8 et GRE-M1 seront présentées. Ces deux matériaux ont été choisis puisqu'ils montrent les deux principaux comportements observés aux cours de tous les essais en ce qui a trait aux courbes cumulatives des

charges en éléments, soient le comportement quasi-linéaire et l'obtention d'un point d'inflexion. Les essais en flacons agités et en Soxhlet modifiés ne sont pas présentés puisque leur nature d'échantillonnage diffère des autres types d'essais (système fermé où les charges en métaux augmentent dans le temps). La modélisation a démontré que ces deux essais favorisent la sursaturation (IS croissants dans le temps) par accumulation d'ions en solution et ne représente donc pas un milieu naturel où les eaux s'écoulent en traversant les rejets.

Les figures 6.2 et 6.3 montrent deux exemples de résultats obtenus lors des modélisations thermodynamiques. Ces figures montrent en parallèle l'évolution des indices de saturation des minéraux secondaires choisis par rapport à l'évolution des charges cumulées en SO_4^{2-}, Fe_{total} et [Ca+Mg+Mn]. Par exemple, dans le cas des sulfates, les évolutions des indices de saturation des minéraux secondaires sulfatés potentiels sont présentées sur le même graphique que la courbe des sulfates cumulés en fonction du temps. Cette représentation permet de faire le parallèle entre le comportement géochimique observé et la précipitation de minéraux secondaires.

Les modélisations thermodynamiques des eaux de rinçage issues des essais en cellule d'humidité (figure 6.2 et 6.3) montrent deux comportements bien différents. Les indices de saturation calculés pour l'essai sur UQ-8 sont stables au cours de l'essai, alors que ceux pour l'essai sur GRE-M1 varient grandement pendant l'essai. Le minéral secondaire susceptible de précipiter au cours de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau UQ-8 (figure 6.2) est le gypse ($-0,430 < IS < -0,049$). Les hydroxydes de fer et la goethite sont sous-saturés. Cependant, les concentration en fer dans les eaux de rinçage étaient très faibles comparativement aux sulfates (ces deux ions proviennent pourtant principalement de l'oxydation de la pyrite). En se reportant au diagramme Eh-pH (figure 6.1), on voit que la forme la plus probable du fer dans les conditions de l'essai est la goethite. Il est donc probable que la précipitation du fer dans la cellule soit

suffisamment importante pour qu'elle diminue les concentrations dans les eaux de rinçage jusqu'à des valeurs près de zéro.

Dans le cas de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau GRE-M1 (figure 6.3), qui montre des points d'inflexion dans les courbes en SO_4^{2-} cumulés et en [Ca+Mg+Mn] cumulés, les indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant SO_4^{2-}, Ca, Mg et Mn sont généralement plus grands au début de l'essai, pour ensuite diminuer passé le point d'inflexion. La précipitation de minéraux secondaires semble donc être plus importante au début de l'essai en cellule d'humidité. Les indices de saturation pour les minéraux secondaires du fer sont quant à eux faibles au début de l'essai et ils deviennent positifs après le point d'inflexion des courbes cumulées en SO_4^{2-} et [Ca+Mg+Mn] (suite à ~60 j). Les disproportions entre les concentrations en sulfates et en fer mesurées et les faibles concentrations en fer dans les eaux de rinçage confirment néanmoins que celui-ci précipite sous forme d'oxy-hydroxydes.

Dans les deux cas d'essai en cellules d'humidité présentés, la précipitation de minéraux secondaires (goethite, gypse, hydroxydes de fer) diminue les concentrations des ions en solution de façon différente pour les deux types de matériaux. Les charges mesurées dans les eaux de rinçage ne représenteraient donc pas la totalité des produits de réaction.

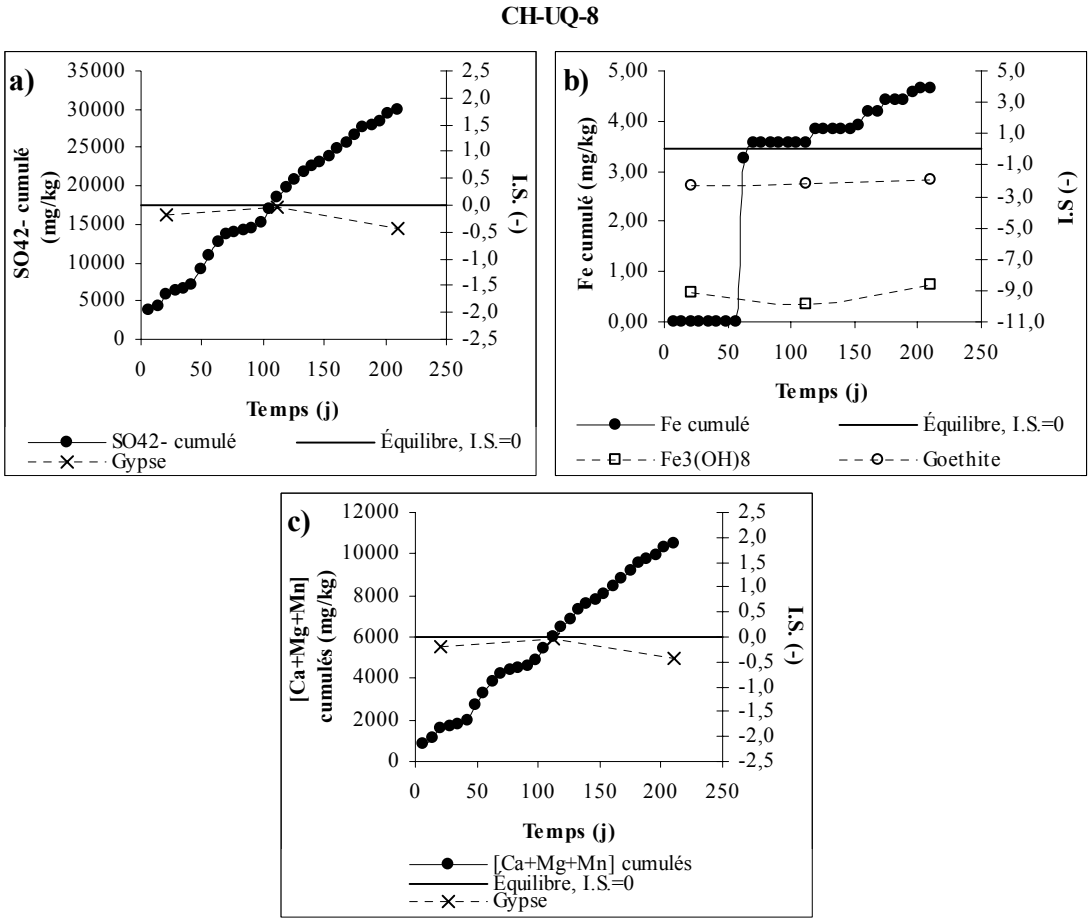


Figure 6.2 : Évolution des indices de saturation lors des essais en cellule d'humidité sur le matériau UQ-8-Frais pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn

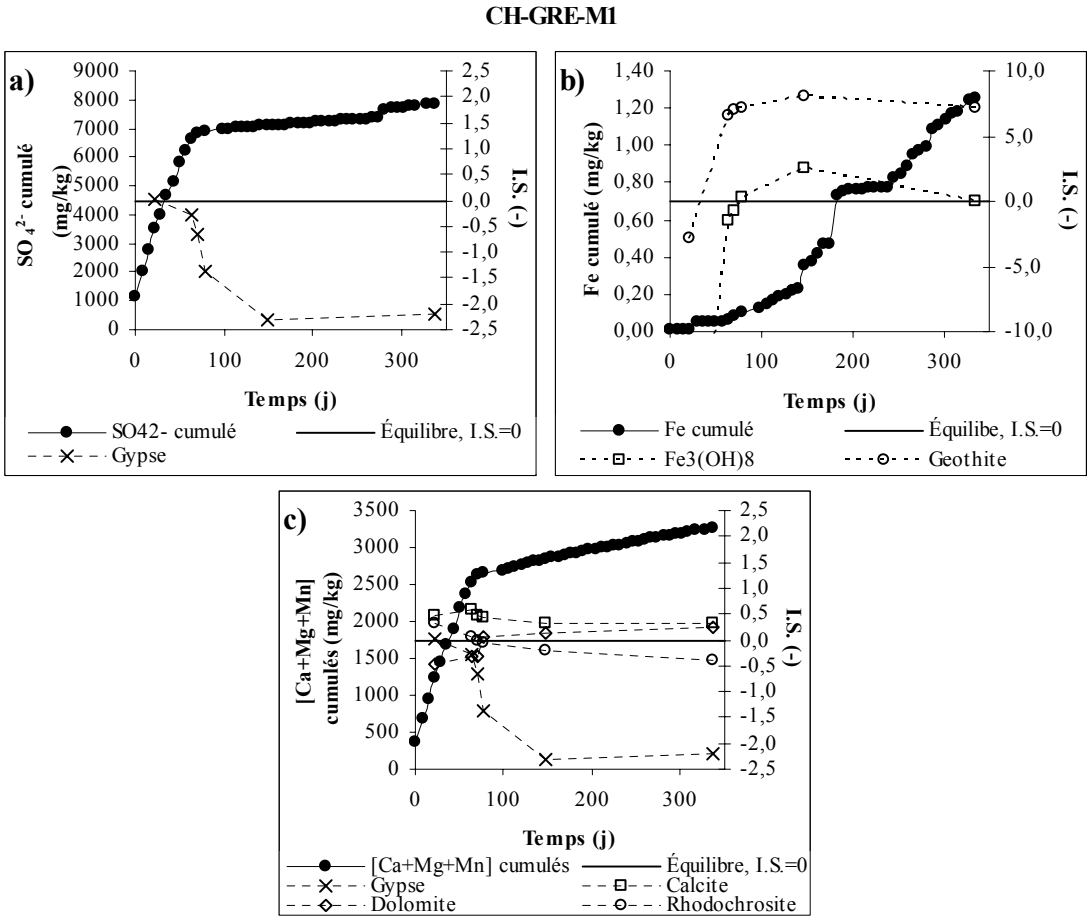


Figure 6.3 : Évolution des indices de saturation lors des essais en cellule d'humidité sur le matériau GRE-M1 pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn

De façon analogue à l'essai en cellule d'humidité sur le matériau GRE-M1 (figure 6.3), les graphiques cumulés en SO_4^{2-} et [Ca+Mg+Mn] pour les essais en mini-cellule d'humidité sur les rejets de concentrateur UQ-8 et GRE-M1 comportaient des inflexions. Dans les deux cas d'essais en mini-cellules présentés (résultats à l'annexe A.1), les indices de saturation des minéraux secondaires contenant SO_4^{2-}, Ca, Mg et Mn sont généralement plus élevés avant le point d'inflexion et diminuent suite à ce dernier. Les teneurs en SO_4^{2-}, Ca, Mg et Mn sont plus élevées au début ce qui donne des IS plus élevés. Puis les teneurs chutent, entraînant avec elles les IS. Dans le cas des minéraux

secondaires du fer, l'indice de saturation atteint un maximum au temps d'inflexion des graphiques cumulés en SO_4^{2-} et [Ca+Mg+Mn]. Pour le fer, les faibles concentrations dans les eaux de rinçage et les IS < 0 laissent présager la précipitation du fer dans les mini-cellules sous forme d'hydroxydes et/ou de goethite. On note donc que les précipitations de minéraux secondaires auront un effet sur les concentrations obtenues dans les eaux de rinçage en SO_4^{2-}, Fe_{total}, Ca, Mg et Mn.

Dans le cas des essais en colonne (résultats à l'Annexe 1) il est important de prendre garde aux résultats des modélisations. En effet, les données d'entrée pour modélisations sont les qualités d'eau suite à leur passage au travers de tout le matériau de la colonne alors que les réactions d'oxydation ne se passent vraisemblablement que dans les premiers centimètres de matériau (voir les résultats des analyses post-démantèlement à la section A.2.2 de l'annexe). De façon à obtenir des modélisations représentant les phénomènes géochimiques dans la zone réactive, il serait important d'échantillonner l'eau interstitielle à des endroits précis par l'entremise de ports d'échantillonnage. Il est cependant possible de remarquer que les indices de saturation des eaux de rinçage pour le gypse sont près de la valeur d'équilibre tout au long des essais en colonne (-0,222 < IS < 0,036). Il est donc possible que l'oxydation et la neutralisation produisent suffisamment d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} pour entraîner la précipitation de gypse dans la colonne. Les concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} mesurées dans les eaux de rinçage sont donc les concentrations d'équilibre de la réaction présentée à l'équation 6.1. On note aussi que les hydroxydes de fer et la goethite demeurent sursaturés jusqu'à environ la moitié de l'essai en colonne sur GRE-M1 et tout au long de l'essai en colonne sur UQ-8. Ceci pourrait expliquer les faibles concentrations en fer mesurées dans les eaux de rinçage. Les minéraux secondaires tels la calcite, la dolomite, la rhodochrosite et la manganite seraient sursaturés selon Visual MINTEQ. Lors des essais en colonne, les concentrations en SO_4^{2-}, Fe_{total}, Ca, Mg et Mn sont donc affectées par la précipitation de minéraux secondaires et les charges ne représentent donc pas l'ensemble des produits de réaction.

En comparant l'évolution des indices de saturation des eaux de rinçage des différents types d'essais, on note que les essais en colonne montrent généralement de très faibles variations des indices de saturation au cours de la durée de l'essai. Ceci est dû au fait que les modélisations sont basées sur les effluents finaux ayant percolé l'ensemble du matériau de la colonne et non seulement la zone réactive (premiers centimètres). Les autres essais (cellules d'humidité et mini-cellules d'altération) comportent une épaisseur beaucoup plus faible d'échantillon (~4,5 cm et ~1 cm, respectivement), donc la chimie des eaux de rinçage est en étroite liaison avec les changements des phénomènes géochimiques à l'intérieur des échantillons. Par conséquent, les indices de saturation calculés pour les eaux de rinçage des essais en cellules d'humidité et en mini-cellules d'altération informent davantage sur les phénomènes géochimiques à l'intérieur de la zone réactive que les IS calculées pour les essais en colonne.

En résumé, les modélisations géochimiques montrent que la précipitation de minéraux secondaires est fortement probable dans tous les essais. Les principaux minéraux étant susceptibles de précipiter sont la goethite et le gypse. Ces précipitations auront un impact sur les charges en métaux mesurées et utilisées pour fins de calculs subséquents, en plus d'affecter la réactivité des surfaces, particulièrement des minéraux sulfureux. Or, la précipitation de minéraux secondaires est un phénomène naturel qui fait partie intégrante du DMA et qui a lieu aussi bien dans la nature qu'à l'intérieur des essais cinétiques.

Investigation de la précipitation de minéraux secondaires

Dans la sous-section précédente, la précipitation de phases minérales secondaires a été investiguée à l'aide de la modélisation thermodynamique. Pour confirmer ces résultats, des analyses post-démantèlement ont été réalisées. Les techniques utilisées pour cette

investigation sont : les analyses chimiques, la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

Analyses chimiques post-démantèlement

Les échantillons post-démantèlement de tous les essais cinétiques réalisés dans cette étude ont été analysés pour leur composition élémentaire par ICP-AES suite à une digestion acide (voir section 3.1.3). Les résultats condensés sont disponibles à la section A.2 de l'annexe et les résultats détaillés sont contenus dans le CD-ROM en annexe (section A.6.2 à A.6.6).

La figure 6.4 présente les profils de la spéciation du soufre pour les différentes strates dans le matériau post-démantèlement de la colonne UQ-8-Frais. Dans le profil, on remarque qu'un maximum de soufre sulfate (1,41 % $S_{sulfate}$) se trouve à une profondeur de 2,5 cm. Ce maximum en soufre sulfate est accompagné d'une valeur plus faible en soufre sulfure et total (3,61 % $S_{sulfure}$ et 5,02 % S_{total}). La plus faible valeur en soufre sulfure se retrouve à 10 cm, où elle atteint 3,57 % $S_{sulfure}$. On remarque aussi que plus bas dans la colonne (dans la strate située à 50 cm de profondeur), le matériau se rapproche des teneurs initiales en soufre sulfate et sulfure, soient : 0,177 % $S_{sulfate}$ et 5,54 % $S_{sulfure}$. Ces données semblent indiquer que l'échantillon est altéré en surface et pratiquement intouché en profondeur. De plus, une accumulation de sulfates (principalement le gypse) semble évidente dans les premiers 10 cm de la colonne. Il sera donc intéressant d'analyser au MEB et au DRX la deuxième strate post-démantèlement (1 à 5 cm) de la colonne UQ-8.

Les analyses chimiques post-démantèlements lors des essais en cellule d'humidité ainsi qu'en mini-cellules d'altération montrent peu d'indices de précipitation de minéraux secondaires. Il est à noter que ces deux essais se terminent par une lixiviation finale des rejets post-essais à l'aide d'un volume important d'eau déminéralisée. Ce rinçage est

utilisé pour nettoyer le solide final de tout produits de réactions qui n'auraient pas été dissous lors des rinçages hebdomadaires (CH) ou bihebdomadaires (MC) (Morin et Hutt, 1997). Dans un même ordre d'idée, les analyses chimiques post-démantèlements des échantillons des flacons agités ne montraient que très peu d'accumulation de sulfates. Il est suspecté ici que les volumes importants d'eau déminéralisée utilisés lors des lavages du solide pour la filtration finale ont aussi lessivé les phases minérales secondaires. Dans le cas des essais en Soxhlets modifiés, très peu d'accumulation de sulfates est détectée par les analyses chimiques. Il est important de noter cependant que, pour l'ensemble des essais en Soxhlet modifié, l'accumulation d'un film blanc est notée sur les parois des ballons contenant les solutions d'extraction. Ce comportement était prévisible, puisque les produits de réaction sont concentrés à l'intérieur du ballon tout au long des cycles jusqu'à l'atteinte de sursaturation.

Analyses DRX post-démantèlement

L'analyse DRX qualitative de quelques échantillons post-démantèlement a été effectuée afin de vérifier si la formation de phases minérales secondaires (gypse, goethite ou autres) est observable avec cet équipement. L'analyse quantitative n'a pas été réalisée puisqu'elle nécessite un broyage dans l'alcool isopropylique qui risque d'altérer les minéraux secondaires.

La DRX s'est avéré trop peu sensible pour observer les nouvelles phases minérales. Cependant, l'analyse DRX de UQ-8-Ox a clairement démontré la présence du gypse (tableau 4.4), prouvant la formation de minéraux secondaires lors de l'oxydation du matériau UQ-8-Frais. Cette observation concorde avec les modélisations d'équilibre thermodynamique.

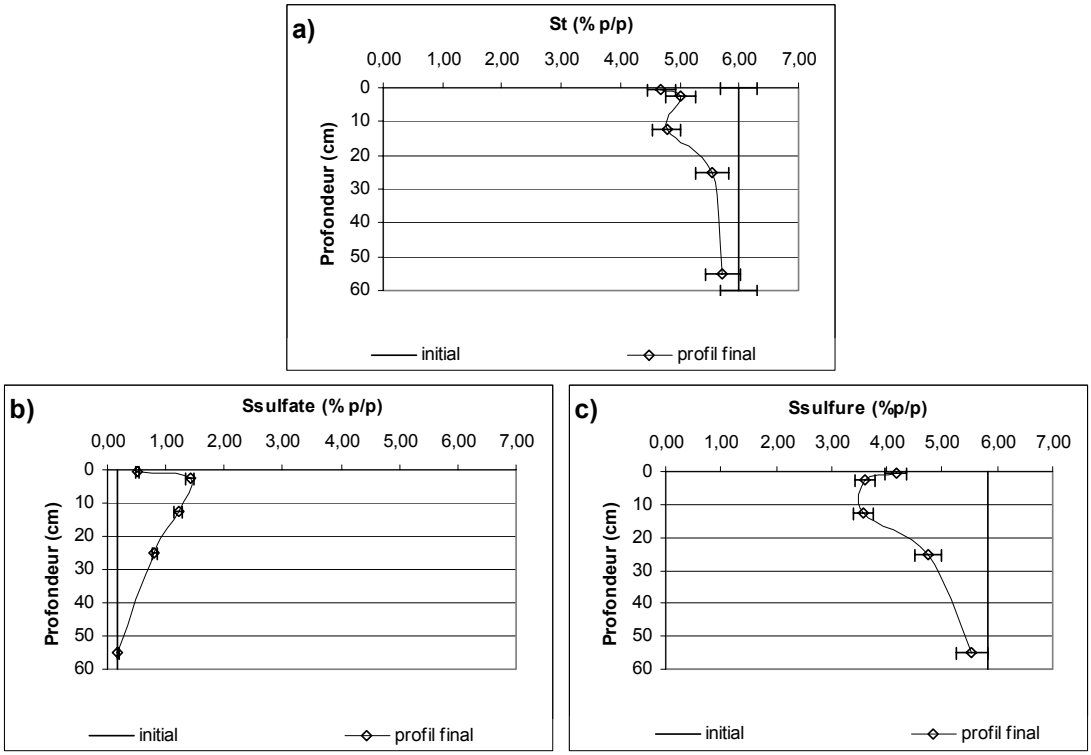


Figure 6.4 : Profil des teneurs en soufre lors du démantèlement de la colonne UQ-8 : a) total, b) sulfate et c) sulfure

Observations au microscope électronique à balayage

L'observation des surfaces des grains a été réalisée sur des grains libres au MEB. Les grains libres sont collés sur un adhésif double face à base de carbone lui-même fixé sur un support à échantillon prévu à l'analyse au MEB. Des clichés sont obtenus des surfaces des grains par des analyses en électrons secondaires. Des microanalyses en fluorescence des rayons X (EDS) sont aussi réalisées sur les grains à l'apparence de minéraux secondaires.

L'identification de nouvelles phases minérales au MEB lors de l'analyse EDS de grains libres s'est avérée infructueuse. Rappelons que la poire d'analyse du faisceau électronique pénètre la surface de quelques nanomètres et qu'il est donc difficile

d'analyser une mince couche de minéraux secondaires précipités en surface des grains. L'analyse obtenue est donc principalement celle du grain original, puisque la proportion néo-minéral/grain original est faible. Cependant, des marques d'altération de la pyrite ont été observées visuellement. La figure 6.5 montre l'échantillon UQ-8-Frais avant son altération en colonne. À titre de comparaison, la figure 6.6 montre une image obtenue d'un grain de pyrite altéré au cours de l'essai en colonne sur le matériau UQ-8-Frais (strate post-démantèlement 1 à 5 cm). La figure 6.5 montre que la pyrite fraîche contenue dans l'échantillon UQ-8-Frais possède des surfaces régulières et propres. Par contre, l'échantillon post-démantèlement de la strate 1 à 5 cm de l'essai en colonne sur UQ-8-Frais montre des grains de pyrite aux surfaces irrégulières et jonchés d'autres phases minérales (mise en évidence par les flèches à la figure 6.6. Ces phases minérales sont probablement des minéraux secondaires précipités en surface des grains de pyrite. Des observations semblables ont été rapportées dans la littérature (e.g. : Benzaazoua, 1996; Jerz et Rimstidt, 2004).

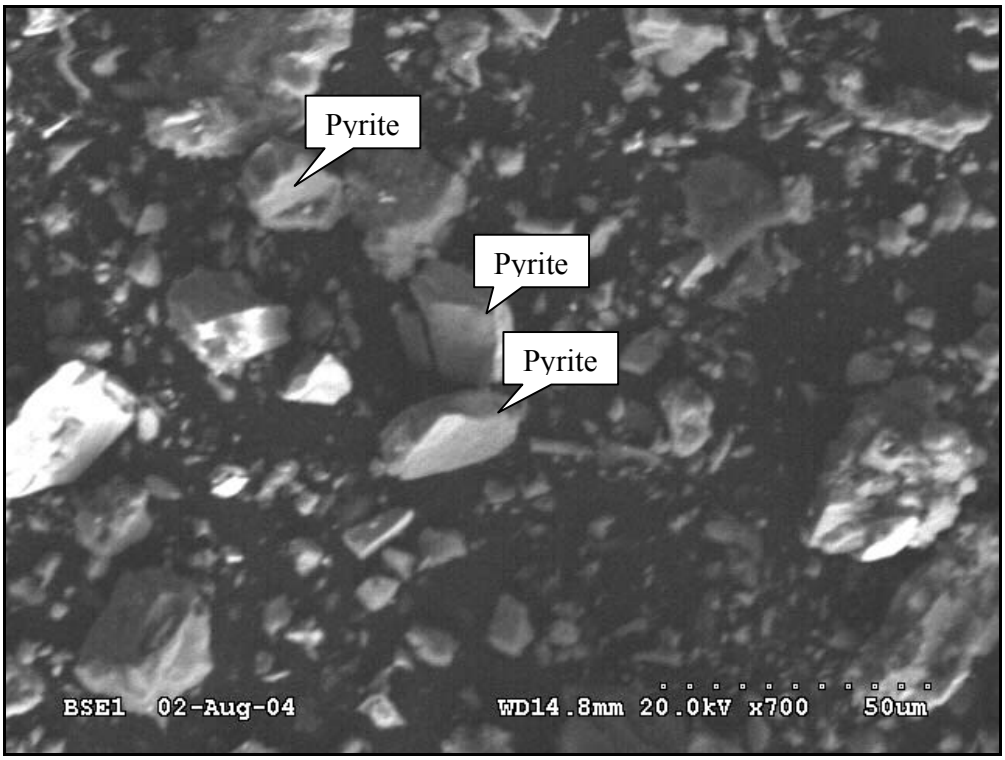


Figure 6.5 : Image MEB sur grains libres en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon UQ-8-Frais

La figure 6.7 montre une image obtenue au MEB des résidus blancs récupérés dans le ballon d'un des essais préliminaires en extracteur de Soxhlet modifié sur le matériau UQ-8-Ox. Les microanalyses EDS montrent que le précipité se compose principalement de gypse. Ceci confirme que suite à la lixiviation en Soxhlet, les concentrations en sulfate et en calcium augmentent dans le ballon contenant la solution d'extraction jusqu'à sursaturation et précipitation du gypse.

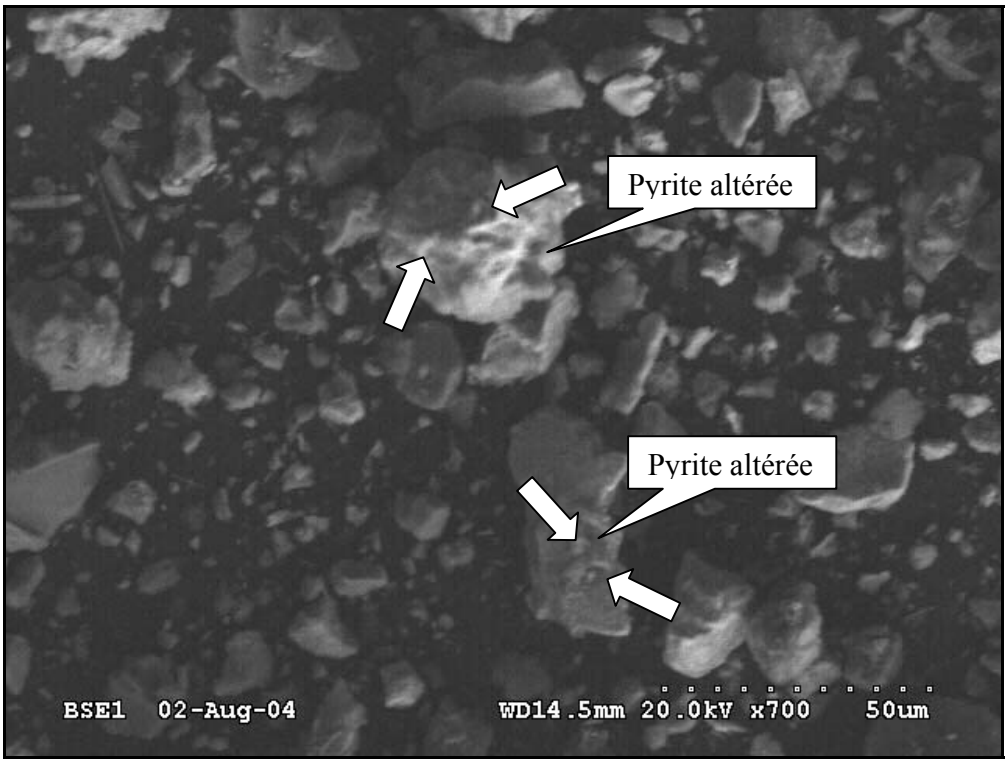


Figure 6.6 : Image MEB sur grains libres en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de la strate post-démantèlement 1 à 5 cm de l'essai en colonne sur UQ-8-Frais

En bref, les observations post-démantèlement montrent qu'il y a des phénomènes de précipitation dans certains des essais cinétiques. Cependant le phénomène n'est pas de l'ampleur de ceux que l'on observe dans des rejets fortement générateurs de DMA, où il peut y avoir formation d'un horizon induré (hard pan). Le phénomène est néanmoins suffisamment présent pour influencer le comportement géochimique des matériaux à faible potentiel de génération d'acide. Il expliquerait en partie les changements de comportement observés durant la réalisation de certains essais cinétiques au chapitre précédent.

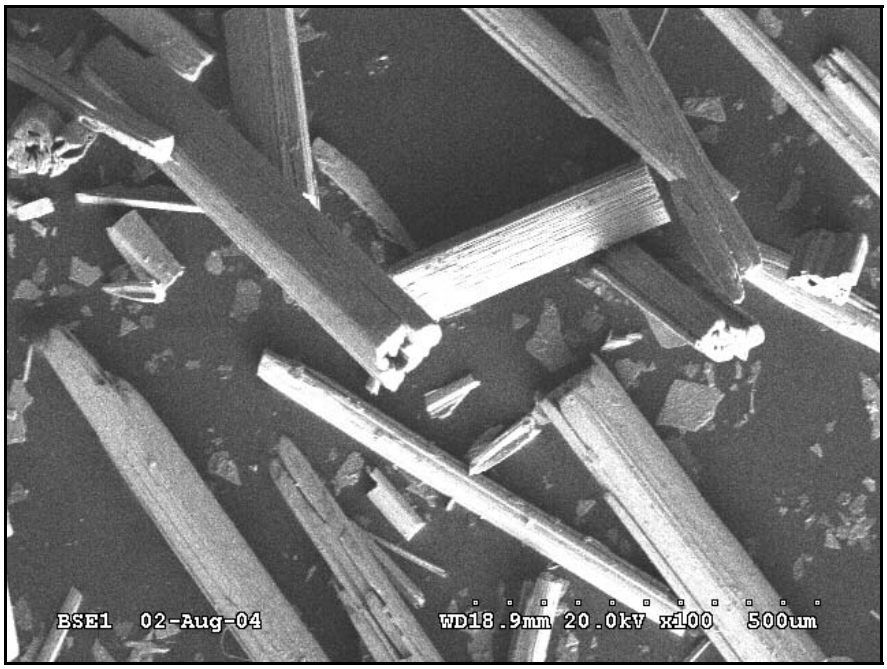


Figure 6.7 : Image en mode électrons rétrodiffusés d'un précipité obtenu en extracteur de Soxhlet modifié obtenue au MEB

6.2.2 Passivation

La passivation est définie ici comme étant le phénomène selon lequel l'oxydation de la pyrite sera inhibée par des facteurs chimiques, physiques ou biologiques. Dans le cas des présents travaux, la passivation physique de la surface de la pyrite par la précipitation de minéraux secondaires à sa surface est investiguée.

Interprétation

Comme il est possible de l'observer à la section 6.2.1, et de façon générale, lorsque des inflexions sont présentes sur les courbes cumulées en sulfates et en [Ca+Mg+Mn], les minéraux secondaires sont sursaturés au début de l'essai (avant l'inflexion), pour ensuite voir leurs indices de saturation diminuer. Il est avancé ici comme hypothèse que les minéraux secondaires, tels la goethite, les oxy-hydroxydes de fer et le gypse,

précipitent à la surface des grains de rejets de concentrateur, recouvrant ainsi les minéraux primaires, donc diminuant leur réactivité.

La diminution de la réactivité de la pyrite par la précipitation d'hydroxydes de fer à sa surface a été démontrée par Zhang et Evangelou (1996), qui ont ensuite développé une technique de passivation de la pyrite par stabilisation de ces hydroxydes avec des silicates (Zhang et Evangelou, 1998). D'ailleurs, la passivation de la pyrite par l'adsorption de composés à sa surface est bien documentée : adsorption de plusieurs composés organiques avec ou sans pré-oxydation (Belzile et *al.*, 1997) ; adsorption de lipides à queues hydrophobes (Elsetinow et *al.*, 2002) ; formation de liens covalents entre Na_2BDET et la pyrite (Matlock et *al.*, 2002). La précipitation d'hydroxydes de fer à la surface de la pyrite causant une diminution de son taux d'oxydation lors d'un essai en cellule d'humidité sur un matériau à hautes teneurs en sulfures et en carbonates est discutée par Holmström et *al.* (1999). Aussi, lors d'essais cinétiques en mini-cellules d'altération sur des rejets de concentrateur frais et non prétraités, la diminution de réactivité de la pyrite au cours de l'essai cinétique a été mesurée par voltamétrie (Cruz et *al.*, 2001).

Suivant l'hypothèse de la passivation par précipitation de minéraux secondaires, les inflexions s'expliquent donc par une chaîne d'événements. Lors des premiers rinçages, les concentrations en métaux et anions sont rehaussées, entraînant la sursaturation et la formation de minéraux secondaires. Les minéraux secondaires précipitent à la surface des grains environnants, ces derniers offrant des points de germination hétérogène favorables à la formation de cristaux (Dorlot et *al.*, 1986). La surface des rejets ainsi partiellement masquée, le transport de l'oxygène à la surface de la pyrite est réduit, donc la vitesse d'oxydation est diminuée. En réponse à cette diminution de la formation d'acidité, les minéraux neutralisants réagissent à un taux plus faible, donc moins de Ca, Mg et Mn sont libérés et mesurés dans les eaux de rinçages. Quand les taux d'oxydation et de neutralisation sont ralentis (après l'inflexion), les charges dans les

eaux de rinçages sont diminuées, donc les saturations en ions sont moindres. On note alors la diminution des indices de saturation des minéraux secondaires.

Détermination de la réactivité par voltampérométrie cyclique à balayage

Afin de confirmer l'hypothèse de la précipitation à la surface des grains de pyrite de minéraux secondaires qui entraînent une diminution de la réactivité de la pyrite, des essais de voltampérométrie cyclique à balayage (voir section 3.1.6) ont été réalisés sur les 5 matériaux non altérés et suite à 206 j en mini-cellule d'altération. Ces essais en mini-cellules ont été réalisés au cours des travaux de Plante (2004). Ce type d'essai cinétique a été choisi puisqu'il est le mieux adapté à l'altération de petites quantités d'échantillons, telles que requises pour l'analyse par voltampérométrie cyclique. Le protocole utilisé est identique en tout point à celui présenté à la section 3.3.5, sauf que les quantités d'échantillon sont réduites à 20 g, les volumes des rinçage à 15 mL et le diamètre du Buchner à 5 cm.

Les résultats de ces essais sont présentés aux figures 6.8 à 6.12 et les principales données d'intérêt de ces différents voltampérogrammes sont présentées au tableau 6.2. Les différents voltampérogrammes présentés sont les résultats du premier cycle d'analyse sur chacun des matériaux.

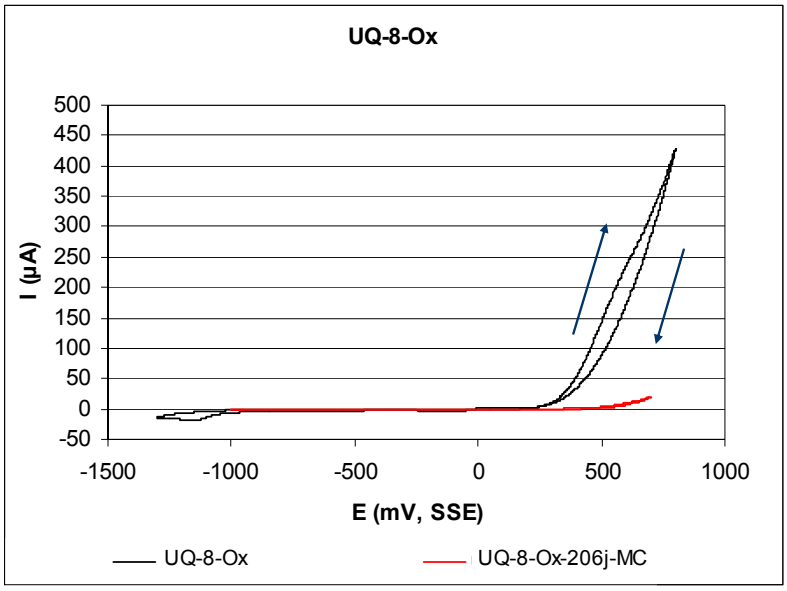


Figure 6.8 : Voltampérogrammes pour le matériau UQ-8-Ox initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération

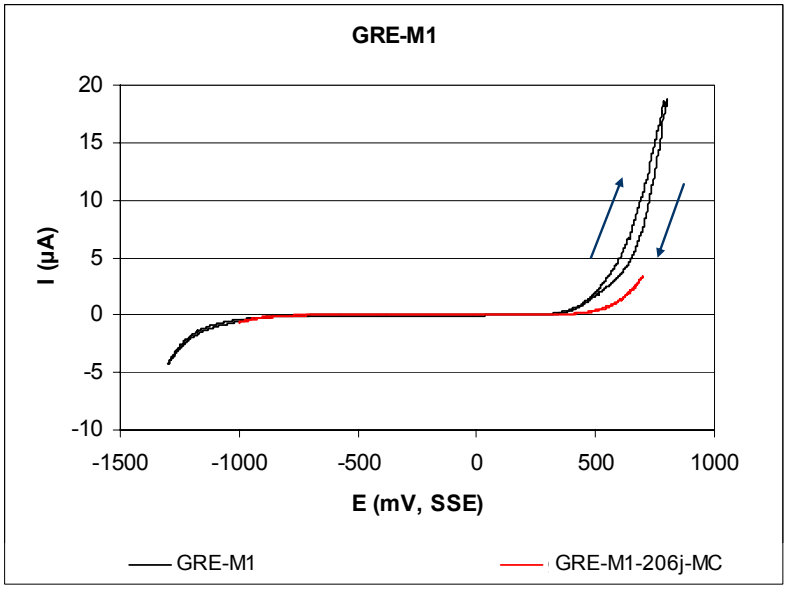


Figure 6.9 : Voltampérogrammes pour le matériau GRE-M1 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération

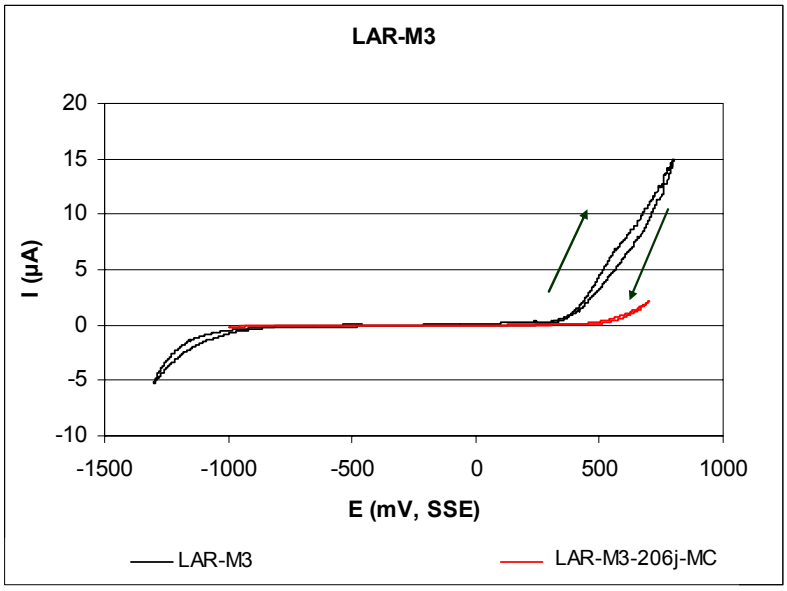


Figure 6.10 : Voltampérogrammes pour le matériau LAR-M3 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération

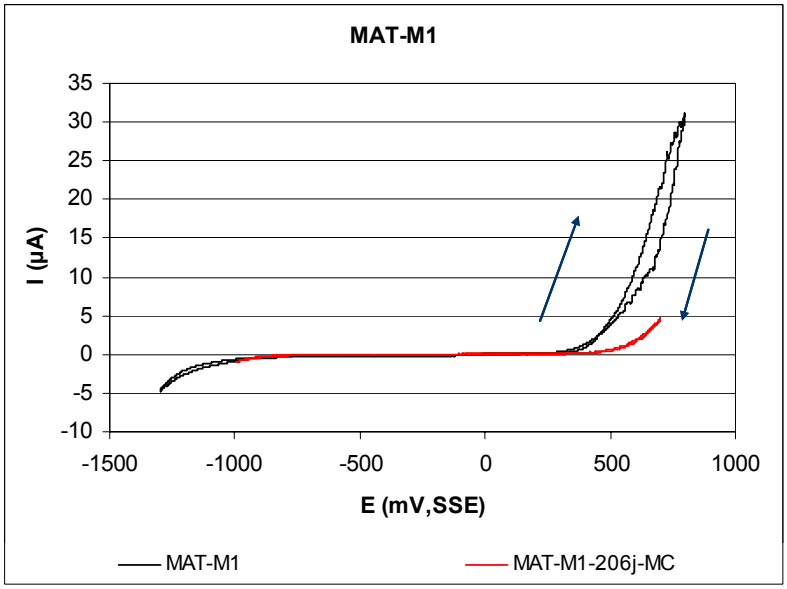


Figure 6.11 : Voltampérogrammes pour le matériau MAT-M1 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération

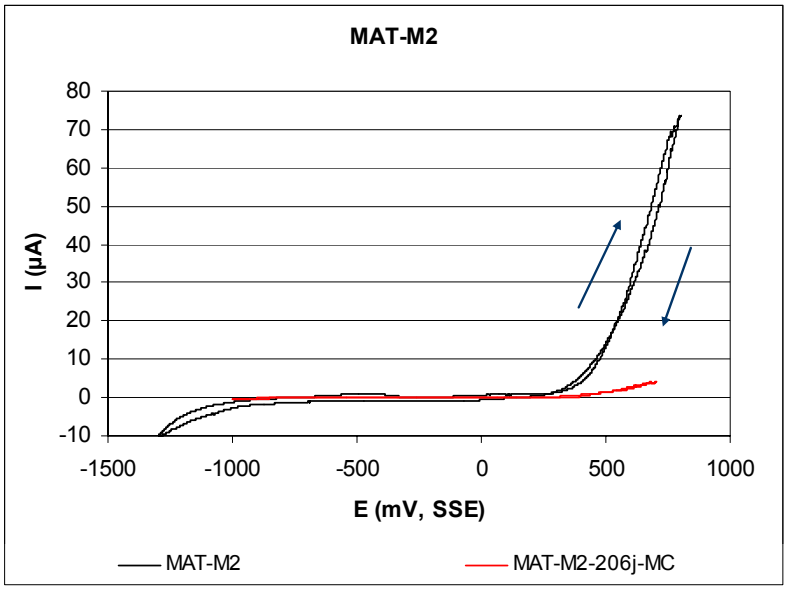


Figure 6.12 : Voltampérogrammes pour le matériau MAT-M2 initial et suite à 206 j en mini-cellule d'altération

Tableau 6.2 : Paramètres importants tirés des voltampérogrammes

Échantillon	**Charge** (µC)	**Interpolation à 10 µA** (mV)
UQ-8-Ox	8769	298
UQ-8-Ox-206j-MC	84,82	634
GRE-M1	247,3	727
GRE-M1-206j-MC	15,48	-
LAR-M3	295,6	672
LAR-M3-206j-MC	8,95	-
MAT-M1	475	591
MAT-M1-206j-MC	18,15	-
MAT-M2	1360	476
MAT-M2-206j-MC	28,19	-

Le tableau 6.2 montre les données tirées des figures 6.8 à 6.12 permettant d'interpréter les voltampérogrammes, soient : la charge associée au pic maximal (µC) et la différence de potentiel (mV) nécessaire à l'atteinte d'un courant de 10 µA. La charge associée au phénomène électrochimique correspondant au pic maximal est déterminée par un logiciel en intégrant les courants mesurés et le temps requis par l'analyse. Cette charge est proportionnelle à la quantité de sulfures disponibles pour réagir à la surface des grains, donc à la réactivité des sulfures du matériau. La différence de potentiel nécessaire à l'atteinte d'un courant de 10 µA nous renseigne sur l'énergie requise pour entamer l'oxydation électrochimique correspondant au pic maximal. Plus cette énergie est élevée, plus il est difficile de faire réagir les sulfures, donc moins ceux-ci sont réactifs.

L'observation des figures 6.8 à 6.12 ainsi que du tableau 6.2 montre que les échantillons non altérés sont beaucoup plus réactifs que les échantillons altérés 206 j en mini-cellule d'altération. En effet, les charges maximales atteintes pour les matériaux altérés sont inférieures à celle des matériaux initiaux, indiquant que moins de sulfures sont disponibles en surface des grains. De plus, le courant de 10 µA n'est pas atteint dans le cas des matériaux LAR-M3, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2 altérés, et est atteint à une énergie beaucoup plus grande (634 mV *vs* 298 mV) pour le matériau UQ-8-Ox altéré, témoignant ainsi de la faible réactivité des matériaux suite à 206 jours en mini-cellules. La perte de réactivité la plus marquée est observée pour le matériau UQ-8-Ox où la charge maximale atteinte s'est vue diminuée par un facteur de 100. Pour les autres rejets de concentrateurs altérés, la charge atteinte pour le produit altéré se situe entre 2 % et 6 % de la charge atteinte pour le matériau frais. Ces observations vont dans le même sens que l'hypothèse de passivation des surfaces des sulfures précédemment exposée. Cette passivation se produit durant les premiers jours des essais cinétiques. Après ce temps, les réactions géochimiques d'acidification et de neutralisation atteignent un taux constant. Ce taux semble demeurer stable tant que les conditions

géochimiques ne changent pas de façon significatives, comme c'est le cas dans les essais cinétiques de la présente l'étude.

6.2.3 Épuisement des particules ultrafines

L'épuisement des particules ultrafines est le principe selon lequel les particules les plus petites d'un rejet minier réagissent très rapidement, dû à leur plus grande surface spécifique (Nicholson, 1994), jusqu'à épuisement complet. Cette forte réactivité des particules fines expliquerait les taux de réaction élevés de la pyrite au début de l'essai. Lorsque les particules ultrafines sont épuisées, parce qu'elles auront complètement réagit, la réaction de formation de l'acidité sera ralentie puisqu'elle aura lieu à la surface de grains plus grands, où la surface de contact entre la pyrite, l'air et l'eau est beaucoup plus faible et où la pyrite est plus disséminée. Le phénomène décrit précédemment sera nommé épuisement chimique puisque les particules fines seraient consommées par oxydation. Il existe aussi un épuisement « mécanique », lorsque les particules les plus fines s'échappement des différents essais en passant au travers les filtres.

Les figures 6.13 et 6.14 montrent les comparaisons des courbes granulométriques pré et post-essais cinétiques pour deux cas types. Le premier cas (cellule d'humidité sur LAR-M3) est un exemple où l'épuisement mécanique a été observé et le deuxième cas (essai en flacon agité sur UQ-8-Ox), où cet épuisement n'a pas été observé.

L'observation de la figure 6.13 montre un léger déplacement de la courbe granulométrique vers les particules grossières pour le matériau LAR-M3 post-cellule d'humidité par rapport au matériau original. Au cours de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau LAR-M3, deux épisodes de formation de chemins d'écoulements préférentiels ont eu lieu. Lors de ces écoulements préférentiels, des particules fines ont

été entraînées et emprisonnées entre l'échantillon et la sortie se la cellule (voir figure 6.15). L'épuisement des particules fines est donc mécanique dans ce cas. Une des causes de ces écoulements et pertes de solide est un calfeutrage inadéquat de l'interface géotextile/cellule lors de la mise en place de l'essai. Ce comportement a aussi été observé en mini-cellules d'altération. Une autre cause de pertes de particules fines est la porosité du géotextile utilisé comme filtre qui laisse passer les particules les plus fines.

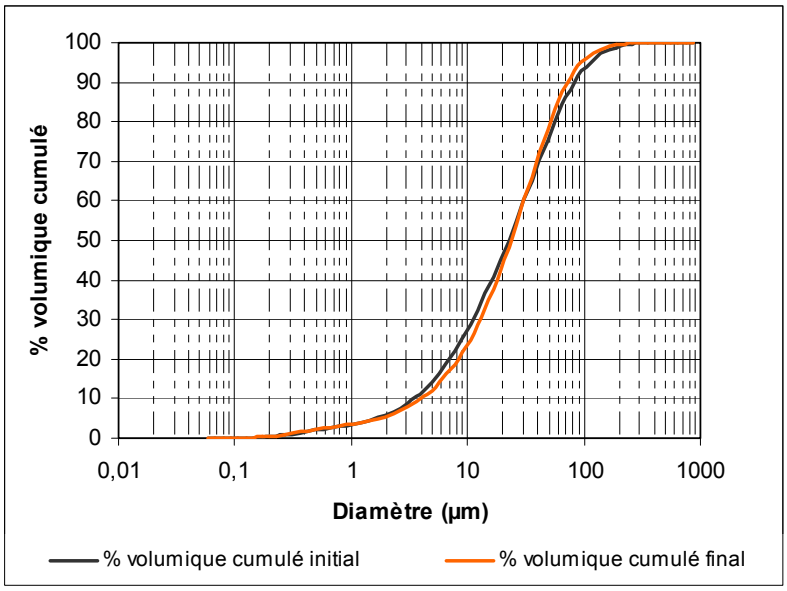


Figure 6.13 : Distributions granulométriques du matériau pré et post-essai en cellule d'humidité LAR-M3

L'observation de la figure 6.14 montre que l'épuisement chimique est négligeable dans le cas de l'essai en flacon agité sur le matériau UQ-8-Ox. Rappelons que l'épuisement mécanique est impossible au cours des essais en flacons agités, car le solide est emprisonné dans l'erlenmeyer. Le matériau UQ-8-Ox est utilisé à titre d'exemple, puisqu'il est le plus réactif des matériaux testés en flacons agités. On note très peu de changement sur la courbe granulométrique du matériau post-essai par rapport à celle du matériau initial. Il est possible que l'épuisement par réaction des particules fines soit

accompagné dans ce cas par le gain de grains de minéraux secondaires fins. La courbe granulométrique étant la résultante des deux phénomènes, il serait alors hasardeux de tirer des conclusions uniquement basées sur cette dernière.

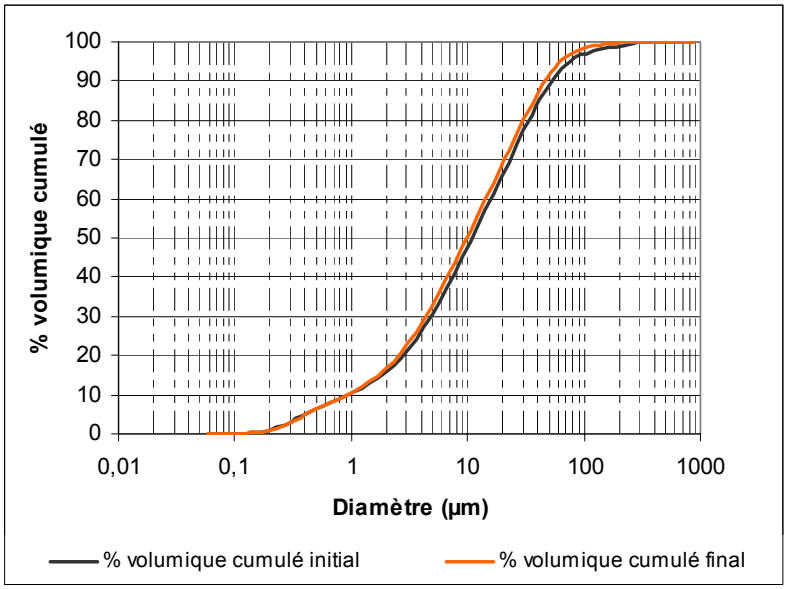


Figure 6.14 : Distributions granulométriques du matériau pré et post-essai en flacon agité sur UQ-8-Ox

En résumé, l'épuisement des particules ultrafines dans la présente étude semble principalement causé par des phénomènes mécaniques et l'épuisement chimique est difficilement observable par l'étude seule des courbes granulométriques. Les pertes physiques de particules fines sont principalement problématiques pour les essais en cellule d'humidité et en mini-cellules d'altération. Il est certain que l'épuisement mécanique des particules fines contribue à la diminution de la réactivité, mais sa contribution est difficilement discernable des autres facteurs influençant les taux de réaction. De plus, la diminution de réactivité est aussi observée pour les essais qui n'ont pas subi de pertes significatives de particules fines (flacons agités et extracteurs de Soxhlets modifiés), ce qui laisse supposer que l'impact de ce phénomène est relativement peu important par rapport aux autres phénomènes.

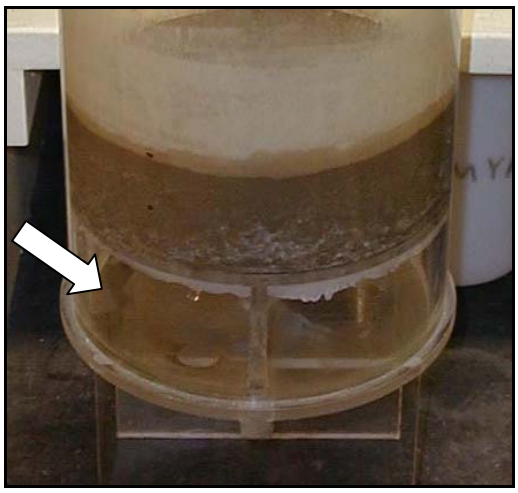


Figure 6.15 : Pertes de particules fines en cellule d'humidité

6.3 Potentiel de génération d'acide des rejets étudiés

Après s'être intéressé aux principaux phénomènes qui influencent le comportement géochimique de rejets ayant un faible potentiel de génération d'acide dans les différents essais cinétiques, on s'attaque plus particulièrement dans cette partie à la détermination du potentiel de génération d'acide (PGA) à court et à long terme des différents rejets de concentrateur testés. Dans un premier temps, la génération d'acidité à court terme est déterminée par une interprétation qualitative. Deuxièmement, une méthode usuelle de détermination du PGA à long terme, soit celle proposée dans le protocole d'essai en cellules d'humidité de l'ASTM (1998), est appliquée aux résultats des essais de l'étude. Une deuxième méthode d'évaluation du PGA à long terme, soit celle des courbes d'oxydation-neutralisation (Benzaazoua et *al.*, 2001, 2004b), est aussi étudiée. Une détermination du PGA à long terme est ensuite proposée par des calculs des épuisements minéralogiques. Les différentes méthodes de détermination du PGA sont ensuite comparées.

6.3.1 Interprétation qualitatives

Principe

Les interprétations dites « qualitatives » pour statuer sur le PGA à court terme des échantillons soumis aux essais cinétiques sont basées sur l'observation du pH, de la conductivité, du potentiel d'oxydoréduction (Eh) ainsi que sur l'évolution des charges en métaux. Des critères d'interprétation sont proposés par SRK (1989) et dans le rapport MEND 1.16.1b (1991), mais d'autres critères, telle la Directive 019 sur les effluents finaux des exploitations minières, peuvent être utilisés.

La figure 6.16 (adaptée de Aubertin et *al.*, 2002) montre une classification des drainages miniers basée sur les mesures de pH, d'acidité et d'alcalinité. On y retrouve également le type d'exploitation minière généralement responsable pour chaque classe de drainage.

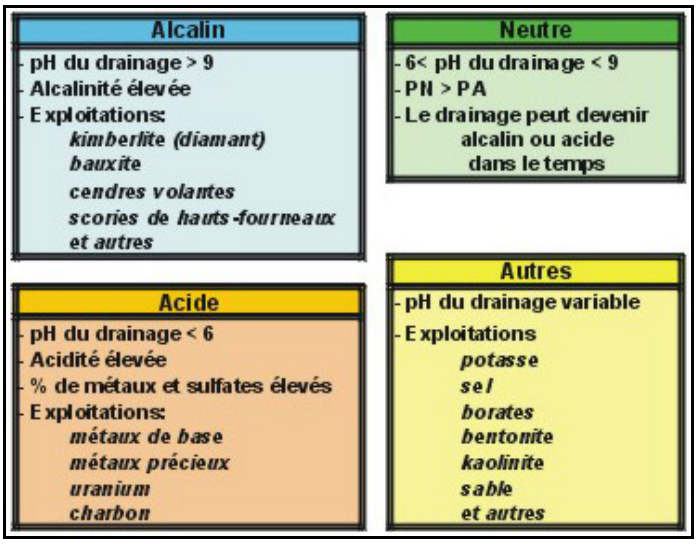


Figure 6.16 : Classification des drainages miniers selon le pH, l'acidité et l'alcalinité (adaptée de Aubertin et *al.*, 2002)

En général, pour un échantillon générateur d'acidité à court terme, nous observerons les phénomènes suivants au cours d'un essai cinétique (MEND 1.16.1b, 1991) :

- Baisse du pH :
  - pH > 5-5,5 : la production d'acidité est faible ou est dominée par la neutralisation des carbonates.
  - pH ≤ 5-5,5 : la production d'acidité est forte et la catalyse bactériologique devient possible.
- Augmentation de la conductivité.
- Augmentation du potentiel d'oxydoréduction (Eh) :
  - Eh < 640 mV : généralement retrouvé dans les premiers stades du DMA
  - Eh > 690 mV : dénote des conditions d'oxydation vigoureuses et la possibilité de l'influence des bactéries ferrooxydantes
  - Eh > 740 mV : l'oxydation des sulfures métalliques par le fer ferrique (Fe^{3+}) devient significative
- Augmentation de l'acidité.
- Diminution de l'alcalinité.
- Augmentation des concentrations en sulfates et en métaux en solution.

Interprétation des essais réalisés

Basé sur les résultats présentés aux tableaux 5.1 à 5.5, aucun des 5 matériaux ne serait considéré comme étant générateur d'acidité à court terme. En effet, pour tous les échantillons et dans tous les essais cinétiques : le pH est demeuré élevé (entre 6,9 et 9,8) ; la conductivité montrait une tendance à la baisse et est demeurée faible relativement aux cas de DMA révélés dans la littérature (ex. : Aubertin et *al.*, 2002) ; le potentiel d'oxydoréduction (Eh) est demeuré relativement stable et le maximum atteint (600 mV *vs* ENH) démontre que les essais ne se situaient qu'aux stades primaires de l'oxydation des sulfures ; l'acidité a diminué jusqu'à des valeurs près de la limite de

détection et l'alcalinité s'est vue augmentée. De plus, les concentrations en sulfates et en métaux ont eu une tendance à la baisse et se sont souvent stabilisées à des valeurs asymptotiques faibles (résultats disponibles sur le CD-ROM en annexe, sections A.6.2 à A.6.6).

Aucun des échantillons n'est générateur d'acidité à court terme et aucune génération nette de drainage acide n'a été observée au cours des essais cinétiques. Les eaux de drainage obtenues se situent dans la catégorie neutre de la figure 6.16. Cependant, une oxydation des sulfures est mise en évidence par les teneurs non négligeables en sulfates dans les eaux de rinçage. L'acidité produite est cependant neutralisée sur place par les carbonates neutralisants (calcite, dolomite, ankérite) (Jurjovec et *al.,* 2002), phénomène noté par l'alcalinité résiduelle et la présence de Ca, Mg et Mn dans les eaux de rinçage. Cette neutralisation augmente donc le pH, diminuant la solubilité du fer et des autres métaux lourds. Vu la faible teneur en métaux et sulfates dans les eaux de rinçage, la conductivité est demeurée faible.

En se basant sur les critères de Eh proposés dans le rapport MEND 1.16.1b (1991), l'oxydation des sulfures n'est que dans la phase I de formation du DMA (voir figure 1.6) dans tous les essais cinétiques réalisés lors de cette étude. C'est-à-dire que l'oxydation est principalement causée par l'oxygène. De plus, les faibles valeurs de Eh couplées aux valeurs élevées du pH portent à croire que l'activité bactérienne (souvent acidophile) est négligeable lors des essais cinétiques réalisés sur les 5 rejets de concentrateur à l'étude.

S'il advient que les carbonates s'épuisent avant l'épuisement des sulfures, une génération nette d'acidité pourrait survenir. Il est donc nécessaire de calculer les taux de réaction ainsi que les taux d'épuisements avant de porter un jugement sur le potentiel générateur d'acidité à moyen et long terme. Ce calcul fera l'objet de la prochaine section.

6.3.2 Méthodes usuelles

À la connaissance de l'auteur, les méthodes de prédiction du potentiel de génération d'acidité à long terme à l'aide d'essais cinétiques ne sont pas encore bien documentées dans la littérature. Il ne semble pas exister une méthode standard communément utilisée pour prévoir le comportement géochimique à long terme de matériaux ne générant pas d'acidité au cours d'un essai cinétique. Cependant des efforts ont été faits par certains auteurs (Morin et Hutt, 1997) ou organismes (ASTM, 1998) pour donner des pistes quant à la prédiction du PGA à long terme. Morin et Hutt (1997) proposent le calcul de l'épuisement élémentaire du soufre sulfure et le calcul de l'épuisement du PN. Cependant, les équations proposées pour l'épuisement du PN sont multiples et les auteurs n'offrent pas de guide quant à leur sélection ni d'exemple d'utilisation pour expliquer celles-ci. La norme ASTM D5744-96 (1998) sur l'essai en cellule d'humidité propose une approche basée sur les taux hebdomadaires moyens (ex. : $\mu g\ g^{-1}\ sem^{-1}$) de production de sulfates, de calcium et de magnésium. La norme réfère aux travaux de White et Jeffers (1994) pour les équations nécessaires au calcul du nombre d'années avant l'épuisement du PA (basé sur le taux moyen de production de SO_4^{2-} et la teneur en sulfures de l'échantillon initial) et du PN (basé sur les taux moyens de production de Ca et Mg et le PN déterminé chimiquement). Cette méthode, bien documentée dans White et Jeffers (1994), sera appliquée ici aux essais cinétiques réalisés sur les cinq matériaux ayant un faible potentiel de génération d'acide. Les équations 6.6 et 6.7 permettent de calculer des temps nécessaires aux épuisements du PA et du PN.

$$\text{temps PA} = \frac{[Sulfures]_i}{\overline{R_{SO42-}}} \qquad [6.6]$$

où :

temps PA : temps nécessaire à l'épuisement du PA (j)

$[Sulfures]_i$: teneur initiale en sulfures (convertie en mg SO_4^{2-}/kg)

$\overline{R_{SO42-}}$: taux moyen de production des sulfates (mg SO_4^{2-}/kg/j)

$$\text{temps PN} = \frac{PN}{\left(\overline{R_{Ca}} + \overline{R_{Mg}}\right)} \qquad [6.7]$$

où :

temps PN : temps nécessaire à l'épuisement du PN (j)

PN : potentiel de neutralisation d'acide du matériau initial (kg $CaCO_3$/t)

$\overline{R_{Ca}}$: taux moyen de production de calcium (converti en kg $CaCO_3$/t/j)

$\overline{R_{Mg}}$: taux moyen de production de magnésium (converti en kg $CaCO_3$/t/j)

Les hypothèses de travail et les limites de cette approche sont les suivantes :

1. Les taux moyens utilisés sont les taux finaux des essais, suite à leur stabilisation.
2. Le régime permanent atteint vers la fin des essais cinétiques sera constant dans le temps (l'épuisement éventuel de minéraux importants est volontairement négligée).
3. Les valeurs de PA et de PN utilisés sont celles déterminées chimiquement par les méthodes exposées à la section 3.1.5, tout comme le proposent White et Jeffers (1994).

4. Le temps de latence du DMA est égal au temps nécessaire à l'épuisement du PN dans les cas où le temps nécessaire à l'épuisement du PA est supérieur à celui du PN.
5. Les temps d'épuisement et de latence du DMA calculés ne représentent pas les temps que l'on obtiendrait *in situ*.

Les principaux résultats issus de l'application de la méthode d'interprétation sont montrés au tableau 6.3, où l'on retrouve les temps d'épuisement du PA et du PN calculés et, le cas échéant, le temps de latence du DMA. Le tableau 6.4 résume les classifications obtenues par l'approche White et Jeffers (1994) quant au PGA à long terme pour tous les essais et tous les rejets de concentrateur étudiés.

Tableau 6.3 : Temps d'épuisement du PA et du PN et temps de latence de DMA calculés pour tous les essais cinétiques et tous les matériaux selon l'approche de White et Jeffers (1994)

				Matériel					
				UQ-8-Frais	**UQ-8-Ox**	**GRE-M1**	**LAR-M3**	**MAT-M1**	**MAT-M2**
Essai	**Col**	**temps PA**	(j)	3098	n/a	2415	2664	4145	7238
		temps PN	(j)	11551	n/a	22373	4511	19130	27144
		latence	(j)	n/d	n/a	n/d	n/d	n/d	n/d
	CH	**temps PA**	(j)	434	n/a	3761	1656	1930	1797
		temps PN	(j)	1458	n/a	9794	1800	6482	7522
		latence	(j)	n/d	n/a	n/d	n/d	n/d	n/d
	MC	**temps PA**	(j)	n/a	443	3618	2907	2013	2086
		temps PN	(j)	n/a	694	6761	1653	7226	6910
		latence	(j)	n/a	n/d	n/d	1653	n/d	n/d
	FA	**temps PA**	(j)	n/a	1955	2092	692	847	750
		temps PN	(j)	n/a	1594	5884	545	2906	2121
		latence	(j)	n/a	1594	n/d	545	n/d	n/d
	SX	**temps PA**	(j)	n/a	108	113	17	163	78
		temps PN	(j)	n/a	104	398	13	488	1829
		latence	(j)	n/a	104	n/d	13	n/d	n/d

n/d temps de latence non déféni dans le cas où tempsPA < tempsPN

n/a L'essai n'a pas été appliqué à cet échantillon

Générateur d'acidité à longterme

Non-générateur d'acidité à long terme

On remarque aux tableaux 6.3 et 6.4 que seuls les essais en flacon agité et en extracteur de Soxhlet modifié ont engendré un potentiel de génération d'acidité à long terme pour le matériau UQ-8-Ox. Les essais en mini-cellule d'extraction, en flacon agité et en extracteur de Soxhlet modifié sur le matériau LAR-M3 indiquent aussi qu'il existe un potentiel de génération d'acidité à long terme pour ce matériau. Toutes les autres combinaisons matériau/essai ont retourné un classification « non générateur » à long terme.

Tableau 6.4 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par l'approche de White et Jeffers (1994)

	COL	CH	MC	FA	SX
UQ-8-Frais			n/a	n/a	n/a
UQ-8-Ox	n/a	n/a			
GRE-M1					
LAR-M3					
MAT-M1					
MAT-M2					

Générateur d'acidité à long terme
Non générateur d'acidité à long terme
Incertain
n/a L'essai n'a pas été appliqué à cet échantillon

6.3.3 Courbes d'oxydation-neutralisation

L'utilisation des courbes d'oxydation-neutralisation a été proposée par Benzaazoua et *al.* (2001, 2004b). Ces courbes représentent les charges cumulatives en Ca, Mg et Mn additionnées en fonction des charges cumulées en sulfates. Le terme [Ca+Mg+Mn] représente, selon ces auteurs, les produits de la neutralisation de l'acidité alors que l'oxydation des sulfures est représentée par les sulfates. Ces courbes sont principalement utilisées en poursuivant deux buts, soient : la comparaison des essais cinétiques entre eux et la détermination du potentiel de génération d'acidité à long terme des matériaux suite aux essais cinétiques.

Présentation des résultats

Les courbes [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} représentent la réponse d'un matériau donné à la production d'acidité suite à l'oxydation des sulfures. Si deux essais maintiennent le même rapport oxydation/neutralisation, leurs courbes d'oxydation-neutralisation auront les mêmes pentes. En prenant en considération que l'essai en colonne est l'essai cinétique se rapprochant le plus des conditions naturelles (SRK, 1989; Bradham et Carruccio, 1991; MEND 1.16.1b, 1991), il est possible de juger de l'aptitude des autres types d'essais cinétiques à conserver le rapport naturel oxydation/neutralisation en comparant leurs courbes d'oxydation-neutralisation à celle de l'essai en colonne.

Les courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais cinétiques réalisés sur chacun des matériaux sont présentées aux figures 6.17 à 6.21. La figure 6.17 montre que les rapports entre les taux d'oxydation et de neutralisation sont semblables pour tous les essais cinétiques réalisés sur les matériaux UQ-8-frais et UQ-8-Ox. En effet, toutes les courbes d'oxydation-neutralisation se situent dans le prolongement de celle de l'essai en colonne. Donc, le rapport naturel entre la production et la neutralisation de l'acidité semble préservée, nonobstant l'agressivité de l'essai cinétique utilisé. Aussi, les courbes représentant les essais cinétiques autant sur le matériau UQ-8 frais qu'oxydé possèdent des pentes semblables. Ceci tend à montrer qu'avec le temps, le matériau UQ-8 semble maintenir un rapport constant entre les taux d'oxydation et de neutralisation et ce, malgré son niveau d'altération.

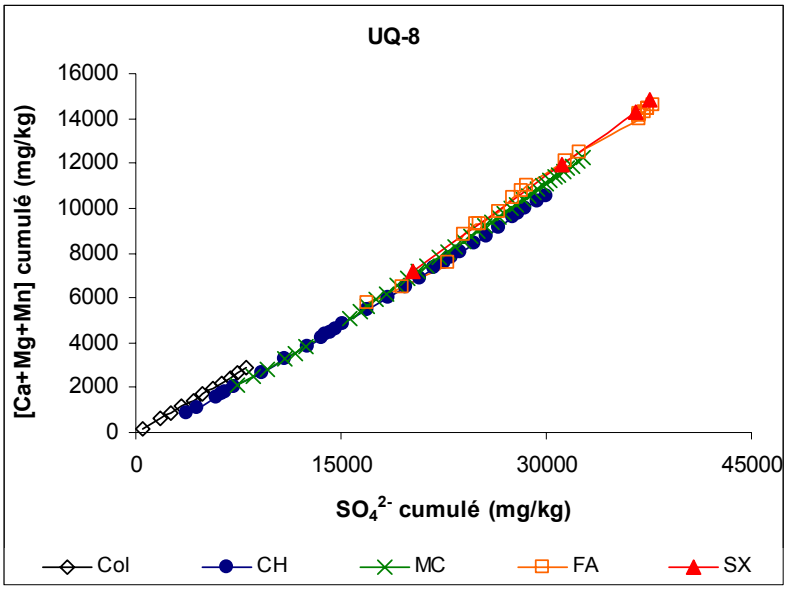


Figure 6.17 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur les matériaux UQ-8-Frais et UQ-8-Ox

La figure 6.18 montre que le rapport oxydation/neutralisation est préservé au cours des essais en colonne, cellule d'humidité ainsi qu'en mini-cellules d'altération sur GRE-M1. Cependant, les essais en milieu fermé, soient le flacon agité et l'extracteur de Soxhlet modifié, sont aux prises avec des précipitations et des problèmes d'exagération de la dissolution des carbonates qui causent des disproportions entre les produits d'oxydation et de neutralisation. Ce problème avait été relevé dans la littérature pour l'essai en flacons agités (MEND 1.16.1b, 1991). On note aussi à la figure 6.18 que la fin des courbes représentant l'essai en cellule d'humidité et l'essai en mini-cellules d'altération montrent une déviation vers l'axe [Ca+Mg+Mn]. Ces déviations surviennent suite à l'atteinte des points d'inflexion dans les courbes cumulées en [Ca+Mg+Mn] et en SO_4^{2-} prises séparément. L'atténuation des taux de production d'acidité est accompagnée d'une diminution des taux de production de [Ca+Mg+Mn]. Ces derniers continuent cependant à se dissoudre à des rythmes qui ne sont plus proportionnels à la production d'acidité. La dissolution sans neutralisation doit alors prendre une importance plus grande. Une autre hypothèse expliquant ces déviations

serait que la précipitation des sulfates prend plus d'importance à la fin des essais et est responsable de la disproportion en faveur des produits de neutralisation. Cette hypothèse va cependant à l'encontre des observations de la section 6.2.1 qui montraient que la précipitation de sulfates secondaires était plus importante au début de l'essai.

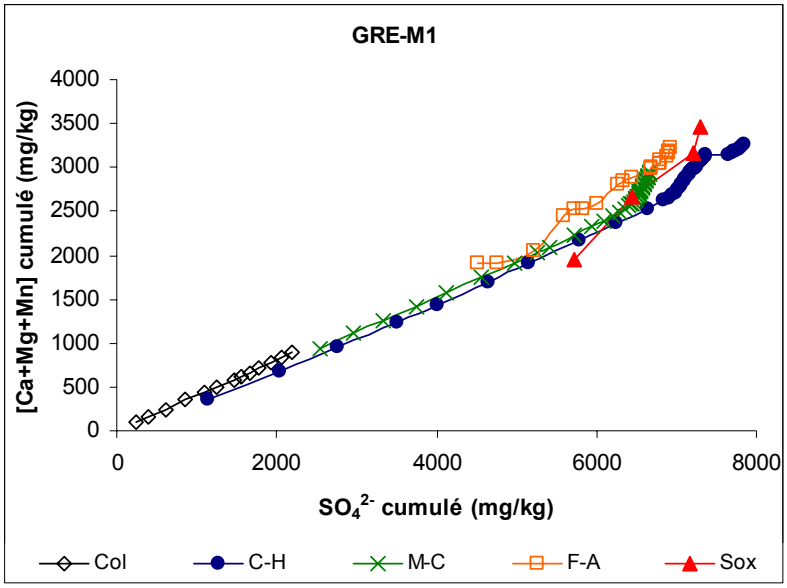


Figure 6.18 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau GRE-M1

Les courbes d'oxydation-neutralisation de la figure 6.19 montrent que pour le matériau LAR-M3, le rapport entre l'oxydation et la neutralisation est semblable pour les essais en colonne et en cellule d'humidité. Les mêmes problèmes relatifs aux milieux fermés que pour le matériau GRE-M1 sont observables pour les essais en flacon agité et en Soxhlet modifié. On note aussi que les problèmes expérimentaux rencontrés durant l'essai en mini-cellule LAR-M3 se répercutent sur le rapport oxydation/neutralisation.

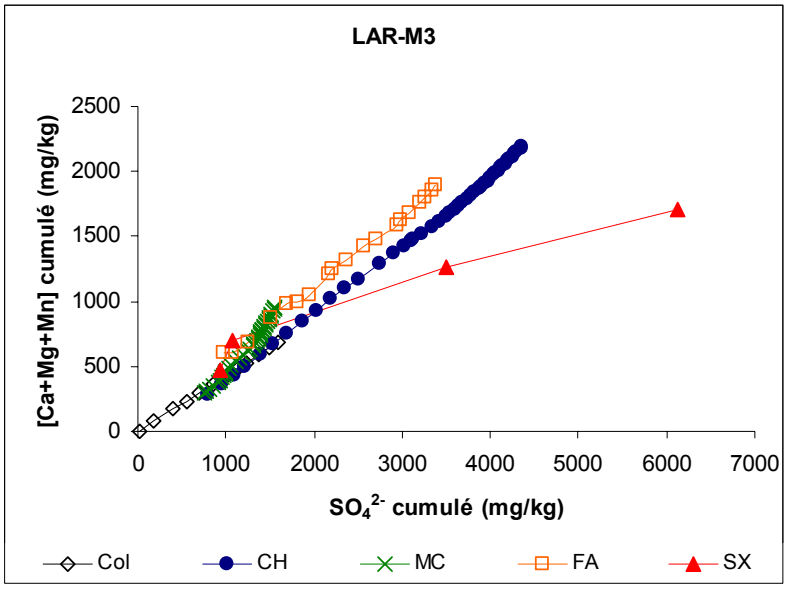


Figure 6.19 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau LAR-M3

L'observation de la figure 6.20 montre que les courbes oxydation-neutralisation des essais en colonne, cellule d'humidité et mini-cellule d'altération sur MAT-M1 sont toutes dans le même axe. Ces essais préservent donc le rapport naturel de production *vs* neutralisation de l'acidité. Les précipitations de minéraux secondaires ont gravement affecté les courbes des essais en flacon agité et en extracteur de Soxhlet modifié.

La figure 6.21 montre que l'essai en Soxhlet modifié sur MAT-M2, mené sur un total de 98 jours, est devenu saturé en Ca, Mg et Mn, qui précipitaient probablement sous forme de carbonates, puisque la concentration en sulfates continuait d'augmenter. Cette hypothèse est aussi en accord avec les indices de saturation des carbonates secondaires calculés lors modélisations thermodynamiques. La figure 6.21 montre, encore une fois, un bon accord entre les résultats obtenus en colonne, en cellule d'humidité et en mini-cellules.

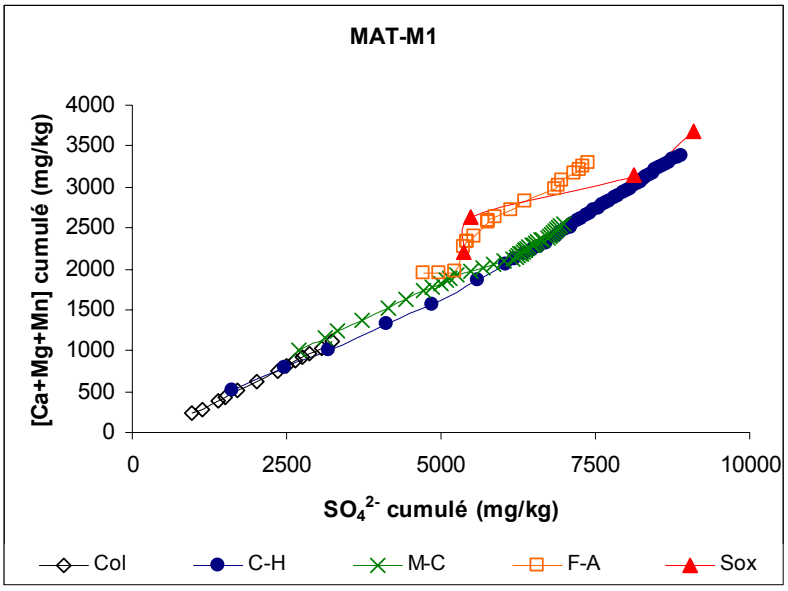


Figure 6.20 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau MAT-M1

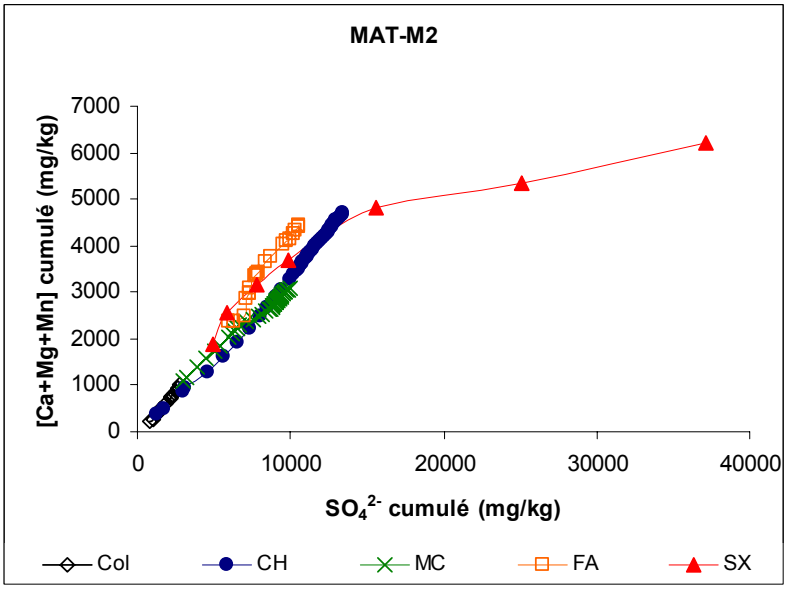


Figure 6.21 : Courbes d'oxydation-neutralisation pour les différents essais réalisés sur le matériau MAT-M2

Il est intéressant de noter que, bien que la précipitation de minéraux secondaires a été relevée à la section 6.2.1 comme un problème affectant les concentrations en Ca, Mg, Mn et SO_4^{2-}, les paramètres [Ca+Mg+Mn] et SO_4^{2-} cumulatifs demeurent bien corrélés pour les essais en colonnes, cellules d'humidité et mini-cellules d'altération pour tous les échantillons. Les essais où la précipitation est la plus problématique et cause des disproportions entre ces paramètres sont les essais en extracteurs de Soxhlet modifiés et, de façon moindre, les essais en flacons agités.

Détermination du potentiel de génération d'acide à long terme

Benzaazoua et *al.* (2001, 2004b) proposent l'utilisation des courbes d'oxydation-neutralisation afin de statuer sur le potentiel de génération d'acide à long terme des matériaux. Lorsque les teneurs initiales en soufre ainsi qu'en Ca, Mg et Mn sont représentées dans le plan [Ca+Mg+Mn] vs SO_4^{2-} dans les mêmes unités, on obtient une prédiction du potentiel de génération d'acide à long terme.

Les principales hypothèses et limitations de ce type de prédiction sont les suivantes :

1. L'environnement géochimique des essais demeure constant dans le temps.
2. Le rapport entre les taux de production des produits d'oxydation et de neutralisation demeure constant dans le temps.
3. La minéralogie n'affectera pas la linéarité de la courbe d'oxydation-neutralisation à long terme, c'est-à-dire que l'épuisement ou la précipitation de minéraux est négligée.
4. Les extrapolations utilisées sont basées sur des régressions linéaires simples.
5. Seules les teneurs en Ca, Mg et Mn provenant des carbonates sont prises en compte dans le calcul de la charge totale en [Ca+Mg+Mn] dans le rejet (il s'agit d'une approche conservatrice qui ne tient pas compte du pouvoir neutralisant des silicates).

Les quatre premières hypothèses proviennent de Benzaazoua et *al.* (2004b) et la dernière a été ajoutée pour la présente étude. La contribution de chacun des carbonates inclus dans les rejets étudiés au paramètre [Ca+Mg+Mn] (en mg kg^{-1} dans le solide) est calculée stœchiométriquement selon l'analyse minéralogique quantitative par DRX (tableau 4.4 et 4.5). Les contributions de chacun des carbonates sont ensuite additionnées pour obtenir la teneur en [Ca+Mg+Mn] totale dans les rejets initiaux. Une alternative moins coûteuse, qui fournit néanmoins une bonne estimation de la teneur en Ca, Mg et Mn inclus exclusivement dans les carbonates, est l'utilisation d'une digestion partielle par HNO_3, Br_2 et HCl (ces réactifs n'attaquent pas les silicates).

La figure 6.22 montre l'application de la courbe oxydation-neutralisation pour statuer sur le potentiel de génération d'acide à long terme lors de l'essai en cellule d'humidité réalisé sur le matériau MAT-M1. Premièrement, la régression linéaire de la courbe [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} de l'essai en cellule d'humidité est extrapolée. Deuxièmement, la teneur initiale en soufre total (convertie en mg SO_4^{2-}/kg) et les teneurs initiales en Ca, Mg et Mn additionnées (aussi converties en mg/kg) sont représentées dans le graphique. Un point se situant au-dessus du prolongement de la régression de la courbe d'oxydation-neutralisation dénote un matériau qui comporte plus de matériaux neutralisants qu'il ne faut pour neutraliser l'acide produit par les sulfures. Dans ce cas (le présent exemple), le matériau ne sera pas générateur d'acidité à long terme. À l'inverse, si le point représentant les teneurs initiales en soufre et en Ca. Mg et Mn se situe en dessous du prolongement de la courbe d'oxydation-neutralisation, le matériau ne compte pas assez de minéraux neutralisants pour neutraliser toute l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Le matériau sera alors classé comme générateur d'acidité à long terme.

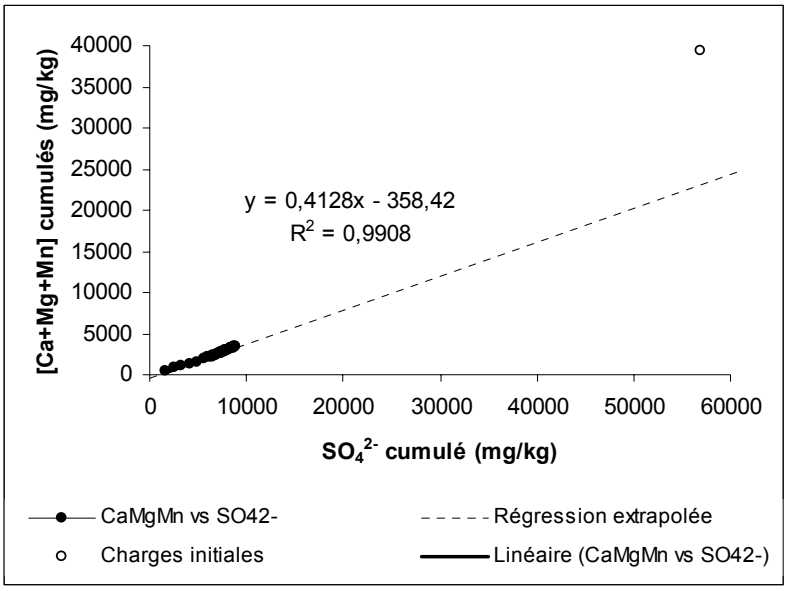


Figure 6.22 : Exemple d'utilisation de la courbe oxydation-neutralisation pour statuer sur le PGA à long terme (résultats de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau MAT-M1)

L'exercice précédent a été répété pour tous les essais et pour tous les matériaux. Les différentes classifications obtenues sont présentées au tableau 6.5. Tous les essais ont rapporté un potentiel de génération d'acidité pour les matériaux UQ-8-Frais et UQ-8-Ox. Le rejet LAR-M3 est déterminé non générateur à long terme par les essais en colonne et en extracteur de Soxhlet modifié et il est classé générateur à long terme pour les essais en cellule d'humidité, en mini-cellules d'altération et en flacons agités. Les matériaux GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2 sont classés non générateurs à long terme par tous les essais.

Tableau 6.5 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par les courbes d'oxydation-neutralisation individuelles

	COL	CH	MC	FA	SX
UQ-8-Frais			n/a	n/a	n/a
UQ-8-Ox	n/a	n/a			
GRE-M1					
LAR-M3					
MAT-M1					
MAT-M2					

Générateur d'acidité à long terme
Non générateur d'acidité à long terme
Incertain
n/a L'essai n'a pas été appliqué à cet échantillon

Généralisation des courbes d'oxydation-neutralisation

Le but recherché par la généralisation des courbes d'oxydation-neutralisation est le développement d'un outil de prédiction du potentiel de génération d'acidité à long terme basé sur les analyses chimiques initiales des matériaux et un graphique [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} généralisé pour tous les essais cinétiques. Il s'agit d'une approche particulière qui utilise à la fois les méthodes cinétiques et statiques de prédiction du DMA. L'apport cinétique vient du fuseau des courbes [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} d'essais cinétiques réalisés idéalement sur des rejets ayant une minéralogie similaire à un rejet dont on veut déterminer le PGA. L'aspect statique est représenté par le positionnement des résultats des analyses chimiques en Ca, Mg, Mn et S_{total} du matériau dans le plan du fuseau pour obtenir une prédiction du PGA à long terme. L'intérêt d'une telle approche est le cas d'un site minier ayant déjà procédé à plusieurs études cinétiques coûteuses sur ses rejets de concentrateurs et qui veut déterminer le PGA à long terme d'un nouveau rejet de minéralogie similaire (ex. : nouvelle zone d'exploitation, changement dans le procédé). Cette méthode serait vraisemblablement spécifique pour chaque site minier. L'hypothèse principale de travail, inspirée de Benzaazoua et *al.* (2004b), est que toutes les courbes d'oxydation-neutralisation pour des matériaux ayant des caractéristiques semblables à ceux étudiés (matériaux ayant un

faible potentiel de génération d'acide) donnent un fuseau représentant le rapport moyen acidification/neutralisation. L'outil pourrait servir par la suite, à la manière du graphique PN *vs* PA, pour faire des prédictions selon la composition initiale des échantillons.

Les hypothèses de travail sont les mêmes qu'exposés précédemment. On y ajoute les hypothèses suivantes :

5. Le fuseau des courbes d'oxydation-neutralisation obtenues au cours des essais cinétiques de l'étude représente le rapport moyen entre l'oxydation et la neutralisation dans les matériaux ayant un faible potentiel de génération d'acide étudiés.
6. Si le point représentant les teneurs initiales en soufre total et en [Ca+Mg+Mn] dans le rejet se situe au-dessus du fuseau, le rejet sera considéré comme non générateur d'acidité à long terme.
7. Si le point représentant les teneurs initiales en soufre total et en [Ca+Mg+Mn] dans le rejet se situe en dessous du fuseau, classe le rejet sera considéré générateur d'acidité à long terme.
8. Si le point représentant les teneurs initiales en soufre total et en [Ca+Mg+Mn] dans le rejet se situe à l'intérieur du fuseau on ne pourra pas statuer sur son potentiel de génération d'acide à long terme (zone d'incertitude).

Lorsque portés dans le même graphique, toutes les courbes d'oxydation-neutralisation de la présente étude donnent le fuseau représenté à la figure 6.23 (limites supérieure et inférieure maximales). Il est possible de remarquer que le fuseau est très large et la zone d'incertitude engendrée entre les limites inférieure et supérieure est donc très large. Il est nécessaire de rappeler que les courbes d'oxydation-neutralisation pour les essais en flacons agités et en extracteurs de Soxhlets modifiés avaient des comportements très différents par rapport aux essais en colonnes, cellules d'humidité et

mini-cellules d'altération (figure 6.17 à 6.21). En effet, les conditions de réaction des essais en flacons agités et en extracteurs de Soxhlet modifiés sont jugées peu représentatives des conditions naturelles d'oxydation et neutralisation. Les courbes d'oxydation-neutralisation de ces essais ont donc été éliminées de l'outil de prédiction du potentiel de génération d'acidité à long terme. Le nouveau fuseau (limites supérieure et inférieure minimales) obtenu est également présenté à la figure 6.23. On note que le fuseau est plus serré, donc la zone d'incertitude est moins grande.

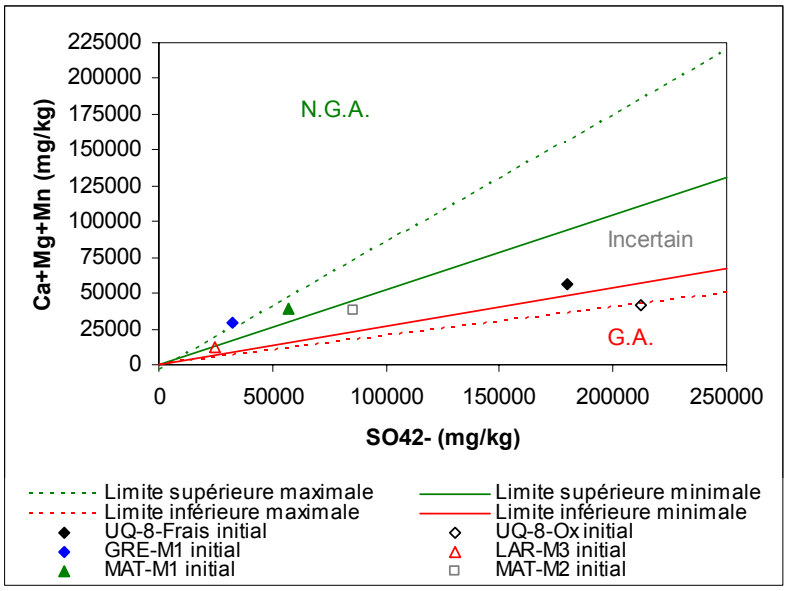


Figure 6.23 : Outil de prédiction du PGA à long terme basé sur le fuseau des courbes [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} de tous les essais cinétiques sur tous les matériaux

Le tableau 6.6 résume les classifications obtenues quant au potentiel de génération d'acidité à long terme des matériaux, tels que déterminés à l'aide du fuseau des courbes d'oxydation neutralisation de la figure 6.23. Les matériaux UQ-8-Frais, LR-M3 et MAT-M2 sont classés incertains quant à leur potentiel de génération d'acide à long terme. Le matériau UQ-8-Ox est classé générateur d'acidité à long terme. Rappelons que la seule différence entre UQ-8-Ox et Frais est que UQ-8-Ox a subi une oxydation.

Il est donc logique de penser que le matériau UQ-8-Frais rejoindra le matériau UQ-8-Ox suite à une altération. Les matériaux GRE-M1 et MAT-M1 sont classés non générateurs d'acidité à long terme.

Tableau 6.6 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par la méthode du fuseau des courbes d'oxydation-neutralisation (figure 6.23)

	PGA
UQ-8-Frais	
UQ-8-Ox	
GRE-M1	
LAR-M3	
MAT-M1	
MAT-M2	

Générateur d'acidité à long terme
Non générateur d'acidité à long terme
Incertain

6.3.4 Épuisements minéralogiques

Le calcul des épuisements minéralogiques est basé sur les analyses des métaux et sulfates dans les eaux de rinçage des essais cinétiques. Le but principal recherché est la prédiction du potentiel de génération d'acide à long terme ainsi que du temps de latence. Des traceurs élémentaires sont choisis pour représenter la dissolution des différents minéraux constituant les échantillons. Dans un premier temps, les hypothèses de travail et les limites de la représentation sont identifiées (les équations pour chaque minéral peuvent être trouvés à la section A.3.1 de l'annexe; on présente aussi à la section A.5 de l'annexe les taux de réaction de la pyrite et de la calcite dans les 5 types d'essais cinétiques). Les exemples de graphiques d'épuisements minéralogiques ainsi que des épuisements du PA et du PN minéralogiques sont par la suite présentés. Enfin, les évolutions du PA et du PN minéralogiques sont utilisées pour calculer les temps nécessaires à l'épuisement de ces derniers; ces temps servent à statuer sur le potentiel de génération à long terme et aussi à calculer le temps de latence du DMA s'il y a lieu.

Hypothèses de travail et limites de la représentation

Les épuisements minéralogiques seront calculés à partir des charges en métaux et sulfates dans les eaux de rinçage. À la section 6.2.1, il a été démontré que les concentrations en métaux et sulfates seront affectées par les précipitations de minéraux secondaires, mais on a vu à la section 6.3.3 que le rapport entre les taux de réaction des sulfures et des carbonates demeure constant dans la plupart des essais. Aussi, les taux utilisés sont les taux après l'inflexion, suite à leur stabilisation. Les graphiques des valeurs cumulées ainsi que les indices de saturation calculés pour ces périodes ne montrent pas de variations significatives dues aux précipitations de minéraux secondaires, ce qui permet de penser que l'approche donnera des résultats réalistes.

Les traceurs retenus sont :

Zn : traceur pour l'épuisement de la sphalérite

Cu : traceur pour l'épuisement de la chalcopyrite

SO_4^{2-} : traceur pour la pyrite auquel sont soustraits les SO_4^{2-} produits par la sphalérite et de la chalcopyrite

Mn : traceur pour l'ankérite

Mg : traceur pour la dolomite auquel est soustrait le Mg de l'ankérite

Ca : traceur pour la calcite auquel sont soustraits le Ca de l'ankérite et de la dolomite

Les hypothèses et les limites de l'approche sont les suivantes :

1. Le Zn en solution provient seulement de la réaction de la sphalérite.
2. Le Cu en solution provient seulement de la réaction de la chalcopyrite.
3. Le Mn en solution provient seulement de la réaction de l'ankérite.
4. Le Mg en solution provient seulement de la dissolution de l'ankérite et de la dolomite.

5. Le Ca en solution provient seulement de la dissolution de l'ankérite, de la dolomite et de la calcite.
6. On suppose que le comportement géochimique suite à l'atteinte du régime permanent sera constant dans le temps.
7. Le modèle mathématique utilisé est une sommation basée sur la stoechiométrie des minéraux.
8. Le modèle mathématique simple utilisé fait d'abord réagir l'ankérite, la dolomite et finalement la calcite; cet ordre n'est pas représentatif de la réactivité relative de ces minéraux, présentée à la section 1.2.2. Cette simplification est nécessaire pour répartir les traceurs Mn, Mg et Ca entre l'ankérite, la dolomite et la calcite.
9. La contribution des silicates aux teneurs en Zn, Cu, Ca, Mg et Mn dans les solutions de rinçage est volontairement omise pour simplifier les calculs. Rappelons cependant que ces minéraux sont beaucoup moins réactifs que les carbonates (Jurjovec et *al.,* 2002; Kwong, 1993) et que leur contribution à la neutralisation du DMA à pH près de la neutralité est négligeable (Paktunc, 1999).

Calcul des épuisements

Les épuisements minéralogiques sont calculés à l'aide des équations présentées à la section A.3.1 de l'annexe. L'abondance initiale du minéral, déterminée par DRX quantitative est convertie en nombre de moles totales du minéral en tenant compte de la masse sèche initiale de matériau dans l'essai. Les charges cumulatives de chacun des traceurs sont converties en nombre de moles pour chacun des échantillonnages. Les quantités (moles) dissoutes de chacun des minéraux à chaque échantillonnage sont donc calculées stoechiométriquement à l'aide des traceurs (ces données servent aussi à la détermination des taux de réaction par minéral). Le rapport quantité restante sur quantité initiale peut donc être calculé pour chacun des échantillonnages. Les

graphiques de l'évolution du pourcentage restant en minéraux sont tracés et nommés graphiques de épuisement minéralogiques.

La figure 6.24 montre un résultat type (cellule d'humidité sur MAT-M2) obtenu lors du calcul des épuisements des principaux minéraux impliqués dans le DMA, soient la pyrite et les minéraux neutralisants ankérite et calcite. Il est possible d'observer que l'épuisement de la pyrite atteint est d'environ 85,8 % restant de la masse initiale. Pour les minéraux neutralisants, l'ankérite atteint 98,5 % de la masse initiale, alors que la calcite atteint 82,4 % de la masse initiale. Il faut cependant noter que le manganèse (traceur utilisé pour l'ankérite) est un métal peu mobile et facilement piégé à l'intérieur de minéraux secondaires. Il s'agit là d'un exemple des limites de la méthode exposées précédemment. Les résultats complets des épuisements, pour tous les essais et tous les matériaux sont présentés à la section A.3.2 de l'annexe.

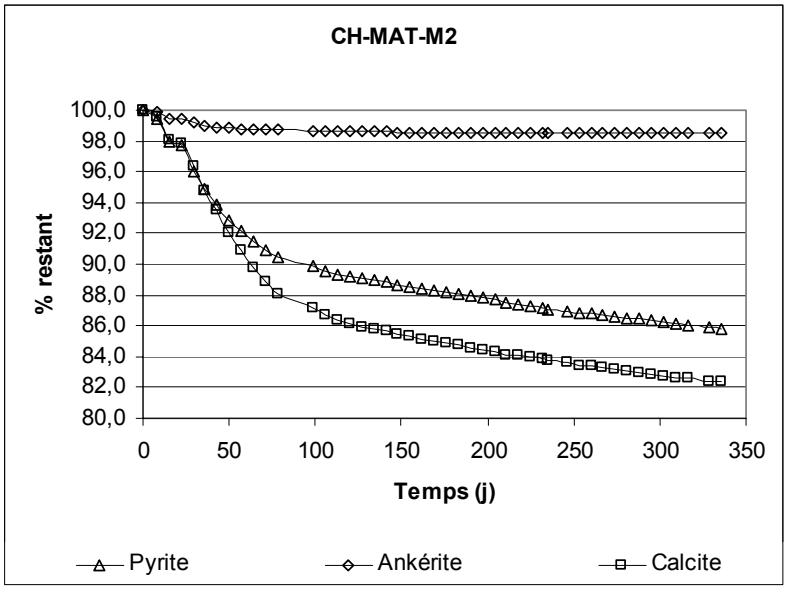


Figure 6.24 : Épuisements des principaux minéraux impliqués dans le DMA pour l'essai en cellule d'humidité sur le matériau MAT-M2

Calcul du PA et du PN minéralogiques

Afin de statuer sur le potentiel de génération d'acidité à long terme, il est nécessaire de convertir les épuisements minéralogiques en épuisements du PA et du PN, puisqu'il y a souvent plus d'un minéral neutralisant associé au PN. Les calculs du PA et du PN minéralogiques sont basés sur les travaux de Paktunc (1999). Il s'agit de la sommation des contributions au PA et au PN des différents minéraux présents dans un matériau selon leur abondance et la stoechiométrie de production ou de neutralisation d'acidité. Les équations 6.8 et 6.9 montrent respectivement le calcul du PA et du PN minéralogiques. Le tableau 6.7 montre les coefficients stoechiométriques utilisés dans les équations 6.8 et 6.9.

En plus des hypothèses exposées lors du calcul des épuisements minéralogiques, les hypothèses et limites suivantes s'ajoutent lorsque les épuisements du PA et du PPN sont calculés :

10. Le seul sulfure considéré dans la présente étude est la pyrite, les autres minéraux sulfureux étant présents à l'ordre de traces seulement (tableau 4.4).
11. Les seuls minéraux neutralisants considérés pour calculer le PN minéralogique (équation 6.9) sont les carbonates. Il s'agit là d'une façon conservatrice de procéder, puisque l'apport possible des silicates à la neutralisation est négligé.
12. On suppose par simplification que l'épuisement d'un minéral neutralisant n'affectera pas le taux d'épuisement du PN minéralogique.
13. Les extrapolations utilisées sont basés sur des régressions linéaires simples.

Les équations utilisées peuvent être formulées comme suit (adaptées de Paktunc, 1999) :

$$PA_{Pyrite} = 1{,}02 \sum_{i=1}^{k} \frac{n_{M,a} X_i \omega_a 10}{\omega_i} \qquad [6.8]$$

$$PN_{Carbonates} = 1{,}02\sum_{i=1}^{k}\frac{X_i\omega_a 10}{n_{M,i}\omega_i} \qquad [6.9]$$

où :

PA_{Pyrite} : potentiel de génération d'acide de la pyrite (kg $CaCO_3$/t)

$PN_{Carbonates}$: potentiel de neutralisation d'acide des carbonates (kg $CaCO_3$/t)

X_i : teneur du minéral « i » (% p/p)

ω_a et ω_i : masse molaire de H_2SO_4 et du minéral « i », respectivement (g/mol)

$n_{M,i}$ et $n_{M,a}$: facteurs stœchiométriques de génération et de neutralisation d'acide (tableau 6.7)

10 : facteur de conversion (1000 kg t^{-1}/100%)

1,02 : facteur de conversion entre kg H_2SO_4/t et kg $CaCO_3$/t (les formules originales de Paktunc (1999) étant en kg H_2SO_4/t)

k : nombre de minéraux neutralisants ou générant de l'acide

Tableau 6.7 : Facteurs stœchiométriques de quelques minéraux (Paktunc, 1999)

Minéral	$n_{M,i}$	Minéral	$n_{M,a}$
Ankerite	1,25	Pyrite	2
Cacite, dolomite	1	Pyrrhotite	1
Plagioclase (An_{100})	0,25		
Olivine	0,5		
K-Feldspar	0,5		
Plagioclase (An_0)	0,5		
Chlorite	0,125		
Kaolinite	0,67		

Note : $n_{M,i}$: moles nécessaires pour neutraliser 1 mol d'H_2SO_4, $n_{M,a}$: moles d'H_2SO_4 produites par moles de minéral

Les équations 6.8 et 6.9 permettent aussi de calculer les PA_{Pyrite} et $PN_{Carbonates}$ pour un instant donné en substituant au paramètre X_i la teneur en minéral instantanée

($\%_{j\ restant\ Minéral}$, voir section A.3.1 de l'annexe). Des graphiques des évolutions du PA_{Pyrite}, $PN_{Carbonates}$, $PNN_{Paktunc}$ ainsi que du rapport $PN_{Carbonates}/PA_{Pyrite}$ peuvent donc être tracés pour faciliter les prédictions de génération d'acidité à long terme.

La figure 6.25 montre un exemple de résultat obtenu pour l'évolution des différents paramètres du bilan acide-base lors des essais cinétiques; il s'agit de l'essai en cellule d'humidité réalisé sur le matériau MAT-M2. On note sur la figure 6.25 que les PA_{Pyrite} et $PN_{Carbonates}$ diminuent graduellement, le $PNN_{Paktunc}$ augmente légèrement et le rapport $PN_{Carbontes}/PA_{Pyrite}$ augmente aussi au cours de l'essai. Ces résultats semblent montrer que le matériau MAT-M2 n'est pas générateur d'acidité à long terme selon l'essai en cellule d'humidité.

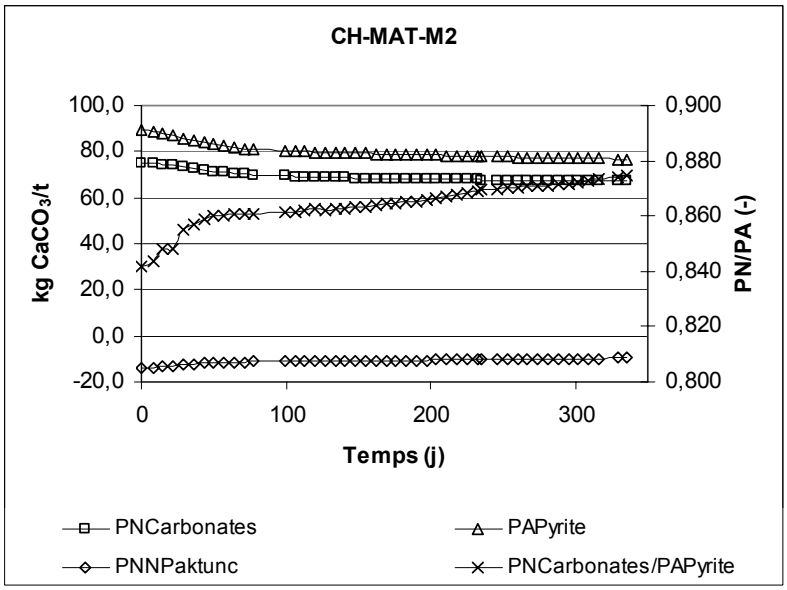


Figure 6.25 : Évolution du $PN_{Carbonates}$, du PA_{Pyrite}, du $PNN_{Paktunc}$ ainsi que du rapport $PN_{Carbonates}/PA_{Pyrite}$ lors de l'essai en cellule d'humidité sur le matériau MAT-M2

Le calcul des temps nécessaires à l'épuisement du PA_{Pyrite} et du $PN_{Carbonates}$, représentés respectivement par t_{PA} et t_{PN}, est fait par extrapolation linéaire de la dernière portion des courbes d'évolution de ces paramètres (représenté graphiquement à la figure 6.26).

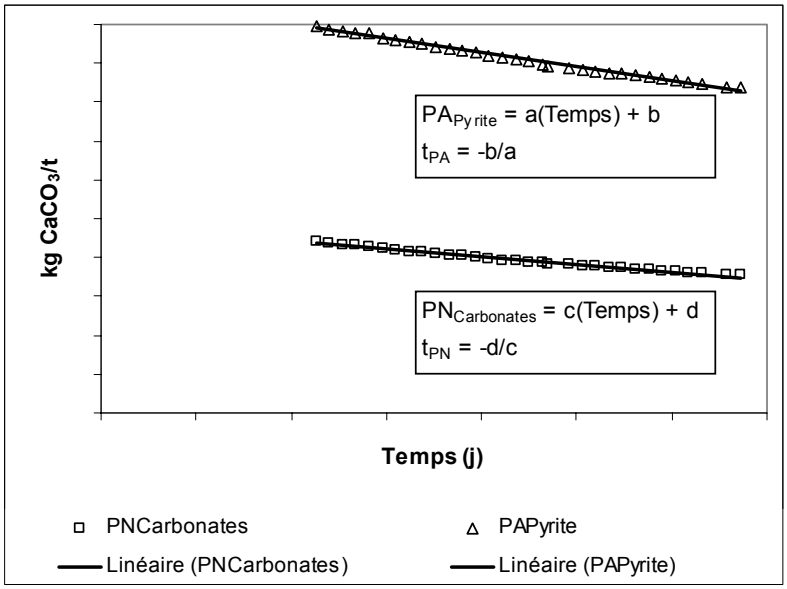


Figure 6.26 : Calcul des temps nécessaires à l'épuisement du PA_{Pyrite} (t_{PA}) et du $PN_{Carbonates}$ (t_{PN})

Un échantillon est considéré générateur d'acidité à long terme si le PA_{Pyrite} perdure alors que le $PN_{Carbonates}$ est épuisé, donc si $t_{PA} > t_{PN}$. Le temps de latence du DMA (t_{DMA}) est alors calculé par l'équation 6.10. Aussi, un paramètre « t_{PN}/t_{PA} », calculé selon l'équation 6.11, est utilisé pour statuer sur le potentiel de génération d'acidité à long terme du matériau testé.

$$t_{DMA} = t_{PN} \quad \text{lorsque } t_{PA} > t_{PN} \qquad [6.10]$$

$$t_{PN}/t_{PA} \qquad [6.11]$$

Si $t_{PN}/t_{PA} < 0,7$: Le matériau sera générateur d'acidité à long terme.

Si $t_{PN}/t_{PA} > 1,3$: Le matériau ne sera pas générateur d'acidité à long terme.

Si $0,7 < t_{PN}/t_{PA} < 1,3$: Le matériau est classé comme incertain selon l'essai utilisé.

La zone d'incertitude pour le paramètre t_{PN}/t_{PA} a été calculée en vérifiant la variation qu'induisait la zone d'incertitude sur le PNN (± 20 kg $CaCO_3$/t, Miller et *al.* (1991)) sur le rapport t_{PN}/t_{PA}. Pour ce faire les t_{PN} ont été calculés en variant le PN initial de ± 20 kg $CaCO_3$/t, les t_{PA} n'ont pas été variés, de façon à faire varier le PNN de ± 20 kg $CaCO_3$/t). La variation sur le rapport t_{PN}/t_{PA} a donc été évaluée à 30 % pour les échantillons de l'étude, d'où les limites de 0,7 et 1,3 pour le rapport. Une étude plus poussée pour évaluer avec plus de précision cette zone d'incertitude serait cependant nécessaire.

Le tableau 6.8 montre les temps d'épuisements calculés pour le PA_{Pyrite}, le $PN_{Carbonates}$ ainsi que le temps de latence du DMA pour les cas où le PN s'épuise avant le PA. L'observation du tableau 6.8 permet de constater que, pour tous les essais, les matériaux UQ-8-Frais et UQ-8-Ox sont classés comme générateurs d'acidité à long terme. Seul l'essai en extracteur de Soxhlet modifié prévoit une génération d'acidité à long terme du matériau GRE-M1. Aussi, seul l'essai en mini-cellules d'altération prévoit une génération d'acidité à long terme pour le matériau LAR-M3. Rappelons cependant que l'essai en mini-cellule sur le matériau LAR-M3 a subi des problèmes expérimentaux qui mettent en doute la validité de ce résultat. Pour toutes les autres combinaisons matériau/essai, le PN perdure alors que le PA s'épuise, ils ne présentent donc pas de potentiel de génération d'acidité à long terme.

Tableau 6.8 : Temps d'épuisement calculés pour le PA_{Pyrite} (t_{PA}) et le $PN_{Carbonates}$ (t_{PN}) ainsi que les temps de latence du DMA (t_{DMA}) pour tous les essais et tous les matériaux

				Matériel					
				UQ-8-Frais	UQ-8-Ox	GRE-M1	LAR-M3	MAT-M1	MAT-M2
Essai	Col	t_{PA}	(j)	9078	n/a	5533	7674	8858	36331
		t_{PN}	(j)	7588	n/a	28900	12876	31743	39568
		t_{DMA}	(j)	7588	n/a	n/d	n/d	n/d	n/d
	CH	t_{PA}	(j)	1310	n/a	3885	3907	3820	5636
		t_{PN}	(j)	1309	n/a	16671	4197	14285	8750
		t_{DMA}	(j)	1309	n/a	n/d	n/d	n/d	n/d
	MC	t_{PA}	(j)	n/a	2437	8003	7264	3984	6065
		t_{PN}	(j)	n/a	846	9739	3915	10930	9309
		t_{DMA}	(j)	n/a	846	n/d	3915	n/d	n/d
	FA	t_{PA}	(j)	n/a	6857	5313	1647	2636	3367
		t_{PN}	(j)	n/a	2023	8399	1671	6881	4444
		t_{DMA}	(j)	n/a	2023	n/d	n/d	n/d	n/d
	SX	t_{PA}	(j)	n/a	14001	1320	51	329	272
		t_{PN}	(j)	n/a	3982	512	190	523	1397
		t_{DMA}	(j)	n/a	3982	512	n/d	n/d	n/d

n/d t_{DMA} non défini dans le cas où $t_{PA} < t_{PN}$
n/a L'essai n'a pas été appliqué à cet échantillon
Générateur d'acidité à longterme
Non-générateur d'acidité à long terme

La figure 6.27 montre le rapport t_{PN}/t_{PA} pour tous les matériaux et tous les essais et le tableau 6.9 résume les classifications obtenues selon les critères présentés à l'équation 6.9. Le matériau UQ-8-Frais demeure dans la zone d'incertitude, mais tout porte à croire que ce matériau rejoindra le comportement du matériau UQ-8-Ox à long terme. Tous les essais prévoient une génération d'acidité à long terme pour le matériau UQ-8-Ox. Seul l'essai en Soxhlet modifié rend une classification acidogène à long terme pour le matériau GRE-M1 et l'essai en mini-cellule classe ce matériau dans la zone d'incertitude. Le matériau LAR-M3 est classé comme générateur à long terme par l'essai en mini-cellule d'altération et incertain selon les essais en cellule d'humidité et en flacon agité. Il faut cependant prendre note que l'essai en mini-cellule sur LAR-M3 a vécu des problèmes expérimentaux et son résultat ne peut être considéré comme

fiable. Le matériau MAT-M1 s'est vu attribué une nature non génératrice d'acidité par tous les essais. Seul l'essai en colonne donne une classification incertaine quant à la génération d'acidité à long terme du matériau MAT-M2, tous les autres essais le classant comme non acidogène.

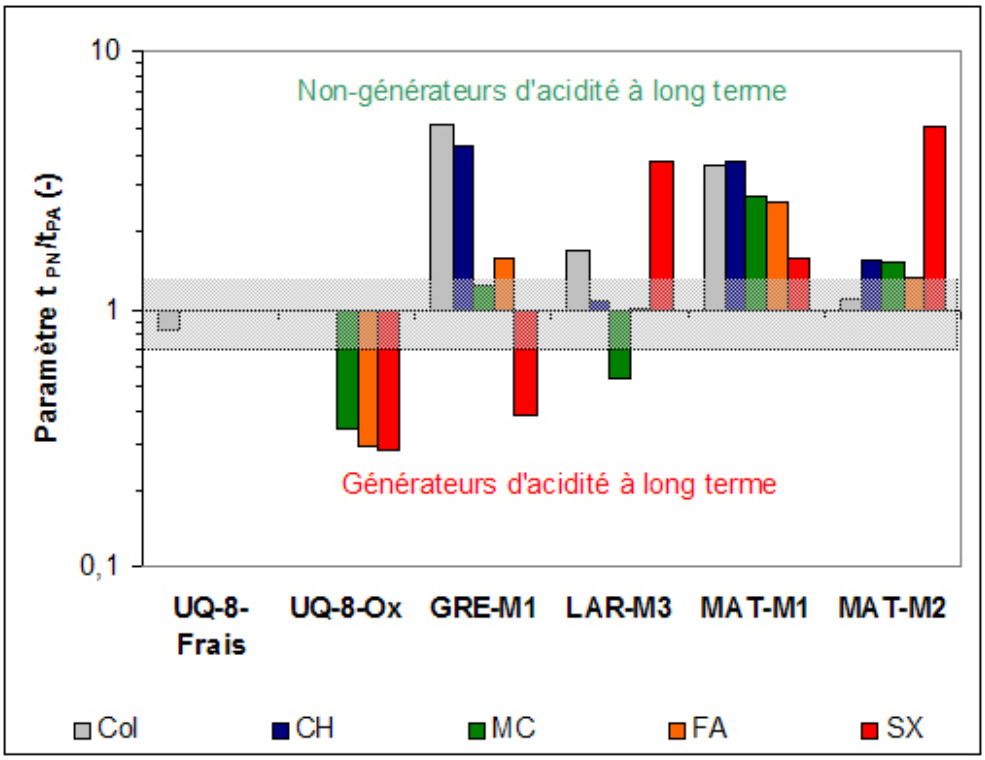


Figure 6.27 : Paramètre t_{PN}/t_{PA} déterminé pour tous les matériaux et pour tous les essais

Tableau 6.9 : PGA à long terme pour tous les matériaux et tous les essais déterminés par la méthode du paramètre t_{PN}/t_{PA}

	COL	CH	MC	FA	SX
UQ-8-Frais			n/a	n/a	n/a
UQ-8-Ox	n/a	n/a			
GRE-M1					
LAR-M3					
MAT-M1					
MAT-M2					

	Générateur d'acidité à long terme
	Non générateur d'acidité à long terme
	Incertain
n/a	L'essai n'a pas été appliqué à cet échantillon

6.3.5 Comparaison des méthodes de détermination du PGA

Les différentes méthodes de détermination du potentiel de génération d'acide à court et long terme sont comparées dans cette section et leurs avantages et inconvénients sont présentés. Le tableau 6.10 présente un résumé des classifications obtenues par chacune des méthodes de prédiction utilisées au cours de la présente étude. Le tableau sert d'aide visuelle aux propos des sous-sections suivantes.

Essais statiques

Il est possible d'observer au tableau 6.10 que les essais statiques, PNN et PN/PA, engendrent plusieurs classifications incertaines et n'informent pas sur l'évolution du matériel dans le temps. Il est donc risqué de n'utiliser que les essais statiques lors du choix de modes de restauration de sites miniers, particulièrement quand les rejets sont peu sulfureux ou dans la zone d'incertitude.

Interprétations qualitatives à court terme des essais cinétiques

L'interprétation à court terme basée sur des critères qualitatifs (section 6.3.1) tels les évolutions du pH, de l'acidité, de l'alcalinité, de la conductivité et des charges en métaux et sulfates peut mener à des classifications faussées quant au PGA à long terme, car la durée du test est trop limitée. De telles interprétations seront utiles pour prévoir le comportement à court terme de matériaux non problématiques, c'est-à-dire non situés dans la zone d'incertitude des essais statiques. Ces interprétations ne prévoient aucune génération d'acidité à court terme pour les cinq rejets à l'étude alors que les autres méthodes prévoient un potentiel de génération à long terme. Il est donc périlleux de baser le choix de méthodes de restauration de sites miniers uniquement sur l'interprétation à court terme dans le cas de matériaux peu sulfureux ou dans la zone d'incertitude des essais statiques. Des outils d'extrapolation des résultats des essais cinétiques doivent être utilisés.

Méthode ASTM (1998)

La méthode d'interprétation ASTM (1998), basée sur les travaux de White et Jeffers (1994), donne des classifications variables pour un même matériau en fonction de l'essai cinétique (cas de UQ-8 et LAR-M3). Cette méthode ne tient pas compte de la minéralogie initiale de l'échantillon, ni de la stoechiométrie des réactions impliquées. Dans ce cas, les valeurs de PA et PN chimiques initiaux sont simplement divisées par les taux de production des sulfates ou des taux additionnés de production du Ca et du Mg, sans porter attention à la stoechiométrie des réactions.

Tableau 6.10 : Comparaison des résultats des différentes méthodes utilisées pour statuer sur le PGA à court et long terme des 5 rejets de concentrateur

			UQ-8-Frais	UQ-8-Ox	GRE-M1	LAR-M3	MAT-M1	MAT-M2
Statique	**PNN**							
	PN/PA							
Court terme	**Interprétation qualitative**	**COL**		n/a				
		CH		n/a				
		MC	n/a					
		FA	n/a					
		SX	n/a					
Long terme	**ASTM, 1998**	**COL**		n/a				
		CH		n/a				
		MC	n/a					
		FA	n/a					
		SX	n/a					
	Ox-Neut individuelles	**COL**		n/a				
		CH		n/a				
		MC	n/a					
		FA	n/a					
		SX	n/a					
	Ox-Neut	**Globale**						
	Paramètre "t_{PN}/t_{PA}"	**COL**		n/a				
		CH		n/a				
		MC	n/a					
		FA	n/a					
		SX	n/a					

Légende :

- Générateur d'acide
- Non générateur d'acide
- Incertain
- n/a L'essai n'a pas été appliqué à cet échantillon

Courbes d'oxydation-neutralisation individuelles

L'utilisation des projections des courbes d'oxydation-neutralisation par essai donne des résultats similaires à la méthode des déplétions minéralogiques, sauf pour le matériau UQ-8-Frais et les essais en cellule d'humidité et en flacon agité sur le matériau LAR-M3. Aussi, elle donne des classifications plus cohérentes pour un même matériau pour des essais différents que la méthode proposée par l'ASTM (1998). Cette approche ne nécessite pas sur une caractérisation minéralogique poussée et dispendieuse,

puisqu'une digestion partielle des rejets est suffisante pour estimer les teneurs en Ca, Mg et Mn provenant des carbonates.

Fuseau des courbes d'oxydation-neutralisation

La principale utilité d'une telle méthode d'interprétation serait dans le cas d'une exploitation minière qui a déjà réalisé plusieurs essais cinétiques pour les mêmes formations géologiques (Benzaazoua et *al.*, 2004b), ou encore, lorsqu'une banque de données de plusieurs essais cinétiques réalisés sur des échantillons de minéralogie semblables est disponible (ex : International Kinetic Database de Morin et Hutt, 2003). L'utilisation du fuseau à la manière du bilan acide-base donnerait alors instantanément accès à la classification du PGA à long terme pour un nouvel échantillon. Dans le cas de la présente étude, les résultats obtenus sont identiques à l'utilisation du PNN. La méthode du fuseau ne semble pas aider à l'élucidation du PGA à long terme des matériaux à l'étude. Rappelons que les matériaux étudiés comportaient des minéralogies différentes (tableau 4.4), donc le fuseau de tous les essais sur tous les matériaux ne peut être appliqué à tous les rejets étudiés, sans avoir une perte de précision sur le résultat.

Épuisements minéralogiques et paramètre « t_{PN}/t_{PA} »

Le calcul des épuisements minéralogiques au cours des essais ainsi que la détermination des temps d'épuisement du PN et du PA minéralogiques (section 6.3.4) est une approche nouvelle. La méthode est dépendante de la qualité des résultats tant au niveau de la quantification minéralogique que des analyses en métaux et en sulfates dans les eaux de rinçage. Elle donne une classification incertaine à long terme pour le matériau UQ-8-Frais, tout comme les essais statiques. Aussi, la classification obtenue en Soxhlet modifié pour le matériau GRE-M1 semble faussée (par rapport aux autres essais et aux autres méthodes). La méthode de l'épuisement minéralogique semble

donc plus sensible aux problèmes reliés à la précipitation de minéraux secondaires qui est très importante durant l'essai en Soxhlet tel que mentionné précédemment.

6.3.6 Dernières remarques sur le PGA à long terme des matériaux étudiés

À la lumière des différentes techniques de détermination du PGA à long terme des cinq rejets de concentrateur étudiés, il est possible de se prononcer face au PGA à long terme et aux besoins de réhabilitation des matériaux étudiés.

Le matériau UQ-8 devrait être considéré comme matériau générateur d'acidité. En effet, bien que la plupart des méthodes de détermination du PGA classent incertain le matériau de départ (UQ-8-Frais), la plupart des essais cinétiques ont démontré le potentiel de génération d'acidité à long terme pour le matériau UQ-8-Ox. Suite à son évolution, le matériau UQ-8-Frais devrait tendre vers un comportement géochimique semblable à celui de UQ-8-Ox, il y aura donc un potentiel de génération d'acidité à long terme.

Les rejets de concentrateur GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2 ne semblent pas posséder de potentiel de génération d'acide à long terme. En effet, aucun des essais et des méthodes de prédiction du PGA à long terme ne classent ces matériaux comme générateurs à long terme. Quelques exceptions classent ces matériaux dans la zone incertaine (ou générateur dans le cas de l'extracteur de Soxhlet sur GRE-M1, dont les résultats sont mis en cause lorsqu'on regarde l'ensemble des résultats au tableau 6.10). Ces matériaux pourront donc être restaurés selon les règles de l'art pour des rejets neutres. Notons que ces échantillons pourraient tout de même produire des charges importantes en sulfates et en métaux qui pourraient entraîner une certaine toxicité associée à la problématique du drainage neutre.

La prudence est requise quant au matériau LAR-M3. En effet, la plupart des méthodes d'interprétation engendrent une classification incertaine ou potentiellement générateur d'acidité à long terme pour ce rejet. Il serait de mise de considérer un tel rejet en tant que matériau générateur (ex. : déposition sub-aquatique, CEBC), pour ainsi éviter qu'il n'y ait génération de DMA à long terme. Dans tous les cas, il faudra suivre attentivement le comportement du matériel dans le temps.

6.4 Outil de sélection

Un des objectifs spécifiques du projet consiste à proposer des critères permettant aux opérateurs miniers d'identifier le type d'essai cinétique le plus approprié pour une situation donnée. La présente section détaille l'élaboration d'un outil servant à guider le choix de l'essai cinétique le plus approprié selon les objectifs recherchés, les limitations des techniques et la nature de l'échantillon. L'outil prend la forme d'une grille de critères où chacun des essais obtient un pointage par critère. La somme pondérée par des facteurs d'importance des pointages par critère donne un pointage global par essai, l'essai obtenant le plus haut pointage global est considéré le plus approprié.

6.4.1 Critères d'évaluation

Les critères utilisés dans la grille outil sont exposés un à un à la section A.4 de l'annexe. Pour chacun, l'explication des pointages attribués aux essais est fournie. Les essais se voient attribués un pointage de 1 à 5 pour chacun des critères d'évaluation selon le degré auquel l'essai en question satisfait au critère. Les différents critères de sélection sont basés sur les observations et interprétations de la présente étude, mais aussi sur la revue de littérature. Les objectifs sont inspirés des besoins réels en environnement minier ainsi que les principaux buts de la présente étude.

Les pointages attribués aux critères d'évaluation sont les suivants :

1 non adapté
2 peu adapté
3 moyennement adapté
4 bien adapté
5 tout à fait adapté

Les pointages attribués (1 à 5) pour chaque type de test cinétique sont présentés au tableau 6.11. Par exemple, au niveau de la capacité des tests à simuler les méthodes de restauration, le pointage attribué aux différents essais sont de 5 pour l'essai en colonne, 3 pour la cellule d'humidité et la mini-cellule d'altération et 2 pour le flacon agité et l'essai en Soxhlet modifié.

6.4.2 Grille outil

Le tableau 6.11 montre l'outil permettant d'effectuer la somme pondérée des pointages par critère décrits à la section précédente. Les critères sont pondérés selon leur importance pour la série d'essais visés; cette importance est jugée par l'utilisateur. Les pondérations sont :

0 non important
3 peu important
5 moyennement important
8 très important
10 essentiel

La somme pondérée (SP) est calculée à l'aide de l'équation 6.12 pour chacun des essais.

$$SP = \frac{\sum_{i=0}^{n} Imp_i \times Crit_i}{n} \qquad [6.12]$$

où :

Imp_i : pondération du critère « i »

$Crit_i$: pointage de l'essai donné au critère « i »

n : nombre total de critères considérés

L'outil prend la forme actuelle d'un fichier Excel (Outil de sélection essais cinétiques.xls) disponible sur le CD-ROM en annexe (section A.6.7). Il permet à l'utilisateur de varier les pondérations selon les besoins de l'étude (ou du contrat de service) nécessitant le choix d'essais cinétiques.

Cet outil est basé sur les résultats de cette étude et il s'applique essentiellement à des matériaux à faible potentiel de génération d'acide. Une étude exhaustive de la littérature ainsi que des validations en laboratoire permettrait de valider et de généraliser l'outil pour une gamme plus étendue de matériaux. Des exemples d'applications de l'outil sont présentés à la section suivante.

Tableau 6.11 : Grille outil pour guider la sélection d'essais cinétiques

Pondération	Cirtères d'évaluation	Colonne	Cellule d'humidité	Mini-cellule d'altération	Flacons agité	Soxhlet modifié
	Objectifs de l'étude					
	Détermination du PGA à court terme	4	4	4	3	2
	Détermination du PGA à moyen et long terme	3	4	4	2	2
	Étude des phénomènes géochimiques du DMA	2	4	4	3	2
	Simulation de la qualité d'eau de terrain	5	3	2	1	1
	Simulation de méthodes de restauration	5	3	3	2	2
	Accélération des taux de réaction	1	4	4	3	5
	Essai sur plusieurs échantillons	2	3	5	5	3
	Avantages/Inconvénients					
	Méthode largement documentée	4	5	1	2	2
	Faible quantité d'échantillon nécessaire	1	3	4	4	5
	Simplicité de mise en œuvre	2	3	4	4	2
	Maintien du rapport naturel oxydation/neutralisation, même lorsque $\%S_t < 2$	5	5	3	1	1
	Faibles coûts	1	2	4	4	3
	Somme pondérée	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**

Nombre de critères considérés : n

Légende :

Pondération

Par rapport à l'étude visée, le critère est :

0 non important
3 peu important
5 moyennement important
8 très important
10 essentiel

Pointage

Par rapport au critère l'essai est :

1 non adapté
2 peu adapté
3 moyennement adapté
4 bien adapté
5 tout à fait adapté

6.4.3 Exemples d'application

Trois exemples d'application de l'outil de sélection d'essais cinétiques sont présentés. Le premier exemple portera sur un rejet faiblement générateur dans la zone d'incertitude des essais statiques. Le deuxième exemple portera sur l'étude des possibilités de restauration d'un site ou le matériau est classé générateur par les essais statiques. Le dernier exemple portera sur la détermination du PGA à long terme des échantillons de carottes de forage obtenues dans les démarches d'exploration.

Exemple 1

La situation hypothétique est la suivante : un rejet de concentrateur avec une teneur en soufre total inférieure à 2 % et situé dans la zone d'incertitude des essais statiques doit obtenir rapidement une classification quant à son PGA à long terme. Les objectifs secondaires de la situation présente sont d'obtenir un estimé des qualités d'eaux auxquelles on peut s'attendre sur le terrain et de vérifier s'il y aura production de DMA à court terme. Selon les objectifs de cette situation, les critères d'évaluation essentiels sont : « Détermination du PGA à moyen et long terme » et « Maintien du rapport naturel oxydation/neutralisation », ils obtiendront donc une pondération de 10. Les objectifs « Simulation de la qualité d'eau de terrain » et « Détermination du PGA à court terme » sont pondérés à 5. Un autre critère important est « l'Accélération des taux de réaction », il obtient la pondération de 8. Les essais seront donnés à contrat à un laboratoire expérimenté (« Méthode largement documenté » et « Simplicité de mise en œuvre » sont pondérés à 0). Les coûts devront demeurer raisonnables (« Faibles coûts » est pondéré à 8). Le nombre total de critères considéré est ici de 6.

Cette situation a été représentée dans la grille outil au tableau 6.12. Dans cet exemple, l'essai en cellule d'humidité (somme pondérée de 28,8) serait le mieux indiqué, mais l'essai en mini-cellule d'altération (27,3) serait aussi un bon substitut.

Exemple 2

Le deuxième exemple porte sur un matériau à faible potentiel de génération d'acide dont les scénarios de restauration doivent être évalués. Le but premier de l'étude est la validation de méthodes de restauration (pondération de 10). La simulation des qualités d'eau de terrain suite à la restauration est aussi très importante (pondération de 8). Aussi, d'importance moindre, l'essai doit aider à comprendre les phénomènes géochimiques impliqués dans le DMA et la méthode de restauration (pondération de 5) pour ainsi évaluer l'efficacité de la méthode à limiter le DMA. La méthode utilisée doit être bien documentée et les coûts sont toujours un souci.

La situation est représentée au tableau 6.13. Le premier choix pour ce type d'application est l'essai en colonne (somme pondérée de 24,2). L'essai en cellule d'humidité modifié (21,5) serait envisageable, mais seulement pour les essais d'amendement ou d'ennoiement.

Exemple 3

Cet exemple prend place à l'étape d'exploration où seules des carottes de forages sont disponibles. On veut déterminer le potentiel de génération d'acidité à court, moyen et long terme de plusieurs échantillons de forage. Pour réduire les coûts, les essais seront réalisés directement par la firme d'exploration, donc par une main d'œuvre peu expérimentée. Bien entendu, les résultats doivent parvenir le plus rapidement possible, donc une bonne accélération des taux de réactions est recherchée.

Les résultats des sommes pondérées représentés au tableau 6.14 montrent que l'essai le mieux adapté à la situation est l'essai en mini-cellules d'altération (32,6). Le deuxième choix serait dans ce cas l'essai en flacon agité (28,4).

Tableau 6.12 : Exemple 1 : utilisation de l'outil de sélection pour un échantillon %S t< 2 dont on veut déterminer le PGA à long terme dans un labo expert

Pondération	Cirtères d'évaluation	Colonne	Cellule d'humidité	Mini-cellule d'altération	Flacons agité	Soxhlet modifié
	Objectifs de l'étude					
5	Détermination du PGA à court terme	4	4	4	3	2
10	Détermination du PGA à moyen et long terme	3	4	4	2	2
0	Étude des phénomènes géochimiques du DMA	2	4	4	3	2
5	Simulation de la qualité d'eau de terrain	5	3	2	1	1
0	Simulation de méthodes de restauration	5	3	3	2	2
8	Accélération des taux de réaction	1	4	4	3	5
0	Essai sur plusieurs échantillons	2	3	5	5	3
	Avantages/Inconvénients					
0	Méthode largement documentée	4	5	1	2	2
0	Faible quantité d'échantillon nécessaire	1	3	4	4	5
0	Simplicité de mise en œuvre	2	3	4	4	2
10	Maintien du rapport naturel oxydation/neutralisation, même lorsque $\%S_t < 2$	5	5	3	1	1
8	Faibles coûts	1	2	4	4	3
	Somme pondérée	**23,5**	**28,8**	**27,3**	**17,7**	**18,2**

Nombre de critères considérés : 6

Légende :

Pondération

Par rapport à l'étude visée, le critère est :

0 non important
3 peu important
5 moyennement important
8 très important
10 essentiel

Pointage

Par rapport au critère l'essai est :

1 non adapté
2 peu adapté
3 moyennement adapté
4 bien adapté
5 tout à fait adapté

Tableau 6.13 : Exemple 2 : utilisation de l'outil de sélection pour tester des scénarios de restauration d'un matériau générateur d'acidité

Pondération	Cirtères d'évaluation	Colonne	Cellule d'humidité	Mini-cellule d'altération	Flacons agité	Soxhlet modifié
	Objectifs de l'étude					
5	Détermination du PGA à court terme	4	4	4	3	2
0	Détermination du PGA à moyen et long terme	3	4	4	2	2
5	Étude des phénomènes géochimiques du DMA	2	4	4	3	2
8	Simulation de la qualité d'eau de terrain	5	3	2	1	1
10	Simulation de méthodes de restauration	5	3	3	2	2
0	Accélération des taux de réaction	1	4	4	3	5
0	Essai sur plusieurs échantillons	2	3	5	5	3
	Avantages/Inconvénients					
5	Méthode largement documentée	4	5	1	2	2
0	Faible quantité d'échantillon nécessaire	1	3	4	4	5
0	Simplicité de mise en œuvre	2	3	4	4	2
0	Maintien du rapport naturel oxydation/neutralisation, même lorsque $\%S_t < 2$	5	5	3	1	1
5	Faibles coûts	1	2	4	4	3
	Somme pondérée	**24,2**	**21,5**	**18,5**	**14,7**	**12,2**

Nombre de critères considérés : 6

Légende :

Pondération

Par rapport à l'étude visée, le critère est :

0 non important
3 peu important
5 moyennement important
8 très important
10 essentiel

Pointage

Par rapport au critère l'essai est :

1 non adapté
2 peu adapté
3 moyennement adapté
4 bien adapté
5 tout à fait adapté

Tableau 6.14 : Exemple 3 : détermination du PGA à court, moyen et long terme sur des carottes de forages directement par la firme d'exploration

Pondération	Cirtères d'évaluation	Colonne	Cellule d'humidité	Mini-cellule d'altération	Flacons agité	Soxhlet modifié
	Objectifs de l'étude					
8	Détermination du PGA à court terme	4	4	4	3	2
8	Détermination du PGA à moyen et long terme	3	4	4	2	2
0	Étude des phénomènes géochimiques du DMA	2	4	4	3	2
0	Simulation de la qualité d'eau de terrain	5	3	2	1	1
0	Simulation de méthodes de restauration	5	3	3	2	2
5	Accélération des taux de réaction	1	4	4	3	5
8	Essai sur plusieurs échantillons	2	3	5	5	3
	Avantages/Inconvénients					
0	Méthode largement documentée	4	5	1	2	2
10	Faible quantité d'échantillon nécessaire	1	3	4	4	5
8	Simplicité de mise en œuvre	2	3	4	4	2
0	Maintien du rapport naturel oxydation/neutralisation, même lorsque $\%S_t < 2$	5	5	3	1	1
8	Faibles coûts	1	2	4	4	3
	Somme pondérée	**15,9**	**25,4**	**32,6**	**28,4**	**24,4**

Nombre de critères considérés : 7

Légende :

Pondération

Par rapport à l'étude visée, le critère est :

0 non important
3 peu important
5 moyennement important
8 très important
10 essentiel

Pointage

Par rapport au critère l'essai est :

1 non adapté
2 peu adapté
3 moyennement adapté
4 bien adapté
5 tout à fait adapté

6.5 Sommaire du chapitre

Ce chapitre a débuté par l'exploration des différents paramètres susceptibles d'affecter la composition des eaux de rinçage et le comportement des différents paramètres mesurés. Il a été démontré à la section 6.2.1 que le principal facteur limitant les charges élémentaires et en sulfates dans les eaux de rinçage est la précipitation de minéraux secondaires. Ce phénomène est particulièrement important dans les milieux fermés (Soxhlets modifiés et flacons agités) et peut nuire à la détermination du PGA à long terme et des taux de réaction à l'aide de ces essais. La précipitation a également pour effet de passiver les surfaces des sulfures. Cette passivation serait en bonne partie à l'origine des ralentissements observés dans les taux de réaction de la pyrite. Cependant, un taux constant semble être atteint suite à un temps donné pour tous les essais (ce taux semble stable; il pourrait éventuellement changer si les conditions géochimiques évoluent).

Différents modes d'interprétation des résultats des essais cinétiques dans le but de prédire du PGA à court et long terme des différents essais ont été présentés. Aucun des échantillons étudiés n'a présenté de PGA à court terme, c'est-à-dire au cours de la période d'essai. Au niveau du PGA à long terme, l'approche proposée dans le standard d'essai en cellule d'humidité de l'ASTM (1998), soit l'approche de White et Jeffers, (1994), semble donner des classifications inconstantes pour les mêmes matériaux en fonction de l'essai cinétique utilisé. La méthode qui semble la plus fiable pour l'évaluation du PGA à long terme est le calcul des épuisements minéralogiques, suivi du calcul des temps d'épuisement du PA_{Pyrite} et du $PN_{Carbonates}$. Cependant, cette dernière approche nécessite une détermination précise de la minéralogie de façon quantitative, une analyse qui demeure très dispendieuse et peu disponible. Une alternative intéressante a été utilisée, soit celle de la courbe d'oxydation-neutralisation proposée par Benzaazoua et *al.* (2001, 2004b), basée sur l'analyse chimique initiale de l'échantillon et de l'extrapolation des courbes [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} pour chaque essai cinétique. Une généralisation de la méthode, proposée par Benzaazoua et *al.* (2004b), a

été utilisée en construisant un fuseau pour les courbes d'oxydation-neutralisation de différents essais cinétiques. Le but de cette opération était d'obtenir un outil de prédiction à long terme pour des matériaux peu sulfureux ou dans la zone d'incertitude des essais statiques sans avoir recours à des essais cinétiques. Les résultats obtenus au cours de l'étude sont similaires à ceux des essais statiques en raison de l'hétérogénéité des matériaux constituants le fuseau. Cet outil devra faire l'objet d'études futures afin d'être validé et amélioré.

Un outil de sélection des essais cinétiques a été proposé. Cet outil est basé sur les objectifs visés, les restrictions techniques, les propriétés des méthodes et sur les caractéristiques de l'échantillon. Une étude paramétrique plus exhaustive des différents scénarios serait cependant souhaitable avant que l'outil ne soit suffisamment généralisé pour son application par les différents intervenants industriels et les firmes de consultants en environnement minier. Cependant, il fournit un guide préliminaire à la sélection d'essais cinétiques.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

7.1 Conclusions

La présente étude a porté sur le développement de méthodes mieux adaptées à la détermination du potentiel de génération d'acidité à long terme de matériaux classés comme ayant un faible potentiel de génération d'acide ou incertains suite aux essais statiques. À la connaissance de l'auteur, il s'agit de l'une des premières études aussi spécifique axée sur de tels matériaux.

Cinq matériaux différents ont été soumis chacun à cinq types d'essais cinétiques dans le but de suivre leur altération. Des essais cinétiques d'agressivité différente ont été utilisés, les plus agressifs ayant pour but l'atteinte d'une altération beaucoup plus poussée des matériaux, permettant une projection plus loin dans le temps. Les 5 types d'essais cinétiques retenus dans cette étude sont l'essai en colonne et l'essai en cellule d'humidité, qui sont largement utilisés et documentés, ainsi que trois types d'essais jusqu'à maintenant peu employés, soient l'essai en flacon agité, l'essai en extracteur de Soxhlet et l'essai en mini-cellules d'altération.

Parmi les méthodes de représentation des résultats des essais cinétiques, une méthode jusqu'ici peu utilisée fut employée dans la présente étude pour représenter les résultats des cinq types d'essais dans le même plan pour fins de comparaison. Il s'agit de la représentation des charges cumulées et normalisées par rapport à la masse sèche initiale d'échantillon pour chacun des essais. Cette représentation, utilisée pour les sulfates et les produits de neutralisation (Ca, Mg, Mn), permet de comparer rapidement les agressivités relatives des essais cinétiques pour un même matériau ainsi qu'une comparaison entre les matériaux. On a aussi observé que l'ordre croissant d'agressivité

usuel des essais cinétiques est le suivant : colonnes < cellules d'humidité < mini-cellules d'altération < flacons agités < extracteurs de Soxhlet modifiés.

L'intensité de production des sulfates (donc d'acidité) est fonction de la teneur en sulfures dans les rejets initiaux. De façon analogue, plus il y a de production d'acidité, plus la neutralisation de cette dernière par les carbonates produira d'éléments dissous (Ca, Mg et Mn) dans les eaux de rinçage. Il a également été observé que les essais plus agressifs, tels l'extracteur de Soxhlet modifié et les flacons agités, engendrent une exagération de la dissolution des carbonates. Dans ces essais, la dissolution naturelle des carbonates sans réaction de neutralisation prend plus d'importance que dans les autres essais, particulièrement pour les rejets à faible teneur en sulfures. De plus, la précipitation de minéraux secondaires, qui a probablement agit dans tous les essais sur tous les matériaux (selon les indications de la modélisation thermodynamique), est plus importante dans les essais en Soxhlet modifiés et en flacons agités, car ce sont des systèmes fermés. Les solutions d'extraction issue de ces deux essais en milieu fermé contiennent des charges de métaux et d'anions plus élevées, favorisant la sursaturation et précipitation. Les facteurs combinés de sur-dissolution des carbonates et de précipitation de minéraux secondaires font des essais en flacons agités et en extracteurs de Soxhlet modifiés des choix peu adaptés à la simulation d'une altération à long terme. Il a été démontré que les essais en mini-cellules d'altération, peu coûteux et qui ne requièrent que de petits échantillons, produisent des résultats comparables à ceux des essais en cellule d'humidité.

La précipitation de minéraux secondaires à la surface des grains des échantillons est responsable de leur passivation. La passivation a été observée dans les essais par le changement de pente dans les courbes cumulés et normalisés des charges en sulfates, Ca, Mg et Mn. Les modélisations thermodynamiques sont venues appuyer cette hypothèse. La passivation a aussi été observée par voltampérométrie cyclique à balayage sur les échantillons pré et post-altération en mini-cellule d'altération des cinq

matériaux étudiés. La voltampérométrie cyclique à balayage est une technique jusqu'ici peu utilisée en environnement minier. Malgré les précipitations de minéraux secondaires et la passivation qui affectent la qualité des eaux de rinçage, la production de sulfates (témoins de l'oxydation) et de Ca, Mg et Mn (qui reflètent la neutralisation par les carbonates) sont bien corrélées dans la plupart des essais. Les courbes [Ca+Mg+Mn] cumulés et normalisés en fonction de SO_4^{2-} cumulé et normalisé (appelées courbes d'oxydation-neutralisation par Benzaazoua et *al.*, 2001, 2004b) sont pratiquement linéaires pour les essais les plus représentatifs des conditions *in situ* (colonne, cellule d'humidité et mini-cellule d'altération). Dans ces cas, la dissolution des carbonates se fait principalement lors de la neutralisation de l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Les essais en flacons agités et en extracteurs de Soxhlet modifiés engendrent cependant des courbes [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} peu linéaires en raison des problèmes exposés au paragraphe précédent. De plus, en prenant comme référence l'essai en colonne, qui est considéré comme l'essai simulant le mieux les conditions de terrain (SRK, 1989; Bradham et Carruccio, 1991; MEND 1.16.1b, 1991), on observe que les essais en cellule d'humidité ainsi qu'en mini-cellule d'altération conservent le rapport oxydation/neutralisation naturel, puisque leur droite [Ca+Mg+Mn] *vs* SO_4^{2-} sont dans le prolongement de celle de l'essai en colonne. Les essais en extracteurs de Soxhlet modifiés et en flacons agités montrent quant à eux des divergences majeures.

À la connaissance de l'auteur, peu de travaux ont été réalisés afin de généraliser une méthode de prédiction du potentiel de génération d'acide à long terme à l'aide des résultats d'essais cinétiques. Seulement deux méthodes (Morin et Hutt, 1997; ASTM, 1998) ont été relevées dans la littérature, dont l'une a été utilisée dans la présente étude (ASTM, 1998 d'après White et Jeffers, 1994). La première méthode utilisée, proposée par l'ASTM (1998) dans son standard pour les essais en cellule d'humidité. Pour un même matériau, cette méthode produit des classifications variables du PGA à long terme en fonction du type d'essai utilisé. La deuxième méthode utilisée est celle des

courbes d'oxydation-neutralisation (Benzaazoua et *al.*, 2001, 2004b). L'outil, basé sur le bilan des teneurs initiales en soufre total et en Ca+Mg+Mn (dans les carbonates) du matériau de départ et la projection de la courbe d'oxydation-neutralisation, donne des résultats similaires à la méthode des épuisements minéralogiques et plus cohérents que ceux de la méthode de l'ASTM (1998) pour un même matériau. Une généralisation, initialement proposée par Benzaazoua et *al.* (2004b), de cet outil fut tentée. La généralisation utilise le fuseau créé par toutes les courbes d'oxydation-neutralisation de l'étude (excluant celles des extracteurs Soxhlets modifiés et des flacons agités). Cet outil repose sur une base de donnée d'essais cinétiques sur des matériaux similaires. Il permettrait d'avoir rapidement accès au PGA à long terme d'un nouveau matériau. Les résultats obtenus par cette méthode au cours de l'étude étaient toutefois biaisés par le fait que les minéralogies des matériaux composant le fuseau étaient variées, élargissant ainsi ce dernier. Une troisième méthode de prédiction du PGA à long terme exploitant le calcul des épuisements minéralogiques et des épuisements du PA et du PN minéralogiques a été développée. Suite au point d'inflexion dans les graphiques cumulés, il s'installe un taux constant qui a été utilisé pour calculer les taux de réaction des minéraux ainsi que leur épuisements. Les épuisements du PA et du PN minéralogiques ont été extrapolés afin de calculer le temps requis à l'épuisement de chacun (t_{PA} et t_{PN}). Le rapport t_{PN}/t_{PA} a été utilisé pour évaluer le PGA à long terme. Il est possible, en combinant les différentes approches, d'obtenir une meilleure précision quant à la détermination du PGA à long terme des matériaux étudiés. Dans cette étude, les matériaux GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2 sont classés non générateurs d'acide à long terme. Les matériaux UQ-8-Frais et UQ-8-Ox sont classés générateurs d'acidité à long terme. Le comportement géochimique à long terme du matériau LAR-M3 demeure incertain puisque les déterminations du PGA à long terme varient selon les essais cinétiques et les méthodes de détermination utilisés.

Jusqu'à maintenant, peu de travaux s'étaient concentrés sur le développement d'un outil de sélection de protocoles d'essais cinétiques. Un outil basé sur une sommation

pondérée de pointages est proposé dans cette étude. Cet outil permet la sélection de l'essai cinétique le mieux adapté aux matériaux, aux buts recherchés ainsi qu'aux limites technique. Bien que l'outil ne soit pas tout à fait au point, il peut permettre à l'utilisateur de valider un choix, ou encore de faire une sélection préliminaire.

7.2 Recommandations

Les travaux présentés ici ont donné accès à une quantité importante d'informations sur les matériaux ayant un faible potentiel de génération d'acide soumis aux essais cinétiques. Ils ont aussi permis d'identifier des points à investiguer davantage.

Certains protocoles expérimentaux gagneraient à être développés d'avantage. C'est le cas de l'essai en extracteur de Soxhlet modifié qui pourrait être amélioré par un remplacement périodique complet de la solution de rinçage. Le remplacement viserait à empêcher que les précipitations de minéraux secondaires n'affectent la qualité des données qui servent aux projections nécessaires à la détermination du PGA à long terme. Dans un même ordre d'idée, le remplacement complet de l'eau de rinçage dans les essais en flacons agités permettrait aussi l'obtention d'une altération plus poussée en empêchant la sursaturation des produits de réaction.

Une validation plus poussée de l'outil de prédiction du PGA à long terme basé sur le fuseau de courbes d'oxydation-neutralisation doit être menée. Aussi, des travaux doivent être faits afin d'améliorer l'outil de prédiction basé sur les épuisements minéralogiques (t_{PN}/t_{PA}). Une étude paramétrique permettrait une meilleure évaluation de la zone d'incertitude, donc d'obtenir une meilleure classification du PGA à long terme.

L'outil de sélection d'essais cinétiques devrait faire l'objet d'une étude paramétrique complète avant d'être appliqué de façon courante. Aussi, comme l'outil est grandement basé sur les résultats observés au cours de cette étude, une généralisation de ce dernier doit avoir lieu pour mieux refléter la diversité des besoins et des types de matériaux étudiés en environnement minier. Cette généralisation peut prendre la forme d'une revue exhaustive de la littérature ainsi que des travaux de laboratoire sur une variété d'échantillons.

Il serait intéressant d'étudier les résultats de terrain pour de véritables parcs à rejets de concentrateur de matériaux possédant un faible potentiel de génération d'acide afin de pouvoir développer une méthode pour transférer les résultats en laboratoire aux taux réels de réaction sur le terrain.

Les modèles mathématiques utilisés au cours de l'étude sont simples (ex. : régressions linéaires, addition et soustraction de composants, calculs stoechiométriques), conformément à la méthode usuelle pour interpréter les essais cinétiques. Cependant, la présente étude a produit une grande quantité de résultats de qualité (plus de 15000 déterminations sur les eaux de rinçage et plus de 1000 déterminations sur les matériaux post-démantèlement) qui pourraient servir à d'autres fins, notamment la validation de modèles théoriques tels MIN3P (e.g. : Bain et *al.*, 2001) ou POLYMIN (Molson et *al.*, 2003).

Il serait aussi intéressant de pousser plus loin l'étude de la passivation des surfaces des sulfures par voltampérométrie cyclique à balayage pour les essais où une inflexion est observée dans les courbes cumulatives des charges en sulfates et [Ca+Mg+Mn]. Par exemple, on pourrait réaliser plusieurs essais en mini-cellules en parallèle et démantelés à intervalles réguliers sur un même matériau possédant un faible potentiel de génération d'acide. L'obtention subséquente des voltampérogrammes des matériaux

altérés permettrait de comparer l'évolution de la réactivité et du comportement géochimique observé.

Dans la présente étude, les effets bactériologiques ont été ignorés étant donné que les pH obtenus dans les essais ne correspondent pas aux intervalles de pH favorisant l'activité bactérienne acidogène. Il serait cependant intéressant d'étudier l'impact des bactéries sur l'oxydation des sulfures à des pH près de la neutralité en procédant à des comparaisons entre des essais cinétiques stérilisés et non stérilisés sur des matériaux à faible potentiel de génération d'acide.

Des études futures pourraient aussi être réalisées sur l'adaptation des essais cinétiques et de leur mode d'interprétation utilisés au cours de la présente étude à la problématique du drainage neutre.

RÉFÉRENCES

AACHIB, M. (1997). *Étude en laboratoire de la performance des barrières de recouvrement constituées de rejets miniers pour limiter le DMA*. Thèse de doctorat, département de génie Minéral, École Polytechnique de Montréal.

AACHIB, M., AUBERTIN, M. et CHAPUIS, R.P. (1998). Étude en laboratoire de la performance d'un système de recouvrement multicouche sur des rejets miniers. *Proceedings of CIM Centennial AGM*, CD-ROM, 8 pages.

ADAM, K., KOURTIS, A., GAZEA, B. et KONTOPOULOS, A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. *Trans. Inst. Min. Metall. sect. A : min. industry.* 106, january-april :A1-A8.

ALLAN, T. (1997a). *Particle Size Measurement, Powder sampling and particle size measurement*. Volume 1, Fifth Edition, Chapman &Hall, Londres.

ALLAN, T. (1997b). *Particle Size Measurement, Surface area and pore size determination*. Volume 2, Fifth Edition, Chapman &Hall, Londres.

ALLISON, J. D., BROWN, D. S., et NOVO-GRADAC, K. J. (1991). *MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.0, User's Manual*, EPA/600/3-91/021, U.S. Environmental Protection Agency. 105p.

ALPERS, C.N. et BLOWES, D.W. (1994). *Environmental geochemistry of sulfide oxidation.* Amercian Chemical Society, Washington, DC.

ALPERS, C. N., BLOWES, D. W., NORDSTROM, D. K., 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.

ALPERS C. N., et NORDSTROM D. K. (1999). *Geochemical modelling of water-rock interactions in mining environments—Chapter 14*. In: Plumlee GS, Logsdon MJ (eds) Environmental geochemistry of mineral deposits. Society of Economic Geologists, Review in Economic Geology, vol 6A, pp 289–323

AMMOU, M. (1989). *Microcaractérisation des solides : Méthodes d'observation et d'analyse.* Centre Régional d'Analyse des Métaux. Valbonne, France. 541p.

ANDREW, R.L. (1984). The geochemistry of selected base-metal gossans, southern Africa. *J. Geochem. Expl.,* 22:161-192.

APHA. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition*. American Public Health Association.

AUBERTIN, M. (1995). Critères de stabilité pour la restauration des sites d'entreposage de rejets miniers. *Colloque Les mines de demain en Abitibi-Témiscamingue*, Rouyn-Noranda, Québec, pp. 1-26.

AUBERTIN, M., CHAPUIS, R.P., AACHIB, M., BUSSIÈRE, B., RICHARD, J-F. et TREMBLAY, L. (1995). Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Rapport MEND/NEDEM 2.22.2a.

AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., et CHAPUIS, R.P. (1996). Hydraulic conductivity of homogenized tailings from hard rock mines. *Canadian Geotechnical Journal,* 33:470-482.

AUBERTIN, M., DIONNE, J., MARCOUX, L. (1997a). Design guidelines and stability criteria of engineering works for water covers. *4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, pp. 1849-1866.

AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., BARBERA, J.M., CHAPUIS, R.P., MONZON, M. et AACHIB, M. (1997b). Construction and instrumentation of in situ test plots to evaluate covers built with clean tailings. *4thICARD, Vancouver*, 2 : 715-730.

AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., MONZON, M., JOANES, A-M., GAGNON, D., BARBERA, J-M., AACHIB, M., BÉDARD, C., CHAPUIS, R.P. et BERNIER, L. (1999). Étude sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers : Phase II - Essais en place, Rapport final soumis au ministère des Ressources naturelles du Québec.

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.

ASTM. (1992). *Annual Book of ASTM Standards*. Volume 04.08.

ASTM. (1998). D5744-96, Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using Modified Humidity Cell. *Annual Book of ASTM Standards.* 11.04: 259-271.

BAIN, J.G., MAYER, K.U., BLOWES, D.W., FRIND, E.O., MOLSON, J.W.H., KAHNT, R., JENK, U. (2001). Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology,* 52:109-135.

BELZILE, N., MAKI, S., CHEN, Y.W. et GOLDSTACK, D. (1997). Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *The Science of the Total Environment,* 196:177-186.

BENNETT, J.W., COMARMOND, M.J. et JEFFERY, J. (2000). Comparison of sulfidic oxidation rates measured in the laboratory and the field. *Proceddings of the 5th ICARD,* Denver, 1:171-180.

BENZAAZOUA, M. (1996). *Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

BENZAAZOUA M, BUSSIÈRE B, KONGOLO M, MCLAUGHLIN J, MARION P. (2000). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 6: 57-74.

BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., et DAGENAIS, A. M. (2001). Comparison of kinetic tests for sulphide mine tailings. *Tailings and Mine Waste '01,* Balkema, Rotterdam.

BENZAAZOUA, M., BERNIER, L., BUSSIÈRE, B., MBONIMPA, M., MOLSON. J., MONROY FERNANDEZ, M., ZAGURY, G. (2002). Notes de cours de l'atelier Méthodes de prédiction du potentiel de génération d'acide présenté lors du Symposium 2002 - Rouyn-Noranda sur l'environnement et les mines.

BENZAAZOUA, M. et BUSSIÈRE, B. (2002). *Environnement minier et restauration des sites : Notes de cours.* Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda.

BENZAAZOUA, M. et KONGOLO, M. (2003). Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. *International Journal of Mineral Processing,* 69:221-234.

BENZAAZOUA, M., MARION, P., PICQUET, I. et BUSSIÈRE, B. (2004a). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering,* 17:233-243.

BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., DAGENAIS, A.-M. et ARCHAMBAULT, M. (2004b). Kinetic tests comparison and interpretation for the prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology,* Article in press, available online, reference: 10.1007/s0025-004-1113-1.

BERTHELIN, J. (1987). Des bactéries pour extraire des métaux. *La Recherche*, 188:720-725.

BETHUM, K.J., LOCKINGTON, D.A. et WILLIAMS, D.J., (1997) Acid mine drainage: comparison of laboratory testing to mine site conditions. *4th ICARD*, Vancouver, BC 305-318.

BLACK, L.D., McQUAY, M.Q. et BONIN, M.P. (1996). Laser-based techniques for particle-size measurement: a review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science,* 22:267-306.

BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. *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.272-292.

BODRA, M.J., STRONGUN, D.R. et SCHOONEN, M.A. (2004). A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 68:1807-1813.

BRADHAM, W. et CARUCCIO, F. (1991). A comparative study of tailings analysis using acid/base accounting, cells, columns and soxhlets. *2nd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Montréal, Quebec Mining Association. 1: 157-173.

BRION, D. (1980). Étude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS_2, $CuFeS_2$. ZnS et PbS à l'air et dans l'eau. *Applications Surface Sci.,* 5 :133-152.

BRODIE, M.J., BROUGHTON, L.M. et ROBERTSON, A.M. (1991). A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles. *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage,* Montréal, Canada. 3:119-135.

BRUYNESTEYN, A. et HACKL, R.P. (1984). Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Minerals and the Environment., 4(1):5-8.*

BUSSIÈRE, B., NICHOLSON, R.V., AUBERTIN, M. et SERVANT, S. (1997). Effectiveness of covers built with desulphurized tailings: column tests investigation. *4th ICARD*, Vancouver.

BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., AUBERTIN, M., LULIÈVRE, J., BOIS, D. et SERVANT, S. (1998). Valorisation des résidus miniers : une approche intégrée – Phase II. Rapport final soumis au ministère de Ressources naturelles du Québec, 198 pages.

BUSSIÈRE, B. et AUBERTIN, M. (1999). Clean tailings as cover material for preventing acid mine drainage: an in situ experiment. Proceedings of Sudbury '99*, Mining and the Environment,* 1:19-28.

BUSSIÈRE, B. et BENZAAZOUA, M. (1999). Essais cinétiques en colonnes réalisés sur cinq échantillons provenant du site Joutel. Unité de recherche et de service en technologie minérale (rapport de service non publié).

BUSSIERE, B., AUBERTIN, M. et JULIEN, M. (2001). Couvertures avec effets de barrière capillaire pour limiter le drainage minier acide: aspects théoriques et pratiques. *Vecteur environnement*, 34(3): 37-50.

BUSSIÈRE, B., DAGENAIS, A-M., MBONIMPA, M. et AUBERTIN, M. (2002). Modification of oxygen-consumption testing for the evaluation of oxygen barrier performance. *55th Canadian Geotechnical Conference*, Niagara Falls, Canada.

BUSSIÈRE, B., MAQSOUD, A., AUBERTIN, M., MARTSCHUK, J., McMULLEN, J. et JULIEN, M. (2003). Results from the monitoring program at the LTA site: hydraulic behaviour of the cover. *CIM Mining industry conference & exhibition, Montréal 2003.* Montréal, Québec, Canada.

CARUCCIO, F.T. (1967). An evaluation of factors Influencing acid mine drainage production from various strata of the Allegheny Group and the groundwater

interactions in selected areas of Western Pennsylvania. Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, USA.

CARUCCIO, F.T. (1968). An evaluation of factors affecting acid mine drainage and ground water interactions in selected ereas of Western Pennsylvania. *Proceedings of the second symposium on Coal Mine Drainage research; Bituminous Coal Research,* Monroeville, P.A. 107-151.

CRUZ, R., MÉNDEZ, B.A., MONROY, M. et GONZALEZ, I. (2001). Cyclic voltametry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry.* 16: 1631-1640.

DORLOT, J.M., BAÏLON, J.P. et MASOUNAVE, J. (1986). *Des matériaux.* Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.

DAGENAIS, A.-M., AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., BERNIER, L.R. et CYR, J. (2001). Monitoring at the Lorraine mine site: a follow up on the remediation plan. *National Association of Abandoned Mine Lands Annual Conference*, Athens, Ohio. CD-Rom

DAGENAIS, A.-M., AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., CYR, J. et FONTAINE, R. (2003). Auscultation et suivi du recouvrement multicouche construit au site minier Lorraine, Latulipe, Québec. *Symposium sur l'environnement et les mines,* Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

DUNCAN, D.W. et WALDEN, C.C. (1975). *Prediction of acid generation potential*. BC Research, 18p.

DUNCAN, D.W. et BRUYNESTEYN, A. (1979), Determination of acid production potential of waste materials, *Met. Soc. AIME*, paper A79-29, 10p.

ELBERLING, B., NICHOLSON, R.V. et DAVID, D. (1993). Field evaluation of sulphide oxidation rates. *Nordic Hydrology,* 24:323-338.

ELBERLING, B., NICHOLSON, R.V., REARDON, E.J., et TIBBLE, P. (1994), Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian Geotechnical Journal*, 31:375-383.

ELBERLING, B. et NICHOLSON, R.V. (1996). Field determination of sulphide oxidation rate in mine tailings. *Water resources research,* 32:1773-1784.

ELSETINOW, A.R., BORDA, M.J., SCHOONEN, A.A. et STRONGIN D.R. (2002). Suppression of pyrite oxidation in acidic aqueous environments using lipids having two hydrophobic tails. *Advances in Environmental Research,* 7:969-974.

EVANGELOU, V.P. (1995). *Pyrite Oxidation and Its Control*. CRC Press. 285p.

FEASBY, D.G., LIU, L., GRAHAM, B. et ELLIOTT, L. (2001). Selection of test procedures to evaluate potential for acid rock drainage and metal leaching from mine tailings and waste rock. *Securing the Future International Conference on Mining and the Environment,* June 25 – July 1, Skelleftå, Sweden, 1-10.

FELMY, A.R., GRIVEN, J.B. et JENNE, E.A. (1984). *MINTEQ : a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria.* National Technical Information Services, Springfield, Virginia.

FERGUSON, K.D. et MORIN, K.A. (1991). The prediction of acid rock drainage – Lessons from the data base. *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage,* Montréal, Canada. 3:83-106.

FROSTAD, S., KLEIN, B. et LAWRENCE, R.W. (2000a). Kinetic Testing 1. Effects of Protocol Variable on Rates of Weathering. *5th ICARD*, Denver, CO. 1: 641-649.

FROSTAD, S., KLEIN, B., et LAWRENCE, R.W. (2000b). Kinetic Testing 2. Scaling Up Laboratory Data to Predict Field Rates of Weathering. *Proceedings from the 5th ICARD,* Denver, CO. 1:651-659.

GALLINGER, R., NICHOLSON, R.V. (1999). Water Covers Workshop – Wrap-Up. Dans : *Summary notes from the MEND 2000 Workshop – Case Studies on Wet and Dry Covers for Tailings and Waste Rock.* Sudbury, Ontario.

GAMACHE-ROCHETTE, A. (2004). *Une étude de caractérisation en laboratoire et sur le terrain des écoulements de l'eau dans les roches stériles*. Mémoire de maîtrise en génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 140 p.

GLEISNER, M. (2001). Sulfide Mineral Oxidation in Freshly Processed Tailings from Boliden. *International conference on mining and the environment*, Skelleftea, 1:241-249.

HENIN, S. et PEDRO, G. (1965). The laboratory weathering of rocks. *Experimental Pedology,* Butterworths, London, 15-22.

HOLLINGS, P., HENDRY, M.J., NICHOLSON, R.V. et KIRKLAND, R.A. (2001). Quantification of oxygen consumption and sulphate release rates for waste rock

piles using kinetic cells: Cluff lake uranium mine, northern Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, 16:1215-1230.

GUINEBRETIÈRE, R. (2002). *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins.* Lavoisier, Paris.

HOLMSTRÖM, H., LJUNGBERG, J. et ÖHLANDER, B. (1999). Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests. *Environmental Geology*, 37:267-280.

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.

JERZ, J.K. et RIMSTIDT, J.D. (2004). Pyrite oxidation in moist air. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68:701-714.

JOANES, A.M. (1999). *Une analyse hydrogéochimique de l'efficacité de recouvrements multicouches pour le drainage minier acide.* Mémoire de Maîtrise, École polytechnique de Montréal. 208p.

JURJOVEC, J., PTACEK, C.J. et BLOWES, D.W. (2002). Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 66(9):1511-1523.

KAKOVSKY, I.A. et KOSIKOV, Ye. M. (1975). Study of the kinetics of oxidation of some sulfide minerals. *Obogashch. Rud.* 20:18-21.

KAYE, B.H., JUNKALA, J. et CLARK, G.G. (1998). Domain plotting as a technique for summarizing fineparticle shape, texture and size information. *Particle & Particle Systems Characterization,* 15:180-190.

KAYE, B.H., ALLIET, D., SWITZER, L. et TURBITT-DAOUST, C. (1999). The effect of shape on intermethod correlation of techniques for characterizing the size distribution of powder. *Particle & Particle Systems Characterization,* 16:266-273.

KLEIN, C. et HURLBURT, C.S.Jr. (1985). *Manual of Mineralogy.* Ed. John Wiley & Sons.

KLEINMANN, R.L.P., CRERAR, D.A., PACELLI, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, Mar'81:300-304.

KONGOLO, M., BENZAAZOUA, M., de DONATO, P., DROUET, B. et BARRÈS, O. (2004). The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. *Minerals Engineeering,* 17:505-515.

KWONG, Y.T.J. et FERGUSSON, K.D. (1990). Water chemistry and mineralogy at Mount Washington : Implications to acid generation and metal leaching. Dans *Acid Mine Drainage: Designing for closure.* (J.W. Gadsby, J.A. Malick & S.J. Day, eds.). Bitech Publishers, Vancouver, BC, 217-230.

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.

LAPAKKO, K.A. (1994) Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburg, PA

LAPAKKO, K.A. et WHITE, W.W. (2000). Modification of the ASTM 5744-96 Kinetic Test. *5th ICARD*, Denver. 1: 631-639.

LAPAKKO, K.A. (2002). Metal mine rock and waste characterization tools : an overview. *Mining Minerals and Sustainable Development (MMSD),* April 2002, no 67, 67p.

LAWRENCE, R.W. (1990). Prediction of the behavior of mining and processing wastes in the environment. *Proc. Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes,* Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, C.O. 115-121.

LAWRENCE, R.W. et MARCHANT, B.P. (1991). Acid rock prediction manual: A manual of chemical evaluation procedures for the prediction of acid generation from mine wastes. *Coastech Research Inc,* MEND report 1.16.1b.

LAWRENCE, R.W. et SCHESKE, M. (1997) A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32, 2: 100-106.

LAZARO, I., MARTINEZ-MEDINA, N., ARCE, E., RODRIGEZ, I. ET GONZALEZ, I. (1995). The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 38, 3: 275-285.

LEWIS, B.A., GALLINGER, R.D. (1999). Poirier Site Reclamation. *Program.Mining and the Environmnent II, Sudbury '99 Conference Proceedings*. D. Goldsack, N. Belzile, Yearwood et G. Hall (eds), vol. 2, pp. 439-448.

LI, M.G., AUBÉ, B., ST-ARNAUD, L. (1997). Considerations in the use of shallow water covers for decommissioning reactive tailings. *4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, pp. 117-130.

LI, M.G., et ST-ARNAUD. (1997). Hydrogeochemistry of secondary mineral dissolution : column leaching experiment using oxidized waste rocks. *Fourth ICARD,* May 31 – June 6, Vancouver, BC, 465-477.

LI, M.G. et BERNIER, L.R. (1999). Contributions of carbonates and silicates to neutralization observed in laboratory tests and their field implications. *Mining and the Environment Conference Proceedings,* Sudbury. 1 : 69-79.

LI, M. (2000). Unsaturated flow and solute transport observations in large waste rock columns. *5th ICARD,* Denver. 1:247-256.

LIU, H.L., CHEN, B.Y., LAN, Y.W. et CHENG Y.C. (2003). SEM and AFM images of pyrite surfaces after bioleaching by the indigenous *Thiobabillus thiooxidans*. *Applied Microbiology and Biotechnology,* 62:414-420.

LOWSON, R.T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82:461-497.

MARTIN, V. (2003). *Étude des propriétés non saturées des stériles miniers*. Mémoire de maîtrise en génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 219 p.

MATLOCK, M.M., HOWERTON, B.S. et ATWOOD, D.A. (2002). Covalent coating of coal refuse to inhibit leaching. *Advances in Environmental Research,* 7:495-501.

MAURICE, R. (2002). Restauration du site minier Poirier (Joutel) – Expériences acquises et suivi des travaux. *Symposium sur l'environnement et les mines,* Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

MCKIBBEN, M.A. et BARNES, H.L. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions – Rates laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 50:1509-1520.

MEND. (1989). Investigation of Prediction Techniques for Acid Mine Drainage. MEND report 1.16.1a.

MEND. (1991). Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND report 1.16.1b.

MEND. (2000). MEND Manual: Volume 3 - Prediction. MEND report 5.4.2c.

MEND. (2001a). MEND Manual vol. 4, Prevention and Control. G.A. Tremblay et C.M. Hogan (eds.) CANMET.

MEND. (2001b). MEND Manual: Volume 2 - Sampling and Analyses. MEND report 5.4.2b.

MILLER, S.D., JEFFERY, J.J. et WONG, J.W.C. (1991). Use and misuse of the acid-base account for "AMD" prediction. *Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Montreal, Canada, 3:489-506

MILLER, A., ROBERTSON, A., DONAHUE, T avec Egi. (1997). Advances in acid drainage prediction using the NAG test. *Proc. of the 4th ICARD, Vancouver, Canada. 533-549.*

MOLSON, J.W., E.O. FRIND, A.L. WALTER. (2003). *POLYMIN User Guide: A 2D multicomponent reactive transport model with geochemical speciation and kinetic sulphide oxidation*, Dept. of Civil, Geological and Mining Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal.

MONROY, M.G.F. (1993). *Biolixiviation – cyanuration de minerais sulfurés aurifères réfractaires en dispositifs de percolation : Comportement des populations de Thiobacillus ferrooxidans et influence de la minéralogie et des conditions opératoires.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

MONROY, M.G.F. (2002). *Une nouvelle approche méthodologique pour la prédiction du Drainage Minier Acide.* Présentation PowerPoint, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (San Luis Potosí, S.L.P. - México).

MORIN, K.A. et HUTT, N.M. (1994). Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests : site-specific criteria for safe NP/AP ratios. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference* and the *3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage,* Pittsburg, USA. 148-156.

MORIN, K.A. et HUTT, N.M. (1997). *Environmental Geochemistry of Minesite Drainage : Practical Theory and Case Studies*. MDAG Publishing, Vancouver.

MORIN, K.A. et HUTT, N.M. (2000). Lessons Learned from Long-Term and Large-Batch Humidity Cells. *5th ICARD,* Denver. 1: 661-671.

MORIN, K.A. et HUTT, N.M. (2003). *The International Kinetic Database (IKD©,TM), version 13.* Minesite Drainage Assessment Group (MDAG)™. http://www.mdag.com/ikd.html.

MORSE, J.W. et ARVIDSON, R.S. (2002). The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews,* 58:51-84.

MORTH, A.H. et SMITH, E.E. (1966). Kinetic of the sulphide-to-sulfate reaction. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Preprints.* 10:83.

NAITO, M., HAYAKAWA, O., NAKAHIRA, K., MORI, H. et TSUBAKI, J. (1998). Effect of particle shape on the particle size measured with commercial equipment. *Powder Technology,* 100:52-60.

NICHOLSON, R.V., GILLHAM, R.W. et REARDON, E.J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution. *Geochimica Cosmochimica Acta,* 52:1077-1085.

NICHOLSON, R.V., GILLHAM, R.W., CHERRY, J.A., REARDON, E.J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, 26:1-8.

NICHOLSON, R.V. (1994). Iron Sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies. *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes.* J.L. Jambor & D.W. Blows eds. Waterloo, Ontario, Canada, 438p.

NORDSTROM, D.K. et ALPERS, C.N. (1999). Geochemistry of Acid Mine Waters. Chap.6, In *Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, G.S. Plumlee and M.J. Logsdon, eds., Rev. Econ. Geol. V. 6A, Soc. Econ. Geol. Inc., Littleton, CO.

NORDSTROM, D. K. (2000). Advances in the Hydrogeochemistry and Microbiology of Acid Mine Waters. *International Geology Review,* Vol.42, pp. 499-515.

NORECOL ENVIRONMENTAL CONSULTANTS LTD. (1991). *New methods for the determination of key mineral species in acid generation prediction by acid base accounting*. MEND Project 1.16.1c. CANMET, Ottawa.

OLSON, G.J. (1991). Rate of pyrite bioleaching by *Thiobaccillus ferrooxidans* – Results of an interlaboratory comparison. *Applied and Environmental Microbiology,* 57:642-644.

PAKTUNC, A.D. (1999) *Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage* dans Environmental impacts of mining activities, emphasis on mitigation and remedial measures, Springer Verlag, Berlin, Hidelberg, New York, Azcue, J.M., 19-40

PEDRO, G. (1961). An experimental study on the geochemical weathering of crystalline rocks by water. *Clay Miner. Bull.,* 4:266-281.

PERKINS, E.H., NESBITT, H.W., GUNTER, W.D., ST-ARNAUD, L.C., MYCROFT, J.R. (1995). Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acidic drainage from waste rock. Report 1.42.1, Mine Environment Neutral Drainage (MEND).

PICQUET, I. (1995). *Techniques de stabilisation physicochimique à base de liants hydrauliques appliquées aux résidus miniers sulfurés et arséniés.* Thèse de doctorat de l'INPL, Vandoeuvre.

PLANTE, B. (2004). *Intégration de la minéralogie dans la détermination du potentiel de génération d'acide de rejets miniers à l'aide d'essais statiques.* Mémoire de maîtrise en génie minéral, École Polytechnique de Montréal.

PLUMLEE, G.S. et LOGSDON, M.J. (1999). An earth science toolkit for environmentally friendly mineral resource development. *The environmental geochemistry of ore deposit, Part A : Processes, techniques and health issues.* SEG Reviews in Economic Geology, 6A:1-27.

POTTS, P.J. (1987). *A handbook of silicate rock analysis.* Chapman and Hall, New York.

RENTON, J.J. et HIDALGO, R.V. (1973). Relative acid-producing potential of coal. West Virginia Geological and Economic Survey, *Environmental Geology Bull.*, 11.

RENTON, J.J., RYMER, T.E. et STILLER, A.H. (1988). A laboratory procedure to evaluate the acid producing potential of coal associated rocks. *Mining Science and Technology.* Vol. 7: 227-235.

RICARD, J.-F., AUBERTIN, M., FIRLOTTE, F.W., KNAPP, R., MCMULLEN, J. et JULIEN, M. (1997). Design and construction of a dry cover made of tailings for the closure of Les Terrains Aurifères Site, Québec, Canada. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, vol. 4, pp. 1515-1530.

RIMSTIDT, J.D. et VAUGHAN, D.J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 67:873-880.

RIPLEY, E.A., REDMANN, R.E. et CROWDER, A.A. (1996). *Environmental Effects of Mining*, St. Lucie Press.

RITCEY, G.M. (1989). *Tailings Management.* Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

ROGOWSKI, A.S. et PIONKE, H.B. (1984). Hydrology and Water Quality on Strip-mined Lands. U.S. Environmental Protection Agency.

SARVESWARA RAO, R.K., DAS, R.P. et RAY, H.S. (1991). Study of leaching of multimetal sulphides through an interdisciplinary approach. *Mineral. Process. Extr. Metall. Rev.,* 7:209-233.

SINGLETON, G.A. et LAVKULICH, L.M. (1978). Adaptation of the Soxhlet extractor for pedologic studies. *Soil. Sci. Soc. Am. J.,* Vol.42 : 984-986.

SKOOG, D.A. et LEARY, J.J. (1992). *Principles of instrumental analysis, Fourth Edition.* Sauders College Publishing.

SKOOG, D.A., WEST, D.M. et HOLLER, F.J. (1997). *Chimie Analytique, 7e édition.* De Boek Université.

SOBEK, A.A., SCHULLER, W.A., FREEMAN, J.R. et SMITH, R.M. (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. EPA-600/2-78-054.

SOMOT, S. (2000). Étude en colonnes de la cinétique d'oxydation de 39 résidus miniers plus ou moins désulfurés du Québec et de l'Ontario. Unité de recherche et de service en technologie minérale (rapport confidentiel).

SRK. (1988). Cover Technology for Acid Mine Drainage Abatement : Literature Survey. Rapport no 64702/1 pour Norwegian State Pollution Control Authority, 84 p.

SRK (Steffen, Robertson and Kristen), (1989). Guide technique préliminaire sur le drainage rocheux acide. BCAMD Task Force, Vol.1.

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.

SULLIVAN, P.J. et SOBEK, A.A. (1982). Laboratory weathering studies of coal refuse. *Minerals and the Environment.* 4: 9-16.

TAYLOR, J.C. et HINCZAK, I. (2001). *Rietveld made easy: A Practical Guide to the Understanding of the Method and Successful Phase quantifications.* J.C. Taylor and I. Hinczak.

TOURNIER, M et SERVANT, M. 1983. *Chimie 2, volume 2. Les équilibres chimique la cinétique chimique.* Centre Éducatif et Culturel, Inc.

VICK, S.G. (1983). Planning, Design and Analysis of Tailings Dams. John Wiley & Sons.

VICK, S.G. (1990). Risk-based approach to seismic stability and inundation hazard for upstream tailings dams. International Symposium on Safety and Rehabilitation of Tailings Dams, Sydney. ICOLD. p.53-62.

WHITE, W.W., III et JEFFERS, T.H. (1994). Chemical predictive modeling of acid mine drainage from metallic sulfide-bearing rock. Dans : *The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation,* C.N. Alpers and D. Blowes, eds., *Proceedings of the American Chemical Society Symposium Series 550,* American Chemical Society, Washington, DC, 1994, pp. 608-630.

WHITE, W.W. et LAPAKKO, K.A. (2000). Preliminary Indications of Repeatability of the ASTM 5744-96 Kinetic Test for Drainage pH and Sulfate Release Rate. *5th ICARD*. 1: 621-630.

WICKS, C.M. et GROVES, C.G. (1993). Acidic mine drainage in carbonate terrains: geochemical processes and rates of calcite dissolution. *Journal o fHydrology,* 146:13-27.

WILLIAMS, C. et YAALON, D.H. (1977). An experimental investigation of reddening in dune sand. *Geoderma*, 17:181-191.

XU, R., DI GUIDA, O.A. (2003). Comparison of sizing small particles using different technologies. *Powder Technology,* 132:145-153.

ZHANG, Y.L. et EVANGELOU, V.P. (1996). Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. *Soil Science,* 161:852-864.

ZHANG, Y.L. et EVANGELOU, V.P. (1998). Formation of ferric hydroxide-silica coatings in pyrite and its oxidation behaviour. *Soil Science,* 163:53-62.

A ANNEXES

A.1 MODÉLISATIONS THERMODYNAMIQUES

Les figures A.1 à A.4 montrent l'évolution des indices de saturation de minéraux secondaires choisis ainsi que les courbes cumulées en SO_4^{2-}, Fe_{total} et [Ca+Mg+Mn] pour les essais en mini-cellules et en colonne sur les matériaux UQ-8 et GRE-M1.

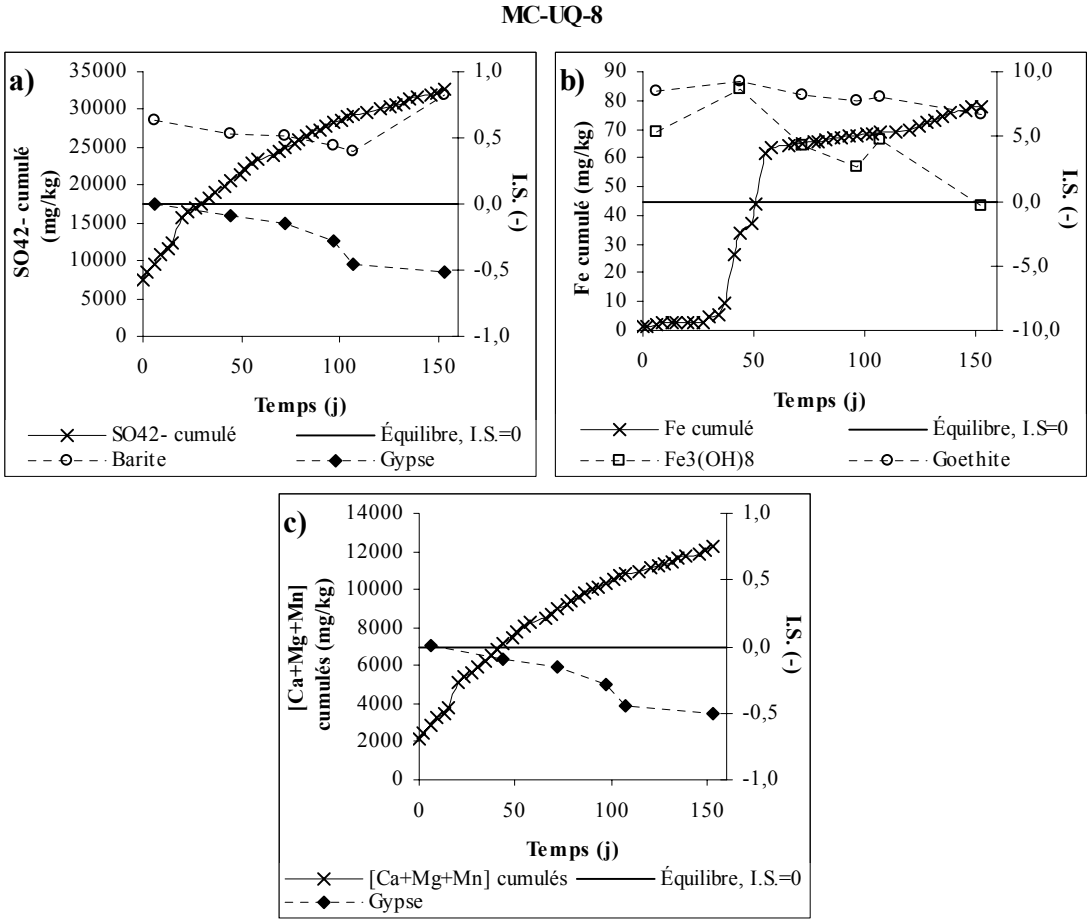


Figure A.1 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en mini-cellule d'altération sur le matériau UQ-8

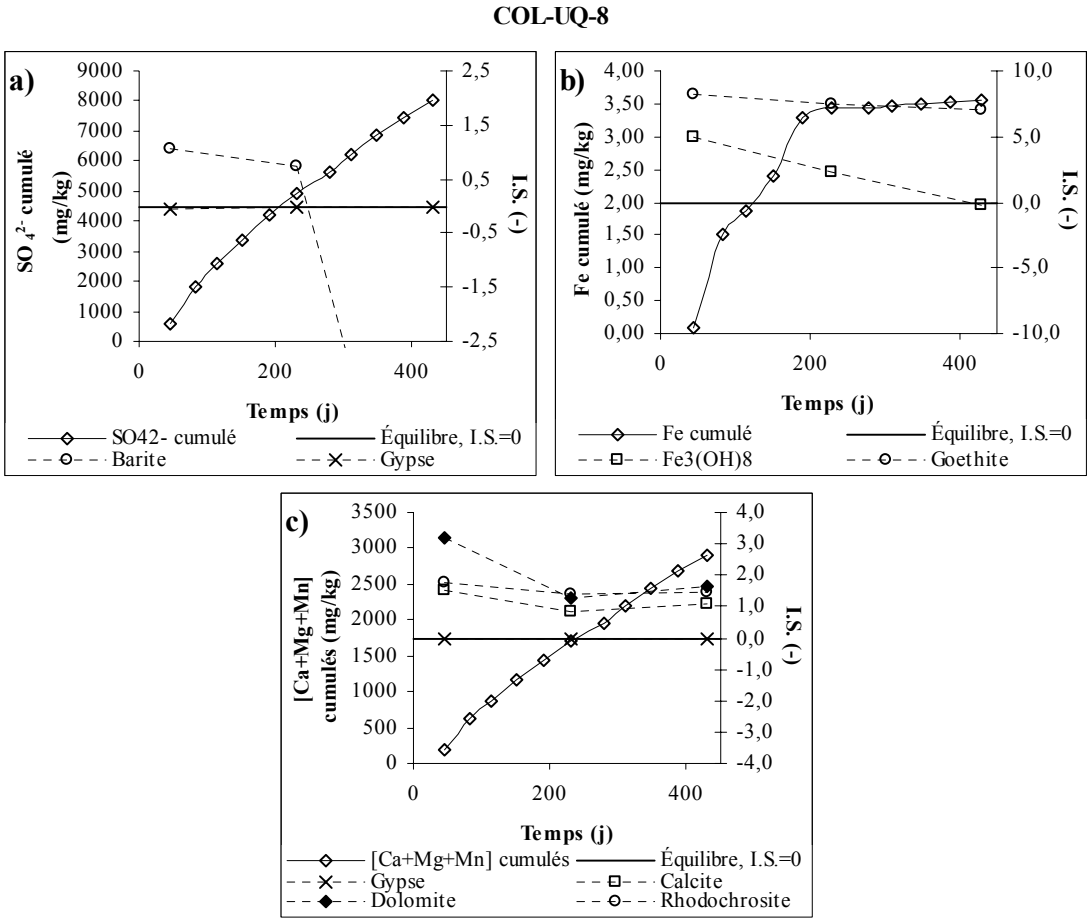


Figure A.2 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en colonne sur le matériau UQ-8

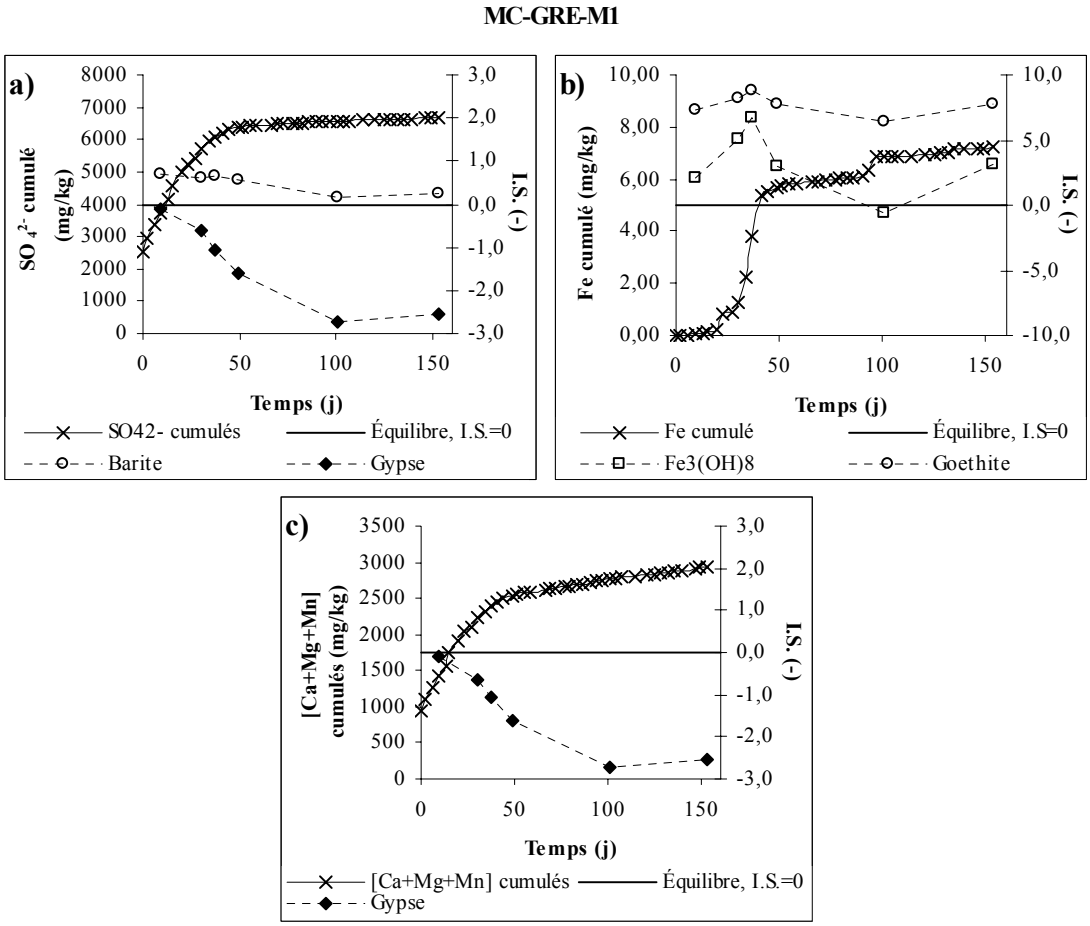


Figure A.3 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en mini-cellule d'altération sur le matériau GRE-M1

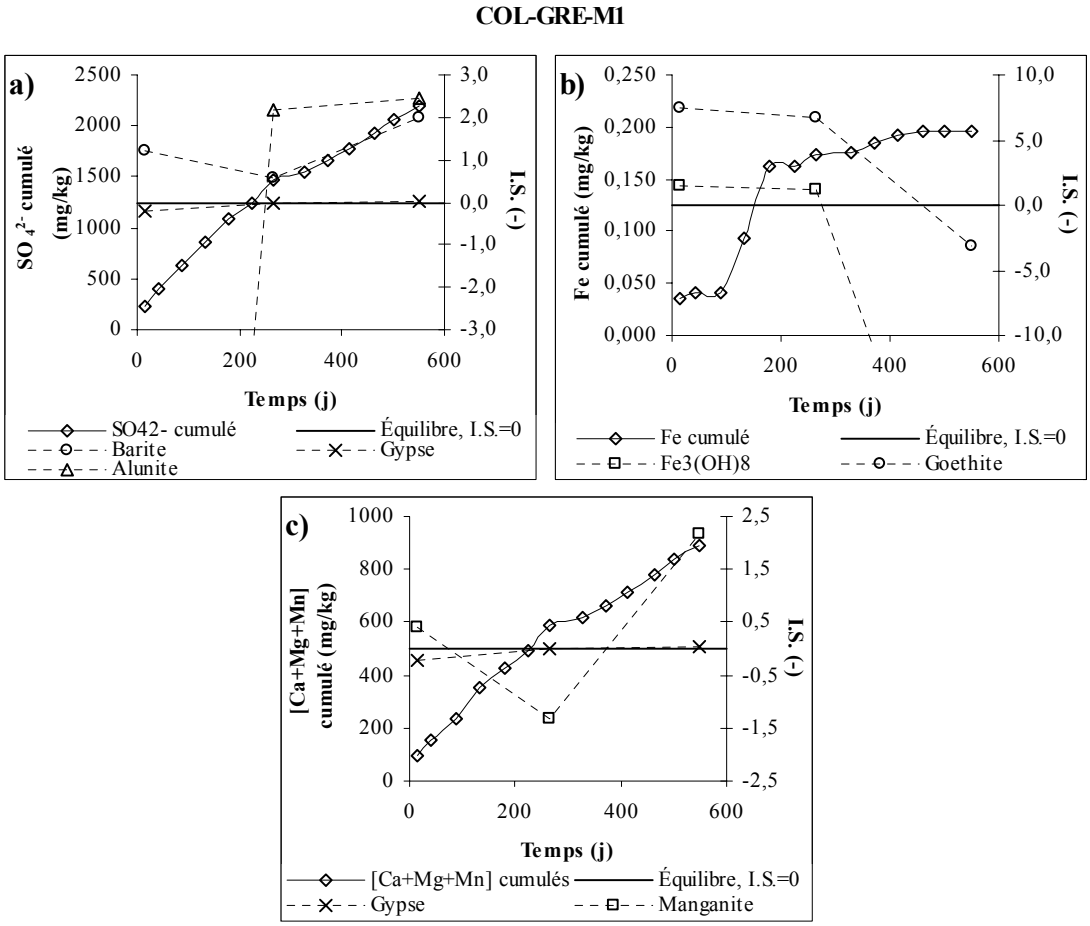


Figure A.4 : Évolution des indices de saturation pour les minéraux secondaires contenant a) des sulfates, b) du fer, c) Ca. Mg et Mn lors des essais en colonne sur le matériau GRE-M1

A.2 ANALYSES POST DÉMANTÈLEMENT

A.2.1 Introduction

Cette annexe présente les résultats des observations et des analyses réalisées lors et après le démantèlement des différents essais cinétiques. Les résultats sont présentés pour chacun des types d'essais cinétiques. Dans un premier temps, les observations notées au cours des différents essais et lors des démantèlements sont présentées. Deuxièmement, les résultats des analyses des paramètres physiques des échantillons post-démantèlement sont exposés. On poursuit avec les résultats des analyses chimiques réalisées sur les matériaux post-démantèlement. Finalement, le bilan du potentiel de génération d'acide pour les échantillons finaux est présenté.

A.2.2 Essais en colonne

La caractérisation post-démantèlement des essais en colonne s'inspire des différents ouvrages consultés lors de la revue de littérature (Aubertin et *al.,* 1995; Bussière et *al.*, 1997; Li et St-Arnaud, 1997; Aachib et *al.*, 1998; Li, 2000). Les paramètres étudiés après les démantèlements sont : la distribution de l'eau, les principales propriétés physiques (granulométrie, densité relative des grains) et le profil chimique de la colonne.

Observations

Les figures A.5 à A.9 montrent les stratifications effectuées lors des démantèlements des essais en colonne. Ces figures présentent aussi les analyses et observations qui ont été faites sur chacune des strates.

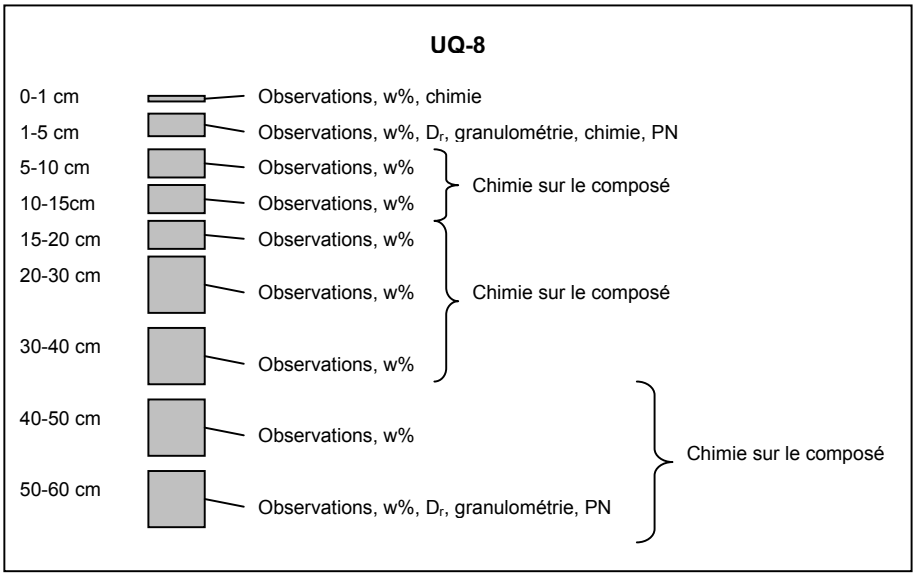


Figure A.5 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement de la colonne UQ-8

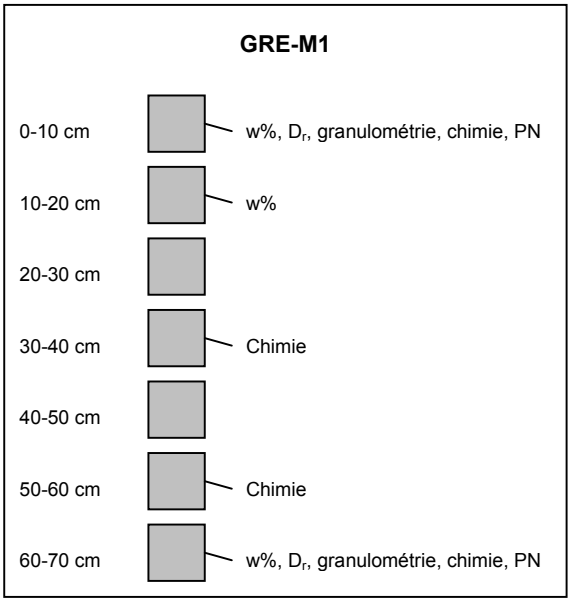


Figure A.6 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne GRE-M1

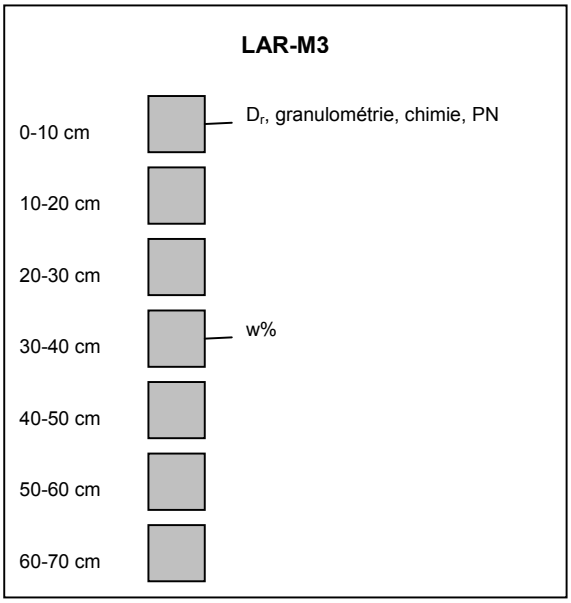


Figure A.7 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne LAR-M3

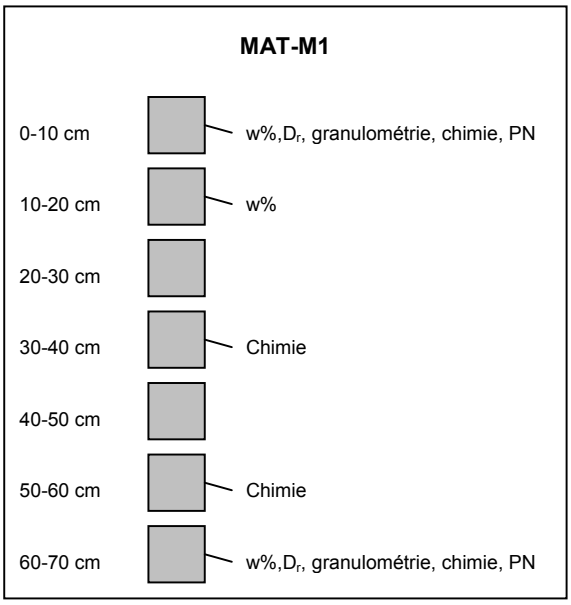


Figure A.8 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne MAT-M1

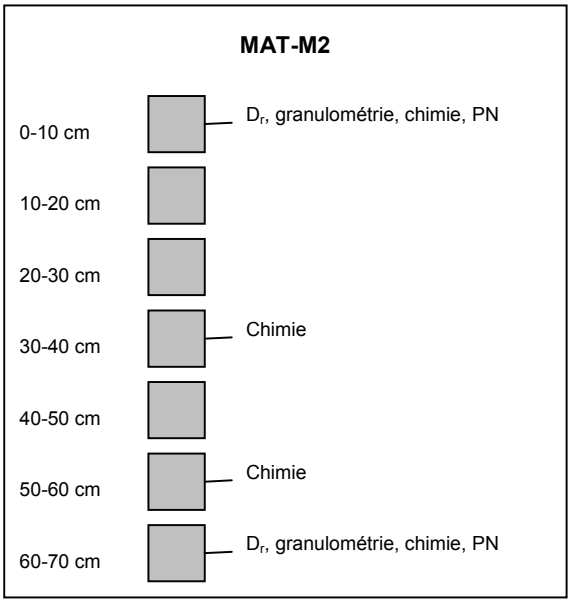


Figure A.9 : Observations et paramètres mesurés lors du démantèlement colonne MAT-M2

Teneur en eau massique

À partir des données recueillies lors du démantèlement des essais en colonnes sur les matériaux UQ-8, GRE-M1 et MAT-M1, il est possible de tracer des profils de teneurs en eau massiques w ($w = w_w / w_s$, où w_w est le poids de l'eau dans l'échantillon et w_s est le poids du solide sec de l'échantillon) en fonction de la profondeur. Il s'agit des teneurs en eau après 28 jours de drainage suite au dernier rinçage. La figure A.10 montre les profils des teneurs en eau massiques pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1 et MAT-M1.

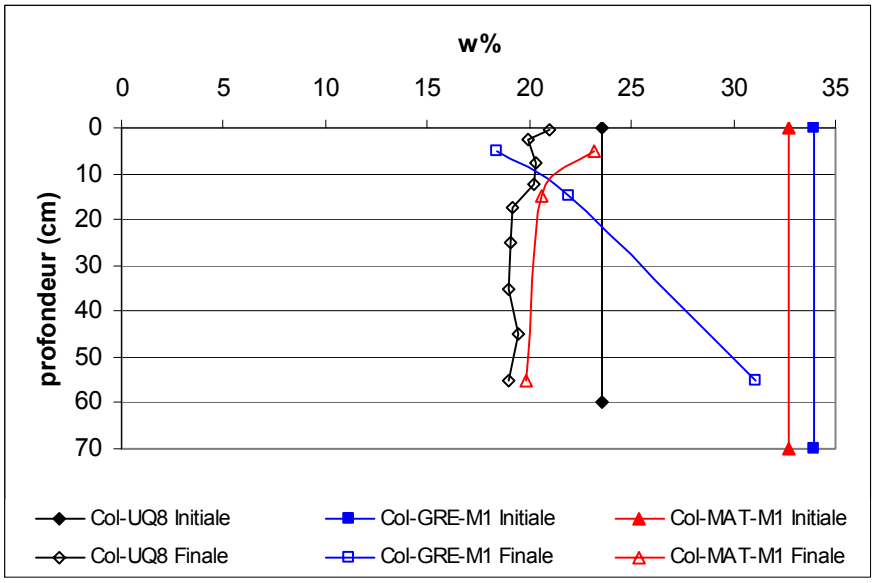


Figure A.10 : Profils des teneurs en eau massiques pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1 et MAT-M1

Distribution granulométrique

De manière générale, la granulométrie des échantillons ne change que très peu suite aux essais cinétiques. La figure A.11 montre un exemple type de courbe de distribution granulométrique pré et post essai cinétique. Il s'agit des distributions granulométriques initiale et finale (strate 0 à 10 cm) de l'essai en colonne MAT-M1. Un déplacement mineur vers la fraction plus grossière est remarqué sur les courbes du % passant et du % passant cumulé de l'échantillon post-démantèlement par rapport aux courbes initiales. Le lecteur intéressé peut consulter les courbes granulométriques pré et post essais pour tous les essais cinétiques et tous les matériaux sur le CD-ROM fourni en annexe (sections A.6.1 à A.6.6).

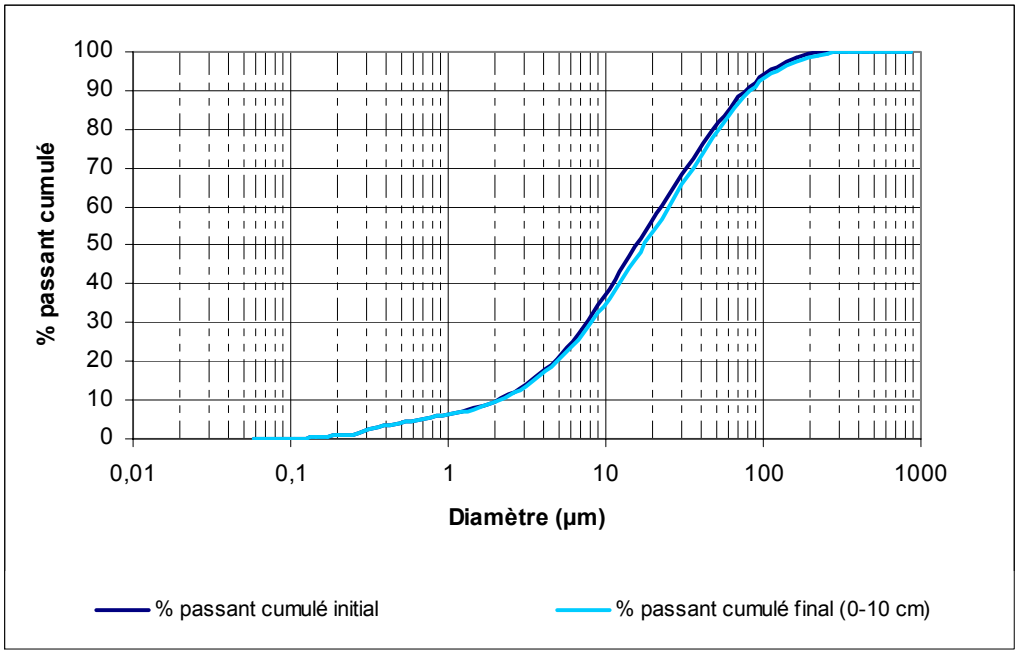


Figure A.11 : Distributions granulométriques initiale et finale pour le matériau de la colonne MAT-M1

Densité relative des grains

Le tableau A.1 montre les densités relatives des grains initiales et finales pour les 5 matériaux pré et post-colonne. Pour tous les échantillons, sauf UQ-8, il n'y a pas de différence significative entre les densités pré et post essais cinétiques. Pour UQ-8, le matériau récupéré au haut de la colonne possède une densité moindre que le matériau du bas. Cette observation est due à l'oxydation des sulfures (qui est plus importante) dans les premiers centimètres de la colonne, là où l'oxygène est disponible.

Tableau A.1 : Densité relative initiale et post-démantèlement pour les essais en colonne

	Densité relative des grains (-)		
	Initiale	**Finale 1re couche**	**Finale dernière couche**
UQ-8	3,0344	2,9424	3,0226
GRE-M1	2,8976	2,8817	2,8716
LAR-M3	2,7773	2,7433	n/d
MAT-M1	3,0253	3,0039	2,9820
MAT-M2	3,0683	3,0668	3,0339

n/d : non déterminée

Chimie post-démantèlement

Cette section s'intéresse plus particulièrement aux profils chimiques obtenus lors des démantèlements des essais en colonne UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2. Les analyses des différentes espèces du soufre, du fer, du calcium, ainsi que du magnésium dans les rejets post-essais sont présentés. Pour la colonne LAR-M3, les analyses chimiques n'ont été réalisées que sur la strate 0 à 10 cm et seront présentés à la toute fin de cette section. Les résultats des analyses des autres espèces chimiques contenues dans les échantillons post-essais en colonne sont présentés sur le CD-ROM annexé au présent document à la section A.6.2.

Le soufre sulfate trouvé dans les échantillons post-démantèlement témoigne de la formation et la précipitation de minéraux secondaires sulfatés (tels le gypse et les jarosites pour n'en nommer que deux types) suite à l'altération du soufre sulfure. Le calcul du soufre sulfure informe sur la fraction qui n'a pas réagit au cours de l'essai cinétique.

Pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2, il est possible de dresser le profil des teneurs en soufre total, sulfate et sulfure en fonction de la profondeur. Ces profils sont présentés aux figures A.12 à A.15.

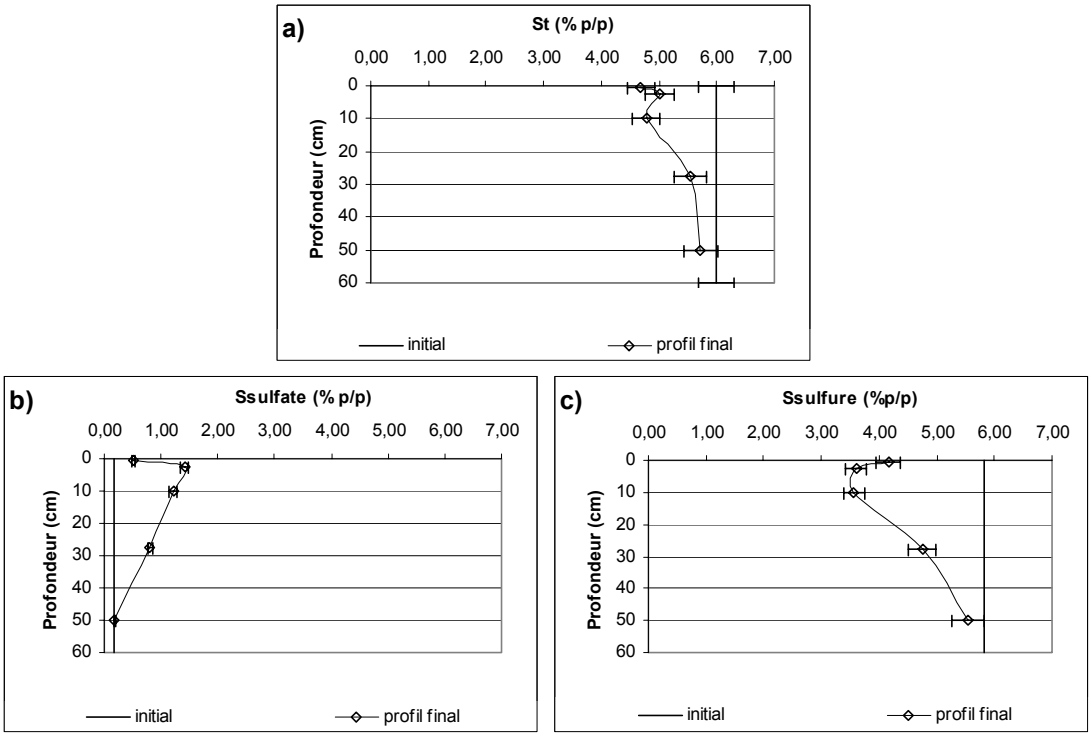


Figure A.12 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne UQ-8

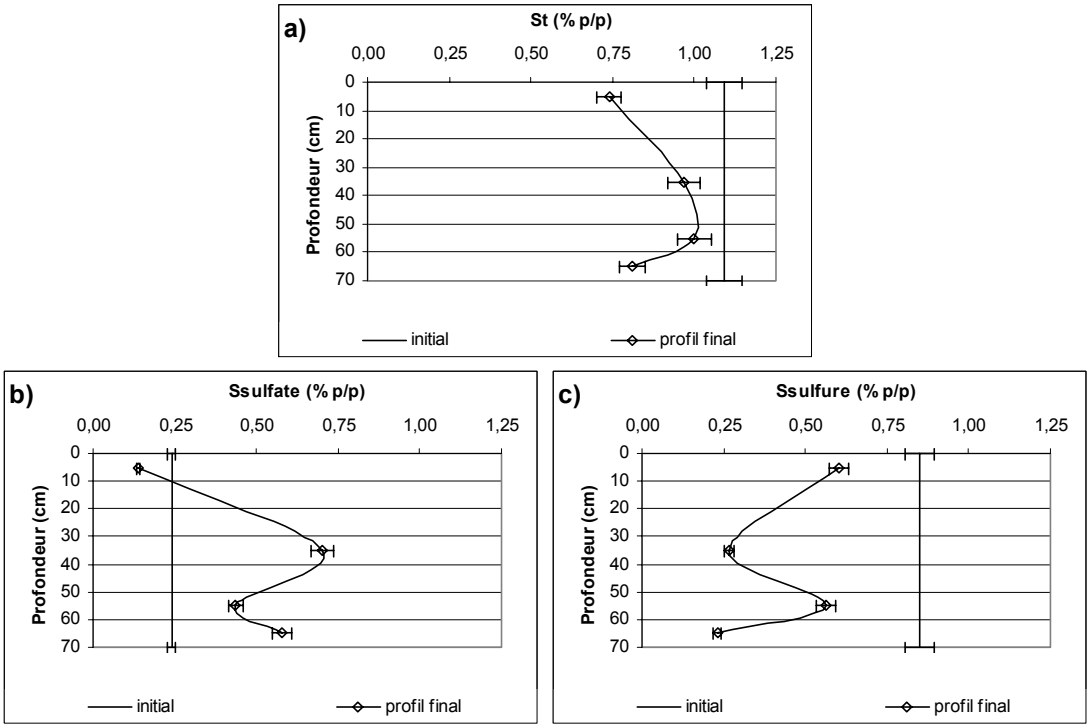


Figure A.13 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne GRE-M1

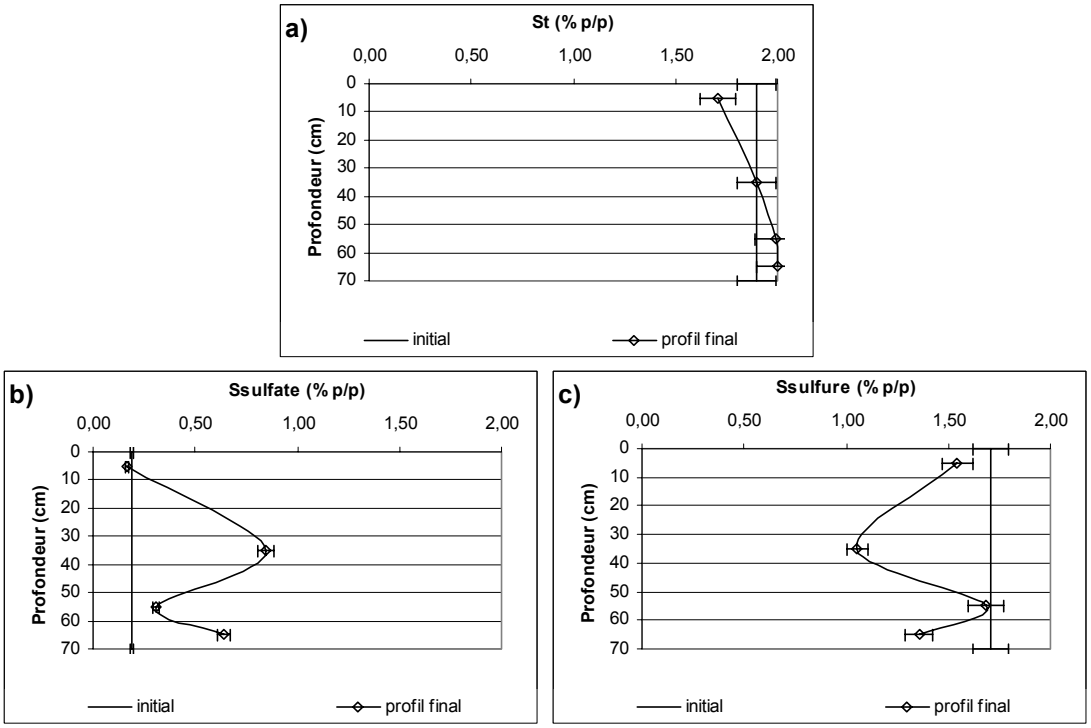


Figure A.14 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne MAT-M1

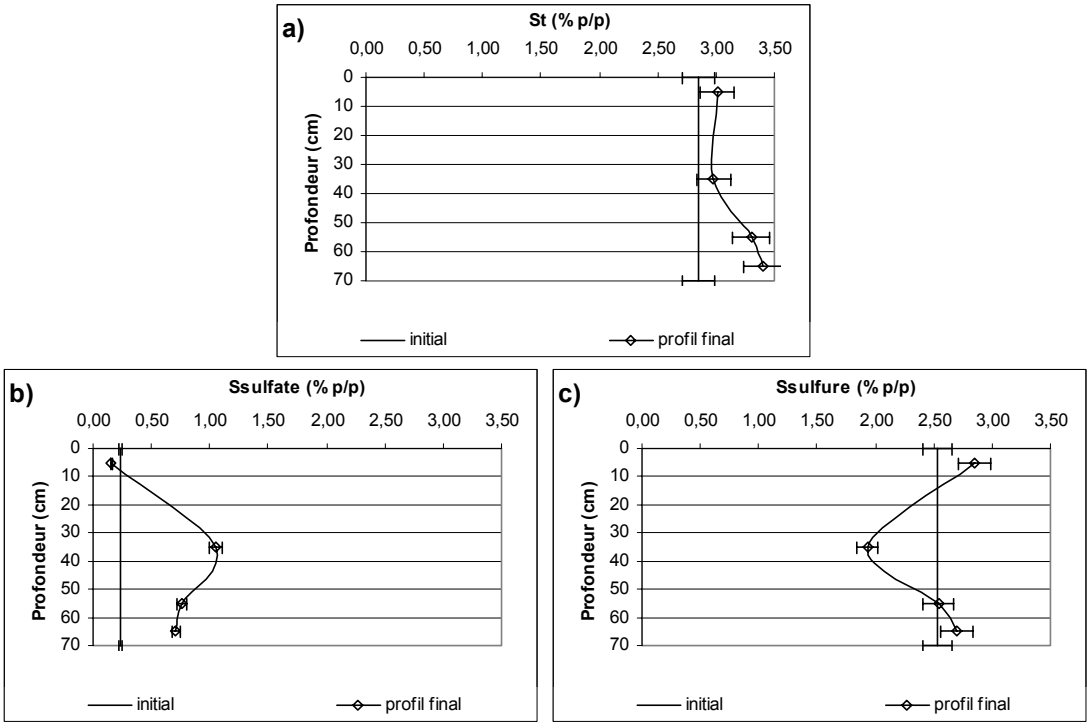


Figure A.15 : Profil des teneurs en soufre a) total,b) sulfate et c) sulfure lors du démantèlement de la colonne MAT-M2

La figure A.16 montre les profils de démantèlement des analyses en fer pour les colonnes UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2.

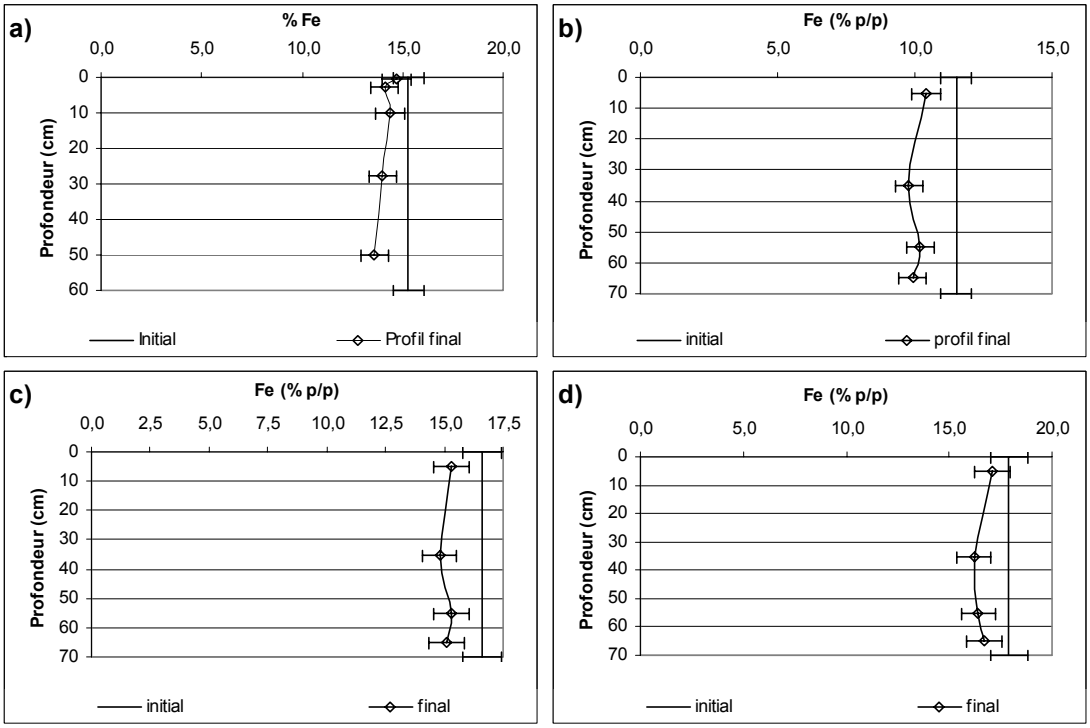


Figure A.16 : Profils des teneurs en fer lors du démantèlement des colonnes a) UQ-8, b) GRE-M1, c) MAT-M1 et d) MAT-M2

L'analyse des éléments calcium, magnésium et manganèse dans les échantillons post-démantèlement informe sur la quantité de minéraux carbonatés consommés par la neutralisation de l'acidité ou dissolus naturellement par lixiviation. Comme les analyses en Mn ne sont pas disponibles pour tous les essais en colonne, seules les données pour le Ca et Mg seront présentées dans cette section. Les figures A.17 à A.20 montrent les profils du Ca et Mg pour les colonnes UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2.

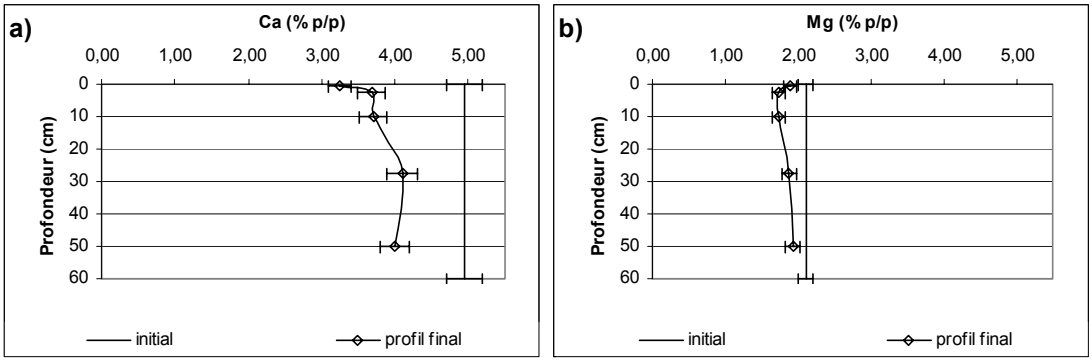


Figure A.17 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne UQ-8

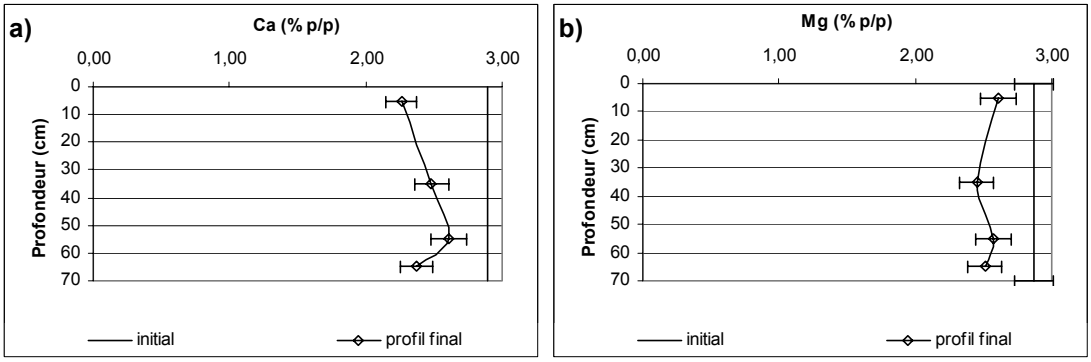


Figure A.18 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne GRE-M1

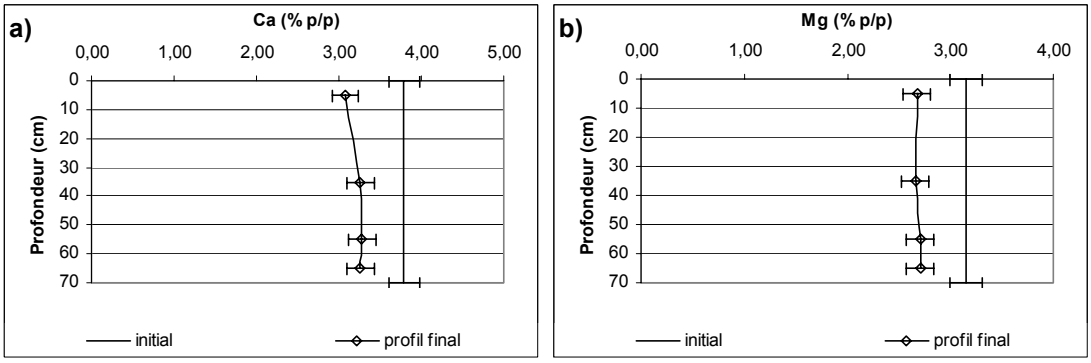


Figure A.19 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne MAT-M1

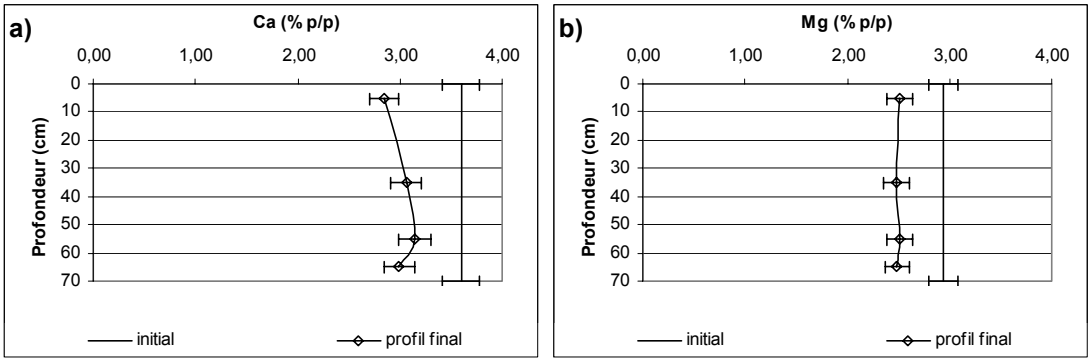


Figure A.20 : Profils des teneurs en a) calcium et b) magnésium lors du démantèlement de la colonne MAT-M2

Essais statiques sur les colonnes UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2

Le tableau A.2 montre les résultats des différents essais et calculs constituant les bilans acide-base initiaux et finaux (strates du dessus et du fond) pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2. Ces données incluent la mesure du PN ainsi que les calculs du PA, du PNN ainsi que du rapport PN/PA.

Tableau A.2 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en colonne sur les matériaux UQ-8, GRE-M1, MAT-M1 et MAT-M2

		PA	**PN**	**PNN**	**PN/PA**
			(kg CaCO3/t)		**(-)**
Col-UQ8	**Initial**	182	180	-2,0	0,989
	(0-1 cm)	130	73,8	-56,3	0,567
	(50-60 cm)	148	135	-13,2	0,911
Col-GRE-M1	**Initial**	26,6	71,7	45,1	2,70
	(0-10 cm)	18,8	62,3	43,5	3,31
	(60-70 cm)	7,2	56,1	48,9	7,79
Col-MAT-M1	**Initial**	53,4	93,9	40,5	1,76
	(0-10 cm)	48,3	94,7	46,4	1,96
	(60-70 cm)	42,4	88,5	46,1	2,09
Col-MAT-M2	**Initial**	81,8	91,0	9,3	1,11
	(0-10 cm)	89,1	86,1	-3,0	0,966
	(60-70 cm)	84,4	81,9	-2,5	0,970

Colonne LAR-M3

Lors de l'étude originale sur le matériau LAR-M3, la caractérisation a été faite de façon plus sommaire. Les analyses post-démantèlement n'ont été réalisées que sur la première couche (0-10 cm) et la teneur en eau au milieu (30-40 cm) de la colonne.

Les analyses post-démantèlement pour la colonne LAR-M3 sont résumées au tableau A.3. Les données répertoriées dans ce tableau sont : la densité relative des grains; la teneur en eau massique; les teneurs en différentes espèces du soufre ainsi qu'en fer, calcium, et magnésium; le potentiel de génération d'acide; le potentiel de neutralisation; le potentiel net de neutralisation; le rapport PN/PA.

Tableau A.3 : Analyses avant et après l'essai en colonne sur le matériau LAR-M3

	Col-LAR-M3	
	Initial	**Final (0-10cm)**
Dr (-)	2,7773	2,7433
w% (strate 30-40 cm)	32,6	21,5
S_{total} (% p/p)	0,790	0,743
$S_{sulfate}$ (% p/p)	0,050	0,421
$S_{sulfure}$ (% p/p)	0,740	0,322
Fe (% p/p)	2,83	2,30
Ca (% p/p)	1,75	1,70
Mg (% p/p)	0,770	0,771
PA (kg $CaCO_3$/t)	23,1	10,1
PN (kg $CaCO_3$/t)	13,6	3,5
PNN (kg $CaCO_3$/t)	-9,5	-6,6
PN/PA (-)	0,588	0,348

A.2.3 Flacons agités

Au cours de l'essai, on note l'apparition graduelle de précipités et de solide qui tapisse les murs intérieurs de l'erlenmeyer au-dessus de la zone de contact avec le liquide. Ces

précipités (entre 20 et 110 mg) ne sont pas délogés par les rinçages à l'eau déminéralisée hebdomadaires, ni par les nombreux lavages lors de la récupération du solide final. La quantité de précipités est trop faible pour les soumettre aux analyses. Le tableau A.4 présente les masses sèches des échantillons finaux récupérées lors des essais en flacons agités ainsi que les masses initiales placées dans le flacon..

Tableau A.4 : Masses finales récupérées lors du démantèlement des flacons agités

Flacon	**Masse initiale** (g)	**Masse finale** (g)
FA-UQ8	50,00	46,39
FA-GRE-M1	50,01	49,32
FA-LAR-M3	50,07	49,64
FA-MAT-M1	50,08	49,28
FA-MAT-M2	49,99	49,09

Analyses post-démantèlement

Le tableau A.5 montre les résultats des analyses pré et post essais en flacons agités pour les paramètres de la densité relative des grains, de la spéciation du soufre, ainsi que des teneurs massiques en Fe, Ca, Mg et Mn pour tous les matériaux.

Tableau A.5 : Analyses avant et après les essais en flacon agités pour tous les matériaux

	FA-UQ8		**FA-GRE-M1**		**FA-LAR-M3**		**FA-MAT-M1**		**FA-MAT-M2**	
	Initial	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**
Dr (-)	3,0344	3,0963	2,8976	2,8982	2,7773	2,7735	3,0253	3,0265	3,0253	3,0748
S_{total} (% p/p)	7,09	6,68	1,09	0,871	0,816	0,695	1,90	1,93	2,85	3,22
$S_{sulfate}$ (% p/p)	1,37	0,026	0,240	0,000	0,050	0,011	0,190	0,007	0,234	0,041
$S_{sulfure}$ (% p/p)	5,72	6,65	0,85	0,871	0,766	0,684	1,71	1,92	2,62	3,18
Fe (% p/p)	17,1	19,3	11,5	11,1	2,83	2,82	16,6	16,8	17,9	18,7
Ca (% p/p)	3,43	2,53	2,89	2,61	1,68	1,54	3,79	3,51	3,60	3,24
Mg (% p/p)	1,65	1,55	2,87	2,75	0,730	0,687	3,15	2,91	2,94	2,71
Mn (% p/p)	0,456	0,510	0,196	0,192	0,043	0,045	0,434	0,429	0,409	0,407

Essais statiques

Les résultats présentés au tableau A.6 sont ceux des mesures du potentiel de neutralisation ainsi que des calculs relatifs au bilan acide base pour les matériaux pré et post-flacons agités.

C'est lors des essais en flacons agités que les consommations du PN sont les plus faibles entre les cinq types d'essais utilisés. Cependant, une consommation du PN a été détectée lors des analyses des eaux de rinçage, où des charges non négligeables en Ca et Mg ont été mesurées.

Tableau A.6 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en flacons agités

	FA-UQ8		**FA-GRE-M1**		**FA-LAR-M3**		**FA-MAT-M1**		**FA-MAT-M2**	
	Initial	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**
PA (kg $CaCO_3$/t)	179	208	26,6	27,2	23,9	21,4	53,4	60,1	81,8	99,3
PN (kg $CaCO_3$/t)	64,2	67,5	71,7	68,6	13,6	9,0	93,9	97,1	91,0	87,4
PNN (kg $CaCO_3$/t)	-115	-140	45,1	41,4	-10,3	-12,4	40,5	37,0	9,3	-11,9
PN/PA (-)	0,359	0,325	2,70	2,52	0,568	0,421	1,76	1,62	1,11	0,880

A.2.4 Extracteurs de Soxhlet modifiés

Au cours des essais en extracteur de Soxhlet modifié, l'intensité du chauffage devait être soigneusement ajustée de façon à ce qu'il n'y ait pas d'accumulation d'eau couvrant l'échantillon, mais que ce dernier demeure bien mouillé. Un résumé des principales observations est présenté au tableau A.7 qui comprend : la plage de température à l'échantillon, le volume final de solution d'extraction récupéré, la perte en solution d'extraction calculée en pourcentage ainsi que les masses initiales et finales des échantillons. La température de l'échantillon est demeuré entre 19,6 et 25,5 °C dans tous les essais en Soxhlet modifiés. Suite à la mesure du volume final récupéré, nous

pouvons constater des pertes en liquide d'extraction entre 4,0 et 13,0 %, pour les essais SX-MAT-M2 et SX-UQ8 respectivement. Ces pertes peuvent provenir d'une combinaison de facteurs, dont les principales sont : perte de vapeur d'eau par une condensation inadéquate dans le réfrigérant (occasionnée par des fluctuations de température de l'eau y circulant) et une perte d'étanchéité graduelle du septum (due aux perforations répétitives par l'aiguille d'échantillonnage). Ces pertes en volume de la solution d'extraction ont été prises en compte lors du calcul des charges ponctuelles et cumulées. En effet, la perte totale en volume fut considérée comme linéaire sur toute la période de l'essai. L'équation de la droite de la perte en volume permet de calculer le volume réel de la solution d'extraction à chaque échantillonnage. Ces valeurs réelles du volume de la solution d'extraction remplacent donc la variable « V_0 » dans l'équation 5.2.

Tableau A.7 : Principales observations lors des essais en extracteurs de Soxhlets modifiés

Soxhlet	**T° échantillon** (°C)	**Volume final solution d'extraction** (mL)	**Perte en solution d'extraction** (%)	**Masse initiale** (g)	**Masse finale** (g)
SX-UQ8	20,3 - 22,0	174,0	13,0	6,0797	5,6374
SX-GRE-M1	19,6 - 21,4	178,0	11,0	6,8399	6,7437
SX-LAR-M3	19,4 - 24,4	187,5	6,25	6,3263	6,2907
SX-MAT-M1	21,0 - 25,5	192,0	4,00	6,2823	6,1910
SX-MAT-M2	21,0 - 25,0	184,0	8,00	6,3382	6,1011

Analyses post-démantèlement

Le tableau A.8 montre, pour les essais en extracteurs de Soxhlet modifiés, les résultats des analyses pré et post-démantèlement des paramètres suivants : densité relative des grains, spéciation du soufre ainsi que les teneurs massiques en Fe, Ca, Mg et Mn.

Tableau A.8 : Analyses avant et après les essais en extracteur de Soxhlet modifié pour tous les matériaux

	SX-UQ8		SX-GRE-M1		SX-LAR-M3		SX-MAT-M1		SX-MAT-M2	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
Dr (-)	3,0344	3,1545	2,8976	2,8998	2,7773	2,7843	3,0253	3,0582	3,0683	3,1172
S_{total} (% p/p)	7,09	6,31	1,09	1,00	0,816	0,772	1,90	2,04	2,85	3,11
$S_{sulfate}$ (% p/p)	1,37	0,028	0,240	0,011	0,050	0,085	0,190	0,025	0,234	0,032
$S_{sulfure}$ (% p/p)	5,72	6,28	0,85	0,99	0,766	0,687	1,71	2,02	2,62	3,08
Fe (% p/p)	17,1	18,2	11,5	10,7	2,83	2,85	16,6	16,5	17,9	18,7
Ca (% p/p)	3,43	2,27	2,89	2,35	1,68	1,58	3,79	3,35	3,60	2,64
Mg (% p/p)	1,65	1,56	2,87	2,66	0,730	0,718	3,15	2,94	2,94	2,59
Mn (% p/p)	0,456	0,455	0,196	0,186	0,043	0,047	0,434	0,416	0,409	0,404

Essais statiques

Le tableau A.9 présente les résultats des calculs et des analyses relatives au bilan acide-base des échantillons pré et post-essais en extracteurs de Soxhlet modifiés. C'est lors des essais en extracteurs de Soxhlet modifiés que l'on enregistre les baisses les plus considérables du PN, du PNN ainsi que du rapport PN/PA.

Tableau A.9 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en extracteurs de Soxhlet modifiés

	SX-UQ8		SX-GRE-M1		SX-LAR-M3		SX-MAT-M1		SX-MAT-M2	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
PA (kg $CaCO_3$/t)	179	196	26,6	30,9	23,9	21,5	53,4	63,0	81,8	96,2
PN (kg $CaCO_3$/t)	64,2	65,1	71,7	65,7	13,6	9,3	93,9	95,1	91,0	73,0
PNN (kg $CaCO_3$/t)	-115	-131	45,1	34,8	-10,3	-12,2	40,5	32,1	9,3	-23,2
PN/PA (-)	0,359	0,332	2,70	2,13	0,568	0,433	1,76	1,51	1,11	0,759

A.2.5 Mini-cellules d'altération

Lors des rinçages des mini-cellules d'altération, il arrivait à l'occasion que des particules fines se retrouvent entraînées dans les eaux de rinçage, particulièrement lors de la formation de chemins d'écoulement préférentiels sur les parois du Buchner. Les

eaux de rinçage étaient alors filtrés et les rejets solides récupérés étaient replacés dans la mini-cellule. L'échantillon était aussi compacté pour détruire les chemins d'écoulement préférentiels qui s'étaient formés. Avec l'avancement de l'essai en mini-cellule, le matériau LAR-M3 laissait de moins en moins pénétrer l'eau de rinçage. En effet, les 50 mL placés en contact de l'échantillon n'imprégnaient que très peu ce dernier. Contrairement aux autres matériaux qui se mouillaient lors des 3 h de contact avec l'eau de rinçage, l'application d'une succion était nécessaire pour que l'eau mouille les rejets LAR-M3 alors qu'elle les traversait. L'essai sur le matériau UQ-8 laissait paraître des signes visuels d'altération, alors que la surface de l'échantillon exhibait un changement de couleur (vers le brun orangé) ainsi que des craquelures.

Lors du démantèlement, les filtres en fibre de verre utilisés pour conduire l'essai étaient devenus très fragiles et collés aux rejets de la cellule. Des fibres de verre ont donc été entraînées avec les rejets finaux. Aussi, une partie de graisse utilisée pour l'étanchéité de la jonction entre le filtre et le Buchner a été emportée avec le solide final. Ces deux sources de contamination expliquent les masses finales supérieures aux masses initiales présentées au tableau A.10.

Tableau A.10 : Masses finales récupérées lors du démantèlement des mini-cellules d'extraction

Mini-Cellule	**Masse initiale** (g)	**Masse finale** (g)
MC-UQ8	66,7164	64,3682
MC-GRE-M1	66,6914	69,7483
MC-LAR-M3	66,7117	68,8800
MC-MAT-M1	66,6940	68,6566
MC-MAT-M2	66,6835	68,3894

Analyses post démantèlement

Le tableau A.11 présente les résultats des différentes analyses réalisées sur les matériaux pré et post-essais en mini-cellules d'altération, notamment : les densités relatives des grains, les teneurs massiques des différentes espèces du soufre ainsi que les teneurs massiques en Fe, Ca, Mg et Mn.

Tableau A.11 : Analyses avant et après les essais en mini-cellules d'altération pour tous les matériaux

	MC-UQ8		**MC-GRE-M1**		**MC-LAR-M3**		**MC-MAT-M1**		**MC-MAT-M2**	
	Initial	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**
Dr (-)	3,0344	2,8397	2,8976	2,6205	2,7773	2,5544	3,0253	2,8148	3,0683	2,8395
S_{total} (% p/p)	7,09	6,33	1,09	0,796	0,816	0,685	1,90	1,71	2,85	2,91
$S_{sulfate}$ (% p/p)	1,37	0,017	0,240	0,002	0,050	0,002	0,190	0,004	0,234	0,018
$S_{sulfure}$ (% p/p)	5,72	6,31	0,85	0,794	0,766	0,683	1,71	1,71	2,62	2,89
Fe (% p/p)	17,1	18,7	11,5	10,8	2,83	2,49	16,6	15,7	17,9	17,4
Ca (% p/p)	3,43	2,38	2,89	2,46	1,68	1,33	3,79	3,32	3,60	3,06
Mg (% p/p)	1,65	1,48	2,87	2,60	0,730	0,539	3,15	2,75	2,94	2,53
Mn (% p/p)	0,456	0,485	0,196	0,187	0,043	0,040	0,434	0,407	0,409	0,380

Essais statiques

Le tableau A.12 montre les résultats des différents calculs et des analyses pour les essais statiques réalisés sur les échantillons pré et post-essais en mini-cellules d'altération. Les consommations enregistrées pour l'essai en mini-cellule se situent entre celles des essais en cellule d'humidité (légèrement plus faibles) et celles en extracteurs de Soxhlet modifiés (plus fortes).

Tableau A.12 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en mini-cellules d'altération

	MC-UQ8		MC-GRE-M1		MC-LAR-M3		MC-MAT-M1		MC-MAT-M2	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
PA (kg $CaCO_3$/t)	179	197	26,6	24,8	23,9	21,3	53,4	53,3	81,8	90,4
PN (kg $CaCO_3$/t)	64,2	58,8	71,7	62,9	13,6	10,3	93,9	86,6	91,0	84,2
PNN (kg $CaCO_3$/t)	-115	-138	45,1	38,1	-10,3	-11,0	40,5	33,3	9,3	-6,2
PN/PA (-)	0,359	0,298	2,70	2,54	0,568	0,483	1,76	1,62	1,11	0,932

A.2.6 Cellules d'humidité

Les essais en cellule d'humidité ont été réalisés selon le protocole présenté précédemment au Chapitre 4. Tout au long des essais, des chemins d'écoulements préférentiels se sont formés. Régulièrement, les échantillons ont été compactés pour détruire ces chemins, qui pouvaient causer de mauvais mouillages lors des rinçages (donc des dissolutions incomplètes des produits de réaction). À noter également que de légères pertes en échantillon ont été observées alors que des particules fines ont été transportées dans les chemins d'écoulements préférentiels. Le tableau A.13 présente les masses sèches finales récupérées lors du démantèlement des cellules d'humidité ainsi qu'un rappel des masses initiales pour les 5 matériaux.

Tableau A.13 : Masses initiales et finales récupérés lors du démantèlement des cellules d'humidité.

Cellule	Masse initiale (kg)	Masse finale (kg)
CH-UQ8	0,7554	n/d
CH-GRE-M1	1,0130	0,9927
CH-LAR-M3	1,0140	0,9507
CH-MAT-M1	0,9982	0,9630
CH-MAT-M2	0,9991	0,9287

n/d : Donnée non disponible

Analyses post-démantèlement

Le tableau A.14 présente les résultats des analyses réalisées sur les rejets pré et post-essais en cellules d'humidité. Les paramètres répertoriées sont la densité relative des grains, la spéciation du soufre et les teneurs massiques en Fe, Ca, Mg, Mn.

Tableau A.14 : Analyses avant et après les essais en cellules d'humidités

	CH-UQ8		**CH-GRE-M1**		**CH-LAR-M3**		**CH-MAT-M1**		**CH-MAT-M2**	
	Initial	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**
Dr (-)	3,0344	2,9717	2,8976	2,8705	2,7773	2,7475	3,0253	2,9960	3,0683	3,0133
S_{total} (% p/p)	5,99	5,14	1,09	0,817	0,816	0,665	1,90	1,78	2,85	2,98
$S_{sulfate}$ (% p/p)	0,166	0,501	0,240	0,001	0,050	0,000	0,190	0,006	0,234	0,013
$S_{sulfure}$ (% p/p)	5,82	4,64	0,85	0,816	0,766	0,665	1,71	1,77	2,62	2,97
Fe (% p/p)	15,3	15,0	11,5	10,9	2,83	2,69	16,6	16,4	17,9	17,9
Ca (% p/p)	4,95	4,27	2,89	2,34	1,68	1,41	3,79	3,46	3,60	3,10
Mg (% p/p)	2,11	1,84	2,87	2,56	0,730	0,662	3,15	2,82	2,94	2,60
Mn (% p/p)	0,470	0,448	0,196	0,187	0,043	0,039	0,434	0,420	0,409	0,391

Essais statiques

Le tableau A.15 présente les résultats des essais statiques réalisés sur les rejets pré et post-essais en cellules d'humidité, soient : PA, PN, PNN et le rapport PN/PA.

Comme mentionné précédemment, les essais en cellule d'humidité se situent entre les essais en flacons et les essais en mini-cellules d'altération quant à la diminution du PN, PNN et PN/PA; l'extracteur de Soxhlet modifié enregistre les plus fortes baisses pour ces paramètres.

Tableau A.15 : Essais statiques initiaux et finaux pour les essais en cellules d'humidité

	CH-UQ8		CH-GRE-M1		CH-LAR-M3		CH-MAT-M1		CH-MAT-M2	
	Initial	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**	**Initial**	**Final**
PA (kg $CaCO_3$/t)	182	145	26,6	25,5	23,9	20,8	53,4	55,4	81,8	92,7
PN (kg $CaCO_3$/t)	180	108	71,7	67,3	13,6	8,7	93,9	94,0	91,0	86,0
PNN (kg $CaCO_3$/t)	-2	-37	45,1	41,8	-10,3	-12,1	40,5	38,6	9,3	-6,7
PN/PA (-)	0,989	0,745	2,70	2,64	0,568	0,419	1,76	1,70	1,11	0,928

A.3 ÉPUISEMENTS MINÉRALOGIQUES

A.3.1 Calculs

L'équation A.1 montre le calcul de la quantité (en moles) de minéral contenu dans l'échantillon initial.

$$n_{i\,\text{Minéral}} = \frac{\%_{\text{Minéral}} \times m_{\text{S.I.}}}{100 \times M_{\text{Minéral}}} \qquad [A.1]$$

où :

$n_{i\,\text{Minéral}}$: nombre de moles initial du minéral (moles)

$\%_{\text{Minéral}}$: abondance du minéral dans le matériau initial (% p/p)

$m_{\text{S.I.}}$: masse sèche initiale de l'échantillon total pour l'essai (g)

$M_{\text{Minéral}}$: masse molaire du minéral (g/mol)

L'équation A.2 montre le calcul du nombre total de moles d'un traceur s'étant dissous à l'instant « j ».

$$n_{j\,\text{Élément}} = \frac{C_{c\,\text{Élément}}}{1000 \times M_{\text{Élément}}} \qquad [A.2]$$

où :

$n_{j\,\text{Élément}}$: nombre total de moles de l'élément dissous à l'instant « j » (moles)

$C_{c\,\text{Élément}}$: charge cumulative de l'élément à l'instant « j » (section 5.2.1) (mg)

$M_{\text{Élément}}$: masse molaire de l'élément (g/mol)

1000 : facteur de conversion (1000 mg/g)

L'équation A.3 montre le calcul du nombre de moles de sphalérite s'étant dissout à un instant donné.

$$n_{j\,Sphalérite} = n_{j\,Zn} \qquad [A.3]$$

où :

$n_{j\,Sphalérite}$: nombre total de moles de sphalérite dissoute à l'instant « j » (moles)

$n_{j\,Zn}$: nombre total de moles de zinc dissous à l'instant « j » (moles)

L'équation A.4 montre le calcul du nombre de moles de chalcopyrite dissoute à un instant donné.

$$n_{j\,Chalcopyrite} = n_{j\,Cu} \qquad [A.4]$$

où :

$n_{j\,Chalcopyrite}$: nombre total de moles de chalcopyrite dissoute à l'instant « j » (moles)

$n_{j\,Cu}$: nombre total de moles de cuivre dissous à l'instant « j » (moles)

L'équation A.5 montre le calcul du nombre de moles de pyrite dissoute à un instant donné en fonction du nombre total de moles de sulfates dissous corrigé pour les contributions en sulfates de la sphalérite et de la chalcopyrite.

$$n_{j\,Pyrite} = \frac{n_{j\,Sulfate} - n_{j\,Sphalérite} - 2(n_{j\,Chalcopyrite})}{2} \qquad [A.5]$$

où :

$n_{j\,Pyrite}$: nombre total de moles de pyrite dissoute à l'instant « j » (moles)

$n_{j\,Sulfate}$: nombre total de moles de sulfate dissous à l'instant « j » (moles)

Note : les nombres entiers représentent les facteurs stoechiométriques.

L'équation A.6 montre le calcul du nombre total de moles d'ankérite dissoute à un instant donné.

$$n_{j\,Ankérite} = \frac{n_{j\,Mn}}{b} \qquad [A.6]$$

où :

$n_{j\,Ankérite}$: nombre total de moles d'ankérite dissoute à l'instant « j » (moles)

$n_{j\,Mn}$: nombre total de moles de Mn dissous à l'instant « j » (moles)

b : coefficient stoechiométrique du Mn dans la formule de l'ankérite, spécifique à chaque matériau, déterminée par analyses EDS au MEB (Ankérite : $Ca(Mg_aMn_bFe_c)(CO_3)_2$)

L'équation A.7 montre le calcul du nombre total de dolomite dissoute à un instant donné en fonction du magnésium total dissout corrigé pour le magnésium provenant de l'ankérite.

$$n_{j\,Dolomite} = n_{j\,Mg} - a(n_{j\,Ankérite}) \qquad [A.7]$$

où :

$n_{j\,Dolomite}$: nombre total de moles de dolomite dissoute à l'instant « j » (moles)

$n_{j\,Mg}$: nombre total de moles de Mg dissous à l'instant « j » (moles)

a : coefficient stoechiométrique du Mg dans la formule de l'ankérite, spécifique à chaque matériau, déterminé par analyses EDS au MEB (Ankérite : $Ca(Mg_aMn_bFe_c)(CO_3)_2$)

L'équation A.8 montre le calcul du nombre total de moles de calcite dissoute en fonction du nombre de moles de calcium corrigé pour le calcium provenant de l'ankérite et de la dolomite s'il y a lieu.

$$n_{j\,Calcite} = n_{j\,Ca} - n_{j\,Ankérite} - n_{j\,Dolomite} \qquad [A.8]$$

où :

$n_{j\ Calcite}$: nombre total de moles de calcite dissoute à l'instant « j » (moles)

$n_{j\ Ca}$: nombre total de moles de Ca dissous à l'instant « j » (moles)

L'épuisement d'un minéral donné à un instant précis est calculé à l'aide de l'équation A.9.

$$\%_{j\ restant\ Minéral} = \frac{(n_{i\ Minéral} - n_{j\ Minéral}) \times 100}{n_{i\ Minéral}} \qquad [A.9]$$

où :

$\%_{j\ restant\ Minéral}$: pourcentage restant du minéral à l'instant « j » par rapport à la quantité initiale en ce dernier (%)

$n_{j\ Minéral}$: nombre total de moles du minéral dissous à l'instant « j » (moles)

A.3.2 Épuisements minéralogiques et évolutions du bilan acide-base

Cette section montre les graphiques des épuisements minéralogiques ainsi que l'évolution du bilan acide-base pour tous les essais et tous les matériaux.

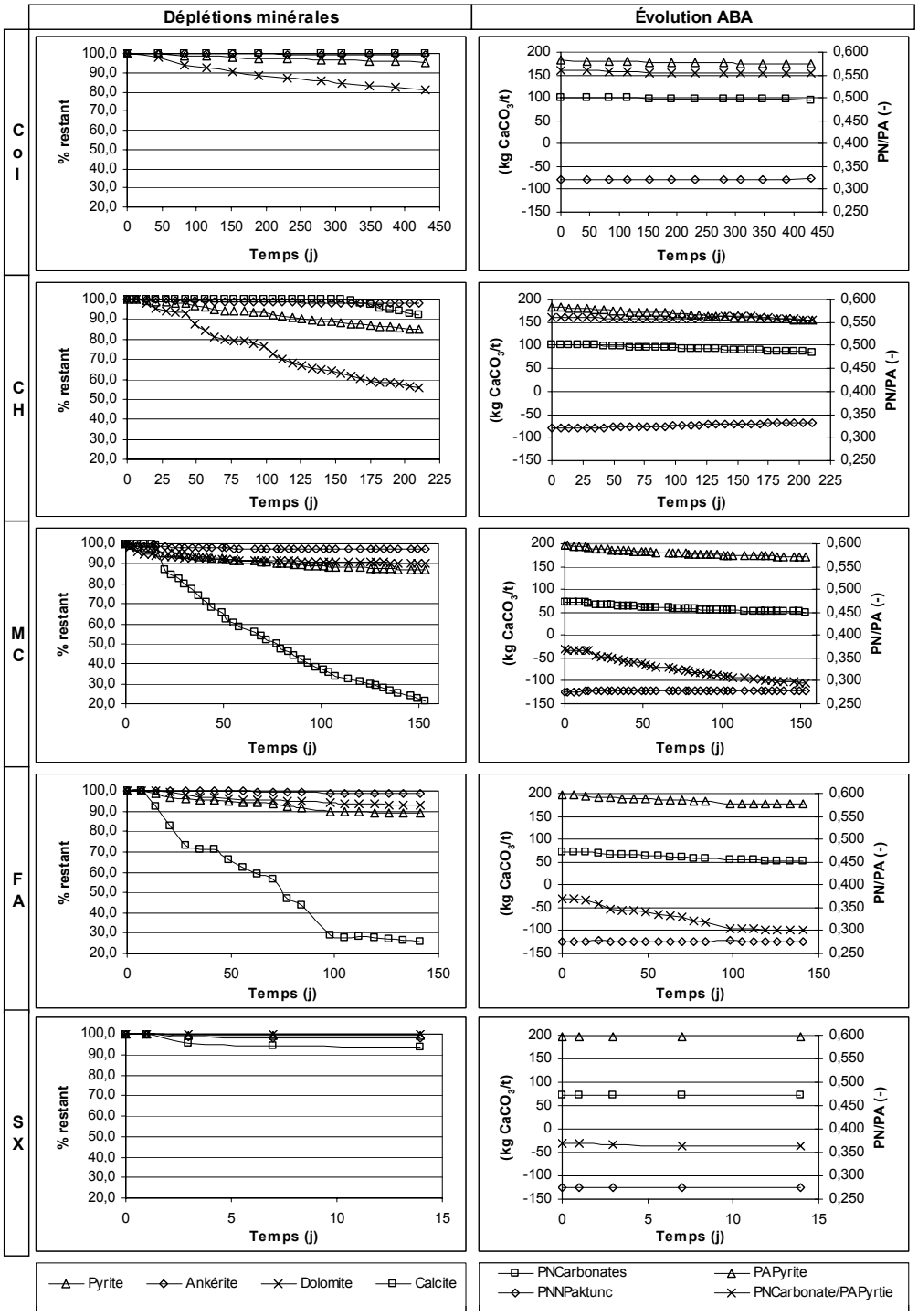


Figure A.21 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur les matériaux UQ-8

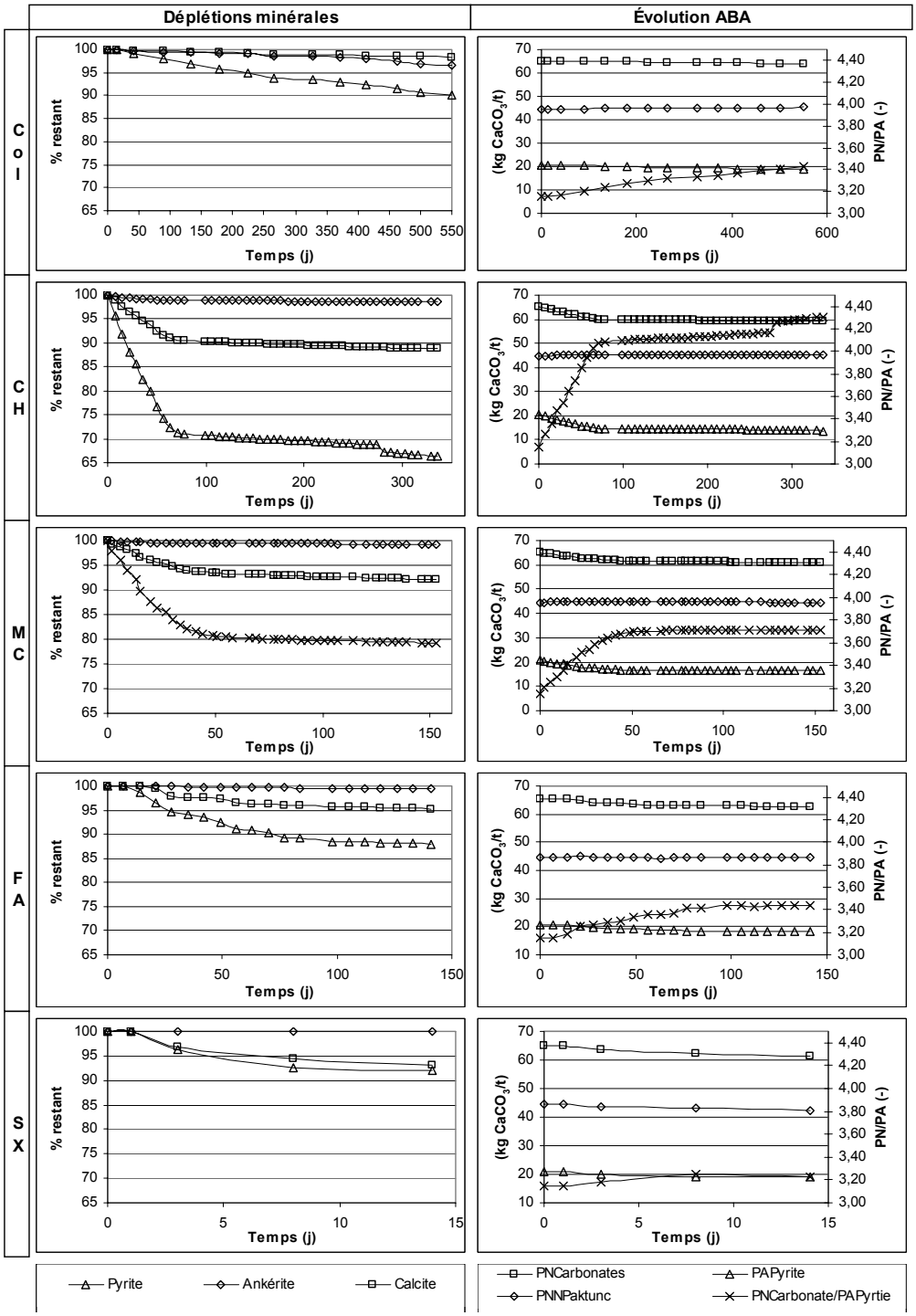


Figure A.22 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau GRE-M1

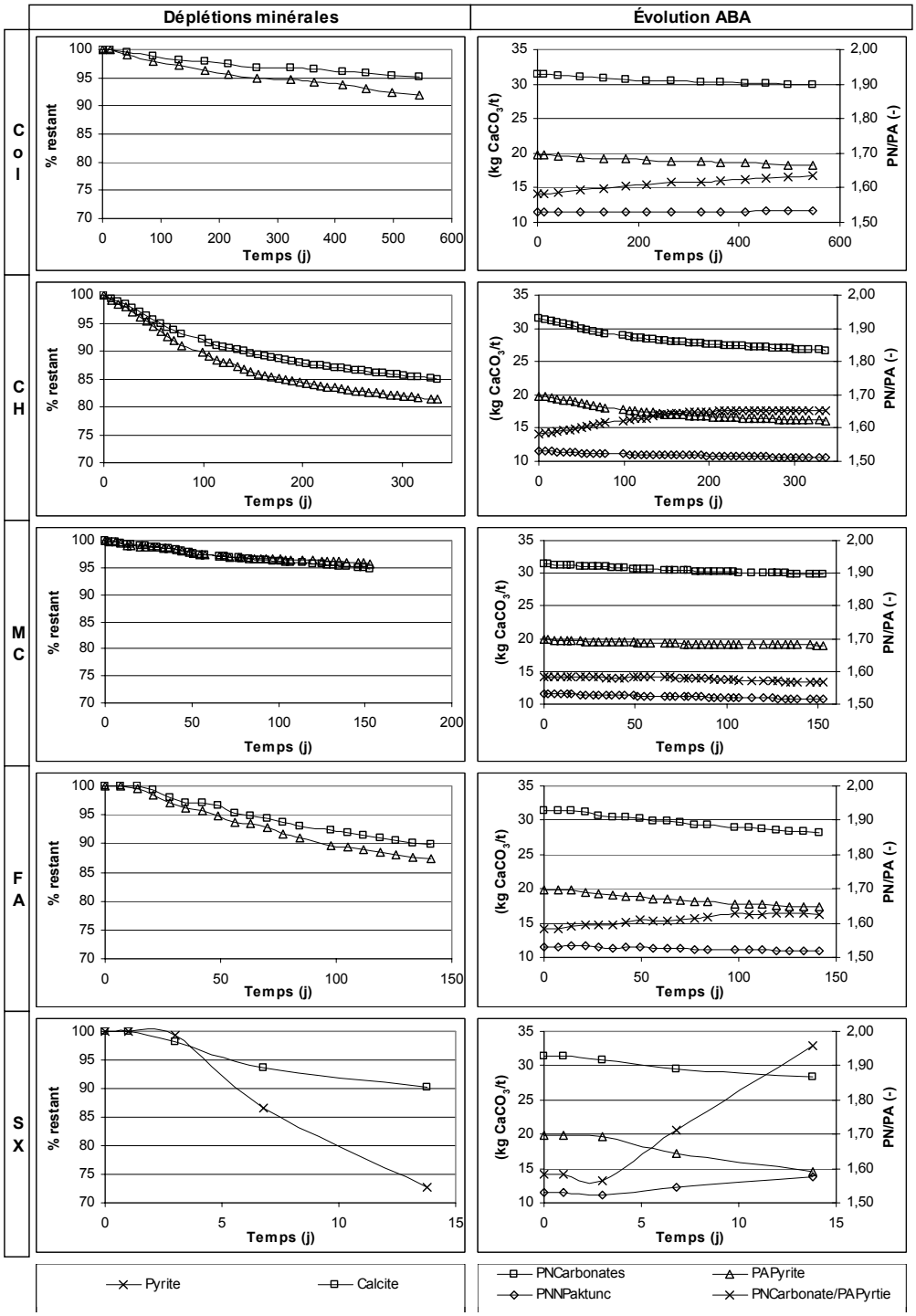


Figure A.23 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau LAR-M3

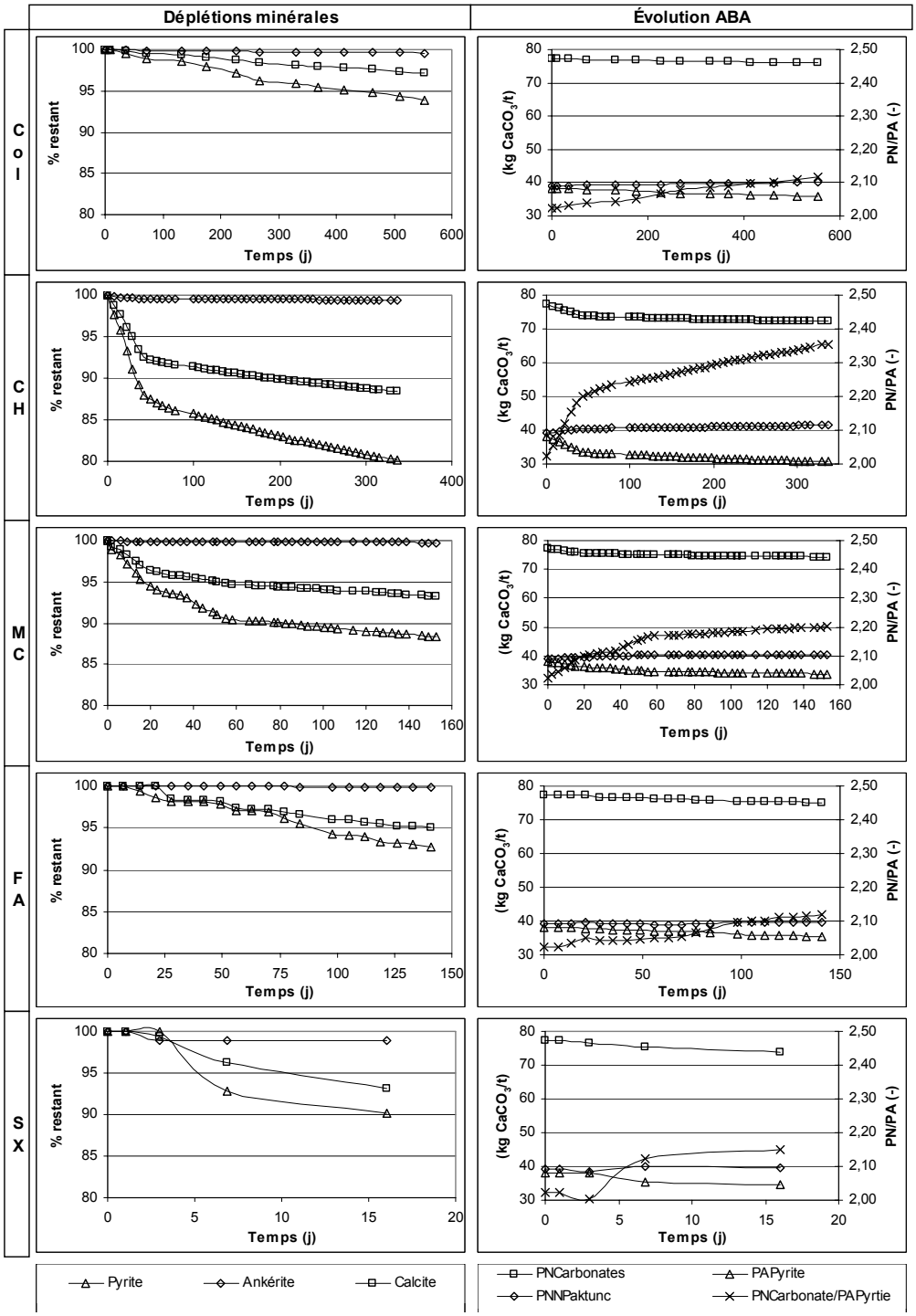


Figure A.24 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau MAT-M1

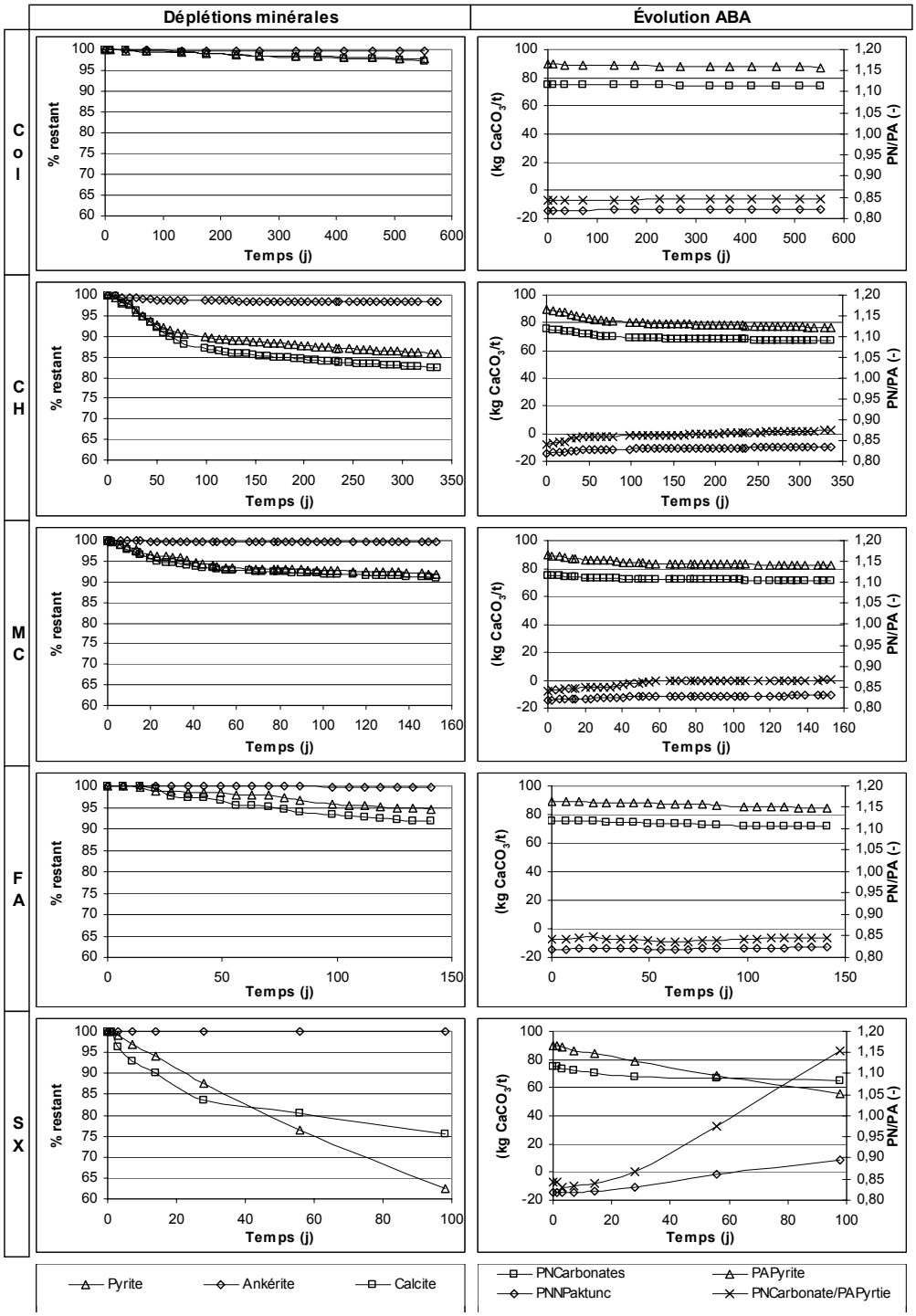


Figure A.25 : Épuisements minéralogiques et évolution du bilan acide-base pour tous les essais sur le matériau MAT-M2

A.4 CRITÈRES DE SÉLECTION DE LA GRILLE-OUTIL

Cette section détaille l'attribution des pointages par critère pour les différents essais cinétiques dans la grille de sélection.

A.4.1 Objectifs de l'étude

La liste commentée des critères classés sous « objectifs de l'étude » est présentée dans les lignes qui suivent.

Détermination du PGA à court terme

Ce critère représente l'observation du DMA à court terme, au cours du déroulement de l'essai cinétique. Il est d'importance surtout pour des matériaux clairement générateurs d'acidité. Dans les essais utilisés au cours de l'étude, seul les essais en flacon agité et en Soxhlet modifié semblent moins adaptés que les autres essais, puisque ces derniers se voient rapidement sursaturé en métaux et ions et leur évolution devient difficile à juger.

Colonne :	4
Cellule d'humidité :	4
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	3
Soxhlet modifié :	2

Détermination du PGA à moyen et long terme

La détermination du PGA à moyen et long terme est d'importance surtout pour les matériaux dans la zone d'incertitude des essais cinétiques. Pour qu'un essai soit considéré comme adapté, il doit fournir des résultats non seulement accélérés, mais doit aussi produire des analyses en métaux et ions fiables, de manière à pouvoir appliquer les méthodes de détermination vues à la section. À ce titre, les essais en cellule

d'humidité et en mini-cellules d'altération semblent les mieux adaptés. L'essai en colonne fournit des résultats fiables, mais sur une plage très limitée d'altération de l'échantillon. Les essais en flacon agité et en Soxhlet modifié causent des disproportions entre les produits d'oxydation et de neutralisation et semblent donc peu adaptés à la prédiction à long terme.

Colonne :	3
Cellule d'humidité :	4
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	2
Soxhlet modifié :	2

Étude des phénomènes géochimiques du DMA

Ce critère correspond à l'étude de paramètres tels les taux de réaction des minéraux, la précipitation de minéraux secondaires et tout autres mécanismes impliqués dans la formation, l'évolution et la neutralisation du DMA. Un test est jugé adapté s'il permet d'avoir accès à une bonne estimation de la composition de l'eau interstitielle et qu'il permet de facilement observer l'altération de l'échantillon dans la zone réactive. L'essai en colonne tel qu'utilisé au cours de l'étude est contre-indiqué vu qu'il permet difficilement l'évaluation de l'eau interstitielle. En effet, l'échantillon est recueilli au bas de la colonne suite au passage de l'eau de rinçage au travers la zone réactive, la zone de neutralisation et finalement la zone inactive. L'eau de rinçage des essais en colonne représentent donc la somme de tous les phénomènes impliqués et est donc peu informative sur chacun de ceux-ci. L'essai en Soxhlet est contre-indiqué puisque les précipitations ont lieu dans la solution d'extraction plutôt qu'à l'intérieur de l'échantillon. L'essai en flacon agité est moyennement adapté puisque l'essai en milieu fermé ne représente pas des conditions réalistes retrouvées au cours du DMA. Les essais en cellule d'humidité et en mini-cellule d'altération semblent bien adaptés

puisque la faible épaisseur d'échantillon permet une meilleure estimation de la composition des eaux interstitielles tout en conservant des conditions réalistes de DMA.

Colonne :	2
Cellule d'humidité :	4
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	3
Soxhlet modifié :	2

Simulation de la qualité d'eau de terrain

L'habileté d'un essai à simuler des charges en métaux et anions, des pH, des Eh, des acidités/alcalinités représentatives des celles qui seront obtenues sur le terrain est représentée par ce critère. Dans la littérature, on s'entend pour dire que l'essai en colonne est l'essai qui simule le mieux les qualités d'eau obtenues sur le terrain (SRK, 1989; Bradham et Carruccio, 1991; MEND 1.16.1b, 1991; Aubertin et *al.*, 1999). Ensuite, les essais sont classés en ordre inverse de leur augmentation des taux de réaction. En effet, plus les taux sont augmentés dans un essai, plus les charges seront grandes et plus elles s'éloigneront des charges de terrain. Aussi, les essais en milieu fermé (flacons agités et Soxhlets modifiés) sont incapables de simuler une évolution naturelle des charges et paramètres.

Colonne :	5
Cellule d'humidité :	3
Mini-cellule d'altération :	2
Flacon agité :	1
Soxhlet modifié :	1

Simulation de méthodes de restauration

Le présent critère représente la facilité de simuler différents modes de restauration de sites miniers à l'aide d'essais cinétiques. Les différents modes de restauration considérés sont les amendements, l'ennoiement et les recouvrements uni- ou multicouches. Les essais en flacon agité et en extracteur de Soxhlet modifié permettent seulement des essais sur matériaux amendés. Moyennant une modification au montage, les essais en cellule d'humidité et en mini-cellule d'altération permettent aussi des essais d'ennoiement. Les essais en colonne permettent toutes les simulations.

Colonne :	5
Cellule d'humidité :	3
Mini-cellule d'altération :	3
Flacon agité :	2
Soxhlet modifié :	2

Accélération des taux de réaction

Ce critère correspond à l'accélération des taux de réaction des minéraux obtenus par les différents essais. Les taux de réaction de la pyrite sont utilisés ici comme critère de classement. Si le temps est une restriction dans la série d'essais visée ou si l'on veut voir rapidement le comportement possible à long terme d'un échantillon, ce critère prendra une importance majeure.

Colonne :	1
Cellule d'humidité :	4
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	3
Soxhlet modifié :	5

Essais sur plusieurs échantillons

Si l'étude visée porte sur une grande quantité d'échantillons, il devient vite problématique de trouver les espaces ainsi que les ressources nécessaires à la réalisée des essais cinétiques. Les essais en flacon agité et en mini-cellule d'altération sont tout indiqués pour ce genre d'application. Bien qu'ils ne consomment pas beaucoup d'espace, les essais en Soxhlet modifiés nécessitent de la verrerie spécialisée peu disponible. Les essais en cellule d'humidité et en colonne nécessitent plus d'espace, des montages spécialisés et plus d'heures de travail que les autres essais, leur utilisation sur une grande quantité d'échantillons devient donc rapidement complexe.

Colonne :	2
Cellule d'humidité :	3
Mini-cellule d'altération :	5
Flacon agité :	5
Soxhlet modifié :	3

A.4.2 Avantages/Inconvénients

La liste commentée des critères classés sous « avantages/inconvénients » est présentée dans les lignes qui suivent.

Méthode largement documentée

Lorsque la documentation, voir même la standardisation, sur les procédures est nécessaire, ce critère devient important. La classification est basée sur la quantité d'information disponible sur chacun des essais au moment de la revue de littérature de la présente étude. L'essai le plus largement utilisé et documenté est l'essai en cellule d'humidité. Cet essai fait même l'objet du standard américain ASTM D 5744-96 (1998). L'essai en colonne est aussi très utilisé en environnement minier et les publications qui ont utilisé cette méthode sont nombreuses. Les essais en Soxhlet ont

été peu utilisés jusqu'à ce jour en ce qui concerne le DMA et les modifications utilisés au cours des présents travaux viennent de la publication de Sullivan et Sobek (1982). Les essais en flacons agités sont aussi très peu documentés. Les essais en mini-cellules d'altération en sont à leur début et ont été utilisées ici pour la première fois afin de tester leur potentiel pour étudier des matériaux ayant un faible potentiel de génération d'acide.

Colonne :	4
Cellule d'humidité :	5
Mini-cellule d'altération :	1
Flacon agité :	2
Soxhlet modifié :	2

Faible quantité d'échantillon nécessaire

Dans les situations où seulement une faible quantité d'échantillon est disponible (ex : carotte de forage) pour conduire les essais cinétiques, ce critère prend toute son importance. Rappelons que les essais cinétiques sont des méthodes d'analyse destructives en ce sens que les échantillons post-essais cinétiques sont grandement altérés. Un essai cinétique qui consomme peu d'échantillon obtiendra un pointage élevé et vice-versa.

Colonne :	1
Cellule d'humidité :	3
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	4
Soxhlet modifié :	5

Simplicité de mise en œuvre

Ce critère se base sur la disponibilité d'une main d'œuvre qualifiée. Certains essais (Soxhlets, colonnes, cellule d'humidité) nécessitent une main d'œuvre expérimentée, puisqu'ils comportent plusieurs manipulations complexes et/ou un contrôle serré. Les essais les plus simples à mettre en œuvre sont les essais en mini-cellules d'altération et en flacons agités.

Colonne :	2
Cellule d'humidité :	3
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	4
Soxhlet modifié :	2

Maintien du rapport naturel oxydation/neutralisation, même lorsque %St < 2

Ce critère vise particulièrement les problèmes de sur-dissolution des carbonates relevés pour certains essais. Il a été observé que cette dissolution sans réaction de neutralisation prenait une importance plus grande lorsque la teneur en soufre de l'échantillon est plus faible. Pour que l'application de ce critère soit nécessaire, un seuil de 2 % S_{total} est fixé. Le problème de dissolution excessive des carbonates est très important dans les essais en Soxhlet modifié et en flacons agités, ils obtiennent donc le pointage le plus faible. Cette dissolution a été remarquée à un degré moindre en mini-cellules d'altération et semble peu importante en cellule d'humidité et en colonne.

Colonne :	5
Cellule d'humidité :	5
Mini-cellule d'altération :	3
Flacon agité :	1
Soxhlet modifié :	1

Faibles coûts

Lorsque les budgets sont restreints, ce critère prend une grande importance. En ordre croissant de coûts de réalisation, les essais se classent d'ans l'ordre suivant : flacon agité ≈ mini-cellule d'altération < extracteur de Soxhlet modifié < cellule d'humidité < colonne. Les coûts considérés sont les coûts en équipements (cellule, colonne, table d'agitation, verrerie spécialisée, etc.), les coûts en analyses ainsi que les heures techniques nécessaires à leur réalisation.

Colonne :	1
Cellule d'humidité :	2
Mini-cellule d'altération :	4
Flacon agité :	4
Soxhlet modifié :	3

A.5 TAUX DE RÉACTION

Les taux de réaction de la pyrite sont largement documentés dans la littérature sur le drainage minier acide (ex. : Morth et Smith, 1966; Rogowski et Pionke, 1984; McKibben et Barnes, 1986; Nicholson et *al.*, 1988; Olson, 1991; Elberling et *al.*, 1993; Bennet et *al.*, 2000; Frostad et *al.*, 2000b; Hollings et *al.*, 2001; Jerz et Rimstidt, 2004).

Tableau A.16 : Taux de réaction de la pyrite tirés de la littérature

Type d'essai	**Matériau**	**Phénomène observé**	**pH**	**Taux (mol kg^{-1} an^{-1})**	**Auteur**
Cellule d'humidité	Stériles diverses (450 essais)	Production de sulfates (Moyennes de la Internationnal Kinetic Database)	n/d	2,6x10^{-3} à 2,6x10^{-2}	Bennet et *al.*, 2000
Cellule d'humidité	Rejets de concentrateur diverses (71 essais)	Production de sulfates (Moyennes de la Internationnal Kinetic Database)	n/d	2,6x10^{-3} à 2,6x10^{-2}	Bennet et *al.*, 2000
Colonne	Stériles (0,7 < %$S_{sulfure}$ < 3,0)	Production de sulfates	2 à 5	2,6x10^{-2} à 2,6x10^{-1}	Bennet et *al.*, 2000
Parcelles *in-situ*	Stériles (0,7 < %$S_{sulfure}$ < 3,0)	Production de sulfates sur un essai de terrain sur empilements stériles	2 à 5	2,6x10^{-3} à 2,6x10^{-1}	Bennet et *al.*, 2000
Cellule cinétique	Stériles (%Ssulfure < 0,5)	Consommation d'oxygène	5 à 6	1,9x10^{-3} à 1,9x10^{-2}	Hollings et *al.*, 2001
Cellule cinétique	Stériles (%Ssulfure < 0,5)	Mesure des sulfates	5 à 6	8,4x10^{-4} à 2,5x10^{-2}	Hollings et *al.*, 2001

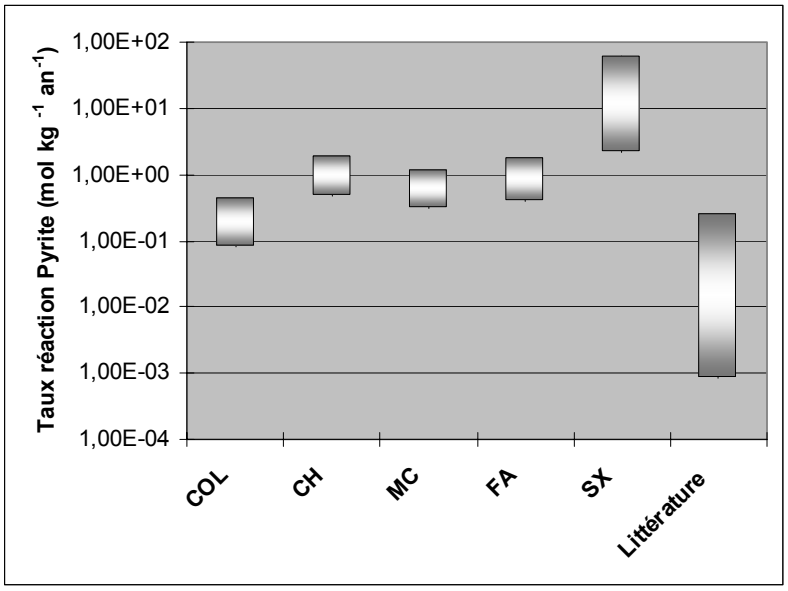


Figure A.26 : Comparaison des taux de réaction de la pyrite obtenus aux cours des essais cinétiques avec les taux relevés dans la littérature

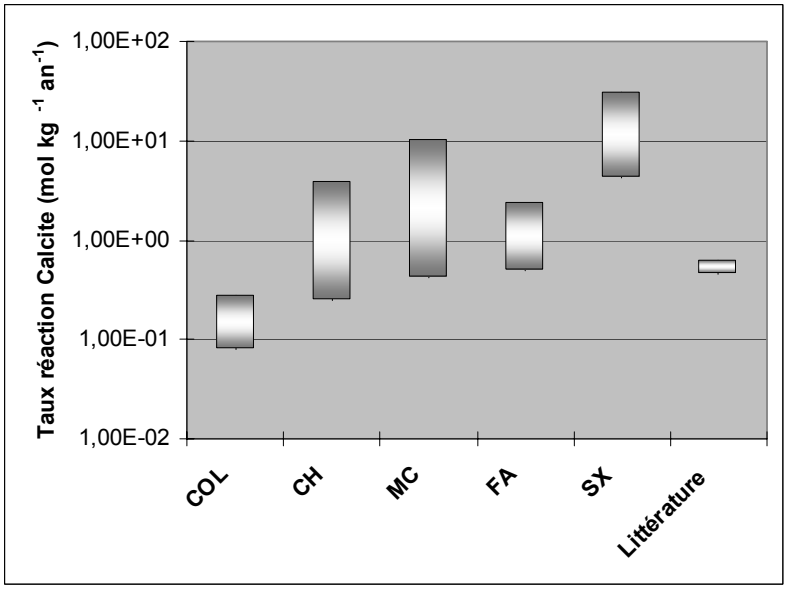


Figure A.27 : Comparaison des taux de réaction de la pyrite obtenus aux cours des essais cinétiques avec les taux relevés dans Wicks et Groves (1993)

A.6 CD-ROM ANNEXE : GUIDE DE CONSULTATION

Les différentes sections du CD-ROM fourni en annexe sont décrites ici.

A.6.1 Caractérisation matériaux

Dossier renfermant les fichiers contenant la caractérisation des matériaux initiaux et post-démantèlement.

A.6.2 Colonnes

Dossier refermant les résultats détaillés des essais en colonnes.

A.6.3 Cellules humides

Dossier refermant les résultats détaillés des essais en cellules d'humidité.

A.6.4 Mini-cellules d'altération

Dossier refermant les résultats détaillés des essais en mini-cellules d'altération.

A.6.5 Flacons Agités

Dossier refermant les résultats détaillés des essais en flacons agités.

A.6.6 Soxhlets

Dossier renfermant les résultats détaillés des essais en extracteur de Soxhlet modifié.

A.6.7 Comparaison inter-essai (finale)

Dossier renfermant les fichiers de comparaison entre les différents essais cinétiques utilisés par matériau, les comparaisons entre les analyses avant et après les essais, les fichiers d'interprétation des essais et l'outil de sélection.

A.6.8 Comparaison inter-matériau (finale)

Dossier renfermant les fichiers de comparaison entre les différents matériaux par type d'essai.

A.6.9 MEB phases secondaires

Dossier renfermant les images obtenues au MEB lors de l'investigation de la précipitation de phases secondaires.

A.6.10 Voltampérométrie

Dossier renfermant les résultats des différentes investigations de la réactivité de la pyrite par voltampérométrie cyclique à balayage.