

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

ÉVALUATION DES PRINCIPAUX FACTEURS D'INFLUENCE SUR LA PRÉDICTION  
DU DRAINAGE NEUTRE CONTAMINÉ

THÈSE  
PRÉSENTÉE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR  
BENOÎT PLANTE

JUIN 2010



# BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue  
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

## Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

*À toute ma famille, je vous aime très fort!!*

## REMERCIEMENTS

Je veux d'abord remercier sincèrement mon directeur de thèse, le professeur Mostafa Benzaazoua, pour son support et ses conseils judicieux tout le long du processus de cette thèse. Je veux aussi souligner le précieux soutien de mon co-directeur de thèse, le professeur Bruno Bussière, pour son implication et son soutien durant le projet. Mes encadreurs m'ont permis de devenir meilleur professionnellement et personnellement durant ce projet et je leur en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier les partenaires financiers de la Chaire CRSNG Polytechnique-UQAT pour le financement de ce projet, de même que le CRSNG pour avoir aussi financé une partie du projet dans le cadre d'une subvention de Recherche et Développement Coopératif (RDC). Enfin, je tiens à remercier sincèrement Rio Tinto-Fer et Titane Inc., et plus particulièrement Donald Laflamme et Dominique Beaudry, pour la confiance témoignée en l'équipe de la Chaire en nous attribuant le projet dont cette thèse fait partie et pour leur apport constructif durant les différentes étapes du projet.

Je tiens à remercier l'équipe de l'URSTM, particulièrement Denis Bois pour m'avoir permis de travailler comme agent de recherche durant le projet, ainsi que Mathieu Villeneuve, Alain Perreault et Mélanie Bélanger, pour leur aide précieuse avec les essais de laboratoire et pour leur coup de main avec les analyses chimiques dans le projet. Je remercie aussi mes collègues étudiants, Geneviève Pepin, Jovette Godbout, Hassan Bouzahzah, Thomas Genty, Robin Potvin, Isabelle Demers, Virginie Derycke, Raphaël Mermillod-Blondin et Sandra Trépanier, pour leur support à plusieurs niveaux durant le projet.

Finalement, je remercie ma famille, Geneviève, monoureuse, pour sa compréhension, sa présence et son support, et mes beaux enfants Antoine et Xavier, pour être dans ma vie! Un merci spécial est aussi lancé à mes parents et ma sœur pour leur précieux support durant mes études.

## TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités .....	1
1.2 Drainage neutre contaminé .....	3
1.3 Géochimie du nickel .....	7
1.4 Outils de prédiction.....	9
1.5 Objectifs et structure de la thèse .....	10
1.6 Avancements et contributions scientifiques anticipées.....	12
CHAPITRE II TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES STÉRILES DE LA MINE TIO.....	13
2.1 La mine Tio.....	13
2.2 Études antérieures sur le DNC de la mine Tio.....	16
2.2.1 Essai en plateforme expérimentale (Roche, 2004).....	16
2.2.2 Essais en cellule humide et mini-cellule d'altération (Bussière <i>et al.</i> , 2005) .	18
2.2.3 Essais en cellules de terrain (Pepin, 2009).....	23
2.3 Justification de la présente étude .....	26
2.4 Méthodologie sommaire .....	28
CHAPITRE III GEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF WASTE ROCK WITH LOW ACID GENERATING POTENTIAL USING LABORATORY KINETIC TESTS.....	33
3.1 Abstract.....	33
3.2 Introduction.....	34
3.3 Literature background.....	36
3.3.1 Plagioclase reactivity .....	37
3.3.2 Pyroxenes reactivity.....	38

3.3.3	Ilmenite reactivity .....	39
3.3.4	Layered double hydroxides (LDH) .....	40
3.4	Methods and materials .....	41
3.4.1	Characterization methods .....	41
3.4.2	Kinetic prediction procedure .....	42
3.4.3	Geochemical simulations .....	42
3.4.4	Samples tested .....	43
3.4.5	Characterization results .....	44
3.5	Results and interpretation .....	47
3.5.1	Humidity cells .....	47
3.5.2	Mineralogical evolution during Tio mine waste rock weathering .....	50
3.5.3	Long term assessment of AMD generation .....	61
3.6	Discussion .....	66
3.7	Conclusion .....	69
3.8	Acknowledgements .....	70
3.9	References .....	70
CHAPITRE IV STUDY OF NICKEL SORPTION ONTO TIO MINE WASTE ROCK SURFACES AND ITS EFFECT ON DRAINAGE GEOCHEMISTRY .....		80
4.1	Abstract .....	80
4.2	Introduction .....	81
4.3	Materials and methods .....	82
4.3.1	Waste rock samples (C1 to C6) preparation .....	82
4.3.2	Purified mineral samples preparation .....	83
4.3.3	Physical, chemical and mineralogical characterization .....	83
4.3.4	Blends of purified mineral fraction .....	84

4.3.5	Batch sorption methods (kinetic and static procedures).....	85
4.3.6	XPS method .....	86
4.3.7	DRIFT spectra collection.....	87
4.3.8	Sequential extractions .....	87
4.4	Theoretical background.....	88
4.4.1	Sorption kinetics .....	88
4.4.2	Sorption isotherms .....	89
4.5	Results and interpretation.....	91
4.5.1	Physical properties .....	91
4.5.2	Chemical and mineralogical characterization.....	92
4.5.3	Sorption kinetics .....	96
4.5.4	Ni sorption on waste rock and pure minerals samples.....	98
4.5.5	Sorption isotherms .....	101
4.6	Discussion.....	103
4.6.1	Sequential extractions .....	104
4.6.2	XPS analysis .....	104
4.6.3	DRIFT analysis .....	109
4.6.4	Other remarks.....	110
4.7	Conclusion .....	114
4.8	Acknowledgements.....	115
4.9	References.....	116
CHAPITRE V CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE PREDICTION: KINETIC TESTING AND SORPTION STUDIES BY MODIFIED WEATHERING CELLS.....		121
5.1	Abstract.....	121
5.2	Introduction.....	122

5.2.1	Geochemical behaviour of ilmenite, plagioclases, and pyroxenes.....	123
5.2.2	Study justification, objectives and content.....	125
5.3	Materials and methods .....	127
5.3.1	Characterization methods.....	127
5.3.2	Weathering cells.....	128
5.3.3	Kinetic sorption studies (sorption cells).....	129
5.3.4	Samples preparation.....	129
5.3.5	Physical characteristics of the samples .....	130
5.3.6	Chemical, ABA and mineralogical characteristics of the samples .....	131
5.4	Results and discussion .....	134
5.4.1	Weathering cells on waste rock samples.....	134
5.4.2	Weathering cell tests on ilmenite and plagioclase .....	143
5.4.3	Secondary minerals.....	153
5.4.4	Metal sorption evaluation through sorption cells.....	158
5.5	Conclusions and recommendations.....	164
5.6	Acknowledgements.....	165
5.7	References.....	166
CHAPITRE VI DISCUSSION .....		175
6.1	Comparaisons des comportements géochimiques à différentes échelles.....	175
6.1.1	Introduction.....	175
6.1.2	Matériaux et méthodes .....	179
6.1.3	Résultats et discussion .....	184
6.2	Sommaire sur les comparaisons inter-échelles .....	196
6.3	Essais en cellule humide sur des échantillons de stériles anorthositiques .....	198
6.3.1	Introduction.....	198



6.3.2	Résultats et interprétations .....	199
6.3.3	Sommaire des résultats .....	212
CHAPITRE VII CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....		214
7.1	Sommaire .....	214
7.2	Chapitre 3 .....	216
7.3	Chapitre 4 .....	217
7.4	Chapitre 5 .....	219
7.5	Chapitre 6 .....	220
7.6	Dernières remarques .....	222

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Vue en coupe d'une halde à stériles typique (tiré de Aubertin <i>et al.</i> , 2005).....	2
Figure 1.2 : Solubilité de quelques hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de Cravotta III, 2008); la zone ombragée illustre la zone de DNC. ....	4
Figure 1.3 : Diagramme Eh-pH des espèces de Ni <sup>2+</sup> (Ni : 10 mg/L; SO <sub>4</sub> : 10 mg/L). ....	8
Figure 2.1 : Localisation géographique de la mine Tio. ....	14
Figure 2.2 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une section polie montrant un grain d'hémo-ilménite typique du gisement de la mine Tio. ....	15
Figure 2.3 : Vue aérienne du site de la mine Tio. ....	16
Figure 2.4 : Évolution du pH (a), des sulfates (b) et du Ni (c) de l'essai en plateforme expérimentale réalisé au CRIQ (tiré de Bussière <i>et al.</i> , 2005).....	17
Figure 2.5 : Évolution du pH (a), des sulfates (b), du Ni (c), du Ca (d), du Si (e) et du K (f) durant l'essai en cellule humide sur les stériles de la mine Tio (tiré de Bussière <i>et al.</i> , 2005). ....	19
Figure 2.6 : Schématisation (a) et photographie (b) des essais en mini-cellule d'altération (tiré de Bussière <i>et al.</i> , 2005).....	20
Figure 2.7 : pH (a) et concentrations en métaux (b) obtenus dans les lixiviats du concentré de sulfures soumis à un essai en mini-cellule d'altération.....	21
Figure 2.8 : pH (a) et concentrations en métaux (b) obtenus dans les lixiviats du rejet de flottation (stérile désulfuré) soumis à un essai en mini-cellule d'altération. ...	22
Figure 2.9 : Schéma d'une cellule de terrain. ....	24
Figure 2.10 : Photographie des 6 cellules de terrain à la mine Tio. ....	24
Figure 2.11 : Concentrations en Ca (a), S (b), Ni (c) et Co (d) dans les eaux de drainage des cellules de terrain entre 2006 et 2009 (données 2006-2008 tirées de Pepin, 2009). ....	25
Figure 2.12 : Organigramme des types d'échantillons de stériles et fractions de minéraux purs. ....	29
Figure 2.13 : Organigramme des types d'essais sur les échantillons C1 à C6, Anor-Fr et Anor-Ox. ....	30
Figure 2.14 : Organigramme des types d'essais sur les fractions purifiées de minéraux.....	32

Figure 3.1 : Geographic location of the Tio mine site. ....	36
Figure 3.2 : Evolution of pH, conductivity, Ca, Al, Mg and Si concentrations in humidity cell tests on Lac Tio waste rocks (note the log scale for conductivity, Ca, and Mg; dashed lines represent the ICP-AES detection limit).....	49
Figure 3.3 : Evolution of S and Ni concentrations from humidity cell tests (dashed lines represent the ICP-AES detection limit). ....	50
Figure 3.4 : Calcium (a) and sulfur (b) depletion curves for humidity cells.....	51
Figure 3.5 : Cumulated and normalized humidity cell loadings for oxidation/neutralization-related elements. ....	52
Figure 3.6 : Comparison of Ca-Si, Al-Si and S-Ni cumulated values in humidity cells.....	54
Figure 3.7 : Saturation indexes of secondary minerals throughout C1 (a) and C6 (b) humidity cell flushes. ....	55
Figure 3.8 : Eh-pH diagram in typical conditions of the C6 humidity cell flush for Ni (a), Al (b) and sulfate (c) (modeled on JCHESS with 0.023 mg/L Al, 1.28 mg/L Ca, 0.304 mg/L Mg, 0.007 mg/L Ni, 1.88mg/L SO <sub>4</sub> , 4.65 mg/L Si). ....	56
Figure 3.9 : SEM (BSE mode) images of altered hemo-ilmenite grains (Alt : Si, Al, Mg secondary phase; H : hematite; Ilm : ilmenite; PR : pseudorutile-like phase). 58	
Figure 3.10 : Oxidation-neutralization curves for humidity cells considering Ca (a) and Ca+Mg+Al+Si (b) versus S. ....	63
Figure 3.11 : Oxidation-neutralization curves extrapolation for fresh (a) and weathered (b) waste rocks.....	64
Figure 4.1 : Ni sorption kinetics in 0.05 M NaNO <sub>3</sub> , pH 6 and 10 mg/L Ni on pure minerals (a) and waste rock (b) samples and 5 mg/L for mineral combinations (c). ....	97
Figure 4.2 : Ni sorption capacities of the fresh (C1 to C3) and weathered (C4 to C6) waste rock (per mass, a and per surface area, c) and pure minerals samples (per mass, b and per surface area, d) at pH 5, 6 and 7 for 25 mg/L Ni. ....	99
Figure 4.3 : Ni sorption capacities of the waste rock (a and c) and pure minerals samples (b and d).....	100
Figure 4.4 : Absolute (a) and normalized (b) sequential extractions results for the waste rock samples. ....	104

Figure 4.5 : XPS spectra of plagioclase O window before (a) and after (c) sorption, ilmenite O window before (b) and after (d) sorption, and plagioclase Ni(OH) <sub>2</sub> spectrum window (e) after sorption with 25 mg/L Ni at pH 6. ....	106
Figure 4.6 : Ni species distribution for 25.0 mg/L Ni and 12.5 mg/L SO <sub>4</sub> in 0.05 M NaNO <sub>3</sub> media.....	108
Figure 4.7 : Influence of solid percentage of the pulp deposited in the XPS sample chamber on the relative Ni contamination of the surface quantifications. ....	109
Figure 4.8 : Partial DRIFT spectra showing hydroxide region for successive sorption phases on plagioclase (a) and ilmenite (b).....	110
Figure 5.1 : Schematic illustration of the weathering (a) and sorption (b) cells used in this study.....	129
Figure 5.2 : Weathering cell results for waste rocks samples (note log scale for all but pH and Al).....	135
Figure 5.3 : Weathering cell results on waste rock samples. ....	136
Figure 5.4 : Cumulated normalized loadings for waste rock samples submitted to weathering cells. ....	138
Figure 5.5 : Oxidation-neutralization curves for fresh (a) and weathered (b) waste rocks samples submitted to weathering cells.....	141
Figure 5.6 : Weathering cell results for pure minerals samples.....	145
Figure 5.7 : Weathering cell results of cumulated normalized loadings on pure minerals... ..	147
Figure 5.8 : Weathering cell results of cumulated normalized loadings of S (a), Ni (b) and Co (c) on pure minerals.....	149
Figure 5.9 : Compared cumulated normalized loadings for pure minerals samples in weathering cells. ....	150
Figure 5.10 : Compared cumulated normalized loadings for waste rock samples by weathering cells. ....	151
Figure 5.11 : SEM (secondary electrons mode) image of a plagioclase particle and EDS spectra of spot analyses on fresh (left) and altered (right) portion. ....	154
Figure 5.12 : SEM images (secondary electrons mode) showing weathered ilmenite particles; the corresponding EDS analyses are shown beneath each particle.....	155

Figure 5.13 : SEM images (backscattered electrons mode) of weathered ilmenite from the C6 sample (H: hematite; Ilm: ilmenite; PR: pseudorutile-like phase).....	156
Figure 5.14 : Sorption cell results on fresh waste rock samples (note log scale for S); shaded areas represent fresh waste rock weathering cell ranges.....	159
Figure 5.15 : Sorbed metal quantities (q) in sorption cells. ....	162
Figure 6.1 : Comparaison des températures quotidiennes moyennes au laboratoire et à la mine Tio.....	178
Figure 6.2 : Schéma d'une cellule de terrain. ....	183
Figure 6.3 : Localisation de la halde Puyjalon, constituée de la partie sud-est (SE) et sud-ouest (SO). ....	184
Figure 6.4 : Comparaison de quelques paramètres géochimiques obtenus en mini-cellule d'altération (mini-cell), en cellule humide (cell hum) et en cellule de terrain (terrain) pour les stériles C4 à C6. ....	187
Figure 6.5 : Évolution des charges cumulées normalisées de Ni pour 4 essais à différentes échelles, soit la mini-cellule d'altération (mini-cell), la cellule humide (cell hum), la cellule de terrain .....	188
Figure 6.6 : Comparaison des taux volumiques de génération de quelques éléments chimiques aux différentes échelles comparées.....	189
Figure 6.7 : Taux surfaciques de génération des métaux à différentes échelles. ....	192
Figure 6.8 : Effet de la température sur les taux d'oxydation de la pyrite et des silicates pour différentes énergies d'activation. ....	194
Figure 6.9 : Comparaison des taux surfaciques de génération des métaux à différentes échelles, corrigés pour la température. ....	195
Figure 6.10 : Inclusions de pyrite dans du plagioclase des stériles de la mine Tio.....	200
Figure 6.11 : Résultats du suivi de la qualité d'eau des lixiviats issus des essais en cellules humides des échantillons d'anorthosite. ....	205
Figure 6.12 : Valeurs de K (mesurées à partir de 200 jours) ponctuelles (a) et cumulées normalisées (b) pour les lixiviats issus des échantillons d'anorthosite soumis aux essais en cellule humide. ....	206

- Figure 6.13 : Évolution des indices de saturation de quelques minéraux secondaires déterminés par le logiciel PHREEQC avec la base de données THERMODDEM..... 210
- Figure 6.14 : Image MEB (BSE) d'un grain de plagioclase altéré (provenant d'une section polie de l'échantillon C3 post démantèlement de mini-cellule d'altération) arborant une phase superficielle secondaire contenant du potassium (pointes de flèches)..... 211
- Figure 6.15 : Cartographie des rayons-X d'un grain de plagioclase altéré montrant une phase secondaire contenant Si, Al, Mg et O typiquement rencontrée dans les stériles altérés de la mine Tio..... 212

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : exemples de bacétries ayant un impact sur l'oxydation des minéraux sulfureux et sur l'atténuation des teneurs en métaux et en sulfates .....	6
Tableau 2.1 : Volume, tonnage et superficie des haldes à stériles de la mine Tio (en date d'octobre 2007; tiré de Pepin, 2009).....	15
Tableau 2.2 : Caractéristiques générales des échantillons de stériles soumis aux cellules de terrain (tiré de Pepin, 2009) .....	23
Tableau 2.3 : Analyses chimiques du stérile C2 pour différentes fractions granulométriques	31
Tableau 3.1 : Physical characteristics of the waste rock samples studied.....	43
Tableau 3.2 : Chemical and ABA characterization of the studied samples (elemental values in wt %, AP, NP, NNP in kg CaCO <sub>3</sub> /t, NP/AP unitless).....	45
Tableau 3.3 : Mineralogical characterization of the kinetic and weathering cells materials by XRD and Rietveld quantification (all results in wt%) .....	47
Tableau 3.4 : Elemental release rates and associated determination coefficients (R <sup>2</sup> ) from humidity and weathering cells tests (>200 days).....	53
Tableau 3.5 : Characteristics of oxidation-neutralization curves for humidity cells (> 70days) .....	65
Tableau 4.1 : Purification methods for the preparation of the pure minerals samples.....	83
Tableau 4.2 : Pure minerals combinations .....	85
Tableau 4.3 : Physical characterization of the waste rock and pure minerals samples.....	92
Tableau 4.4 : Chemical and mineralogical characterizations of the waste rock samples (in wt%).....	94
Tableau 4.5 : Kinetic models verification for Ni sorption at 10 mg/L and pH 6 on 72 h .....	95
Tableau 4.6 : Sorption isotherms at 25 mg/L Ni as a function of pH (5, 6 and 7) and at pH 6 as a function of Ni concentration (1, 10, 25 mg/L).....	102
Tableau 4.7 : Results from XPS analyses in atomic percent.....	105
Tableau 4.8 : Estimation of the sorption capacities of the pure minerals samples.....	114
Tableau 5.1 : Physical characterization of waste rock samples and pure mineral fractions studied.....	131

Tableau 5.2 : Chemical and ABA characterization of the samples studied (elements in wt%; AP, NP and NNP in kg CaCO <sub>3</sub> /t; NP/AP unitless).....	132
Tableau 5.3 : XRD mineralogical characterization of the samples studied (in wt%) .....	133
Tableau 5.4 : Release rates of selected elements in weathering cells (>150 days for all but post-sorption samples, >400 days).....	139
Tableau 5.5 : Characteristics of oxidation-neutralization curves obtained for weathering and humidity cells on waste rock samples.....	142
Tableau 6.1 : Caractérisation minéralogique des types de stériles étudiés (en %).....	180
Tableau 6.2 : Caractéristiques physiques considérées dans la normalisation surfacique des taux .....	181
Tableau 6.3 : Comparaison de quelques caractéristiques des différentes échelles comparées .....	185
Tableau 6.4 : Caractérisation chimique des échantillons d'anorthosite (toutes les valeurs en %).....	201
Tableau 6.5 : Minéralogie estimée des échantillons d'anorthosite .....	203
Tableau 6.6 : Taux de génération (en mg/kg/j) obtenus en cellule humide (> 200jours) .....	207
Tableau 6.7 : Indices de saturation de quelques minéraux secondaires déterminés par le logiciel PHREEQC avec la base de données THERMODDEM.....	209



## LISTE DES SYMBOLES

a :	Activité ionique (mol/L)
ABA :	Acid-Base Accounting
AMD :	Acid Mine Drainage
AP :	Acid Production Potential (kg CaCO <sub>3</sub> /t)
A <sub>T</sub> :	Equilibrium binding constant corresponding to the maximum bonding energy (-)
b :	Constante d'équilibre de sorption (L/mg)
b <sub>T</sub> :	Constante d'isotherme de Temkin
B :	Constante reliée à l'énergie (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )
B.E.T. :	Brunauer, Emmet et Teller, auteurs d'une méthode de caractérisation de la surface spécifique
BSE :	Back Scattered Electrons
CND :	Contaminated Neutral Drainage
COREM:	Consortium de Recherche Minérale
CRSNG :	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada
C <sub>e</sub> :	Concentration à l'équilibre (mg/L)
C <sub>f</sub> :	Concentration finale (mg/L)
c <sub>i</sub> :	Fraction massique
C <sub>ini</sub> :	Concentration initiale (mg/L)
C <sub>u</sub> :	Coefficient d'uniformité (-)

$D_{10}$ :	Diamètre correspondant à 10 % cumulé de la distribution granulométrique ( $\mu\text{m}$ )
$D_{50}$ :	Diamètre correspondant à 50 % cumulé de la distribution granulométrique ( $\mu\text{m}$ )
$D_{60}$ :	Diamètre correspondant à 60 % cumulé de la distribution granulométrique ( $\mu\text{m}$ )
$D_{90}$ :	Diamètre correspondant à 90 % cumulé de la distribution granulométrique ( $\mu\text{m}$ )
$d_i$ :	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ ou m)
DMA :	Drainage Minier Acide
DNC :	Drainage Neutre Contaminé
DRIFT :	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
DRX :	Diffraction des Rayons-X
E :	Énergie libre de sorption (kJ/mol)
$E_a$ :	Énergie d'activation (kJ/mol)
EDS :	Energy Dispersive Spectroscopy
F :	Potentiel de Polanyi
FTIR :	Fourier Transform Infrared
Gs :	Densité relative (-)
I :	Force ionique (mol/L)
I.S. :	Indice de saturation
ICP-AES :	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

$k$ :	Taux de reaction ( $\text{mg}/\text{m}^3/\text{d}$ , $\text{mg}/\text{m}^3/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$ , $\text{mg}/\text{kg}/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$ )
$k_1$ :	Taux de reaction à température « 1 » ( $\text{mg}/\text{m}^3/\text{d}$ , $\text{mg}/\text{m}^3/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$ , $\text{mg}/\text{kg}/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$ )
$k_2$ :	Taux de reaction à température « 2 » ( $\text{mg}/\text{m}^3/\text{d}$ , $\text{mg}/\text{m}^3/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$ , $\text{mg}/\text{kg}/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{j}$ , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$ )
$K_2$ :	Constante d'équilibre d'ordre 2 ( $\text{g}/\text{mg}/\text{min}$ )
$K_c$ :	Constante de Freundlich
$K_{fd}$ :	Liquid film diffusion rate constant ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_p$ :	Constante de diffusion intra-particule ( $\text{mg}/\text{g}/\text{s}$ )
$K_{ps}$ :	Coefficient de produit de solubilité
LDH :	Layered Double Hydroxyde
$m$ :	masse (g ou kg)
MEB :	Microscope Électronique à Balayage
MEND :	Mine Environmental Neutral Drainage Program
$n$ :	Constante d'affinité (-)
NEDEM :	Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier
NP :	Neutralization Potential ( $\text{kg CaCO}_3/\text{t}$ )
NSERC :	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
P.A.I. :	Produit d'activité ionique
$q_e$ :	Quantité sorbée à l'équilibre ( $\text{mg}/\text{g}$ ou $\text{mg}/\text{kg}$ )
$q_i$ :	Quantité sorbée du métal « i » ( $\text{mg}/\text{g}$ ou $\text{mg}/\text{kg}$ )

$q_m$ :	Quantité sorbée maximale (mg/g ou mg/kg)
$q_t$ :	Quantité sorbée au temps « t » (mg/g ou mg/kg)
R :	Constante des gaz parfaits (8,3144 J/mol/K)
R :	Taux de génération (mg/m <sup>3</sup> /d, mg/m <sup>3</sup> /j, mg/kg/d, mg/kg/j, mg/m <sup>2</sup> /j, mg/m <sup>2</sup> /d)
SE :	Secondary Electrons
SEM :	Scanning Electron Microscope
SPLP:	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
Ss :	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g ou m <sup>2</sup> /kg)
S.S.A. :	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g ou m <sup>2</sup> /kg)
t:	Temps (d, j, min ou s)
T :	Température (K)
TCLP :	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
UQAT :	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
V :	Volume (L)
$X_m$ :	capacité de sorption maximale (mol/g)
XPS :	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD :	X-Ray Diffraction
$\alpha$ :	Coefficient d'Elovich représentant le taux de sorption initial (mg/g/min)
$\beta$ :	Coefficient d'Elovich représentant la constante de désorption (g/mg)
$\rho$ :	Densité (g/cm <sup>3</sup> ou kg/m <sup>3</sup> )

## RÉSUMÉ

L'objectif principal de la thèse est la prédiction du drainage neutre contaminé en nickel, particulièrement par les stériles miniers. Les travaux sont centrés sur le cas de la mine Tio (au nord de Havre-Saint-Pierre, Québec), appartenant à Rio Tinto, Fer et Titane Inc., qui y exploite un gisement d'hémo-ilménite (hématite et ilménite en exsolution) par une mine à ciel ouvert depuis 1950. Des travaux antérieurs ont montré que le nickel dans les eaux de drainage est généré par l'oxydation de sulfures (pyrite nickélifère et millérite) présents en trace dans les stériles miniers. Ces travaux ont aussi suggéré que les stériles ne sont pas générateurs d'acide à long terme, la neutralisation d'acide par les minéraux présents dans la gangue (principalement un plagioclase calcique apparenté à la labradorite) étant suffisante. Les travaux antérieurs suggèrent aussi que les stériles possèdent un certain potentiel de rétention du Ni, possiblement par des phénomènes de sorption. La présente étude vise à préciser les phénomènes géochimiques ayant lieu dans les stériles de la mine Tio, quant à la génération de Ni, la neutralisation de l'acide produit par les sulfures et l'atténuation des niveaux de Ni dans les eaux de drainage. Plus particulièrement, on vise à connaître l'effet de la teneur en ilménite résiduelle dans les stériles (la teneur de coupure en ilménite est d'environ 76 %), de même que l'effet de l'altération des stériles sur la génération de Ni.

Pour atteindre ces objectifs, les échantillons étudiés sont de 2 types. Premièrement, les échantillons de stériles sélectionnés pour cette étude sont à teneur variable en ilménite résiduelle (entre 20 et 60 % d'hémo-ilménite) et à des degrés d'altération différents : d'une part des stériles fraîchement produits et d'autre part des stériles ayant subi environ 25 ans d'altération dans les haldes. Deuxièmement, des fractions de minéraux purifiés à partir des stériles ont été préparés, pour produire les 6 principales classes de minéraux trouvées dans les stériles. Des essais cinétiques de laboratoire (cellules humides et mini-cellules d'altération) et sur le terrain (cellules de terrain) ont été réalisés, de même que des essais de sorption en batch et en mini-cellule d'altération. Les échantillons ont été soumis à des caractérisations physiques et chimiques (distribution granulométrique, densité relative, surface spécifique, analyses chimiques, extractions séquentielles), à des observations microscopiques (optique et MEB), et à des caractérisations de surface (DRIFT et XPS). Des modélisations thermodynamiques ont aussi été effectuées (VMinteq, JCHESS et PHREEQC).

Les résultats confirment que les stériles de la mine Tio ne sont pas générateurs d'acide à long terme. Les teneurs en Al, Si, Al et Mg dans les eaux de drainage sont contrôlées par la précipitation de silicates secondaires, omniprésents dans les stériles altérés. Les minéraux présents dans les stériles possèdent un important potentiel de sorption du Ni, principalement via le plagioclase et l'ilménite, et possiblement les silicates secondaires. La sorption constitue le principal phénomène contrôlant la teneur en Ni dans les eaux de drainage. L'étude au XPS montre que le Ni est sorbé sous la forme hydroxyde, Ni(OH)<sub>2</sub>. Les résultats montrent aussi que ce potentiel est limité et que les teneurs en Ni dans les eaux de drainage augmentent à

mesure que les sites de sorption sont saturés. En outre, le domaine de stabilité des phases sorbées se situe dans des conditions oxydantes : la disposition de stériles en conditions réductrices risque non seulement d'inhiber la sorption du Ni, mais aussi de remettre en solution du Ni ayant été sorbé préalablement. Les résultats des essais réalisés montrent d'importantes différences quant aux taux de génération des métaux et aux teneurs présentes dans les eaux de drainage entre les échelles du laboratoire et du terrain. Enfin, les résultats d'essais en cellule humide sur des stériles anorthositiques montrent que des sulfures sont aussi associés à la gangue de la mine Tio et que ces derniers montrent un potentiel de génération du DMA qui demeure pour l'instant à préciser par d'autres études, notamment en cellule de terrain.

La présente étude a permis d'approfondir les connaissances liées à la formation et à la prédiction de DNC. Bien que la présente étude s'intéresse au DNC en nickel issus de stériles, les connaissances acquises sont applicables à tous les cas de DNC, autant pour des stériles que pour des rejets de concentrateur. La présente étude permet un pas important vers une méthodologie de prédiction spécifique aux cas de DNC.

Mots-clés : drainage neutre contaminé (DNC), prédiction, nickel, sorption

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

### 1.1 Généralités

Le contexte géologique du Canada est propice à plusieurs types d'exploitation minière, et cette activité est source d'importantes retombées économiques pour le pays. Malgré les retombées positives de cette industrie sur l'économie du pays, ses incidences ne sont pas toutes favorables. En effet, l'activité minière génère aussi d'importantes quantités de rejets sous forme solides et liquides; le rapport entre le volume de roches stériles et le volume du minerai est beaucoup plus élevé pour une exploitation à ciel ouvert que dans le cas d'une exploitation souterraine. Les principaux rejets solides générés par l'industrie minière sont les rejets de concentrateur, des rejets de traitement minéralurgiques finement broyés, et les roches stériles, qui sont des roches sans valeur commerciale dont l'extraction est nécessaire afin d'atteindre le gisement. Les rejets de concentrateurs sont conventionnellement entreposés dans des parcs à rejets alors que les stériles sont empilés sous forme de haldes, ouvrages pouvant atteindre des hauteurs de plusieurs centaines de mètres et pouvant contenir des centaines de millions de m<sup>3</sup> de stériles (Fala *et al.*, 2005). Une des particularités de la construction des haldes à stériles, est qu'elle peut s'étaler sur plusieurs années, les stériles pouvant y être déposés à différents rythmes et selon différentes méthodes de construction. Ces particularités peuvent mener à une structure interne très hétérogène, composée de couches de distribution granulométriques très variables (du micron au bloc métrique) et de niveaux de compactions différents. La Figure 1.1 illustre un exemple de configuration interne d'une halde à stériles typique.

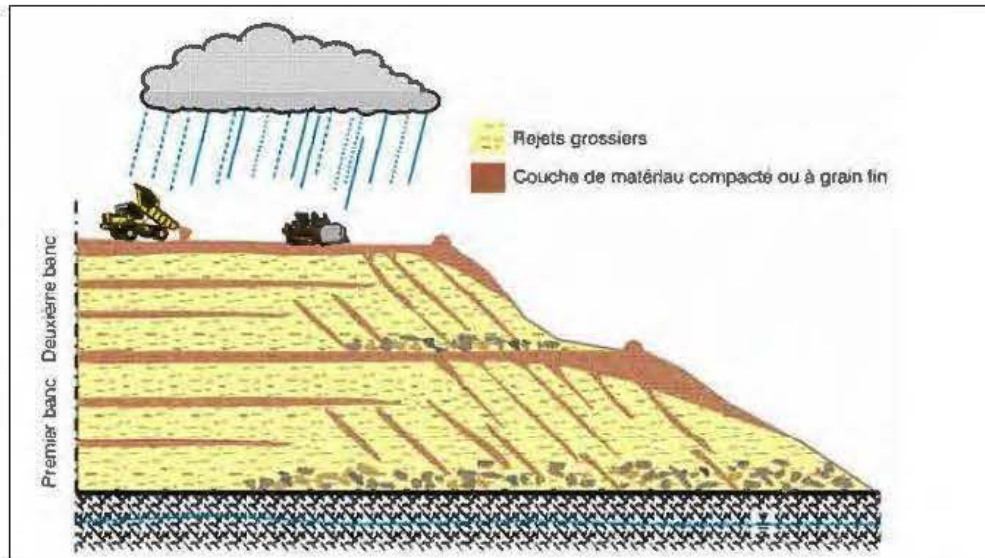


Figure 1.1 : Vue en coupe d'une halde à stériles typique (tiré de Aubertin *et al.*, 2005).

Il est à noter qu'une telle configuration des matériaux à l'intérieur de la halde aura un impact sur l'écoulement des fluides (eau et air) à l'intérieur de la structure. En raison de l'ampleur des structures que sont les haldes à stériles, l'eau de drainage qui circule au travers peut représenter un défi important pour l'industrie minière : la qualité de cette eau doit respecter des normes environnementales de plus en plus sévères en termes de pH, de teneurs en métaux et de toxicité. Le drainage minier acide (DMA), résultant de l'oxydation de certains minéraux sulfureux (surtout la pyrite et la pyrrhotite) exposés aux conditions atmosphériques, est une problématique majeure de l'industrie minière (e.g. Aubertin, Bussière aud Beruier, 2002; Rimstidt aud Vaughau, 2003; Stautec, 2004; Lu *et al.*, 2005). Le DMA est caractérisé par un bas pH (généralement inférieur à 5) et des concentrations élevées en métaux dissouts et en sulfates, dont les solubilités sont généralement plus élevées à bas pH. Par ailleurs, certaines des eaux de drainage minier ne sont pas nécessairement acides mais peuvent quaud même être problématique d'un point vu environnemental lorsqu'elles contiennent des quautités de métaux qui dépassent les normes; on parle alors de drainage neutre contaminé (DNC).



Plusieurs sites miniers font face à un problème de DNC au Canada, mais les connaissances sur ce type de drainage ne sont pas aussi approfondies que pour le DMA. En effet, un volume de recherche important dans les dernières décennies a été consacré à la compréhension des phénomènes menant au DMA ainsi qu'à sa prédiction et son traitement (e.g. programme NEDEM). Cependant, les méthodes de prédiction et de traitement du DMA ne sont pas nécessairement applicables aux cas de DNC : les mécanismes régissant la géochimie des métaux en conditions près de la neutralité ne sont pas encore totalement maîtrisés, rendant sa prédiction difficile à partir des outils conçus pour le DMA. Or, les différentes législations évoluent et deviennent de plus en plus contraignantes face aux problèmes de DNC. Des études ciblant le DNC sont donc nécessaires pour pallier aux lacunes dans la compréhension des phénomènes impliqués dans la formation de DNC ainsi que pour sa prédiction.

## 1.2 Drainage neutre contaminé

La solubilité des métaux à pH près de la neutralité est généralement faible par rapport aux solubilités aux pH acides rencontrés dans les cas de DMA. La Figure 1.2 montre les solubilités des principaux hydroxydes de métaux en fonction du pH. La zone ombragée sur la Figure 1.2 illustre la zone de DNC (pH 6,0 à 9,5); on y remarque que certains métaux solubles à pH près de la neutralité peuvent atteindre des concentrations élevées dans les eaux de drainage, tels que le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc. Il en va de même pour l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) et le molybdène (Mo) (MEND, 2004; Nicholson, 2004). Tous ces éléments peuvent, en plus de former leurs propres minéraux, être présents en impureté dans les sulfures stériles comme la pyrite (Abraitis *et al.*, 2004), la pyrrhotite et l'arsénopyrite, et peuvent conséquemment être générés lors de son oxydation.

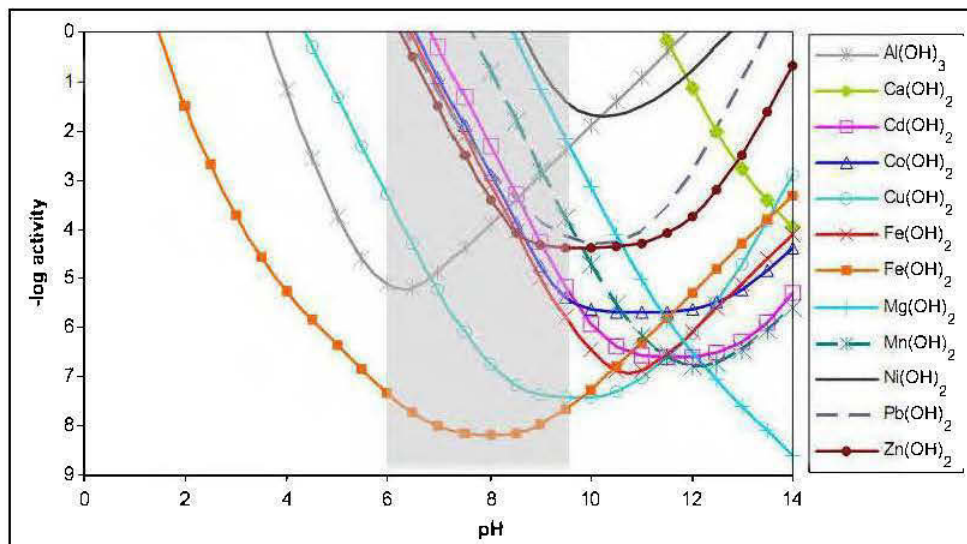
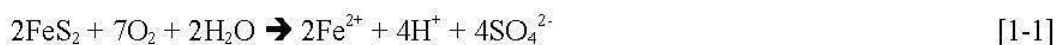


Figure 1.2 : Solubilité de quelques hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de Cravotta III, 2008); la zone ombragée illustre la zone de DNC.

L'oxydation de la pyrite à pH neutre se produit en plusieurs étapes (e.g. Evangelou, 1995; MEND, 1995; Blowes *et al.*, 2003). Premièrement, la pyrite est oxydée par l'oxygène en produisant du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et de l'acidité ( $\text{H}^+$ ):



En second lieu, le fer ferreux peut être oxydé par l'oxygène en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ):



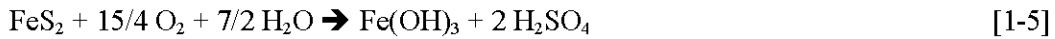
Le fer ferreux peut aussi être oxydé par l'oxygène et former un oxyhydroxyde de fer insoluble:



Le fer ferrique étant très peu soluble aux pH près de la neutralité, il précipite en hydroxyde de fer :



En combinant les équations 1-1, 1-2 et 1-4, on obtient la réaction globale de la pyrite générant un hydroxyde de fer ferrique et de l'acide sulfurique:



Le taux d'oxydation des sulfures est fonction de plusieurs facteurs, dont la présence d'oxygène, la température, le pH, la présence de bactéries, la surface disponible et la cristallographie des minéraux (MEND, 1995). La précipitation de minéraux secondaires, la diffusion, la nucléation, les phénomènes de sorption et les réactions galvaniques sont autant de phénomènes susceptibles de modifier les taux d'oxydation (MEND, 1995). Le taux de réaction de la pyrite est généralement contrôlé par l'étape d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique (équation 1-2). Ce taux est plus faible à pH neutre qu'à pH acide, où l'activité bactérienne augmente considérablement le taux d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique.

Plusieurs bactéries (Tableau 1.1) peuvent être trouvées en surface des rejets miniers tels que les stériles et rejets de concentrateurs (Blowes *et al.*, 2003; Gould et Kapoor, 2003; Nordstrom et Alpers, 1999). Lorsque les conditions nécessaires à leur activation sont réunies, ces bactéries peuvent avoir un impact sur la génération et l'atténuation des métaux dans les eaux de drainage minier en conditions neutres (bactéries neutrophiles, actives en milieu neutre) ou acides (bactéries acidophiles, actives en milieu acide). Par exemple, plusieurs espèces des genres *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus* et *Leptospirillum* présentes en conditions aérobies sont capables d'oxyder le fer ou le soufre, contribuant ainsi à l'oxydation des minéraux sulfureux. Cette contribution peut être directe, par exemple par oxydation des sulfures (*Acidithiobacillus thiooxidans* ou *Thiobacillus thioparus*), ou encore de façon indirecte, par oxydation du fer ferreux en fer ferrique (*Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans*).

Tableau 1.1 : exemples de bactéries ayant un impact sur l'oxydation des minéraux sulfureux et sur l'atténuation des teneurs en métaux et en sulfates

<b>Bactéries en conditions aérobies</b>	
Ferrooxydantes acidophiles	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>
Sulfooxydantes acidophiles	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
Sulfooxydantes neutrophiles	<i>Thiobacillus thioparus</i>
<b>Bactéries en conditions anaérobies</b>	
Bactéries sulfato-réductrices	
Bactéries hétérotrophes anaérobies	

D'autre part, certaines bactéries anaérobies peuvent jouer un rôle dans le contrôle des métaux et des sulfates dans les eaux de drainage des rejets miniers. Les bactéries sulfato-réductrices possèdent la capacité de réduire le sulfate en sulfure dissout, qui peut alors se combiner aux métaux pour former des sulfures métalliques insolubles. Ces bactéries se nourrissent de matière organique; les bactéries hétérotrophes anaérobies permettent de décomposer la matière organique complexe en matière organique plus simple et plus facilement assimilable par les bactéries sulfato-réductrices. Les bactéries hétérotrophes anaérobies peuvent donc contribuer indirectement au contrôle des métaux et des sulfates dans les eaux de drainage en favorisant le développement et la survie des bactéries sulfato-réductrices.

Différents processus peuvent conduire à des conditions de DNC (MEND, 2004). Un premier processus est relié à l'oxydation des minéraux sulfureux, qui génère de l'acidité et des métaux dans les eaux de drainage, en présence de suffisamment de minéraux neutralisants (carbonates et silicates) pour maintenir les conditions près de la neutralité (voir Scharer *et al.*, 2000; Percival *et al.*, 2004). Le DNC peut aussi être le résultat de l'oxydation de minéraux sulfureux non générateurs d'acide, comme la sphalérite, dont l'oxydation à pH neutre (par l'oxygène) génère du zinc sans générer d'acide (Villeneuve, 2004). Un troisième mécanisme de génération de DNC est lié à la gestion de rejets miniers générateurs d'acide, tel que la disposition subaquatique de résidus de concentrateurs générateurs d'acide (Nicholson, 2004)

ou encore les couvertures avec effet de barrières capillaires sur des résidus miniers abandonnés générateurs d'acide (cas du site Manitou, voir Aubertin *et al.*, 1999; Bussière et Aubertin, 1999; Molson *et al.*, 2008). Dans le cas de résidus miniers submergés, la diffusion de l'oxygène dans l'eau pour atteindre les résidus est lente et induit une oxydation des sulfures moins rapide que lorsque les résidus sont exposés aux conditions environnementales de surface. Dans le cas d'une couverture avec effet de barrière capillaire sur des résidus miniers, la diffusion de l'oxygène à travers la couche de rétention d'eau est également lente et ralentit le taux d'oxydation des sulfures et la génération de DMA.

Plusieurs exemples de mines dont les rejets miniers génèrent du DNC en nickel sont présents au Canada, dont le cas des rejets de concentrateurs et des stériles envoyés au site Voisey's Bay (Beak, 1997), ainsi que le cas des stériles de la mine Raglan (Nicholson *et al.*, 2003; Rinker *et al.*, 2003).

### 1.3 Géochimie du nickel

Comme la présente thèse se concentre sur le cas du nickel, cette section traite plus en détails du comportement géochimique de cet élément. Le nickel est un métal de transition (numéro atomique 28) dont la forme ionique la plus stable est le  $\text{Ni}^{2+}$  et ses complexes. L'hydroxyde de nickel est formé selon l'équation 1-6 : pour une constante de solubilité de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  de  $1,58 \times 10^{-11}$  (Allison *et al.*, 1991) :



La Figure 1.3 montre le diagramme Eh-pH (monté avec le logiciel JCHESS; van der Lee et De Windt, 2002) d'une solution typique de DNC contenant 10 mg/L de  $\text{Ni}^{2+}$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$ ; on y remarque que le  $\text{Ni}^{2+}$  est l'espèce dominante à  $\text{pH} < 8,1$ , alors que l'hydroxyde de nickel (« bunsenite » dans la Figure 1.3) ne devient dominant que pour  $\text{pH} > 8,1$ .

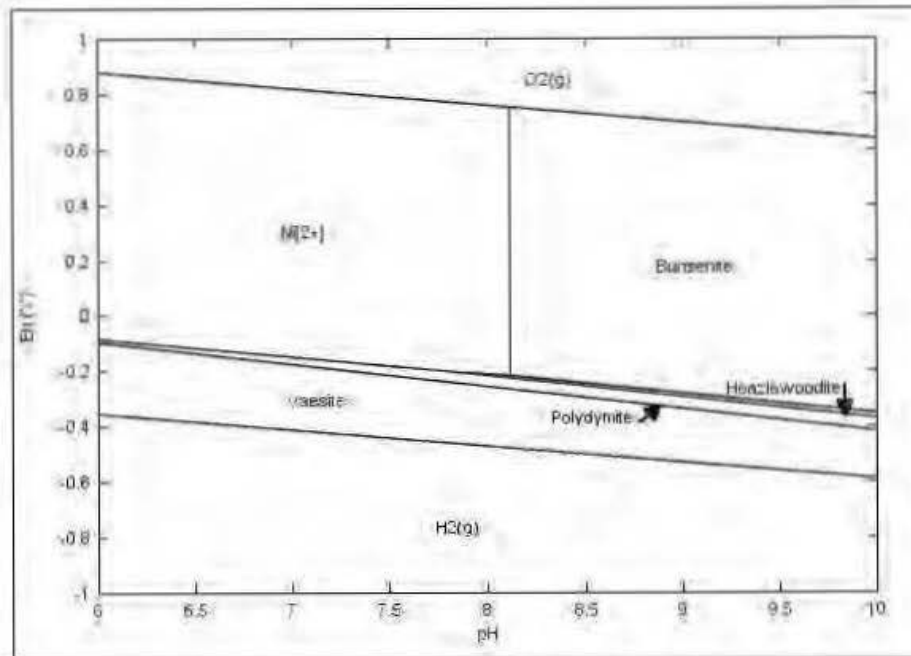


Figure 1.3 : Diagramme Eh-pH des espèces de  $Ni^{2+}$  ( $Ni$  : 10 mg/L,  $SO_4$  : 10 mg/L).

Les concentrations en nickel dissout sont contrôlées par 2 phénomènes principaux, soit la précipitation sous forme d'hydroxyde à  $pH > 8$  et la sorption, généralement à  $pH < 8$  (Langmuir *et al.*, 1999; Rinker *et al.*, 2003). Le  $Ni^{2+}$  (et ses complexes chargés positivement) pourra s'adsorber aux surfaces chargées négativement, donc pour lesquels le pH est supérieur au pH de point de charge nulle (Nicholson, 2006). Le pH a donc un impact significatif sur la mobilité du nickel dans les eaux de drainage.

En plus d'être généré par la pyrite nickélifère, le nickel peut être généré par l'oxydation de sulfures de nickel, comme la pentlandite et la millérite. Dans le cas de la génération de Ni provenant de la pyrite nickélifère, le taux de génération de nickel sera fonction du taux d'oxydation de la pyrite. Comme le taux d'oxydation de la pyrite près de la neutralité est généralement faible par rapport aux pH acides, les outils de prédiction conçus pour le DMA risquent d'être mal adaptés à la prédiction du DNC.

## 1.4 Outils de prédiction

Une variété d'outils de prédiction du DMA ont été développés afin de permettre une gestion adéquate des rejets miniers permettant de limiter la formation de DMA et ainsi de protéger l'environnement. Certains de ces outils permettent aussi de tester des scénarios de restauration, comme l'essai en colonne. Cependant, aucun outil de prédiction n'a été conçu spécialement pour la prédiction du DNC (Nicholson, 2004). Les outils de prédiction existants sont de plusieurs types, à savoir les tests de lixiviation en système fermé, les essais statiques, les essais cinétiques et enfin les modèles mathématiques. Les tests de lixiviation en système fermé tels que TCLP (EPA 1311, 1992), SPLP (EPA 1312, 1994) et MA.100 – Lix.com.1.0 (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2006) sont des essais initialement développés pour les matières résiduelles de manière générale qui permettent d'estimer le taux de libération de métaux dans des solutions acides de composition variant selon le test. De façon générale, on utilise les tests de lixiviation en milieu fermé, développés pour les matières résiduelles et dangereuses, ou encore les outils de prédiction cinétiques développés pour la caractérisation du DMA afin de prédire l'occurrence du DNC (Pepin, 2009). Les essais de lixiviation en milieu fermé donnent une estimation de la solubilité des métaux du matériel étudié au moment de l'échantillonnage et pour les conditions de l'essai, et ne fournit aucune information sur les sources de ces métaux ni sur la génération future des métaux et leur évolution. Ces essais sont généralement réalisés à un rapport liquide-solide élevé inhibant la réactivité des minéraux, où l'atteinte des équilibres peut être plus rapide que dans le cas d'essais cinétiques. En ce sens, ces essais sont plus près des essais statiques que des essais cinétiques. Les essais statiques font le bilan et la comparaison des espèces génératrices d'acide et des espèces neutralisantes, par des méthodes chimiques (e.g. Sobek *et al.*, 1978; Lawrence et Wang, 1996) ou minéralogiques (e.g. Lawrence et Scheske, 1997; Paktunc, 1999), sans considération pour la cinétique de réaction de ces espèces. Les essais cinétiques permettent d'évaluer les concentrations en éléments dans les eaux de rinçages, les taux de génération de métaux et les temps requis pour l'épuisement des minéraux responsables de la génération d'acide et de la neutralisation. Les essais statiques et cinétiques sont souvent complémentaires : les essais statiques permettent de savoir quels rejets sont générateurs d'acide ou non, et les essais cinétiques sont employés pour mieux statuer sur la nature génératrice d'un rejet dont la génération de DMA est incertaine en essai statique, ou

encore pour évaluer l'intensité du DMA généré par le rejet et termes de pH et de concentrations en métaux. Les essais cinétiques les plus souvent utilisés sont les essais en cellule humide (Morin et Hutt, 1997; ASTM D 5744-96), les essais en colonne (e.g. Benzaazoua *et al.*, 2004; Demers, 2008) et les cellules de terrain (parcelles ou cellules expérimentales *in situ*). Finalement, les modèles mathématiques considèrent différents facteurs physico-chimiques ayant un impact sur les processus géochimiques menant à la formation de DMA. Parmi les modèles les plus couramment utilisés, on note RATAP, MIN3P, Pyrox et Polymin (e.g. : Bain *et al.*, 2001; Mayer *et al.*, 2002; Molson *et al.*, 2005, 2008).

La difficulté de prédire la formation de DNC de stériles miniers à l'aide d'outils développés pour la prédiction de DMA vient du fait que les comportements géochimiques menant à la formation de DNC sont généralement de moindre ampleur que dans le cas du DMA. Les rejets générateurs de DNC se retrouvent généralement dans la zone d'incertitude des essais statiques, alors que les essais cinétiques doivent être suffisamment sensibles pour prendre en compte des phénomènes géochimiques comme la sorption, qui peut maintenir durant une période de temps variable (saturation des capacités de sorption) les teneurs en métaux près des limites de détection. De plus, la prédiction du comportement géochimique de stériles miniers au laboratoire est complexe, de par leurs propriétés physiques hétérogènes dans les haldes difficiles à reproduire au laboratoire, et de par la difficulté d'extrapoler les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire vers l'échelle de la halde (Pepin, 2009) avec notamment les vrais effets climatiques.

## **1.5 Objectifs et structure de la thèse**

La recherche proposée consiste à approfondir la compréhension des phénomènes géochimiques dans des conditions de DNC pour un stérile contenant du nickel. Le matériel étudié est le stérile de la mine Tio, appartenant à QIT-Fer et Titane Inc. filiale de Rio Tinto. Les objectifs principaux de ce travail sont donc les suivants :



- Comprendre les mécanismes de génération du DNC et d'atténuation des teneurs en métaux des stériles de la mine Tio (Rio Tinto - Fer et Titane Inc.)
- Améliorer la prédiction de la génération de DNC des stériles miniers, particulièrement pour le Ni

Pour atteindre ces objectifs principaux, les objectifs spécifiques suivants sont visés :

- Effectuer la caractérisation minéralogique détaillée des stériles de la mine Tio;
- Évaluer le comportement géochimique spécifique des différents minéraux composant le stérile et des stériles proprement dit de la mine Tio à l'échelle du laboratoire;
- Déterminer les isothermes d'adsorption des métaux pour les minéraux composant les stériles et pour les stériles de la mine Tio à l'échelle du laboratoire;
- Évaluer la stabilité des phases adsorbées sur les minéraux du stérile et sur les stériles de la mine Tio à l'échelle du laboratoire;
- Évaluer l'effet d'échelle dans le comportement géochimique du stérile de la mine Tio entre le laboratoire et les études de terrain.

Afin de répondre aux objectifs de la thèse, différents travaux de laboratoire et de terrain ont été réalisés. Les principaux résultats de ses travaux sont présentés dans la thèse. Après cette introduction, le Chapitre II présentera la mine Tio de façon détaillée, de même qu'une revue des travaux antérieurs sur la géochimie des stériles de la mine Tio, permettant de bien situer l'origine du projet et les connaissances acquises préalablement au démarrage des présents travaux. Les trois chapitres suivants forment le cœur de la thèse et consistent en 3 articles de revue scientifiques avec comité de lecture soumis (Chapitres III et IV) ou en voie de l'être (Chapitre V). Le Chapitre III traite des résultats obtenus pour des échantillons de stériles soumis à des essais en cellule humide au laboratoire. Le Chapitre IV présente les résultats d'échantillons de stériles et de fractions purifiées de minéraux contenus dans les stériles (hémio-ilménite et plagioclase) soumis à des essais en mini-cellule d'altération. Les résultats

d'essais de sorption en condition similaires aux mini-cellules d'altération (cellules de sorption) sont aussi présentés dans ce Chapitre. Le Chapitre V présente les résultats d'essais de sorption en batch réalisés sur les échantillons de stériles de la mine Tio ainsi que sur les fractions purifiées des principales classes de minéraux composant les stériles (hémioilménite, plagioclases, spinelle, mica, chlorite). De plus, les phases sorbées sont caractérisées par différentes méthodes, incluant les extractions chimiques séquentielles, la spectrométrie photoélectronique des rayons-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, ou XPS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform spectroscopy, ou DRIFT). Le Chapitre VI présente une discussion de quelques aspects ne faisant pas l'objet de publication pour l'instant, dont les résultats d'essai en cellule humide réalisés sur des échantillons d'anorthosites fraîche et altérée, et l'effet de l'échelle sur les résultats obtenus au laboratoire (mini-cellules d'altération et cellules humides) et sur le terrain (cellules de terrain et une halde de la mine Tio). Le Chapitre VII présente les principales conclusions de l'étude et les recommandations. Enfin, quelques annexes apportent des résultats complémentaires à ceux présentés dans la thèse.

## **1.6 Avancements et contributions scientifiques anticipées**

Le principal avancement anticipé des travaux présentés dans la présente thèse est d'améliorer les connaissances liées au développement du DNC dans les stériles miniers, et par conséquent en améliorer la prédiction. Les résultats seront applicables non seulement aux cas de stériles générateurs de DNC en nickel, mais aussi aux autres cas de DNC en nickel et autres métaux, autant pour les stériles que pour les rejets de concentrateurs. Les résultats obtenus permettront de concevoir ou de proposer des modifications aux protocoles prédictifs existants afin de prendre en compte les caractéristiques propres au DNC, telles que des comportements géochimiques plus subtils qu'en condition de DMA et des propriétés de sorption des minéraux présents dans les rejets miniers. Enfin, le présent projet devrait permettre d'améliorer la compréhension de l'effet d'échelle dans les études de prédiction du DNC, entre le laboratoire et le terrain, en montrant l'importance de ces derniers.

## CHAPITRE II

### TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES STÉRILES DE LA MINE

#### TIO

Nous avons vu au chapitre 1 que la problématique du DNC est relativement récente et qu'il y a peu de travaux sur le sujet dans la littérature (Scharer *et al.*, 2000; Nicholson *et al.*, 2003; Rinker *et al.*, 2003; MEND, 2004; Nicholson, 2004; Percival *et al.*, 2004; Stantec, 2004; Villeneuve, 2004; Bussière *et al.*, 2005b; Nicholson, 2006). En plus du présent projet, plusieurs travaux se sont intéressés à la problématique du DNC en Ni des stériles de la mine Tio. Le présent Chapitre en fera un bref résumé.

#### 2.1 La mine Tio

La mine Tio est une propriété de la compagnie QIT – Fer et titane Inc., une filiale de la compagnie Rio Tinto. Elle est située à 43 km au nord-est de la ville de Havre-Saint-Pierre, dans la région de la Côte-Nord, au Québec (Canada). La Figure 2.1 montre la localisation géographique de la mine Tio. La compagnie y exploite un gisement d'hématite-ilménite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeTiO}_3$  respectivement), communément appelé hémio-ilménite, par des opérations à ciel ouvert et ce, depuis 1950. Il s'agit du plus important gisement d'ilménite massive au monde, avec des perspectives d'exploitation pour les 50 prochaines années.

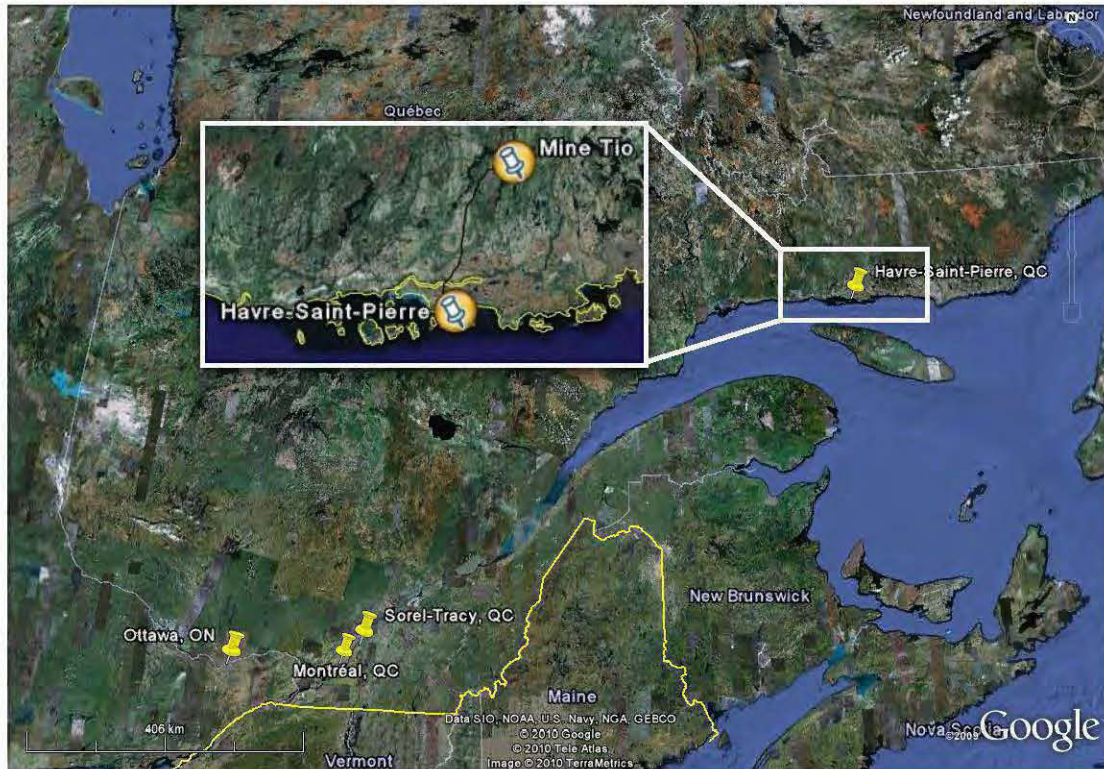


Figure 2.1 : Localisation géographique de la mine Tio.

Dans le minerai, l'ilménite et l'hématite se trouvent associés en exsolution tel que montré sur la Figure 2.2. Après son extraction, le minerai est concassé sur le site de la mine avant d'être acheminé par train au port de la ville de Havre-Saint-Pierre, où il est chargé sur un navire minéralier en direction du complexe minéralurgique de Sorel-Tracy (voir Figure 2.1 pour localisation géographique), pour y être transformé en bioxyde de titane, en fonte en gueuse, en acier de haute qualité et en poudres métalliques. La teneur de coupure fut de 72 % d'hémo-ilménite jusqu'en 2008, si bien qu'à des teneurs plus faibles, le mélange hémo-ilménite et anorthosite est considéré non économique et envoyé dans les haldes à stériles. La teneur de coupure est de 82 % depuis 2008.

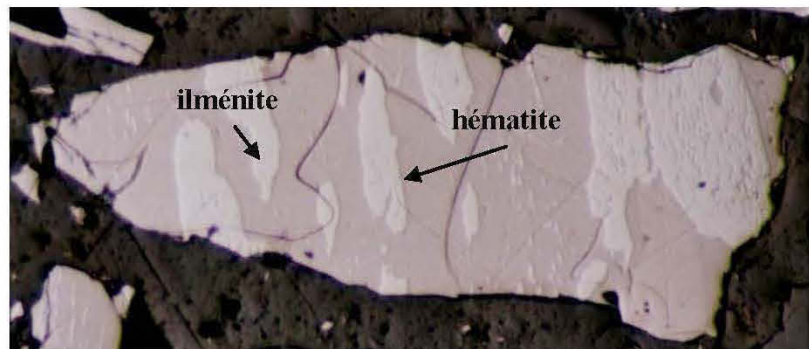


Figure 2.2 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une section polie montrant un grain d'hémo-ilménite typique du gisement de la mine Tio.

Géologiquement, le gisement Tio consiste en une large bande d'hémo-ilménite encaissée dans un complexe anorthositique. Les stériles sont composés en majorité de gangue anorthositique et de minerai d'hémo-ilménite. Les principaux minéraux composant les stériles sont donc l'hémo-ilménite et l'anorthosite (plagioclase calcique proche de la labradorite; Pepin, 2009), mais on trouve aussi du chlorite, micas, pyroxènes, sulfures et spinelle dans les stériles en faibles proportions (de l'état de traces à quelques %). La production annuelle de stériles est d'environ 3,5 millions de tonnes, pour un total d'environ 72 millions de tonnes de stériles produits depuis l'ouverture de la mine. Les stériles sont déposés par camion sur une des 3 haldes à stériles majeures de la mine Tio, soit Puyjalon, Léo et Petit-Pas, ainsi que sur une halde secondaire McCloskey. La superficie et le tonnage de ces haldes sont présentés au Tableau 2.1, alors que la Figure 2.3 montre une vue aérienne du site de la mine Tio avec la localisation des haldes à stériles.

Tableau 2.1 : Volume, tonnage et superficie des haldes à stériles de la mine Tio (en date d'octobre 2007; tiré de Pepin, 2009)

Halde	Volume (m <sup>3</sup> )	Tonnage (tonnes)	Superficie (m <sup>2</sup> )
Puyjalon	2 909 870	6 783 290	569 305
Léo	8 130 250	21 393 653	249 291
Petit-pas	17 768 230	44 586 360	490 680
McCloskey	257 620	825 410	n/d



Figure 2.3 : Vue aérienne du site de la mine Tio.

Le drainage minier émanant de certaines des haldes de la mine Tio contient des teneurs en Ni dépassant les valeurs prescrites dans la nouvelle Directive 019, qui est de 0,50 mg/L (QIT-QMP, 2005; QIT, 2007; Rio Tinto, 2008).

## 2.2 Études antérieures sur le DNC de la mine Tio

Plusieurs travaux se sont penchés sur la problématique du DNC en Ni à la mine Tio avant et parallèlement à la mise en marche du présent projet; la prochaine section se veut une revue de ces travaux.

### 2.2.1 Essai en plateforme expérimentale (Roche, 2004)

Un essai en plateforme expérimentale a été effectué par le CRIQ (Roche, 2004), consistant à soumettre les stériles à des conditions d'altération naturelles de surface semblables à celles

auxquelles sont soumises les stériles dans les haldes de la mine Tio, sur une période de près de 450 jours. Aucune information quant à la masse et au type de stériles (frais ou altéré, riche ou pauvre en hémio-ilménite) soumis à l'essai n'est disponible. La Figure 2.4 résume les résultats de l'essai du CRIQ les plus pertinents pour la présente étude.

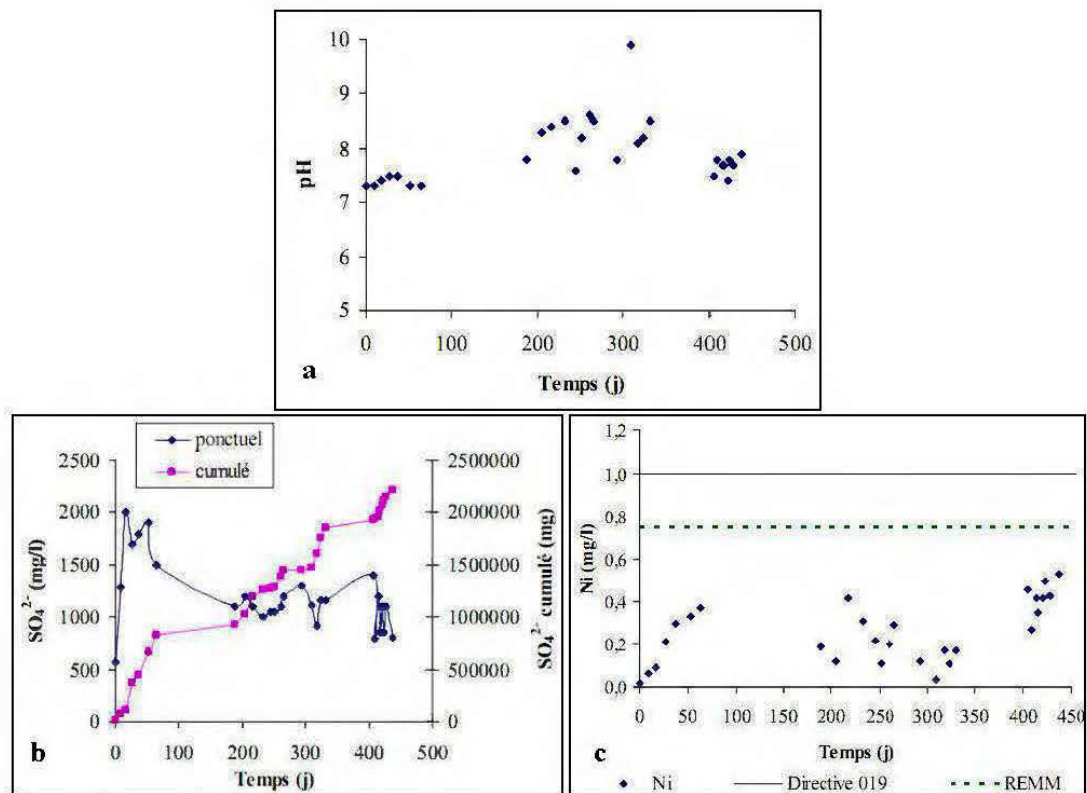


Figure 2.4 : Évolution du pH (a), des sulfates (b) et du Ni (c) de l'essai en plateforme expérimentale réalisé au CRIQ (tiré de Bussière *et al.*, 2005).

Les résultats présentés à la Figure 2.4 montrent que le pH est demeuré près de la neutralité durant toute la durée de l'essai (généralement entre 7,0 et 8,5) et que des sulfates sont générés, probablement par l'oxydation de sulfures présents dans les stériles, à des concentrations variant entre 800 et 1500 mg/L. Enfin, la Figure 2.4 montre que du Ni est présent dans les eaux de drainage à des teneurs pouvant atteindre plus de 0,5 mg/L vers la fin

de l'essai; on note par ailleurs une tendance à l'augmentation des teneurs après 400 jours d'essai.

### **2.2.2 Essais en cellule humide et mini-cellule d'altération (Bussière *et al.*, 2005)**

Un échantillon de 2 kg de stériles de la mine Tio a été soumis à un essai en cellule humide (ASTM D5744-96). L'échantillon de stériles soumis à la cellule humide contient environ 60 % d'hémo-ilménite et 0,34 % de soufre sous forme de sulfures. Quelques résultats de cet essai sont présentés à la Figure 2.5. On y remarque notamment que le pH là aussi demeure près de la neutralité pour la période de l'essai. On constate que des sulfates sont produits durant tout l'essai à des teneurs variant entre 5 et 20 mg/L, alors que le Ni demeure à des valeurs près de la limite de détection de la méthode utilisée (0,004 mg/L). Les concentrations en Ca (5-10 mg/L), Si (2-6 mg/L) et K (0-5 mg/L) dans les lixiviats de la cellule humide démontrent que des silicates réagissent pour neutraliser l'acide généré par l'oxydation des sulfures.



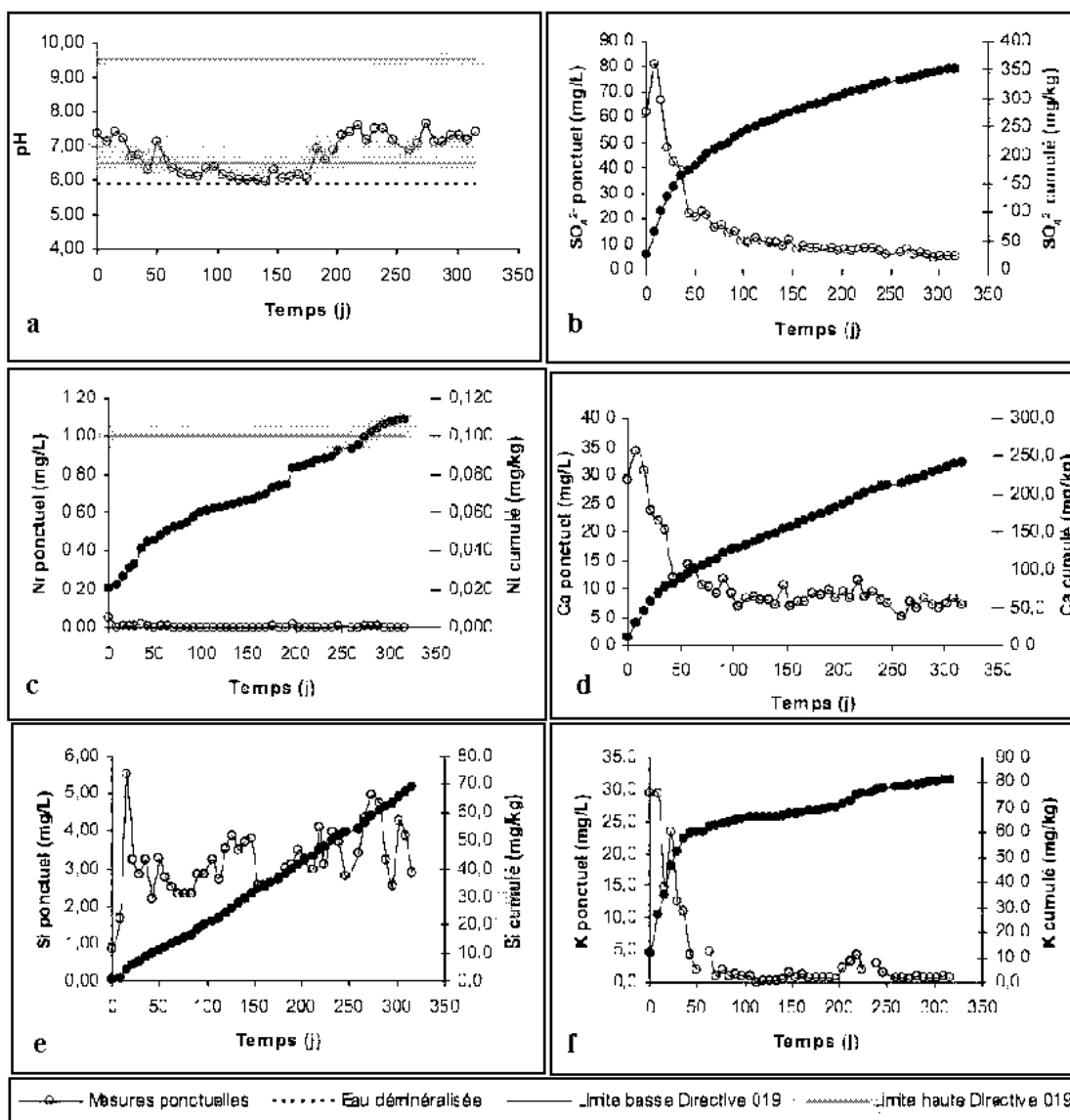


Figure 2.5 : Évolution du pH (a), des sulfates (b), du Ni (c), du Ca (d), du Si (e) et du K (f) durant l'essai en cellule humide sur les stériles de la mine Tio (tiré de Bussièrre *et al.*, 2005).

Il appert donc que l'essai en cellule humide a été incapable de reproduire des teneurs en Ni telles que celles observées sur le terrain à l'échelle des haldes à stériles de la mine, ni celles de l'essai en cellule expérimentale de terrain du CRIQ. Afin d'accentuer les réponses géochimiques, les sulfures de l'échantillon de stérile ont été concentrés par flottation et soumis à un essai en mini-cellule d'altération. Cela a été réalisé avec la prémisse que le Ni est

associé aux sulfures dans la minéralisation de la mine Tio. Le rejet de flottation (stérile désulfuré) fut aussi soumis à un essai en mini-cellule d'altération en parallèle. L'essai en mini-cellule d'altération est équivalent à un essai en cellule humide à petite échelle nécessitant environ 67 g d'échantillon, au lieu des 2 kg nécessaires à la mise en place d'une cellule humide. Les réponses géochimiques de ces 2 types de tests sont du même ordre (Villeneuve *et al.*, 2003; Villeneuve, 2004). La Figure 2.6 montre un essai en mini-cellule d'altération tel que ceux utilisés dans l'étude de Bussière *et al.* (2005).

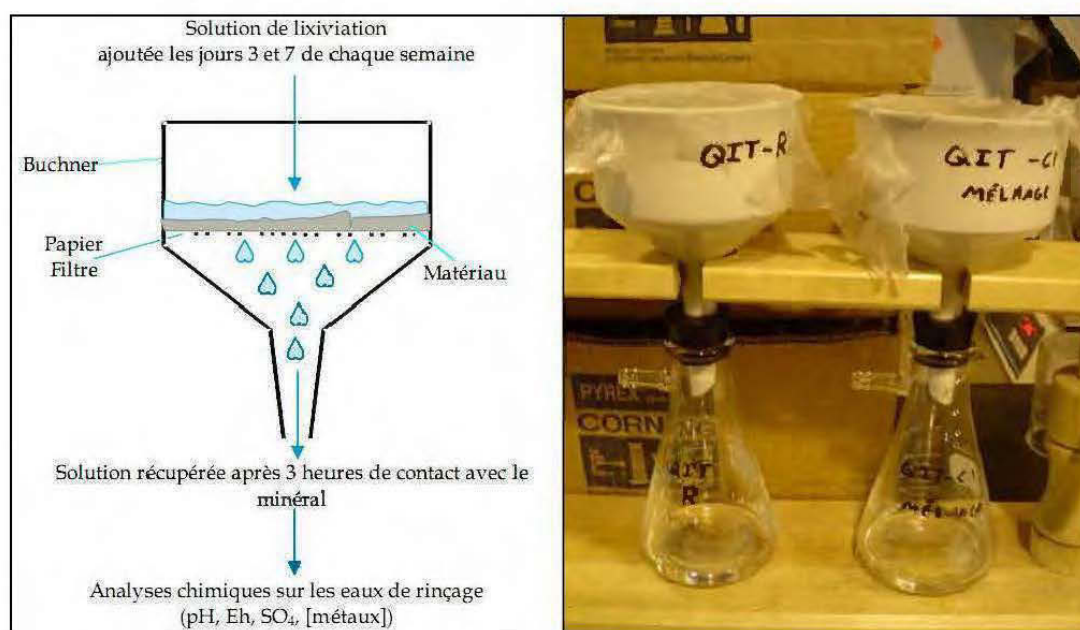


Figure 2.6 : Schématisation (a) et photographie (b) des essais en mini-cellule d'altération (tiré de Bussière *et al.*, 2005).

Les résultats en termes de pH et de concentration ponctuelle en métaux obtenus dans les lixiviats de la mini-cellule d'altération sur le concentré de sulfures sont présentés aux Figures 2.7a et 2.7b respectivement. On y remarque que le pH est devenu acide après environ 100 jours, et que les teneurs en métaux ont augmenté significativement au même moment pour atteindre plus de 10 mg/L de Ni, 6 mg/L de Cu, 2 à 4 mg/L de Co et Zn et 0,25 mg/L de Fe.

Ces résultats démontrent que les sulfures des stériles de la mine Tio sont responsables de la génération de ces éléments dans les stériles de la mine Tio.

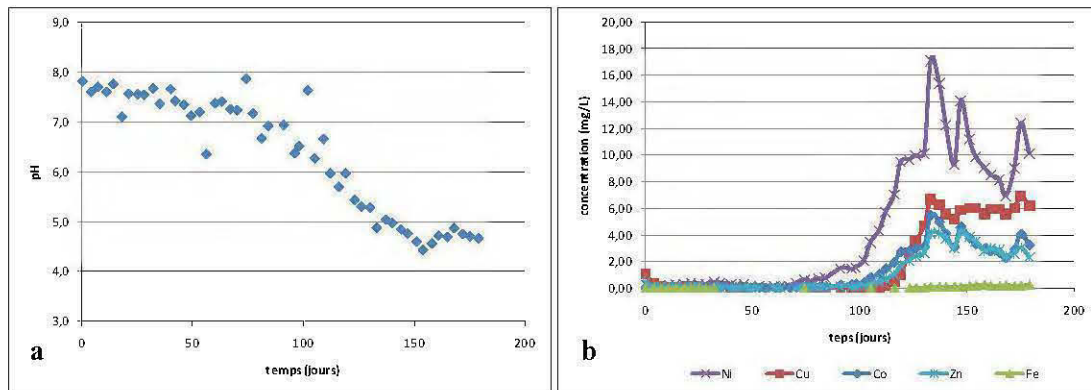


Figure 2.7 : pH (a) et concentrations en métaux (b) obtenus dans les lixiviats du concentré de sulfures soumis à un essai en mini-cellule d'altération.

Les résultats de pH et de concentration en métaux obtenus dans les lixiviats de la mini-cellule d'altération sur le rejet de flottation (stériles désulfurés) sont présentés aux Figures 2.8a et 2.8b respectivement. Le pH des lixiviats issus de la mini-cellule d'altération du rejet de flottation demeure près de la neutralité (7,5-8,0; Figure 2.8a) durant les 49 premiers jours de l'essai, avec des teneurs en métaux faibles (<0.01 mg/L; Figure 2.8b). Après 49 jours, les lixiviats issus de la mini-cellule de sulfures ont été utilisés comme solution de lixiviation dans l'essai en mini-cellule d'altération de rejet de flottation, au lieu de l'eau déionisée utilisée dans les 49 premiers jours. Après 133 jours, le matériel de la mini-cellule de rejet de flottation a été renouvelé, tout en continuant d'utiliser l'eau acide issue de la mini-cellule d'altération du concentré de sulfures comme liquide de lixiviation; ces 2 événements sont marqués par une droite verticale dans les graphes de la Figure 2.8. Le pH du rejet de flottation demeure près de la neutralité durant tout l'essai, démontrant que ce matériel peut neutraliser efficacement l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. On remarque que les teneurs en métaux dans les lixiviats augmentent graduellement pour atteindre des valeurs similaires à celles des lixiviats de la mini-cellule de sulfures, mais avec un certain délai. Après renouvellement du matériel, les mêmes tendances sont remarquées, à savoir que les

teneurs en métaux demeurent près des limites de détection durant les premiers jours, avant d'augmenter graduellement. Ce délai montre que les métaux sont retenus dans le rejet de flottation, possiblement par des phénomènes de sorption et de précipitation de minéraux secondaires. Or, les simulations thermodynamiques suggèrent la précipitation de minéraux secondaires de Cu et de Fe, mais pas de Ni, Co et Zn. L'hypothèse de la sorption de ces métaux par le rejet de flottation ne fut pas vérifiée dans le cadre de l'étude de Bussière *et al.* (2005).

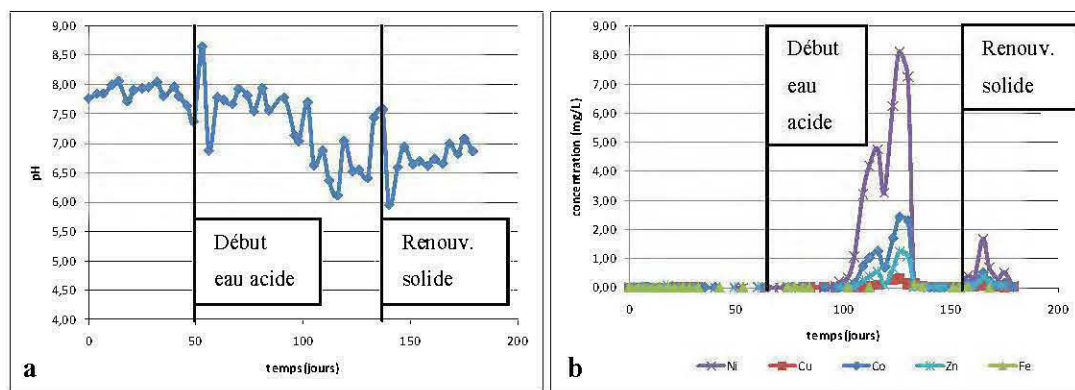


Figure 2.8 : pH (a) et concentrations en métaux (b) obtenus dans les lixiviats du rejet de flottation (stérile désulfuré) soumis à un essai en mini-cellule d'altération.

L'étude de Bussière *et al.* (2005) a permis de statuer que les sulfures de la mine Tio génèrent du Ni, du Cu, du Co, du Zn et du Fe lors de leur oxydation. Cette étude a aussi permis de valider que la gangue des stériles permet de neutraliser l'acide produit par l'oxydation des sulfures et ainsi de maintenir le pH des eaux de drainage près de la neutralité. L'étude suggère aussi que des minéraux secondaires de Cu et de Fe permettent (au moins en partie) de maintenir les teneurs en Cu et en Fe à des concentrations très faibles, et que les teneurs en Ni, Co et Zn sont retenus par d'autres phénomènes, tels que la sorption.

### 2.2.3 Essais en cellules de terrain (Pepin, 2009)

Afin d'étudier le comportement géochimique des stériles de la mine Tio en conditions proches de celles des haldes, des cellules expérimentales de terrain ont été mises en place sur le site de la mine Tio. Ces travaux ont été menés en parallèle de la présente étude; ils représentent le cœur des travaux de maîtrise de Geneviève Pepin (Pepin, 2009) et sont toujours en cours dans le cadre des travaux de la Chaire CRSNG Polytechnique-UQAT en environnement et gestion des rejets miniers via une subvention en Recherche et Développement Coopératif (RDC) du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie (CRSNG) du Canada. Différents types de stériles ont été sélectionnés afin de considérer les hétérogénéités en termes de composition (contenu en hémio-ilménite) et de durée d'exposition (d'altération) aux conditions atmosphériques, pour un total de 6 échantillons dont les caractéristiques générales sont résumées au Tableau 2.2. Ces 6 échantillons (C1 à C6) sont les mêmes échantillons dont sont issus les stériles étudiés dans le cadre de la présente étude.

Tableau 2.2 : Caractéristiques générales des échantillons de stériles soumis aux cellules de terrain (tiré de Pepin, 2009)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Teneur en hémio-ilménite	Faible (≈30 %)	Moyenne (≈45 %)	Élevée (≈65 %)	Faible (≈30 %)	Moyenne (≈35 %)	Élevée (≈60 %)
Âge	≈1 mois	≈1 mois	≈1 mois	≈25 ans	≈25 ans	≈25 ans
Gisement de provenance	Fosse Tio	Fosse Nord-Ouest	Fosse Nord-Ouest	Fosse Tio	Fosse Tio	Fosse Tio

Les cellules de terrain contiennent entre 25 et 30 m<sup>3</sup> de stériles tamisés à moins de 50 cm lors de leur mise en place et permettent la collecte de l'eau de drainage percolant au travers des stériles grâce à un drain de fond. La Figure 2.9 montre le schéma d'une cellule de terrain alors que la Figure 2.10 montre une photographie des 6 cellules de terrain une fois leur mise en place complétée (septembre 2006).

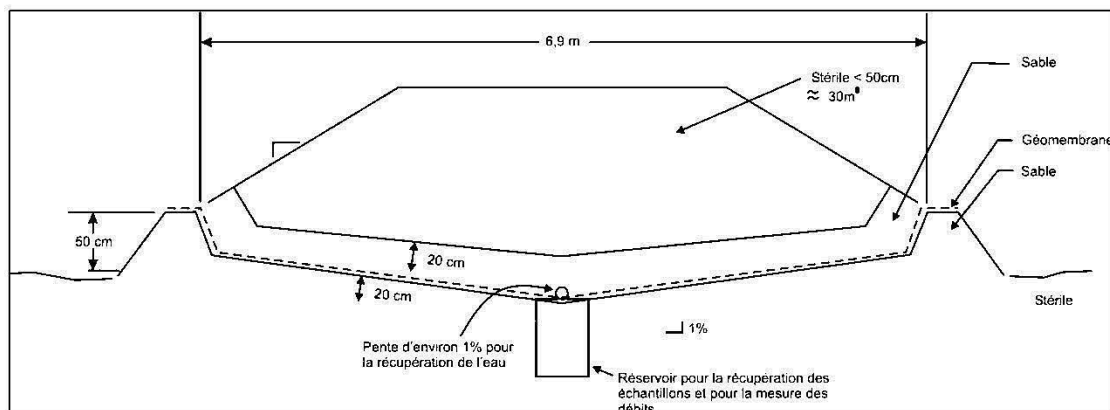


Figure 2.9 : Schéma d'une cellule de terrain.

Les réservoirs de collecte des eaux de drainage sont munis de sondes de pression permettant l'évaluation des débits d'eau sortants des cellules de terrain. Une station météorologique a aussi été installée à proximité des cellules de terrain afin de suivre les conditions atmosphériques (température, vitesse et direction du vent, précipitations).



Figure 2.10 : Photographie des 6 cellules de terrain à la mine Tio.

Les cellules de terrain ont été mises en place en septembre 2006. Depuis leur mise en place, les eaux de drainage des cellules de terrain sont échantillonnées et analysées périodiquement. Le pH des eaux de drainage des cellules de terrain demeure près de la neutralité. Les teneurs en Ca, S, Ni et Co dans les eaux de drainage sont présentées à la Figure 2.11. Les résultats montrés à la Figure 2.11 pour la période 2006-2008 sont tirés de Pepin (2009), alors que les données 2009 sont de nouvelles données non publiées auparavant.

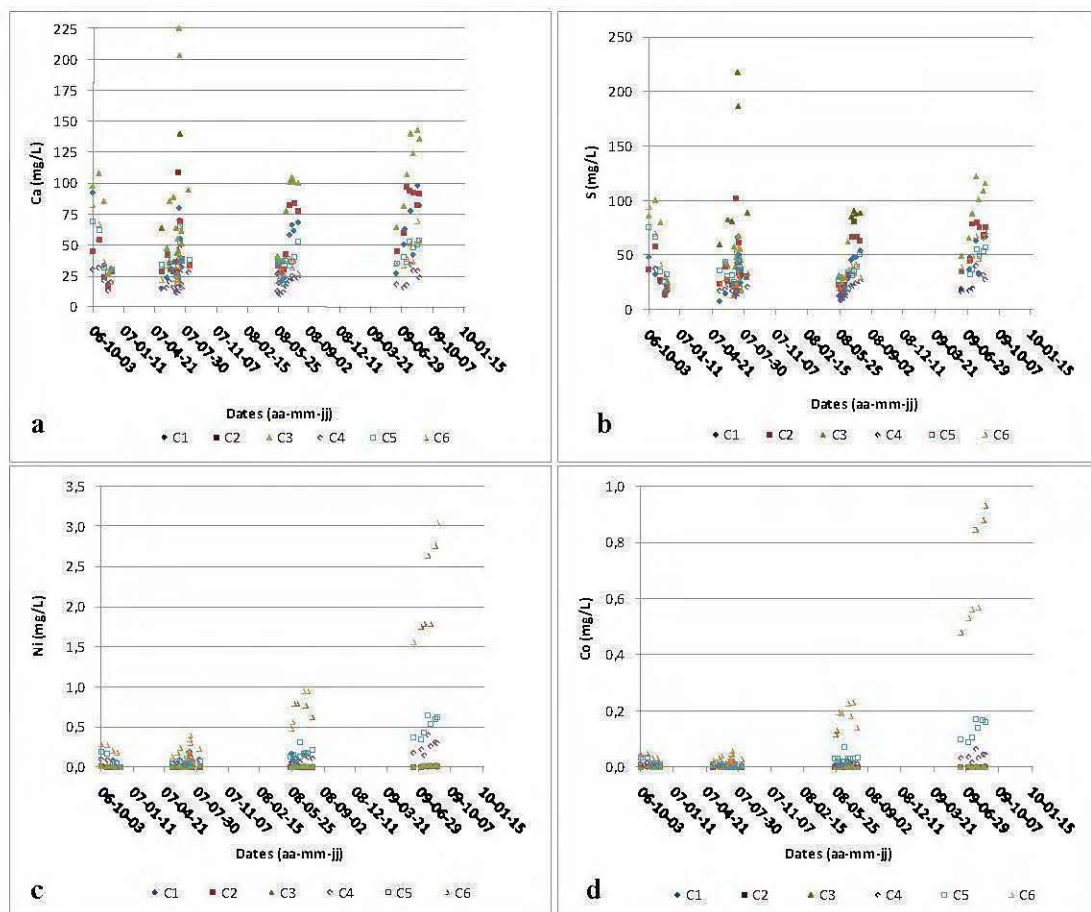


Figure 2.11 : Concentrations en Ca (a), S (b), Ni (c) et Co (d) dans les eaux de drainage des cellules de terrain entre 2006 et 2009 (données 2006-2008 tirées de Pepin, 2009).

Les concentrations en Ca, S, Ni et Co montrent que les stériles frais (C1 à C3) et altérés (C4 à C6) ont des comportements géochimiques différents. En effet, les teneurs en Ca sont plus

élevées pour les stériles frais (généralement entre 50 et 150 mg/L) que pour les stériles altérés (généralement moins de 50 mg/L), alors que les concentrations en S (on considère que tout le S est sous forme de sulfates) sont plus semblables pour tous les stériles (entre 10 et 125 mg/L). Ces résultats suggèrent que les sulfures dans les stériles frais et altérés s'oxydent et génèrent des sulfates à des niveaux semblables malgré environ 25 ans d'altération, et que la gangue anorthositique neutralise l'acide de façon à maintenir le pH près de la neutralité en générant plus (stériles frais) ou moins (stériles altérés) de Ca.

Les teneurs en Ni et en Co dans les eaux de drainage demeurent presque nulles pour les stériles frais alors que les concentrations augmentent graduellement pour les stériles altérés sur la période d'observations, pour atteindre 3 mg/L de Ni et 0,9 mg/L de Co pour le stérile C6 (altéré et riche en hémioilménite). Ces résultats montrent que les stériles génèrent du DNC après une certaine période d'altération; cette période de latence avant la génération de DNC est probablement causée par des phénomènes de sorption du Ni et du Co qui en limitent la concentration dans l'eau, puisqu'aucun minéral secondaire de Ni et Co ne précipite d'après les modélisations thermodynamiques effectuées sur les données des eaux de drainage (Pepin, 2009).

En outre, les travaux de Pepin (2009) ont identifié de l'activité bactérienne associée aux bactéries sulfoxydantes neutrophiles et acidophiles, alors que la présence de bactéries ferroxidantes acidophiles n'a pas été détectée.

### **2.3 Justification de la présente étude**

Les travaux antérieurs ont permis de préciser le comportement géochimique des stériles de la mine Tio. Cependant, plusieurs phénomènes sont encore à approfondir afin de pouvoir prédire le comportement futur des stériles en place et des stériles qui seront générés dans les prochaines décennies. En particulier, il importe d'étudier davantage les phénomènes liés à la génération de Ni, à savoir l'oxydation des sulfures et la sorption du Ni. Il importe aussi de



mieux comprendre l'influence de la teneur en hémio-ilménite et du degré d'altération sur le comportement géochimique des stériles. Afin de compléter l'étude des stériles de la mine Tio en cellules de terrain, le comportement des stériles est aussi étudié en laboratoire par des essais en cellule humide et en mini-cellule d'altération, alors que les propriétés de sorption sont étudiées à l'aide d'essais de sorption en batch et en système ouvert. Les échantillons de stériles étudiés dans la présente étude ont été échantillonnés à même les stériles soumis aux cellules de terrain. Afin de mieux cibler les comportements géochimiques des stériles de la mine Tio, les principales familles minéralogiques qui y sont présentes (hémio-ilménite, plagioclase, sulfures, chlorite, micas et spinelle) ont été purifiées à partir de stériles de la mine Tio et étudiés au laboratoire. Les fractions purifiées de minéraux ont été caractérisées chimiquement, minéralogiquement et soumises à des essais de sorption en batch afin d'évaluer les propriétés de sorption de chacune. De plus, des échantillons de fractions purifiées d'ilménite et de plagioclase (minéraux majoritaires des stériles) ont été soumis à un essai en mini-cellule d'altération afin de cibler le comportement géochimique des minéraux composant la grande majorité des stériles de la mine Tio.

À défaut de disposer d'un outil spécifique à la prédiction du DNC, la législation en vigueur au Québec (Directive 019) suggère pour l'instant de procéder à un essai de lixiviation en milieu fermé (e.g. TCLP, voir EPA 1311) afin de statuer sur le potentiel de génération du DNC des rejets miniers non générateurs d'acide. Cependant, ce type d'essai en système fermé à haut rapport liquide-solide ne considère aucunement la cinétique de réaction des rejets miniers, est réalisé en absence d'oxygène, dans une eau acide, et ne fait qu'informer sur les éléments solubles dans les conditions de l'essai dans l'état du rejet au moment de l'échantillonnage. Par ailleurs, les autorités en place font preuve de prudence (MDDEP, 2010, communication personnelle) envers les résultats de ces essais de lixiviation : la possibilité de faux positifs (ou faux négatifs) est bien réelle pour des rejets miniers, dépendamment du type de contaminant et de la minéralogie du rejet. En conséquence, il a été choisi dans la présente étude de procéder à des essais cinétiques de laboratoire sur les stériles de la mine Tio plutôt qu'à des essais de lixiviation en milieu fermé. Ce choix permettra d'obtenir des informations quant aux cinétiques de réaction des stériles et d'évaluer

l'efficacité de ces essais à prédire le DNC de stériles dont la génération de DNC est observée sur le terrain. Les essais cinétiques choisis sont la cellule humide et la mini-cellule d'altération. La cellule humide a été choisie de par son caractère normé (ASTM D5744-96) et son efficacité à prédire le DMA pour des stériles miniers. L'essai en mini-cellule d'altération a été choisi puisqu'il est considéré comme étant légèrement plus agressif que la cellule humide, tout en fournissant des résultats similaires sur des échantillons disponibles en plus faible quantité (quelques dizaines de grammes plutôt que 2 kg pour la cellule humide). Enfin, l'effet d'échelle est étudié dans la présente thèse afin d'évaluer dans quelle mesure les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire peuvent être extrapolés à l'échelle du terrain pour les stériles de la mine Tio. Des études semblables de prédiction du DNC sont en cours sur les stériles de la mine Diavik aux échelles du laboratoire et du terrain (e.g. Blowes *et al.*, 2009; Smith *et al.*, 2009).

## 2.4 Méthodologie sommaire

Plusieurs types d'échantillons sont étudiés dans la présente étude et sont soumis à différents essais. La présente section passe brièvement en revue la provenance et le type de chaque échantillon, de même que les essais auxquels ils sont soumis dans cette étude. La Figure 2.12 présente les différents types d'échantillons étudiés dans le cadre de la présente étude et leur provenance, alors que la Figure 2.13 montre les classes granulométriques étudiées de chaque stérile de même que le type d'essai effectué sur chacune des classes minéralogiques dans la présente étude. Enfin, la Figure 2.14 montre les types d'essais effectués sur les fractions purifiées de minéraux issues des stériles de la mine Tio. Les échantillons de stériles frais (Figure 2.12) comprennent les échantillons au contenu faible, moyen et élevé en hémio-ilménite (C1, C2 et C3 respectivement), de même que l'échantillon d'anorthosite (Anor-Fr). Les échantillons de stériles altérés (Figure 2.12) comprennent les échantillons au contenu faible, moyen et élevé en hémio-ilménite (C4, C5 et C6 respectivement), de même que l'échantillon d'anorthosite (Anor-Ox). Les échantillons C1 à C6 possèdent les mêmes caractéristiques que celles présentées au Tableau 2.2, alors que les échantillons d'anorthosite ont été préparés par enlèvement manuel des grains d'ilménite d'un aliquote des échantillons C1 (pour Anor-Fr) et C4 (pour Anor-Ox) de la fraction <6.3 mm. Les purifications de

fractions minérales réalisées par le COREM sont issues d'échantillons de stériles des haldes de la mine Tio dont l'état d'altération est incertain.

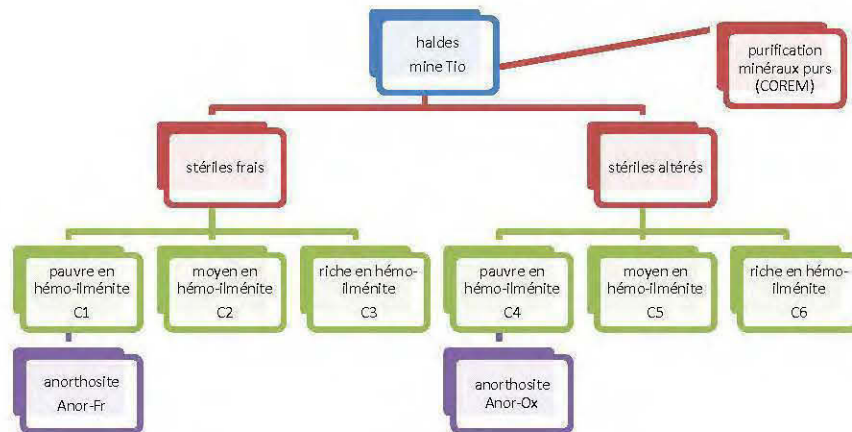


Figure 2.12 : Organigramme des types d'échantillons de stériles et fractions de minéraux purs.

Chaque échantillon de stérile C1 à C6 a été séparé en fractions granulométriques ayant subi des tests différents (Figure 2.13). La fraction <50  $\mu\text{m}$  est soumise à l'essai en cellule de terrain, la fraction <6.3 mm est soumise à l'essai en cellule humide au laboratoire alors que la fraction <500  $\mu\text{m}$  est soumise à l'essai en mini-cellule d'altération et aux différents essais de sorption. Le choix des fractions granulométriques à soumettre aux différents essais est arbitraire. Les échantillons Anor-Fr et Anor-Ox ayant été préparés à partir de la fraction <6.3 mm des échantillons C1 et C4 respectivement, ils ont uniquement été soumis aux essais en cellule humide.

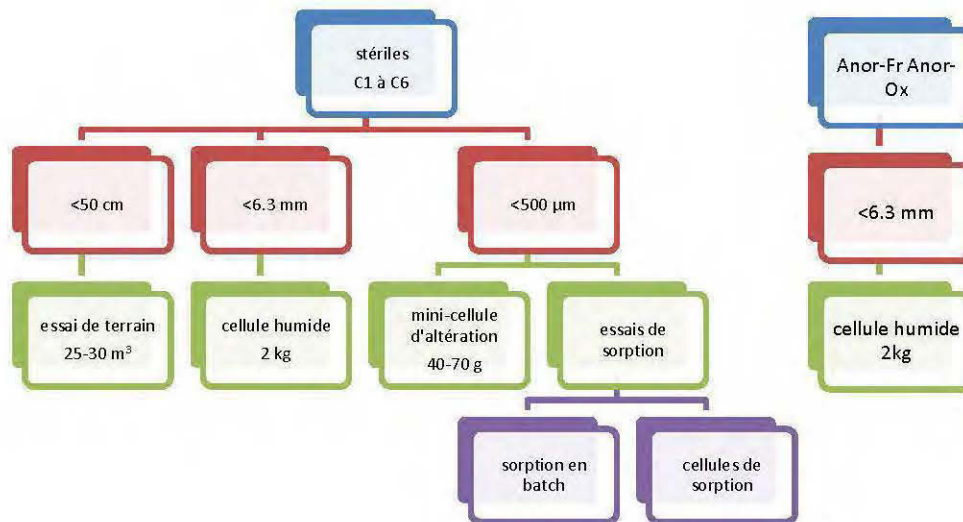


Figure 2.13 : Organigramme des types d'essais sur les échantillons C1 à C6, Anor-Fr et Anor-Ox.

Comme les différents essais sur les stériles de la mine Tio sont réalisés sur des fractions granulométriques différentes, il importe d'évaluer la variation de la composition chimique des stériles avec la taille des particules, ou la granulochimie. La variation granulochimique a été évaluée sur un des échantillons de stériles (C2) dans le cadre de l'étude de Pepin (2009); les résultats sont résumés au Tableau 2.3. Les analyses chimiques ont été réalisées par ICP-AES suite à une digestion acide des échantillons. On remarque que les teneurs en Fe et Ti (provenant essentiellement de l'hémo-ilménite) ont tendance à diminuer avec la finesse des stériles, entre 27,8 % (<6,3 mm) et 19,3 % (<32 µm) pour le Fe et entre 14,1 % (<6,3 mm) et 9,57 % (<32 µm) pour le Ti. On remarque aussi que les teneurs en Al et en Ca (essentiellement associées à la gangue) ont tendance à augmenter avec la finesse des stériles, entre 4,62 % (<6,3 mm) et 7,11 % (<32 µm) pour Al et entre 1,94 % (<6,3 mm) et 3,42 % (<32 µm) pour Ca. Les teneurs en Mg (associées à la fois à l'ilménite et à la gangue) ont tendance à augmenter avec la finesse des stériles, entre 1,38 % (<6,3 mm) et 2,57 % (<32 µm). Les teneurs de quelques métaux à l'état de trace ont tendance à augmenter avec la finesse des stériles; c'est le cas du Cu (0,012 à 0,108 %), du Ni (0,032 à 0,100 %) et du Zn (0,002 à 0,025 %), des minéraux essentiellement associés aux sulfures dans les stériles de la

mine Tio. Les teneurs en S sont plus faibles dans la fraction la plus grossière (<6,3 mm; 0,345 %) que dans les fractions les autres fractions (entre 0,457 et 0,633 %). En revanche, les traces de Sb ont tendance à diminuer avec la finesse des stériles, entre 0,038 et 0,004 %. Les teneurs en Cr sont plus faibles pour les fractions les plus grossières (<6,3 mm et <500 µm) et les plus fines (32-75 µm et <32 µm), mais sont plus élevées dans les fractions intermédiaires (250-355 µm, 125-250 µm, 75-125 µm). Il appert donc que la granulochimie pourrait avoir un impact sur le comportement géochimique des stériles de la mine Tio étudié sur les fractions <6,3 mm et <500 µm; cet aspect sera traité plus en détails à la section 6.1 de la thèse.

Tableau 2.3 : Analyses chimiques du stérile C2 pour différentes fractions granulométriques

Élément (%)	<6,3 mm	<500 µm	250-355 µm	125-250 µm	75-125 µm	32-75 µm	<32 µm
Al	4,62	6,86	6,14	7,16	7,23	7,06	7,11
Ca	1,94	3,27	2,76	3,36	3,50	3,62	3,42
Co	0,034	0,031	0,033	0,030	0,029	0,028	0,031
Cr	0,055	0,032	0,176	0,178	0,160	0,033	0,032
Cu	0,012	0,041	0,021	0,025	0,033	0,057	0,108
Fe	27,8	20,6	29,4	26,1	25,2	24,6	19,3
Mg	1,38	1,51	1,47	1,50	1,54	1,74	2,57
Mn	0,070	0,054	0,072	0,066	0,061	0,050	0,050
Ni	0,032	0,049	0,076	0,079	0,071	0,041	0,100
S <sub>total</sub>	0,345	0,533	0,633	0,562	0,528	0,491	0,457
Sb	0,038	0,013	0,010	0,009	0,008	0,006	0,004
Ti	14,1	10,8	12,7	11,5	10,8	10,4	9,57
Zn	0,002	0,005	0,012	0,012	0,014	0,013	0,025

Enfin, les fractions purifiées de minéraux (Figure 2.14) sont soumises à des essais de sorption (hémio-ilménite, plagioclase, chlorite, spinelle et mica) et en mini-cellule d'altération (hémio-ilménite et plagioclase). Tous les chapitres de la présente thèse font référence à l'un ou l'autre des échantillons et des essais présentés aux Figures 2.12 à 2.14.

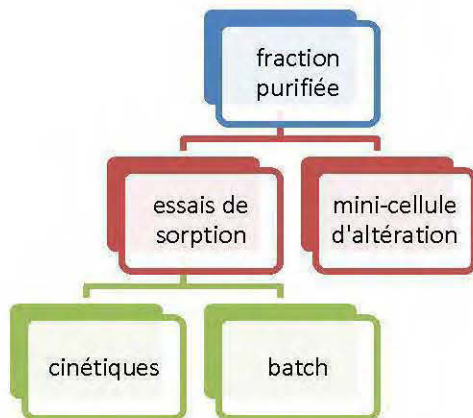


Figure 2.14 : Organigramme des types d'essais sur les fractions purifiées de minéraux.

## CHAPITRE III

### GEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF WASTE ROCK WITH LOW

### ACID GENERATING POTENTIAL USING LABORATORY

### KINETIC TESTS

Le comportement géochimique de stériles miniers et de rejets de concentrateurs peut être évalué en laboratoire par des essais cinétiques. Dans ce chapitre, le comportement géochimique des échantillons de stériles de la mine Tio est évalué à l'aide d'essais cinétiques en cellule humide.

Cet article est soumis à la revue *Mine, Water and the Environment* : Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B. Geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests.

#### 3.1 Abstract

Prediction of contaminated neutral drainage with the use of laboratory kinetic tests designed for acid mine drainage prediction is challenging because of the low metal concentrations generated by low sulfide oxidation rates. This paper focuses on the Ni drainage prediction from the Tio mine waste rock piles at circumneutral conditions. Fresh and weathered waste rock samples were submitted to humidity cell tests. Firstly, the waste rocks are demonstrated to be non acid-generating in the long term as interpreted by conservative oxidation-neutralization curves. The results from the present study demonstrate that even though the main neutralizing minerals react differently after 25 years of natural weathering (regarding Ca, Mg, Al and Si release), the response of the fresh waste rocks during humidity cell leaching are very similar to those of the weathered waste rocks when considering all the elements related to silicate dissolution, including those implicated in secondary phase

precipitation. Secondly, the present study demonstrates that Ni generation is greater in weathered waste rocks even though sulfide oxidation rates are similar, as Ni sorption properties reach saturation. Although the Ni concentrations from the leachates of humidity cell tests remain below regulated values, they are bound to increase with continued weathering if no preventive or control measures are undertaken at the site.

### 3.2 Introduction

Many toxic metals such as Ni, Zn, Co, As, and Sb are soluble at near-neutral pH, and can potentially lead to the contamination of mine effluents even without acidic conditions; this phenomenon is called Contaminated Neutral Drainage (hereinafter called CND) or simply Neutral drainage (Pettit *et al.*, 1999; Nicholson, 2004; Bussière, 2007; Heikkinen *et al.*, 2009). In the case of mine workings like tailings ponds or waste rock piles exposed to atmospheric conditions, these metals are often produced by oxidation of sulfide minerals (mainly pyrite and pyrrhotite) which also generate acid in the process. Acid mine drainage (AMD) is produced when insufficient acid neutralization is provided by the neutralizing minerals present in the mine wastes. AMD received much more attention in the literature than CND for the past decades in terms of prediction, control and remediation (e.g. MEND, 2001). However, when sufficient neutralization is available in the mine wastes and/or when sulfide oxidation is sufficiently weak, CND conditions are maintained (Heikkinen, 2009). The remediation costs of AMD generating mine wastes are in the order of 10 times that of non acid-generating wastes (Aubertin *et al.*, 2002; Bussiere, 2007) and therefore, accurate AMD prediction is crucial for an integrated mine waste management and proper remediation of mine sites. However, prediction techniques readily available (MEND, 1991; Lawrence & Wang, 1997; Lawrence & Scheske, 1997; Paktunc, 1999b; White *et al.*, 1999; Blowes *et al.*, 2003) were developed for AMD generation prediction and might not be suitable for CND generating sites (Nicholson, 2004). It was demonstrated (Li, 2000) that for low-sulfide, low-neutralization potential mine wastes, the proportion of dissolved carbonates that effectively neutralize acid decreases when sulfide oxidation drops below a certain rate, because the bicarbonate ions are dissolved and flushed out of the material without acid neutralization. Many cases can be found in the literature where Ni CND is generated from tailings with



significant carbonate neutralization and various sulfide oxidation levels (Heikkinen & Räsänen, 2008; Heikkinen *et al.*, 2009). It was also demonstrated (Li, 2000) that the silicate contribution to neutralization becomes increasingly important as sulfide oxidation rates drop. Many studies are found in the literature where the unoxidized portion of AMD generating tailings show CND-like features such as near-neutral pH and high dissolved nickel levels (e.g. McGregor *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Holmström *et al.*, 2001; Gunsinger *et al.*, 2006; Heikkinen & Räsänen, 2008; Heikkinen *et al.*, 2009), where Ni levels are controlled mainly by sorption and/or coprecipitation with iron oxyhydroxides. However, no studies were found where Ni CND resulted from low sulfide oxidation with significant silicate neutralization. This work focuses on the water quality prediction of Ni CND generating mine waste rocks by means of kinetic tests, where acid neutralization is mainly provided by silicate minerals.

The present study is performed on waste rocks sampled from the Tio mine, a hematite-ilmenite deposit near Havre-Saint-Pierre, Québec (Figure 3.1), Canada, exploited since the early 1950's through an open pit operation by Rio Tinto, Iron and Titanium Inc. The gangue material of the Tio ore is mainly composed of a calcic plagioclase mineral close to labradorite composition (approximate formulae  $\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ ; see Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2010a). The gangue also contains pyroxene, chlorite, mica and biotite. Effluents from the waste rock piles are near-neutral and sporadically show Ni concentrations slightly higher than those allowed by applicable local regulations (Québec province, Canada) (QIT, 2005). Preliminary studies performed on a concentrated sulfides fraction of the Tio mine waste rocks, prepared from froth flotation, showed that Ni is generated mainly from Ni-bearing pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and millerite ( $\text{NiS}$ ) that seem to be associated with ilmenite in the Tio ore deposit (Bussière *et al.*, 2005). Other sulfide oxidation products include Co and Zn. A Tio mine waste rock sample previously studied was shown to be non acid-generating in the long term. The work also demonstrated that the waste rock beneficiate from an important metal retention potential occurring most probably via surface sorption (Bussière *et al.*, 2005; Pepin *et al.*, 2008 ; Plante *et al.*, 2008). This paper aims to predict Ni-CND in mine waste rocks by using laboratory kinetic tests.



Figure 3.1 : Geographic location of the Tio mine site.

### 3.3 Literature background

The two main gangue minerals found in the Tio mine waste rocks are the plagioclases and pyroxenes (Plante *et al.*, 2010a), and the waste rocks may contain up to approximately 70-80 % residual ilmenite ore. The following reviews the dissolution mechanisms of these minerals. The formation of layered double hydroxides, which are believed to play an important role in the metal uptake of silicates, is also reviewed.

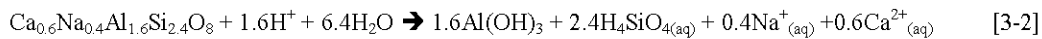
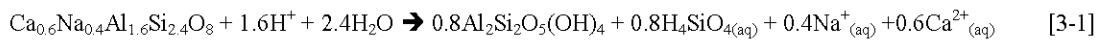
### 3.3.1 Plagioclase reactivity

The plagioclases are a solid solution series within the feldspar mineralogical family. The series range from albite to anorthite endmembers with respective compositions  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , where sodium and calcium atoms can substitute for each other in the mineral's crystal lattice structure. Plagioclase dissolution have been long known to be incongruent, with Al, Na and Ca being preferably dissolved at the surface (e.g. Casey *et al.*, 1989; Muir *et al.*, 1989, 1990a, 1990b; Inskip *et al.*, 1991; Blum & Stillings, 1995; Schweda *et al.*, 1997; Carroll & Knauss, 2005). This dissolution generates an Al-Na-Ca-poor thin layer (that is consequently enriched in Si) at the plagioclase surface (Blum & Stillings, 1995). The formation of silica enriched residual layers on feldspars in acidic solution is a multi-step process. Firstly, the exchange of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  for  $\text{H}^+$  (Muir *et al.*, 1990a, 1990b; Blum & Stillings, 1995; Muir & Nesbitt, 1997; Schweda *et al.* 1997) results in an increase in solution pH when feldspars are first placed in solution (Blum & Stillings, 1995). Secondly,  $\text{Al}^{3+}$  is preferentially released into solution due to the breaking of Si-O-Al bonds preferentially over Si-O-Si bonds (Muir *et al.*, 1990a, 1990b; Muir & Nesbitt, 1992, 1997; Xiao and Lasaga, 1994), also an acid consuming step (Muir *et al.*, 1990a, 1990b). The second reaction step implies that Al is preferentially released from the plagioclase into solution, after which Si is released (Muir & Nesbitt, 1997). A third step is also suggested for feldspar dissolution which implies repolymerization of Si-O bonds, releasing acid into solution (Muir *et al.*, 1990a, 1990b; Schweda *et al.*, 1997). Since labradorite (the plagioclase in the Tio waste rocks, see Table 3.3) is a net neutralizing mineral (Jambor *et al.*, 2007), the overall reaction must be acid-consuming; therefore, the third reaction step must release less acid than what was consumed in the first two reaction steps.

According to Blake & Walter (1999), the thickness and composition of leached layers on feldspars depends on solution composition and pH. Dilute acidic conditions produce relatively thick Si-rich layers, up to several thousands of Å (e.g., Casey *et al.*, 1989; Nesbitt *et al.*, 1991; Muir et Nesbitt, 1992; Hellmann, 1994; Blum & Stillings, 1995; Muir et Nesbitt, 1997), whereas dissolution at near-neutral pH produces only thin leached layers of tens of Å

between pH 5 and 8 (Blum & Stillings, 1995; Muir & Nesbitt, 1997; Blake & Walter, 1999). The circumneutral environments prevailing in the Tio mine waste rock kinetic tests should promote the formation of such thin leached layers (tens of Å) on the plagioclase feldspar surfaces.

The Al released from labradorite dissolution could precipitate as various possible secondary phases like the hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or as kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), as demonstrated by geochemical simulations with VMinteq and JCHESS (Figures 3.7 and 3.8 respectively). The labradorite reaction with acid leading to kaolinite precipitation can be generalized and simplified as equation 3-1, while the same reaction leading to aluminum hydroxide is generalized as equation 3-2:

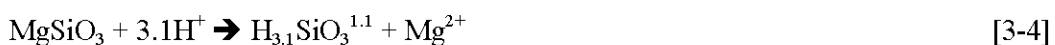


### 3.3.2 Pyroxenes reactivity

The pyroxenes found in the Tio mine waste rocks are represented mainly by enstatite (6.1-24.9 wt%) in Table 3.3. Enstatite neutralizes acid through equation 3-3 (Oelkers, 2001; Stefansson, 2001):



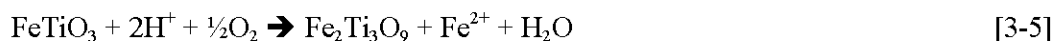
Enstatite dissolution proceeds via magnesium releasing exchange reactions between aqueous  $\text{H}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the enstatite structure, followed by the relatively slow detachment of silica from partially liberated tetrahedral chains (Oelkers and Schott, 2001; Zakaznova *et al.*, 2008; Oelkers *et al.*, 2009). Enstatite is believed to exchange about 3.1 hydrogen atoms for each Mg at the reacting sites, following equation 3-4:



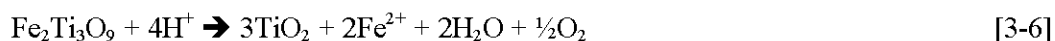
Thus, pyroxenes preferentially release Mg over Si in early dissolution stages, much like the plagioclases preferentially release Ca and Na over Si in early dissolution stages. The preferential release of Mg from pyroxene is expected to lead to the formation of Mg-depleted / Si- and H-enriched surfaces. From XPS results of enstatite leached at pH 6, model calculations indicate an Mg-depleted weathered surface layer of only a few atoms thick, while continuous leaching near pH 1 and at elevated temperatures (up to 60°C) leads to formation of a weathered layer of pure silica (Schott *et al.*, 1981).

### 3.3.3 Ilmenite reactivity

Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) minerals may contain many substituents within its crystal structure, most notably Mg and Mn (e.g. Lener, 1997 and references therein). Ilmenite dissolution is known to be associated to Mg and Mn release (e.g. Schroeder *et al.*, 2002; Grey *et al.*, 2005; Hodgkinson *et al.*, 2008; Nair *et al.*, 2009); during ilmenite dissolution, Mg and Mn removal is believed to follow Fe release (Lener, 1997). In the case of naturally weathered ilmenite, Grey and Reid (1975) first proposed a two-stage alteration mechanism that is currently the generally accepted model (Janßen *et al.*, 2008). In the first stage ilmenite undergoes weathering through oxidation and removal of Fe to form an apparently continuous series of compositions from ilmenite to pseudorutile (ideally Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) as a transitional phase (equation 3-5):



The Fe is assumed to diffuse out through the unaltered oxygen lattice. In the second stage, pseudorutile undergoes incongruent dissolution (equation 3-6), resulting in the formation of rutile (TiO<sub>2</sub>) and/or leucosene (Frost *et al.*, 1983; Nair *et al.*, 2009), which is believed to be the ultimate alteration product of ilmenite (Lener, 1997; Schroeder *et al.*, 2002; Nair *et al.*, 2009):



It was also proposed (White *et al.*, 1994; White and Peterson, 1996) that ilmenite could dissolve in anoxic conditions at pH 1-7 following equation 3-7:



Ilmenite dissolution is a neutral process (as it neither consumes nor produces acid) at near-neutral/oxic conditions such as those encountered in the present study, because the oxidation and hydrolysis of each ferrous ion released by ilmenite dissolution will overall produce  $2\text{H}^+$  following equations 3-8 and 3-9, which are equivalent to the  $\text{H}^+$  consumed by each ilmenite or pseudorutile while dissolving:



### 3.3.4 Layered double hydroxides (LDH)

Metal uptake by mineral surfaces may be attributed to a number of different processes. Numerous evidence can be found in the literature showing that sorption of metals such as Ni and Co on soils results in the formation of metal hydroxide precipitate phases (Sparks, 2001 and references therein). In the case of Al-bearing soil mineral sorbents, the precipitates are metal-Al hydroxides called layered double hydroxides (LDH) (e.g. d'Espinose de la Caillerie *et al.*, 1995; Scheidegger *et al.*, 1997, 1998; Roberts *et al.*, 1999; Scheinost *et al.*, 1999; Scheinost & Sparks, 2000; Eick *et al.*, 2001; Sparks, 2001; Yamaguchi *et al.*, 2002).

These superficial precipitates occur at metal releases far below theoretical monolayer coverage, in a pH-range well below the pH where the precipitation of metal hydroxides would be expected according to the thermodynamic solubility product and at time scales as fast as 15 minutes (Scheidegger and Sparks, 1996; Scheidegger *et al.*, 1998; Sparks, 2001). It was established that such LDH phases preferentially form in the presence of Al-containing sorbents like kaolinite, gibbsite and alumina above pH 7.0 (Scheinost & Sparks, 2000). Ni-Al LDH was established to form on gibbsite of low-surface area over pH 7.5, while on high surface area gibbsite Ni was sorbed as an inner-sphere complex (Yamaguchi *et al.*, 2002). It was also shown to form on a soil clay fraction (composed of aluminum hydroxy interlayered

vermiculite, kaolinite, mica with minor amounts of gibbsite and quartz) at pH 7.5 (Roberts *et al.*, 1999), less so at pH 6.8 but not at pH 6.0. Moreover, Ni sorption rates significantly increased with pH. It was also demonstrated that LDH were thermodynamically and/or kinetically favored rather than the formation of hydroxides when an Al-releasing sorbent is available at near-neutral pH (Scheinost *et al.*, 1999; Peltier *et al.*, 2006). It was also demonstrated that Ni-Al LDH become increasingly stable as they age and that over time, these precipitates will transform into more stable Ni-phylosilicates (Roberts *et al.*, 1999; Ford *et al.*, 1999; Scheckel *et al.*, 2000; Scheckel & Sparks, 2001; Peltier *et al.*, 2006).

## **3.4 Methods and materials**

### **3.4.1 Characterization methods**

The Specific gravity ( $G_s$ ) of the waste rock samples was determined with a Micromeritics Helium Pycnometer. The specific surface area (S.S.A.) was determined by using a Micromeritics Surface Area Analyser using the B.E.T. method (Brunauer *et al.*, 1938). The grain size distribution was determined by sieving for the fractions between 10 cm and 0.355  $\mu\text{m}$  and by a laser diffraction grain size analyzer for the <0.355  $\mu\text{m}$  fraction using a Malvern Instruments Mastersizer S. The Tio mine waste rock chemical analysis was performed using an acid digestion ( $\text{HNO}_3\text{-Br}_2\text{-HF-HCl}$ ) followed by ICP-AES analysis for over 20 elements. Silicon is partially evaporated during the digestion procedure and therefore is not reported in this study. Sulfide sulfur was determined by subtraction of the sulfate sulfur (determined by a 40 % HCl extraction; method adapted from Sobek *et al.*, 1978) from the total sulfur (ICP-AES analysis). The waste rock samples mineralogical characterization was performed with a Bruker A.X.S. D8 Advance X-Ray diffraction (XRD) instrument equipped with a copper anticathod. Mineralogical quantification was performed with Rietveld (1993) fitting of the XRD data with the TOPAS software, with a detection limit and precision of approximately 0.1 to 0.5 wt%. The acid-base accounting (ABA) were determined following the protocol prescribed by Lawrence and Wang (1997). The acid-generation potential (AP) was calculated assuming that the sulfide sulfur content was exclusively expressed as pyrite and that all pyrite was available for oxidation, and converted to calcite

equivalents (kg CaCO<sub>3</sub>/t) by multiplying by a factor of 31.25. The NP was determined by HCl additions followed by back-titration of the excess acid to a pH 8.3 endpoint. The net neutralization potential (NNP) is the difference between the AP and NP (NNP=NP-AP), and the NP/AP ratio was also determined for interpretation purposes. Scanning electron microscope (SEM) observations of backscattered electrons (BSE) were made on a Hitachi S-3500N microscope equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) analyzed with the INCA software, at 20 kV and 100-130  $\mu$ A. Oxygen was stoichiometrically determined in EDS analyses.

#### 3.4.2 Kinetic prediction procedure

The geochemistry of the Tio mine waste rock was evaluated using humidity cell tests (ASTM D5744-96), which consist of weekly drying-wetting cycles ending with flushing of the studied material (1 kg) with deionized water (1 L), and analysis for various geochemical parameters such as pH and metals concentrations in the leachates (using ICP-AES). These cell tests were performed for 76 cycles (539 days) on the <6.3 mm fraction of the mine wastes (believed to be the most reactive, e.g. Price & Kwong, 1997) without grinding, since doing so would generate unwanted fresh surfaces in the weathered waste rock samples.

#### 3.4.3 Geochemical simulations

Geochemical speciation models are widely used to describe solid/water chemistry in mine drainage waters (e.g. Alpers & Nordstrom, 1999; Blowes *et al.*, 2003; Villeneuve *et al.*, 2003; Bussière *et al.*, 2004). Such models calculate the ion activities and speciation over a wide range of conditions (such as temperature, pressure, concentration, pH, Eh), use these results in the calculation of the saturation index of a wide variety of minerals and of the distribution of the elements between the aqueous, gaseous and solid phases. Two different geochemical speciation models were used in this study. First, Visual Minteq (Felmy *et al.*, 1984), which is a windows version of the MINTEQA2 ver.4.0 database (USEPA, 1999), was employed for saturation index calculations. Also, JCHESS (van der Lee & De Windt, 2002), a graphical



front-end used to work on the CHESS model built from the EQ3/6 database (Wolery, 1992), was employed for Eh-pH diagrams.

#### 3.4.4 Samples tested

Since the Tio mine has been in operation since the early 50's, the waste rock piles were submitted to natural weathering phenomena (up to over 5 decades at the time of sampling). Moreover, the waste rock piles composition varies significantly, as the target cut-off for ore processing is 76 % hemo-ilmenite. Also, the mine exploits two different orebodies (Tio and North-West) having slightly different compositions (Plante *et al.*, 2010a). The waste rock samples were carefully selected to represent the waste rock pile heterogeneity in terms of composition, origin and age. Table 3.1 lists the general characteristics of the samples selected for the present study, as well as the ilmenite levels target during sampling (C1<C2<C3 for fresh and C4<C5<C6 for weathered samples). All samples were screened to <10 cm at the mine site.

Tableau 3.1 : Physical characteristics of the waste rock samples studied

	Age	Hemo-ilmenite	Orebody	% < 80µm	D <sub>10</sub> µm	D <sub>50</sub> µm	D <sub>90</sub> µm	C <sub>v</sub>
C1	< 1 month	20%	Tio	7.1	163	1285	4310	10.7
C2	< 1 month	40%	North-west	5.5	258	2000	5050	9.9
C3	< 1 month	60%	North-west	4.7	320	1900	4590	7.4
C4	approx. 25yo	20%	Tio	6.7	174	1270	4380	10.1
C5	approx. 25yo	40%	Tio	8.6	114	1200	4820	14.9
C6	approx. 25yo	60%	Tio	10.4	73.0	1305	4860	26.0

### 3.4.5 Characterization results

The physical characteristics of the Tio mine waste rock samples are summarized in Table 3.1. The weathered waste rock samples are generally finer than the fresh ones, as indicated by the  $D_{10}$  (C1-C3: 163-320  $\mu\text{m}$ , C4-C6: 73-174  $\mu\text{m}$ ),  $D_{50}$  (C1-C3: 1285-2000  $\mu\text{m}$ , C4-C6: 1200-1305  $\mu\text{m}$ ),  $D_{90}$  (C1-C3: 4310-5050  $\mu\text{m}$ , C4-C6: 4380-4860  $\mu\text{m}$ ) and  $\% < 80 \mu\text{m}$  (C1-C3: 4.7-7.1 %, C4-C6: 6.7-10.4 %) values. The chemical element analyses most relevant for the purpose of this study are shown in Table 3.2. Fe (19.4-33.7 wt%) and Ti (9.84-17.6 wt%), associated mainly with ilmenite and hematite, follow the levels targeted in the sample preparation (C1<C2<C3 and C4<C5<C6). Since Al, Ca and Mg are associated with gangue minerals, their levels follow the inverse of Fe and Ti and vary from 3.54 to 8.68 wt% for Al, from 1.45 to 3.65 wt% for Ca and from 1.12 to 3.14 wt% for Mg in the waste rock samples. Mg levels are generally higher in weathered samples (2.34-3.14 wt%) than in fresh ones (1.12-1.75 wt%). Ni (280-430 ppm), Co (240-450 ppm), Cu (80-170 ppm), Mn (52-90 ppm) and Sb (270-470 ppm) levels are generally correlated with Fe and Ti.  $S_{\text{sulfide}}$  values are significantly higher in the fresh waste rocks than in the weathered ones, most probably because of weathering (sulfide oxidation).  $S_{\text{sulfide}}$  values range between 0.335 and 0.466 wt% in the fresh waste rock samples and from 0.134 to 0.167 wt% in the weathered ones. It was previously demonstrated (Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2010a) that Ni in the Tio mine waste rocks was mineralogically associated mainly to ilmenite and sulfides.

Tableau 3.2 : Chemical and ABA characterization of the studied samples  
(elemental values in wt %, AP, NP, NNP in kg CaCO<sub>3</sub>/t, NP/AP unitless)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Al (wt%)	8.68	4.62	3.54	6.21	5.58	4.47
Ba (ppm)	220	170	130	190	160	140
Ca (wt%)	3.65	1.94	1.45	2.62	2.24	1.70
Co (ppm)	200	310	420	240	330	340
Cr (ppm)	200	320	540	460	550	630
Cu (ppm)	230	410	460	250	320	320
Fe (wt%)	19.4	27.8	33.7	23.6	27.0	30.9
Mg (wt%)	1.12	1.38	1.75	3.14	2.41	2.34
Mn (ppm)	350	540	740	730	750	790
Ni (ppm)	220	490	440	310	320	380
S <sub>total</sub> (wt%)	0.384	0.345	0.472	0.142	0.164	0.172
S <sub>sulphate</sub> (wt%)	0.012	0.010	0.006	0.008	0.005	0.005
S <sub>sulphide</sub> (wt%)	0.372	0.335	0.466	0.134	0.159	0.167
Sb (ppm)	70	130	190	100	140	240
Ti (wt%)	9.84	14.1	17.6	10.4	12.8	14.9
Zn (ppm)	40	50	50	70	60	60
AP	11.6	10.5	14.6	4.2	5.0	5.2
NP	8.8	6.3	8.6	7.3	6.1	6.1
NNP	-2.8	-4.2	-6.0	3.1	1.1	0.9
NP/AP	0.8	0.6	0.6	1.7	1.2	1.2

The ABA of the Tio mine waste rock samples are also shown in Table 3.2. The AP values of the fresh waste rock samples (10.5-14.6 kg CaCO<sub>3</sub>/t) are higher than those of the weathered ones (4.2-5.2 kg CaCO<sub>3</sub>/t). The NP values range from 6.1 to 8.6 kg CaCO<sub>3</sub>/t. Consequently, all the NNP values fall inside the uncertainty zone of the test (between ±20 kg CaCO<sub>3</sub>/t) as

defined by SRK (1989). NP/AP ratios vary between 0.6 and 1.7 and classify as likely (when <1) or possibly (between 1 and 2) ARD generating according to the Price *et al.* (1997) criterion. However, the NP values are quite low and that the uncertainty of the method ( $\pm 2$  kg CaCO<sub>3</sub>/t based on a 39 kg CaCO<sub>3</sub>/t reference sample; Plante, 2005) is quite high for the low NP values, leading to relative errors from 23 to 33 %. As a result, ABA interpretation from such low values is difficult.

The XRD quantification results are presented in Table 3.3. Pyrite is the main sulfide mineral detected (1.1-3.0 wt%) while chalcopyrite was detected at trace levels (0.1-0.6 wt%); no nickel sulfide is detected by XRD in the samples studied. The ore minerals ilmenite (23.0-45.2 wt%) and hematite (7.9-20.1 wt%), referred to as hemo-ilmenite since they occur as exsolution lamellae in the Tio mine deposit, confirm the variation following the low, intermediate and high ilmenite levels targeted in sample preparation (C1<C2<C3 and C4<C5<C6). The plagioclase mineral labradorite (main gangue mineral in the Tio deposit) levels are inversely proportional the hemo-ilmenite content and vary between 16.0 and 44.6 wt%. Other important gangue mineral in the Tio mine waste rock samples include the pyroxenes enstatite and pigeonite, with levels up to 24.7 and 3.7 wt% respectively. The micas biotite and muscovite (< 3.1 wt%), chlorites (< 3.3 wt%), the K-feldspath orthoclase (up to 6.8 wt%), rutile (< 2.0 wt%) and spinel (up to 6.5 wt%) complete the Tio mine waste rock samples mineralogy.

Tableau 3.3 : Mineralogical characterization of the kinetic and weathering cells materials by XRD and Rietveld quantification (all results in wt%)

Mineral	Formulae	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Labradorite	$(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$	44.6	19.1	16.0	32.2	31.3	20.3
Ilménite	$FeTiO_3$	23.0	37.0	45.2	23.2	26.9	41.2
Hématite	$Fe_2O_3$	8.1	9.3	20.1	7.9	8.6	16.5
Pyrite	$FeS_2$	1.3	3.0	1.6	1.1	1.3	1.7
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0.5	0.5	0.2	0.4	0.6	0.1
Enstatite	$Mg_2Si_2O_6$	6.1	12.9	8.5	24.7	20.4	13.9
Pigeonite	$(Mg,Fe^{2+},Ca)(Mg,Fe^{2+})Si_2O_6$	3.7	3.2	0.5	2.1	2.8	2.2
Biotite	$K(Mg,Fe^{2+})_3(Al,Fe^{3+})Si_3O_{10}(OH,F)_2$	1.6	1.7	0.4	1.0	1.1	1.0
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	0.1	1.1	0.5	1.2	0.7	0.0
Chlorite	$(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	2.8	2.9	0.9	3.3	3.1	0.0
Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	6.8	0.6	4.5	1.2	0.5	0.9
Rutile (anatase)	$TiO_2$	1.0	1.5	0.6	1.0	1.9	0.9
Spinel	$MgAl_2O_4$	0.2	6.5	0.7	0.1	0.2	0.7
	Total	99.8	99.2	99.4	99.4	99.1	99.4

## 3.5 Results and interpretation

### 3.5.1 Humidity cells

As shown in Table 3.3, no carbonate mineral is detected in the Tio mine waste rocks. Consequently, neutralization of the acid resulting from sulfide oxidation is provided mainly by silicate minerals, particularly by the calcic plagioclase mineral (identified as labradorite in the XRD analyses) and the pyroxenes (enstatite and pigeonite), and possibly also from the minor gangue minerals phlogopite mica (biotite) and chlorite based on the classification of silicate dissolution in static ABA testing (Jambor *et al.*, 2007). The dissolution products considered in the present study that comes from the neutralizing processes are Ca, Al, Mg and Si. According to the classification of the relative mineral reactivities at pH 5 of Kwong (1993), the pyroxenes react faster than plagioclases. However, the Jambor *et al.* (2003; 2007)

NP comparisons on pure minerals showed that the plagioclase mineral labradorite neutralizes more acid than pyroxenes.

The most relevant humidity cell tests results are shown in Figures 3.2 and 3.3. The pH of all the cell leachates remain near-neutral over 529 testing days, the weathered waste rocks showing generally lower pH values (6.5-8) than the fresh waste rocks (7.5-9.0) during the first 150 days, after which no significant differences are observed (pH between 6.5 and 8.5). The electric conductivities of the leachates stabilize rapidly between 10 and 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , and remain so until the last leaching cycle. Leachate Ca concentrations stabilize after approximately 50 days, the weathered waste rocks cells generating lower Ca levels (1-2 mg/L) than the fresh ones (2-10 mg/L). The Al concentrations from the fresh waste rock cells diminish from the test beginning until approximately 400 days, after which they increase until the end of the test. Al concentrations generated from the weathered samples remain very close to or below the analytical detection limit (0.01 mg/L) throughout the tests. The weathered waste rock cells generate higher Mg and Si levels than fresh ones (Mg: up to 0.13 mg/L for C1-C3 and up to 0.61 mg/L for C4-C6; Si: <5 mg/L for C1-C3 and up to 22 mg/L for C4-C6). No significant differences between S (sulfates) values are noticed between the fresh and weathered waste rocks (0.3-1.1 mg/L). The Ni values are typically under the detection limit (0.004 mg/L) for the fresh waste rock leachates and for the C5 sample, aside for a few sporadic cycles. The Ni loadings of the C4 and C6 weathered waste rock leachates stabilize between 0.005 and 0.010 mg/L after the first 130 days. Co and Zn levels are generally close to the detection limit and are not relevant for the purpose of this study, while Fe levels are below the detection most of the time in all cells; therefore, they are not shown.

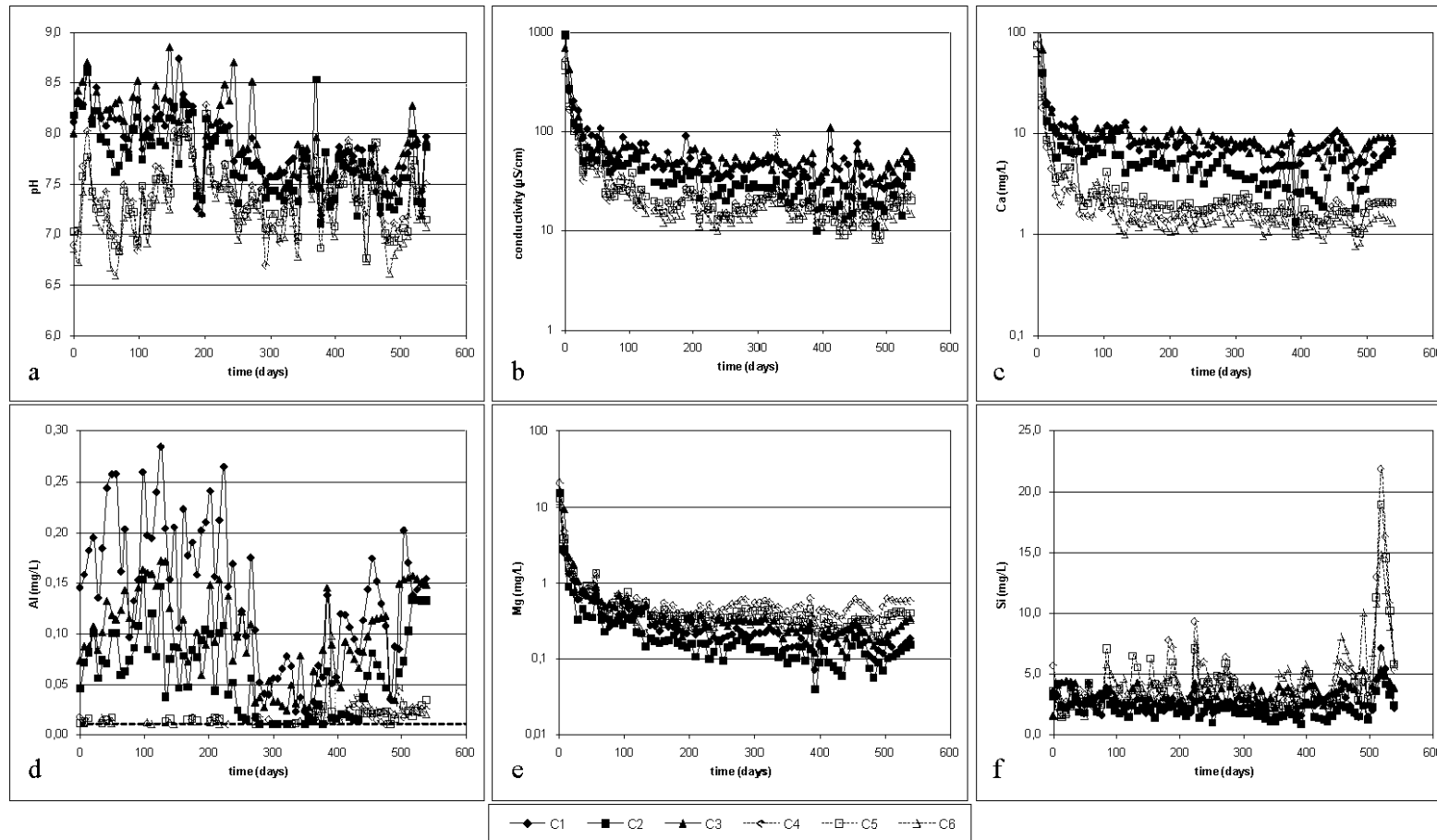


Figure 3.2 : Evolution of pH, conductivity, Ca, Al, Mg and Si concentrations in humidity cell tests on Lac Tio waste rocks (note the log scale for conductivity, Ca, and Mg; dashed lines represent the ICP-AES detection limit).

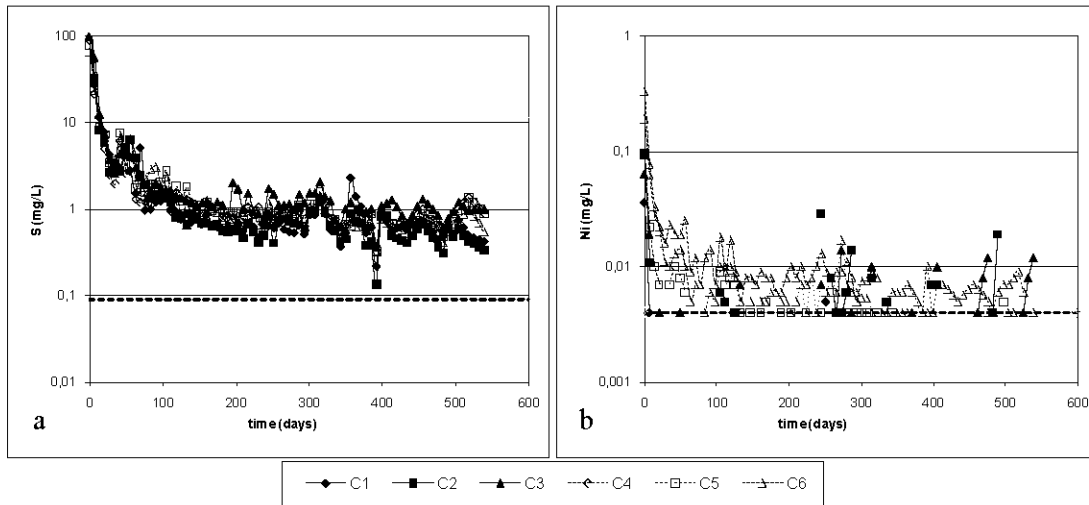


Figure 3.3 : Evolution of S and Ni concentrations from humidity cell tests (dashed lines represent the ICP-AES detection limit).

### 3.5.2 Mineralogical evolution during Tio mine waste rock weathering

The depletion curves for Ca (indicative of plagioclase dissolution) and S (as sulfates, indicative of sulfide oxidation) in humidity cells are shown in Figure 3.4. The depletion curves show a first stage characterized by a rapid elemental decrease, followed by stabilization in a second stage, generally after 10-50 days. Such a behavior was also observed by others in the literature (Scharer *et al.*, 1991, 1994; Cruz *et al.*, 2001; Benzaazoua *et al.*, 2004). The rapid elemental depletions observed in the first depletion stage and the subsequent slowdowns are explained by at least 3 mechanisms: (1) dissolution of oxidation products and readily soluble phases, (2) fine particle disappearance due to complete dissolution and (3) surface passivation due to secondary minerals precipitation (Scharer *et al.*, 1991; Cruz *et al.*, 2001; Villeneuve *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004). The Ca depletion slopes of the fresh samples are steeper than those of the weathered ones, while the S depletion slopes of the weathered samples are more similar to those of the fresh ones. Ni depletions are negligible and therefore not reported in Figure 3.4.



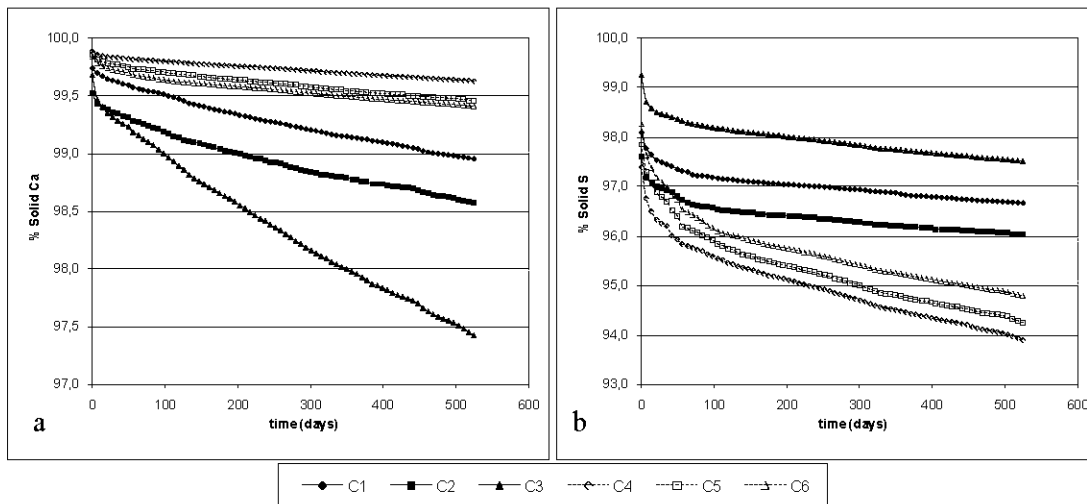


Figure 3.4 : Calcium (a) and sulfur (b) depletion curves for humidity cells.

The evolution of the cumulative normalized loadings (mg/kg) in the flushed waters shown in Figure 3.5 enable the determination of the elemental release rates (presented in Table 3.4), by linear regression within the stabilized portion of the curves. It is important to point out the difference between the weathering rate and the release rate. According to Sapsford *et al.* (2009), the weathering rate is defined as the rate (mass per unit time, often normalized to unit mass or unit area) at which a primary mineral is transformed into secondary products, whether soluble or insoluble, congruently or incongruently, whereas the release rate is the rate at which an element or species is driven away from a unit mass of rock per unit time. In kinetic tests such as those used in the present study, the release rate is stoichiometrically related to the weathering rate of a given primary mineral only when the considered reaction products are entirely flushed (not retained in the material).

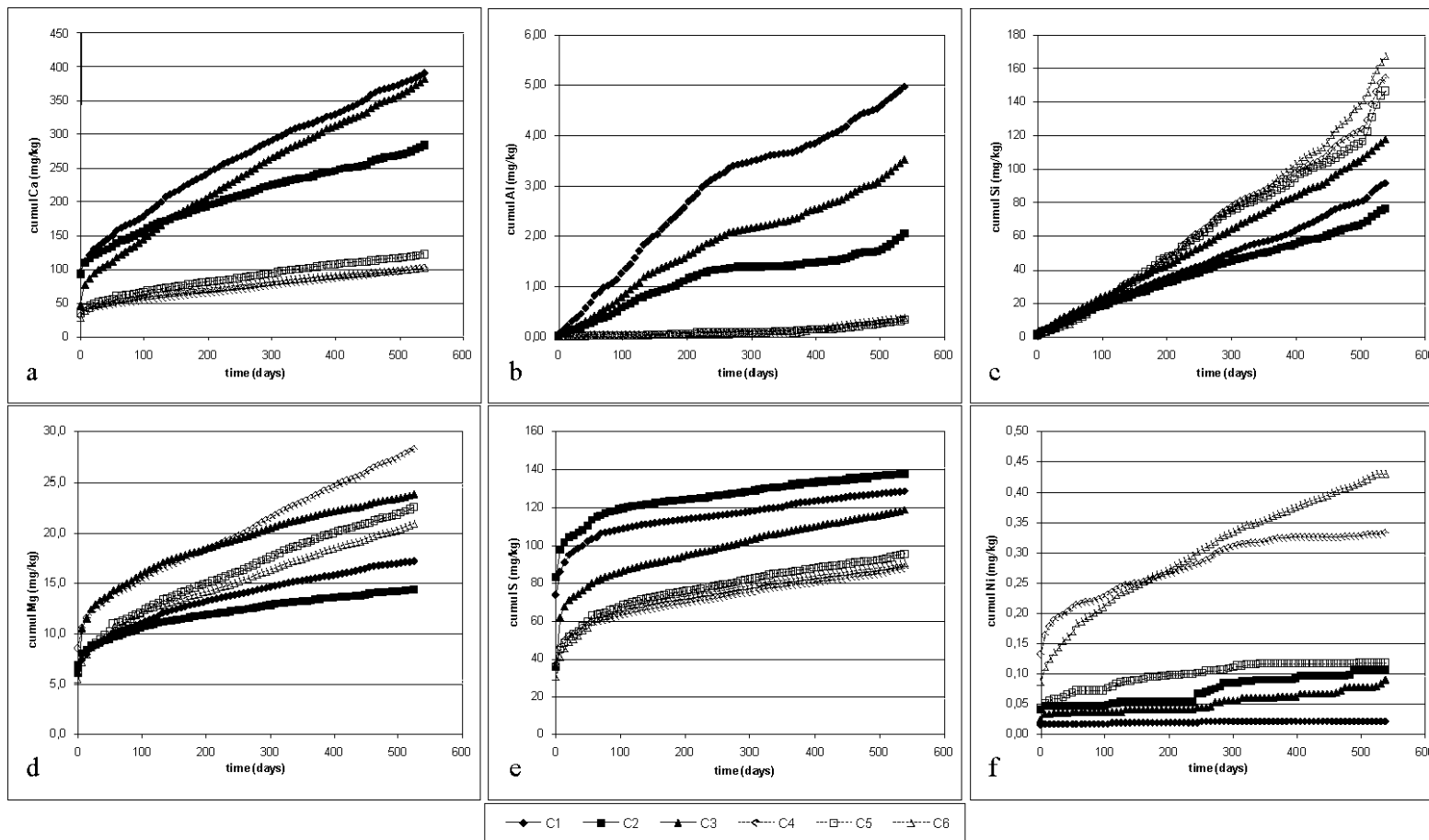


Figure 3.5 : Cumulated and normalized humidity cell loadings for oxidation/neutralization-related elements.

Tableau 3.4 : Elemental release rates and associated determination coefficients ( $R^2$ ) from humidity and weathering cells tests (>200 days)

	release rates ( $\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ )											
	Ca	$R^2$	S	$R^2$	Si	$R^2$	Mg	$R^2$	Al	$R^2$	Ni	$R^2$
C1	0.429	0.998	0.047	0.993	0.159	0.992	0.012	0.996	5.8E-03	0.974	4.7E-06	0.368
C2	0.245	0.995	0.040	0.988	0.119	0.991	0.008	0.991	1.8E-03	0.865	1.5E-04	0.860
C3	0.495	0.998	0.071	0.993	0.212	0.997	0.016	0.989	4.8E-03	0.972	1.2E-04	0.948
C4	0.108	0.999	0.052	0.995	0.267	0.969	0.031	0.998	7.2E-04	0.903	1.8E-04	0.792
C5	0.120	0.994	0.056	0.992	0.246	0.967	0.023	0.994	6.8E-04	0.851	6.0E-05	0.772
C6	0.088	0.997	0.050	0.994	0.319	0.976	0.021	0.998	1.1E-03	0.893	4.5E-04	0.990

The applicability of the linear regressions used for the determination of the release rates are evaluated by the determination coefficients ( $R^2$ ) shown in Table 3.4. An  $R^2$  of 1 indicates that the regression line perfectly fits the data. Most  $R^2$  values in Table 3.4 are close to unity ( $R^2 \geq 0.97$ ), enabling to interpret and compare these release rates, especially for Ca, Mg, Si and S. However, some  $R^2$  values are farther from unity ( $R^2$  as low as 0.37, Table 3.4), especially for elements which rendered concentrations very close to the analytical detection limits in the leachates, like Al and Ni. The S release rates are similar for all samples studied and vary between 0.040 and 0.071 mg/kg/d (0.120 and 0.213 mg/kg/d as sulfates) in humidity cell tests. The S release rates obtained from the fresh and weathered waste rocks are of the same order; assuming that all the sulfates did end up in the leachates, as no S-bearing oxidation products are suspected to form under the conditions of the kinetic tests (Figures 3.7 and 3.8c), the S release rates are indicative of the sulfide weathering rates. The very low sulfate levels in the post-testing solids ( $\leq 30$  ppm, not reported in this study; see Plante, 2010) support this assumption. Consequently, sulfide oxidation appears to occur at similar rates in the fresh and weathered waste rock samples when submitted to humidity cells. The Ca release rates are significantly higher in the fresh waste rocks samples (0.245-0.495 mg/kg/d) than in weathered ones (0.088-0.120 mg/kg/d), as expected from the plagioclase reaction mechanism previously explained (preferential Ca release from plagioclase in early weathering stage). Since no secondary Ca minerals are expected to precipitate according to the thermodynamic simulations (Figures 3.7 and 3.8), the Ca leached from the plagioclase is expected to remain

in solution in the conditions of the kinetic tests. Consequently, the Ca release rates in the fresh waste rock samples are expected to be stoichiometrically related to the plagioclase weathering rate.

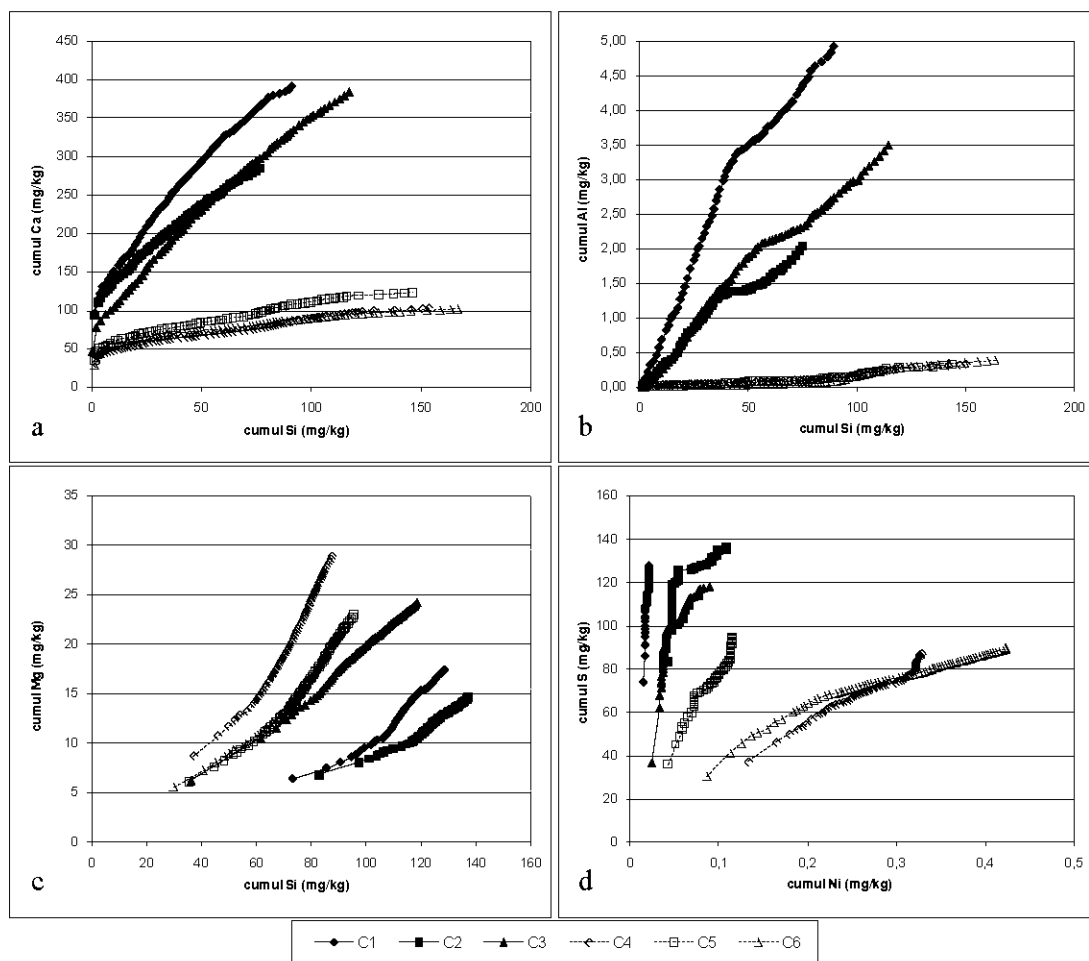


Figure 3.6 : Comparison of Ca-Si, Al-Si and S-Ni cumulated values in humidity cells.

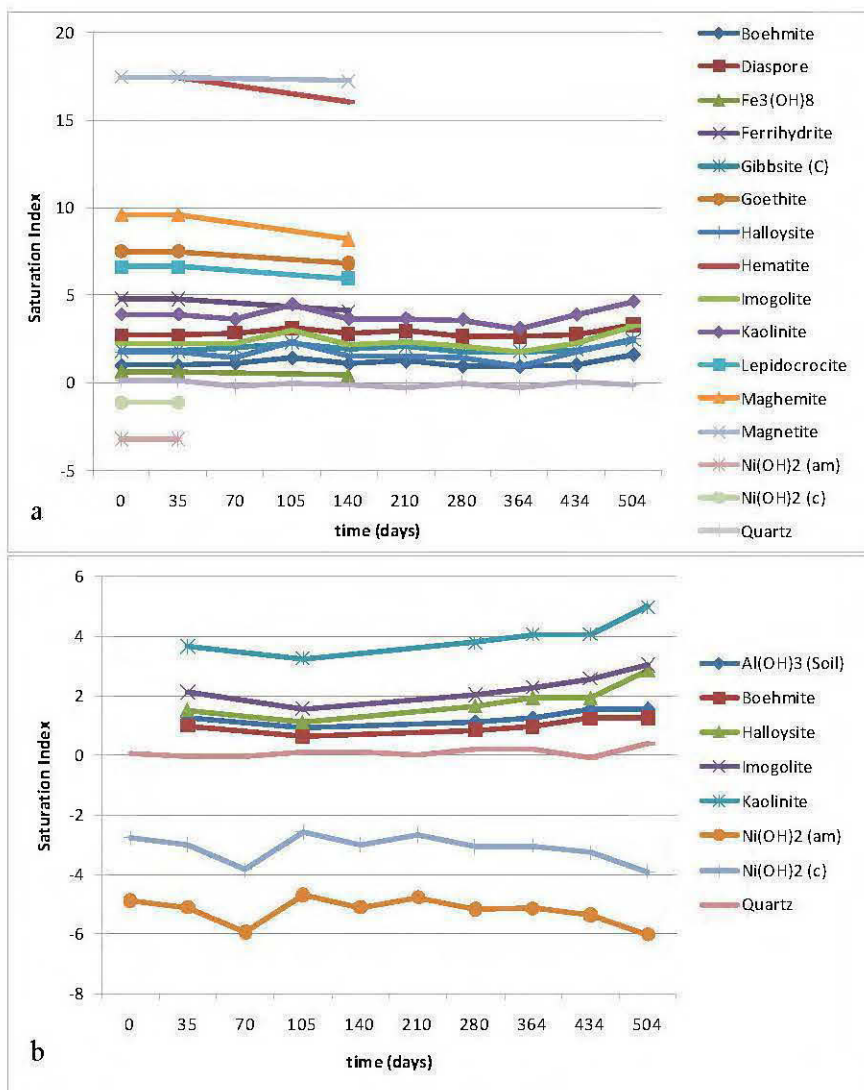


Figure 3.7 : Saturation indexes of secondary minerals throughout C1 (a) and C6 (b) humidity cell flushes.

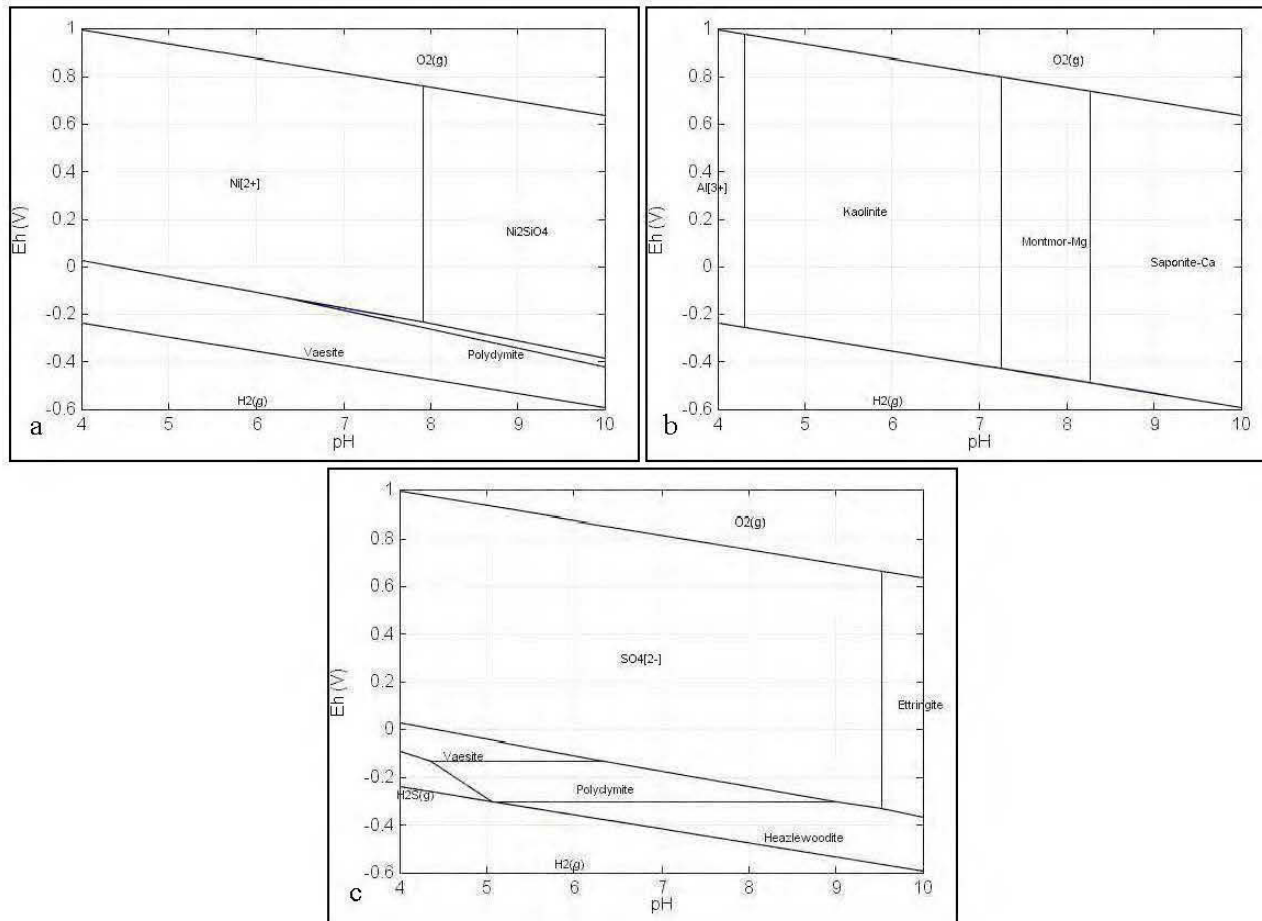


Figure 3.8 : Eh-pH diagram in typical conditions of the C6 humidity cell flush for Ni (a), Al (b) and sulfate (c) (modeled on JCHESS with 0.023 mg/L Al, 1.28 mg/L Ca, 0.304 mg/L Mg, 0.007 mg/L Ni, 1.88mg/L  $SO_4$ , 4.65 mg/L Si).

In the fresh waste rock samples, the Al release rates decrease at approximately 250 days, while the Si release rates increase, after 400-450 days. The kinetic tests render higher Si release rates in weathered samples, which suggest that weathered plagioclase surfaces in the Tio mine waste rock samples are already Ca and Al depleted according to the first 2 plagioclase reaction steps previously mentioned. As demonstrated in Figure 3.7, there is only a slight difference in the Saturation Index values of the Si-bearing secondary minerals (kaolinite, imagolite, halloysite) between fresh and weathered waste rock samples. Therefore, secondary mineral precipitation in fresh waste rocks doesn't seem to be the main reason explaining the higher Si release rates in weathered samples. The higher Si release rates and lower Ca release rates in weathered waste rocks are consistent with the development of a Ca-poor, Si-rich layer over the weathered plagioclase surface; once the Ca is leached from the surface layer of the plagioclase, more Si is released into solution, as expected from the plagioclase reaction steps previously discussed. The third plagioclase dissolution step (Muir *et al.*, 1990a, 1990b; Schweda *et al.*, 1997) is believed to release some of the acid adsorbed in the first 2 steps. The generally lower pH values obtained in the leachates obtained from weathered samples in humidity cell tests support this suggested mechanism.

The Mg release rates, related to ilmenite and pyroxene dissolution, are higher in weathered waste rocks (0.021-0.031 mg/kg/d) than in fresh ones (0.008-0.016 mg/kg/d), suggesting that pyroxenes and/or ilmenite seem to dissolve faster in weathered waste rocks. However, it is impossible from these results to specifically distinguish the behaviors of ilmenite and pyroxene. SEM images of altered ilmenite grains from the weathered sample C6 are shown in Figure 3.9. Ilmenite grains in Figure 3.9a, 3.9b, and 3.9d show obvious weathering of ilmenite preferentially over hematite. The EDS analyses of the weathered ilmenite shows almost complete Fe depletion, suggesting the remaining phase is something between pseudorutile (ideally  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) and leucoxene (believed to be similar to rutile,  $\text{TiO}_2$ ). On every altered ilmenite grain observed from the present study, there are clear boundaries between the altered and primary ilmenite, which was also observed in other studies (Mücke and Bhadra Chadhuri, 1991; Nair *et al.*, 2009, 2006). Each ilmenite grains in Figure 3.9 bear alteration products on the surface, even the apparently unaltered ilmenite grain shown on

Figure 3.9c; EDS analyses suggest that these secondary phases are all composed mainly of Si, Al and Mg. Moreover, thermodynamic simulations with JCHESS (Figure 3.8b) suggests Mg-montmorillonite  $((\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O})$  precipitation in the typical conditions encountered in the humidity cell tests conducted in this study. More insight is needed for a better understanding of the nature of this secondary phase. This mineral is not included in the VMinteq database used in the thermodynamical simulations, which explains its absence in the possible secondary phases considered in Figure 3.7. Finally, the Ni concentrations in the drainage waters are often below the analytical detection limit and therefore, the rates are rendered with poor  $R^2$  values (0.37-0.86) for most of the waste rock samples; only the C3 and C6 samples render high  $R^2$  values ( $>0.95$ ). It is therefore hazardous to link the Ni release rates to any mineralogical weathering rate in the present study.

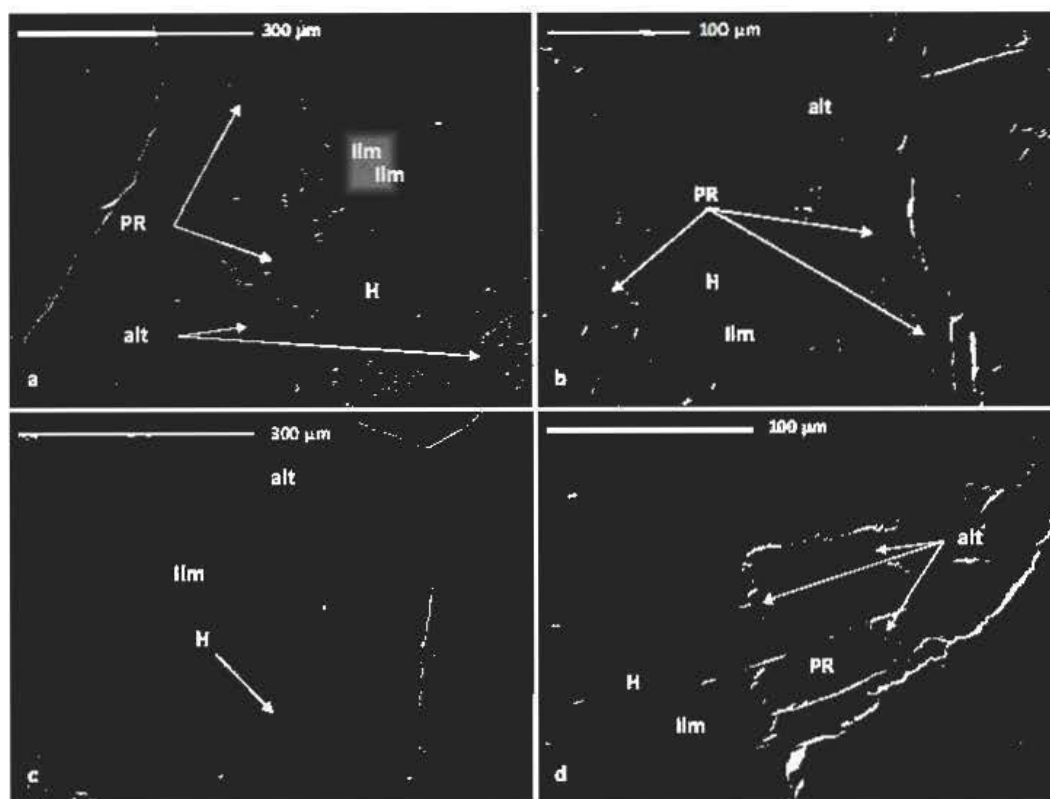


Figure 3.9 : SEM (BSE mode) images of altered hemo-ilmenite grains (Alt : Si, Al, Mg secondary phase; H : hematite; Ilm : ilmenite; PR : pseudorutile-like phase).



The differences in plagioclase weathering levels between samples are illustrated by plotting the cumulated normalized loadings of Ca versus Si and Al versus Si in Figures 3.6a and 3.6b respectively. It can be seen that the slopes of the Ca and Al versus Si loadings from the fresh waste rocks tend to decrease over time. However, the slopes corresponding to the weathered waste rocks are significantly lower than those of the fresh waste rocks. These tendencies show that weathering of the plagioclases within the fresh waste rocks in humidity cells have not reached the weathering level of the weathered waste rocks samples, even though there is a shift of the slopes from the fresh samples towards those the weathered samples in Figures 3.6a and 3.6b.

In the near-neutral conditions encountered in this study, Al could precipitate as various possible secondary phases like the hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , as kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) or as Mg-montmorillonite, as demonstrated by geochemical simulations with VMinteq and JCHESS (Figures 3.7a , 3.7b and 3.8b). Consequently, Al precipitation as secondary minerals (such as kaolinite in equation 1) in the conditions of the kinetic tests of the present study could explain the low Al levels close to the analytical detection limits. However, no Al secondary mineral is detected by XRD, meaning that either these secondary minerals are present at less than the XRD detection limit (approx 0.5 wt%) and/or that they are poorly crystallized and therefore undetectable by XRD. Poorly crystalline secondary minerals were established to form on weathered feldspar surfaces (Zhang & Lüttge, 2009 and references therein; Oberlin & Couty, 1970; Casey *et al.*, 1989; Nugent *et al.*, 1998; Hellmann *et al.*, 2003; Carroll & Knauss, 2005). The SEM images of weathered hemo-ilmenite grains (Figure 3.9) also suggest that the secondary minerals containing Al, Mg and Si are poorly crystallized in the conditions of the present study. Another secondary mineral suspected to precipitate in the Tio mine waste rocks is illite ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ), although it was not detected in thermodynamical simulations (K was not analyzed in the leachates and therefore not considered in the thermodynamic simulations) or by XRD. However, K is released by Tio waste rocks and illite is suspected to precipitate, as demonstrated in another study on Tio waste rocks (Plante, 2010). Moreover, K-bearing secondary minerals were

observed in polished sections of waste rock samples from the present study (Plante et al, 2010b).

The higher Si release rates in weathered waste rocks may be partly attributable to the dissolution of Si-bearing secondary minerals that could have formed on the surfaces either in the field or during kinetic testing. To illustrate the dissolution of such secondary phases, equations 3-10 to 3-12 depict kaolinite dissolution. According to Cama *et al.* (2002), kaolinite dissolution in acid is expressed by equation 3-10. In near-neutral conditions, each  $\text{Al}^{3+}$  ion produced is hydrolyzed to  $\text{Al}(\text{OH})_3$  by generating  $3\text{H}^+$  ions each (equation 3-11). The combination of kaolinite dissolution and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipitation can be expressed as a neutral process (equation 3-12), as it neither produces nor consumes acid at near-neutral conditions (with  $\text{Al}^{3+}$  hydrolysis).



Therefore, the dissolution of Si-bearing secondary minerals like kaolinite could partially explain the higher Si release rates in weathered waste rock samples, in addition to incongruent dissolution of weathered plagioclase surfaces releasing more Si into solution than fresh ones and the increase of pyroxene reactivity. Plagioclase samples ( $\text{Ab}_{90}\text{An}_{10}$ , which is 90 % albite and 10 % anorthite, containing low Ca levels) naturally weathered in slightly acidic soils (pH 4.9-5.6) showed a largely amorphous coating Al enriched and Na depleted, and that the depleted feldspar surfaces underneath the coatings are Al and Na depleted (Nugent *et al.*, 1998). It was also demonstrated (Nugent *et al.*, 1998) that these coatings developed within the first few months of field weathering. Finally, the coatings were obvious under AFM (atomic force microscopy) and detectable by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) techniques, but largely undetected by SEM. Thus, it is possible that the plagioclases in the weathered Tio mine waste

rocks (and after weathering of fresh waste rocks in kinetic tests) are coated by an amorphous Al-bearing coating undetected by SEM and XRD in the present study.

### 3.5.3 Long term assessment of AMD generation

The main neutralizing minerals in the Tio mine waste rocks are plagioclase (labradorite; 16 to 45 wt% in Table 3.3) and pyroxenes (enstatite/pigeonite; 9 to 27 wt% total in Table 3.3). The pyroxenes are known to dissolve faster than labradorite by about an order of magnitude (Wilson, 2004; Brantley, 2003; Kwong, 1993). However, labradorite is believed to be twice more effective in acid-neutralization than pyroxenes when compared with static tests (Paktunc, 1999a; Jambor *et al.*, 2003, 2007). Hence, in the presence of plagioclases, the pyroxenes reaction to acid production could be favored with a decrease of plagioclase reactivity associated to its depletion. The higher Mg release rates in weathered waste rock samples than those observed for fresh ones suggest that the pyroxene contribution to acid neutralization increases in the weathered waste rock (considering that Mg release from ilmenite is the same or lower in weathered samples). The low Mn values (not reported in this study) obtained in the leachates from all waste rock samples do not enable an efficient discrimination of pyroxene and ilmenite dissolution (the main Mg sources in the waste rocks).

The long term assessment of AMD generation potential of mine wastes can be done by the use of oxidation-neutralization curves (Benzaazoua *et al.*, 2001, 2004; Villeneuve *et al.*, 2003). These curves compare the evolution of the products of sulfide oxidation (dissolved S as sulfates in the present work) with those of acid neutralization (such as Ca and Mg from plagioclases and pyroxenes in the present study). The long term assessment of AMD generation is performed by extrapolating the oxidation-neutralization curves and by plotting the initial solid sample values for comparison; if the points plot on the oxidation side of the extrapolation, the material is likely AMD generating in the long term. This interpretation method is based on the interdependent hypotheses that (1) the ratio between the oxidation and neutralizing products stays linear and that (2) mineralogy will not affect the linearity of the

long-term relation (ex. depletion of a mineral, precipitation of new secondary phase). It was demonstrated that these hypotheses were respected for the long term weathering of high neutralization potential mine tailings, for which the neutralization was mainly provided by carbonates (Benzaazoua *et al.*, 2004) and also by silicates (Hakkou *et al.*, 2008).

In the Tio mine waste rocks, the main neutralization product not suspected to be affected by secondary mineral precipitation is Ca; the Ca cumulated normalized loadings against S in humidity cell tests are shown in Figure 3.10a. The curves show two phases separated by an inflection point: a lower slope value in the first days of testing followed by a steeper slope for the rest of the duration. Such an inflection point towards the neutralization products was observed in studies involving carbonate neutralization (Villeneuve *et al.*, 2003, 2004), and is caused by (1) surface passivation of the sulfides and/or (2) an exaggeration of the leaching of neutralization products (Villeneuve *et al.*, 2003, 2004). The surface passivation of the sulfides could explain the curve shapes obtained for the cumulated normalized S loadings shown in Figure 3.5e. The preferential Ca release is believed to take place on the fresh waste rocks samples but not in the weathered ones, because of the plagioclase dissolution behavior presented in the literature background. In fact, the slope difference before and after the inflection point is more pronounced in the fresh than in the weathered waste rock samples, suggesting that the inflection point is mainly due to preferential Ca leaching from the plagioclases in early weathering stages. The slope and  $R^2$  values of the linear regressions of the cumulated Ca vs S curves are presented in Table 3.5; the slopes of the fresh waste rock samples (6.4-10.0) are significantly higher than those of the weathered ones (1.65-2.06), with satisfactory  $R^2$  values ranging between 0.991 and 0.999. These results are a consequence of the non stoichiometric Ca release in early plagioclase weathering stages.

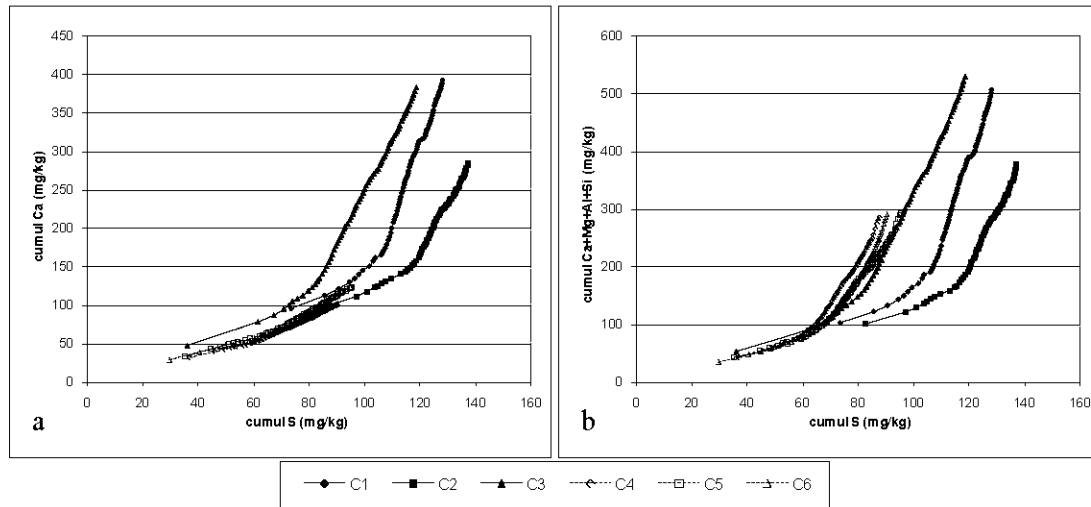


Figure 3.10 : Oxidation-neutralization curves for humidity cells considering Ca (a) and Ca+Mg+Al+Si (b) versus S.

The extrapolation of the oxidation-neutralization curves and the points of the initial Ca and S values are plotted in Figure 3.11. The C1 and C2 initial Ca values plot very close to the extrapolated curves, while for C3 they plot as acid-generating (Figure 3.11a); therefore the long-term AMD generation potential of the fresh waste rocks is uncertain to acid-generating. On the other hand, the weathered waste rocks Ca and S initial values (Figure 3.11b) plot far from the extrapolations on the neutralization side, demonstrating that the waste rocks should not generate AMD in the long term. The preferential Ca release in fresh waste rocks, because of the plagioclase dissolution mechanism, explains these results. However, the interpretation hypotheses of these oxidation-neutralization curves are not respected for the fresh waste rocks in the present study, as plagioclase dissolution behavior changes with time (preferential Ca and Al dissolution in the early weathering stages). Nevertheless, one can assume that the weathered waste rocks response to kinetic tests are more representative of the long term behavior needed to assess the long-term AMD generation potential. Therefore, only the weathered waste rock results should be considered in the long term assessment of AMD generation of the Tio mine waste rocks, which suggests that the waste rocks are not acid-generating. Using the oxidation-neutralization curves involving only Ca as the neutralizing products takes into account only the plagioclase contribution to overall neutralization, and possibly the contribution of other minor Ca-bearing minerals. Not taking the pyroxene

contribution in the overall neutralization is therefore conservative as pyroxenes are the second most important neutralizing minerals in the Tio mine waste rocks (see Table 3.3).

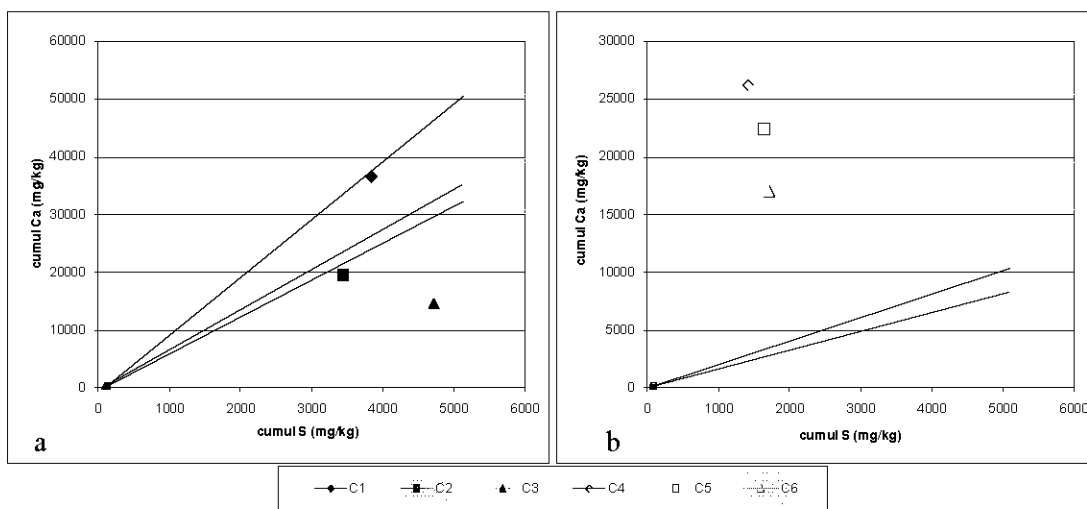


Figure 3.11 : Oxidation-neutralization curves extrapolation for fresh (a) and weathered (b) waste rocks.

In addition to Ca released by the plagioclases in response to sulfide oxidation, the Mg, Al and Si releases are also related to silicate dissolution. Therefore, all these elements could be considered as neutralization products in the oxidation-neutralization curve; the cumulative normalized loadings of Ca+Mg+Al+Si versus S are shown on Figure 3.10b, while the slopes and  $R^2$  values are presented on Table 3.5. The comparison of the initial Ca+Mg+Al+Si values of the solid samples is not relevant, because Mg, Al and Si are associated to other non neutralizing minerals. However, it is interesting to note that the slopes of the fresh and weathered waste rocks Ca+Mg+Al+Si versus S loadings are much more similar (between 7 and 14) than the slopes of only the Ca versus S loadings (between 1 and 10). The similarities are explained by the fact that plagioclase in weathered waste rocks release more Si and Mg than the fresh ones, which release more Ca. Thus, the higher Mg and Si releases compensate for the lower Ca releases in weathered waste rocks and consequently, the slopes considering Ca+Mg+Si+Al are similar. Other studies obtained oxidation-neutralization curve slopes from fresh and weathered tailings that were similar to each other, where the neutralization was

provided mainly by carbonates (Villeneuve *et al.*, 2003, 2004, 2009; Benzaazoua *et al.*, 2004).

Tableau 3.5 : Characteristics of oxidation-neutralization curves for humidity cells (> 70days)

cumul. Norm Ca/S		cumul. Norm Ca+Mg+Al+Si/S	
slope	R <sup>2</sup>	slope	R <sup>2</sup>
10.0	0.991	13.8	0.993
6.4	0.994	9.55	0.994
7.0	0.999	10.0	0.998
1.94	0.996	7.34	0.990
2.06	0.998	6.51	0.990
1.65	0.995	7.56	0.975

These results have important implications for long-term extrapolations of kinetic test results. Firstly, it means that even though the main neutralizing minerals react differently after 25 years of natural weathering (regarding Ca, Mg, Al and Si release), the response of the fresh waste rocks to kinetic tests are very similar to those of the weathered waste rocks when considering all the elements related to silicate dissolution, including those implicated in secondary phase precipitation. Therefore, the hypotheses of the oxidation-neutralization curves are respected when silicate neutralization products (Ca, Mg, Al and Si) are considered. This in turn implies that the precipitation of secondary Mg, Al and Si minerals for the fresh and weathered waste rocks do not affect the linearity of the oxidation-neutralization relation in the long term (at least for 25 years of weathering). Therefore, the long-term extrapolation of kinetic cell results can be done for the Tio mine waste rocks (and possibly for other waste rocks whose neutralization is provided by the neutralizing silicates plagioclase and pyroxenes), as it was done by Benzaazoua *et al.* (2004) for mine tailings in which neutralization mainly came from carbonates.

### 3.6 Discussion

Since sulfides oxidize at similar rates in fresh and weathered Tio mine waste rocks (Table 3.4), the Ni release rates of fresh and weathered waste rocks should be of the same order. However, the Ni release rates of the weathered waste rocks are about an order of magnitude greater than those of the fresh waste rocks (Table 3.4) in humidity cell tests. The exact difference between fresh and weathered Ni release rates is difficult to establish because the Ni levels in leachates are regularly close or below the detection limit, and therefore linear regressions of the cumulative Ni releases versus time renders poor determination coefficients ( $R^2$ ) in most of the humidity cell tests and for the fresh samples in weathering cells (Table 3.4). The relation between S and Ni releases are illustrated in Figure 3.6d by comparing the S versus Ni cumulative normalized loadings. The slopes of the cumulative normalized loadings of S versus Ni of the fresh waste rocks tend to get closer to those of the weathered waste rocks with prolonged kinetic testing. Assuming that Ni is released from sulfide oxidation, two main hypotheses have to be considered in order to explain the Ni release rates differences between the fresh and altered waste rocks: (1) precipitation as secondary Ni phases and (2) Ni sorption within the waste rock materials.

Geochemical modeling using Vminteq (Figure 3.7) show that no secondary Ni hydroxide ( $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{am})}$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{c})}$ ) is suspected to precipitate in the conditions of the kinetic tests. Geochemical simulations in JCHESS (Figure 3.8) indicate that the secondary Ni silicate  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  species is suspected to precipitate at  $\text{pH} > 8$ . The pH values measured in the humidity cell test leachates from the fresh waste rocks tend to decrease from 8.5 at the beginning to below 8 after 250 days, while in the case of the weathered waste rocks the pH is rarely over 8 (Figure 3.2). Moreover, the formation of secondary Ni minerals generally tend to be kinetically slow (Gunsinger *et al.*, 2006, from Xue *et al.*, 2001 and Alpers *et al.*, 2004) and thus discrete minerals may be absent even though they are thermodynamically stable. Therefore, secondary Ni minerals are most likely not responsible for the absence of Ni in the leachates of the kinetic tests in the present study.



Ni sorption is a phenomenon known to be present on the Tio mine waste rock surfaces (Plante *et al.*, 2010a). Many of the minerals found in the Tio mine waste rocks (ilmenite, plagioclase, chlorite, mica, spinel) show Ni sorption capacities presented in details in another study (Plante *et al.*, 2010a); plagioclase and ilmenite were demonstrated to be the main Ni sorption supports in the Tio mine waste rocks. Ni sorption is probably occurring on plagioclase surfaces via layered double hydroxides (LDH), as discussed earlier in the present paper. XPS measurements showed that the sorbed Ni was similar to Ni(OH)<sub>2</sub> on all these minerals (Biesinger *et al.*, 2009; Plante *et al.*, 2010a).

In addition to Ni sorption on primary minerals of the Tio mine waste rocks, some of the secondary minerals believed to form in the waste rocks are known to have Ni sorption capabilities. For example, Kaolinite metal sorption is a well-documented phenomenon (e.g. Dadhich *et al.*, 2003; Nachtegaal & Sparks, 2003; Yavuz *et al.*, 2003; Gu & Evans, 2008; Gupta & Bhattacharyya, 2008;). Co (whose behavior is similar to Ni) uptake by kaolinite occurs in two stages (Thompson *et al.*, 2000) during sorption experiments: a rapid initial uptake followed by slow uptake that continued even after thousands of hours, illustrating that equilibrium was difficult to achieve in the experiments. Consequently, these authors point out that equilibrium models probably offer only approximate simulation of kaolinite metal sorption and similar laboratory sorption systems, particularly when experiments are of much shorter duration. Ni uptake by kaolinite without reaching equilibrium within up to 7 months was also observed (Nachtegaal & Sparks, 2003), revealing the formation of a Ni-Al LDH at the kaolinite surface resistant to mild desorption agents (0.02 M NaCl at pH6, 0.1M NaNO<sub>3</sub> at pH 6, and HNO<sub>3</sub> at pH 4). Illite, a secondary mineral also believed to be present in the weathered Tio mine waste rocks, is also known as a Ni-sorbent material (e.g. Echeverría *et al.*, 2003; Cama *et al.*, 2005; Gu and Evans, 2007; Bradbury & Baeyens, 2009); Ni is retained on illite surfaces by precipitation of Ni-Al LDH (Elzinga & Sparks, 2003), adsorbed as an outer-sphere complex (Elzinga & Sparks, 2003) or inner-sphere complex (Echeverría *et al.*, 2003) and therefore, illite must be considered as a potential Ni sink in the present kinetic test work. Ni sorption on weathered waste rock samples were shown not to reach equilibrium

within 72 hours, while on the fresh waste rocks equilibrium was attained; these behaviours may be explained by the hypothesis that secondary minerals play a significant role in Ni sorption of the weathered Tio mine waste rocks.

Iron secondary minerals likely to precipitate in CND conditions (such as goethite, ferrihydrite or amorphous  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , lepidocrocite, magnetite and hematite; see Figure 3.7) are known to play an important role in controlling the metal release in mine waters by sorption or co-precipitation (Alpers *et al.*, 1994; Jambor & Blowes, 1998; Heikkinen & Raisanen, 2008). Also, both circumneutral pH and the presence of sulfates in drainage waters have been found to increase metal uptake by secondary iron oxyhydroxides phases (Swedlund & Webster, 2001; Swedlund *et al.*, 2003, 2009; Heikkinen & Raisänen, 2008). Sequential extractions on naturally weathered Tio mine waste rocks and post-kinetic test samples show that a significant portion of Ni is associated with reducible phases, mainly composed of iron oxyhydroxides (Plante *et al.*, 2010a) SEM observations on polished sections of the Tio mine waste rocks show abundant iron oxyhydroxides phases, particularly around weathered iron sulfide particles (Pepin, 2009; Plante, 2010).

The fact that the weathered samples release more Ni vs S than the fresh ones (Figure 3.6d) suggest that either (1) their Ni uptake has reached a level close to its maximum uptake capacity, leaving more Ni in solution than in fresh waste rocks and/or that (2) secondary Si and Al mineral precipitation and their subsequent Ni uptake is of lesser extent in the weathered waste rocks than on the fresh waste rocks, as suggested by geochemical simulations (Figures 3.7 and 3.8). Both these hypotheses are consistent with the general observation that weathered waste rocks release more Ni than the fresh ones.

Some of the Tio mine waste rocks piles on the field generate Ni-contaminated neutral drainage that may exceed the regulated levels. However, the humidity cell leachates show Ni concentrations way below the regulated levels, even for weathered waste rock samples.

Consequently, humidity cell tests on the Tio mine waste rocks do not adequately predict the Ni levels that are observed on field test pads and in actual waste rock piles at the mine site (Bussière *et al.*, 2008; Pepin, 2009; Plante, 2010;). These results highlight the difficulty of extrapolating the humidity cell results to the field scale for CND generating mine waste. Only taking humidity cell tests into account in the drainage quality prediction of the Tio mine waste rocks, without separate sorption studies and field observations and investigations, would have generated a false safe assessment for drainage quality at the Tio mine site. However, humidity cell tests to evaluate the waste rock geochemical behavior, which is critical in understanding the development of DNC conditions on the field scale.

### 3.7 Conclusion

The main conclusions that can be drawn from this study are:

- The acid-neutralization capacities of the Tio mine waste rocks are provided mostly by plagioclase and pyroxene minerals in the waste rocks;
- Secondary minerals are ubiquitous in the weathered waste rocks and control the mobility of Al, Mg and Si in drainage waters;
- Even though the main neutralizing minerals react differently after 25 years of natural weathering (regarding Ca, Mg, Al and Si release), the response of the fresh waste rocks during humidity cell leaching are very similar to those of the weathered waste rocks when considering all the elements related to silicate dissolution, including those implicated in secondary phase precipitation;
- The long-term extrapolation of kinetic cell results to the long term can be done for the Tio mine waste rocks (and possibly for other waste rocks whose neutralization is provided by the neutralizing silicates plagioclase and pyroxenes), as it was done by Benzaazoua *et al.* (2004) for mine tailings in which neutralization mainly came from carbonates;
- The Tio mine waste rocks would not be not acid generating in the long term, as determined by humidity cells on fresh and weathered waste rocks interpreted by conservative oxidation-neutralization curves;

- Even though sulfide oxidation occurs at similar rates in fresh and weathered waste rocks, Ni generation is greater in weathered waste rocks, as Ni sorption capacities of the weathered waste rocks are approaching saturation.

These results highlight the fact that metal mobility in near-neutral drainage is often driven by sorption phenomena that are not straightforward. Although humidity cells implicitly account for sorption phenomena in the overall geochemistry of the system, the present study demonstrates that separate sorption studies are needed to adequately interpret the humidity cell results for the Tio mine waste rocks. The present study also highlights the limits of humidity cell tests in predicting field-scale metal loadings: the Ni levels remain well below the observed levels on the field. More insight is needed in order to extrapolate lab results to the field scale.

### **3.8 Acknowledgements**

The authors would like to thank the NSERC Polytechnique-UQAT Chair in Environment and Mine Wastes Management and the NSERC Collaborative Research and Development Grants for funding of this project. The authors would also like to thank Donald Laflamme of Rio Tinto, Iron and Titanium, Inc., for the funding and constant support of this project, as well as Genevieve Pepin for providing samples and insight in the project. Alain Perreault, Mélanie Bélanger and Mathieu Villeneuve of URSTM, UQAT are also acknowledged for their laboratory support during this project.

### **3.9 References**

- Alpers CN, Nordstrom DK (1999) Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. In Plumlee GS, Logsdon MJ (Ed), *Environmental Geochemistry of mineral deposits*. Soc Econ Geol, Littleton, CO.
- Alpers CN, Blowes DW, Nordstrom DK, Jambor, JL (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Blowes DW, Jambor JL (Eds) *The Environmental*

- Geochemistry of Sulfide Mine-wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, pp. 246–270.
- Aubertin M, Bussière B, Bernier L (2002) Environnement et gestion des résidus miniers. In: Polytechnique, P.i.d. (Ed), Montreal, Qué., Canada.
- Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais AM, Archambault, M (2004) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environ Geol* 46: 1086-1101.
- Biesinger MC, Payne BP, Lau LWM, Gerson A, Smart RSC (2009) X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf Interface Anal* 41: 324-332.
- Blum AE, Stillings LL (1995) Feldspar dissolution kinetics. *Rev Mineral Geochem* 31: 291-351.
- Bradbury MH, Baeyens B (2009) Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 990-1003.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 60: 309-319.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Can Geotech J* 44: 1019-1052.
- Bussiere B, Benzaazoua M, Aubertin M, Mbonimpa M (2004) A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environ Geol* 45 : 609-622.
- Bussiere B, Dagenais, AM, Villeneuve M, Plante B (2005) Caractérisation environnementale d'un échantillon de stériles de la mine Tio. Technical report, Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), Rouyn-Noranda, Qué., Canada.
- Bussière B, Benzaazoua M, Plante B, Pepin G, Aubertin M, Laflamme D (2008) Évaluation du comportement géochimique des stériles de la mine Tio, Havre-Saint-Pierre, Québec. Proc of the Symposium 2008 sur l'Environnement et les mines, Rouyn-Noranda, Québec, Canada. CD-ROM.
- Cama J, Metz V, Ganor J (2002) The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 66: 3913-3926.
- Cama J, Ayora C, Querol X, Moreno N (2005) Metal adsorption on clays from pyrite contaminated soil. *J Environ Eng* 131: 1052-1056.
- Carroll SA, Knauss KG (2005) Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO<sub>2</sub>(aq), Al(aq), and temperature. *Chem Geol* 217: 213-225.

- Casey WH, Westrich HR, Massis T, Banfield JF, Arnold GW (1989) The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chem Geol* 78: 205-218.
- Cruz R, Mendez BA, Monroy M, Gonzalez I (2001) Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Appl Geochem* 16: 1631-1640.
- Dadhich AS, Beebi SK, Kavitha GV, Chaitanya KVK (2003) Adsorption kinetics of Ni(II) using Kaolinite clay part-I. *Asian J Chem* 15, 772-780.
- Echeverría J, Indurain J, Churio E, Garrido J (2003) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids Surf A* 218: 175-187.
- Eick MJ, Naprstek BR, Brady PV (2001) Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: Residence time effects. *Soil Sci* 166: 11-17.
- Elzinga EJ, Sparks DL (2001) Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci Soc Am J* 65: 94-101.
- D'Espinose De La Caillerie JB, Kermarec M, Clause O (1995) Impregnation of  $\gamma$ -alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization. *J Am Chem Soc* 117: 11471-11481.
- Felmy AR, Griven JB, Jenne EA (1984) MINTEQA2: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. National Technical Information Services, Springfield, Virginia.
- Ford RG, Scheinost AC, Scheckel KG, Sparks DL (1999) The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environ Sci Technol* 33: 3140-3144.
- Frost MT, Grey IE, Harrowfield IR, Mason K (1983) The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia. *Mineral Mag* 47: 201-208.
- Grey I, MacRae C, Silvester E, Susini J (2005) Behaviour of impurity elements during the weathering of ilmenite. *Mineral Mag* 69: 437-446.
- Gu X, Evans LJ (2007) Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *J Coll Interf Sci* 307: 317-325.
- Gu X, Evans LJ (2008) Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim Cosmochim Acta* 72: 267-276.
- Gunsinger MR, Ptacek CJ, Blowes DW, Jambor JL, Moncur MC (2006) Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Appl Geochem* 21: 1301-1321.

- Hakkou R, Benzaazoua M, Bussière B (2008) Acid mine drainage at the abandoned kettara mine (Morocco): 2. mine waste geochemical behavior. *Mine Water Environ* 27: 160-170.
- Heikkinen P, Räisänen M, Johnson R (2009) Geochemical Characterization of Seepage and Drainage Water Quality from Two Sulphide Mine Tailings Impoundments: Acid Mine Drainage versus Neutral Mine Drainage. *Mine Water Environ* 28: 30-49.
- Heikkinen PM, Räisänen ML (2008) Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *J Geochem Explor* 97: 1-20.
- Hellmann R, Penisson JM, Hervig RL, Thomassin JH, Abrioux MF (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: Evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Phys Chem Miner* 30: 192-197.
- Hodgkinson J, Cox ME, McLoughlin S (2008) Coupling mineral analysis with conceptual groundwater flow modelling: The source and fate of iron, aluminium and manganese in a back-barrier island. *Chem Geol* 251: 77-98.
- Holmström H, Salmon UJ, Carlsson E, Petrov P, Öhlander B (2001) Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation. *Sci Total Environ* 273: 111-133.
- Inskip WP, Nater EA, Bloom PR, Vandervoort DS, Erich MS (1991) Characterization of laboratory weathered labradorite surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 787-800.
- Jambor JL, Blowes DW (1998) Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. In Cabri LJ, Vaughan DJ (Eds.), *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Mineralogical Association of Canada, Short course Series, vol. 27, pp. 367-401.
- Jambor JL, Dutrizac JE, Raudsepp M (2007) Measured and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types. *Environ Geol* 52: 1019-1031.
- Janßen A, Golla-Schindler U, Putnis A (2008) The mechanism of ilmenite leaching during experimental alteration in HCl-solution. In: *Proc EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1-5 September 2008, Aachen, Germany*. pp. 825-826.
- Johnson RH, Blowes DW, Robertson WD, Jambor JL (2000) The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J Contam Hydrol* 41: 49-80.
- Lawrence RW, Scheske M (1997) A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environ Geol* 32: 100-106.

- Lawrence RW, Wang Y (1997) Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In Proc 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD). Vancouver, Canada, pp. 451-464.
- Lener EF (1997) Mineral chemistry of heavy minerals in the Old Hickory Deposit, Sussex and Dinwiddie Counties, Virginia. Ph.D. Thesis at the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- Li MG (2000) Acid Acid Rock Drainage Prediction for Low-Sulfide, Low-Neutralization Potential Mine Wastes. In: Proc 5th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Denver, USA, p.567-580
- McGregor RG, Blowes DW, Jambor JL, Robertson WD (1998) Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada. *Environ Geol* 36: 305-319.
- MEND (1991) Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND Project 1.16.1b, report by Coastech Research. MEND, Natural Resources Canada.
- Mücke A, Bhadra Chaudhuri JN (1991) The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucosene. *Ore Geol Revi* 6: 25-44.
- Muir IJ, Bancroft MG, Nesbitt WH (1989) Characteristics of altered labradorite surfaces by SIMS and XPS. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 1235-1241.
- Muir IJ, Bancroft MG, Shotyk W, Nesbitt WH (1990a) A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 2247-2256.
- Muir IJ, Bancroft GM, Nesbitt HW (1990b) Analysis of dissolved plagioclase mineral surfaces. *Surf Interface Anal* 16: 581-582.
- Muir IJ, Nesbitt HW (1992) Controls on differential leaching of calcium and aluminum from labradorite in dilute electrolyte solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 56: 3979-3985.
- Muir IJ, Nesbitt HW (1997) Reactions of aqueous anions and cations at the labradorite-water interface: Coupled effects of surface processes and diffusion. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 265-274.
- Nachtegaal M, Sparks DL (2003) Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environ Sci Technol* 37: 529-534.
- Nair AG, Suresh Babu DS, Vivekanandan KL, Vlach SRF (2006) Differential Alteration of Ilmenite in a Tropical Beach Placer, Southern India: Microscopic and Electron Probe Evidences. *Resour Geol* 56: 75-81.
- Nair AG, Suresh Babu DS, Damodaran KT, Shankar R, Prabhu CN (2009) Weathering of ilmenite from Chavara deposit and its comparison with Manavalakurichi placer ilmenite, southwestern India. *J Asian Earth Sci* 34: 115-122.



- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2008) Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Appl Geochem* 23: 3545-3560.
- Nicholson RV (2004) Overview of near neutral pH drainage and its mitigation: results of a MEND study. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada, may 2004
- Nugent MA, Brantley SL, Pantano CG, Maurice PA (1998) The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature* 395, 588-591.
- Oberlin A, Couty R (1970) Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200 °C. *Clays Clay Miner* 18 (6): 347-356.
- Oelkers EH, Schott J (2001) An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 1219-1231.
- Paktunc AD (1999) Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. In Azcue JM (Ed.), *Environmental impacts of mining activities, emphasis on mitigation and remedial measures*. pp. 19-40.
- Paktunc AD (1999) Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environ Geol* 39: 103-112.
- Peltier E, Allada R, Navrotsky A, Sparks DL (2006) Nickel solubility and precipitation in soils: A thermodynamic study. *Clays Clay Miner* 54: 153-164.
- Pepin G (2009) Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. Master's degree, Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montreal, Québec, Canada.
- Pepin G, Bussière B, Aubertin M, Benzaazoua M, Plante B, Laflamme D, Zagury GJ (2008) Field experimental cells to evaluate the generation of contaminated neutral drainage by waste rocks at the Tio mine, Quebec, Canada. *Proc 10th International Mine Water Association (IMWA) Congress on Mine Water and the Environment, Czech Republic*, pp. 309-312
- Pettit CM, Scharer JM, Chambers DB, Halbert BE, Kirkaldy JL, Bolduc L (1999) Neutral mine drainage. *Proc Sudbury 1999 Mining and the Environment International Conference*, vol. 2, pp. 829-838
- Plante B (2005) Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide. In Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Pepin G, Laflamme D (2008) Geochemical behaviour of nickel contained in Tio mine waste rocks. In: Rapantova, N., Hrkal, Z. (Eds) *Proc*

- 10th International Mine Water Association (IMWA) Congress on Mine Water and the Environment, Czech Republic, pp. 317-320
- Plante B (2010) Prédiction du drainage neutre contaminé en Ni: cas de la mine Tio. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC, Pratt AR (2010a) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces and its effect on drainage geochemistry. To be published.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2010b) Contaminated neutral drainage prediction: kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells. To be published.
- Price WA, Kwong Y TJ (1997) Waste Rock Weathering, Sampling and Analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment Database, In: Proc 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, p31-45.
- Price WA, Morin K, Hutt N (1997) Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing. Proc 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, Canada.
- QIT (2005) Preparing a sustainable future – Social and Environmental Report 2005. Available online [http://www.qit.com/pdf/QIT\\_BulSocEnv05\\_ANG.pdf](http://www.qit.com/pdf/QIT_BulSocEnv05_ANG.pdf)
- Rietveld HM (1993) The Rietveld Method. Oxford University Press.
- Roberts DR, Scheidegger AM, Sparks DL (1999) Kinetics of mixed NI-AL precipitate formation on a soil clay fraction. Environ Sci Technol 33: 3749-3754.
- Sapsford DJ, Bowell RJ, Dey M, Williams KP (2009) Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. Min Eng 22: 25-36.
- Scharer JM, Garg V, Smith R, Halbert BE (1991) Use of steady state models for assessing acid generation in pyritic mine tailings. In Proc 2nd International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Montréal. CANMET, Ottawa, Canada, Vol. 2, pp 211–229
- Scharer JM, Nicholson RV, Halbert B, Snodgrass WJ (1994) A computer program to assess acid generation in pyrite tailings. In Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Am Chem Soc
- Scheckel KG, Sparks DL (2001) Division S-2 - Soil chemistry: Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces. Soil Sci Soc Am J 65: 685-694.
- Scheckel KG, Scheinost AC, Ford RG, Sparks DL (2000) Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates--a dissolution kinetics study. Geochim Cosmochim Acta 64: 2727-2735.

- Scheidegger AM, Lamble GM, Sparks DL (1997) Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *J Coll Interf Sci* 186: 118-128.
- Scheidegger AM, Strawn DG, Lamble GM, Sparks DL (1998) The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochim Cosmochim Acta* 62: 2233-2245.
- Scheinost AC, Ford RG, Sparks DL (1999) The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study. *Geochim Cosmochim Acta* 63: 3193-3203.
- Scheinost AC, Sparks DL (2000) Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis. *J Coll Interf Sci* 223: 167-178.
- Schott J, Berner RA, Sjöberg EL (1981) Mechanism of pyroxene and amphibole weathering-- I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochim Cosmochim Acta* 45: 2123-2135.
- Schroeder PA, Le Golvan JJ, Roden MF (2002) Weathering of ilmenite from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont. *Am Mineral* 87: 1616-1625.
- Schweda P, Sjöberg L, Södervall U (1997) Near-surface composition of acid-leached labradorite investigated by SIMS. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 1985-1994.
- Gupta SS, Bhattacharyya KG (2008) Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *J Environ Management* 87: 46-58.
- Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA report no. EPA-600/2-78-054 pp.47-50
- Sparks DL (2001) Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* 100: 303-319.
- SRK (1989) Draft Acid Rock Drainage Technical Guide. BCAMD Task Force, Vancouver.
- Stefánsson A (2001) Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters: I. Calculation of mineral solubilities from 0°C to 350°C. *Chem Geol* 172: 225-250.
- Swedlund PJ, Webster JG (2001) Cu and Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl Geochem* 16: 503-511.
- Swedlund PJ, Webster JG, Miskelly GM (2003) The effect of SO<sub>4</sub> on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity. *Appl Geochem* 18: 1671-1689.

- Swedlund PJ, Webster JG, Miskelly GM (2009) Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 1548-1562.
- Thompson HA, Parks GA, Brown GE (2000) Formation and Release of Cobalt(II) Sorption and Precipitation Products in Aging Kaolinite-Water Slurries. *J Colloid Interface Sci* 222, 241-253.
- USEPA (1999) MINTEQA2, Metal Speciation Equilibrium Model for Surface and Ground Water, version 4.0. <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.html>
- van der Lee J, De Windt L (2002) CHESS Tutorial and Cookbook: Updated for version 3.0. Users Manual Nr. LHM/RD/02/13, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M, Monroy M (2003) The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. In *Proc Tailings and Mine Waste '03*. Sweets & Zeitlinger, Vail, CO., USA, pp. 269-279.
- Villeneuve M (2004) Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. In *Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qué., Canada.*
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M (2009) Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. In: *Proc Securing the Future and 8th ICARD*. Skelleftea, Sweden.
- White AF, Peterson ML, Hochella Jr MF (1994) Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 1859-1875.
- White AF, Peterson ML (1996) Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II) -containing oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 3799-3814.
- White III WW, Lapakko KA, Cox RL (1999) Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation. In: Plumlee GS, Logsdon MJ (Eds) *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues*, *Rev Econ Geol* 6A, pp.325–338.
- Wolery T (1992) EQ3/6: A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide. Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA)
- Xiao Y, Lasaga AC (1994) Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H<sup>+</sup>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) catalysis. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 5379-5400.
- Yamaguchi NU, Scheinost AC, Sparks DL (2002) Influence of gibbsite surface area and citrate on Ni sorption mechanisms at pH 7.5. *Clays Clay Miner* 50: 784-790.

- Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res* 37: 948-952.
- Zagury GJ, Colombano SM, Narasiah KS, Ballivy G (1997) Stabilisation de Résidus Acides Miniers par des Résidus Alcalins D'usines de Pâtes et Papiers/ Neutralization of Acid Mine Tailings by Addition of Alkaline Sludges from Pulp and Paper Industry. *Environ Technol* 18: 959-973
- Zhang L, Lüttge A (2009) Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 6757-6770.

## CHAPITRE IV

### STUDY OF NICKEL SORPTION ONTO TIO MINE WASTE

#### ROCK SURFACES AND ITS EFFECT ON DRAINAGE

#### GEOCHEMISTRY

Un délai est constaté avant l'apparition de conditions de DNC dans les stériles de la mine Tio. De plus, les eaux de drainage des essais cinétiques de laboratoire des stériles altérés contiennent des teneurs en Ni plus élevées que celles des stériles frais. Ce chapitre évalue l'impact des phénomènes de sorption dans le contrôle des teneurs en Ni dans les eaux de drainage des stériles de la mine Tio.

Cet article est soumis à la revue Applied Geochemistry : Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M. C., Pratt, A. R. Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces and its effect on drainage geochemistry.

#### 4.1 Abstract

Sorption phenomena are known to play a significant role in metal mobility in mine drainage waters. The present study focuses on the sorption phenomena involved in Ni drainage from contaminated neutral drainage issued from the Tio mine (Rio Tinto Iron and Titanium, Québec, Canada) waste rock piles. Batch sorption tests are conducted on waste rock samples of different composition and degree of alteration, as well as on the main mineral phases purified from the waste rocks. Sorbed phases are submitted to sequential extractions, XPS and DRIFT studies for further interpretation of sorption phenomena. The results from the present study confirm that sorption phenomena play a significant role in the Tio mine waste rocks, and that the main sorbent phases are the ilmenite (residual ore in waste rocks) and

plagioclase (main gangue phase) minerals. XPS results indicate that Ni is sorbed as the hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub>.

## 4.2 Introduction

The present study is performed on waste rock sampled from the Tio mine, a hematite-ilmenite deposit near Havre-Saint-Pierre, Québec, Canada. The mine has been in operation since the early 1950's through an open pit operation by Rio Tinto, Fer et Titane Inc. The gangue minerals of the Tio ore are mainly composed of a calcic plagioclase mineral close to labradorite composition (approximate formulae  $\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ ; see Pepin, 2009). The gangue also contains pyroxene, chlorite, mica, biotite and sulfides, mainly pyrite that is laced with traces of the Ni sulfide, millerite. Water draining from the waste rock piles are near-neutral and sporadically show Ni concentrations slightly higher than those allowed by applicable local regulations (Québec province, Canada). This is a phenomenon that is referred to as contaminated neutral drainage (Pettit *et al.*, 1999; Nicholson, 2004; Bussière, 2007).

Other investigations performed on the Tio mine waste rocks showed that the material is not acid generating in the long term and that Ni is generated mainly from Ni-bearing pyrite (FeS<sub>2</sub>) and millerite (NiS) that are associated with ilmenite in the Tio ore. The work also demonstrated that the waste rock possess an important metal retention potential occurring most probably via surface sorption (Bussière *et al.*, 2005; Plante *et al.*, 2008; Pepin *et al.*, 2008; Pepin, 2009). Sorption phenomena have been shown to play an important role in metal mobility in tailings (e.g. Gunsinger *et al.*, 2006; Heikkinen and Räsänen, 2008; Alvarez-Valero *et al.*, 2009). These studies used indirect sequential chemical extractions methods. Studies that make use of direct analysis methods are lacking and are the principal focus of this study.

In the present study, the mineralogy and sorption capacities of waste rocks are investigated in order to better understand the Ni geochemistry in the Tio mine waste rock piles. More specifically, investigations were performed on both waste rock samples and purified fractions of the main minerals found in the Tio mine waste rocks, to determine which minerals are responsible for Ni sorption. Both indirect evaluation of Ni sorption (sequential chemical extractions, sorption tests) and direct measurements (XPS, DRIFT) on the sorbed surfaces are employed to understand the sorption processes involved.

### **4.3 Materials and methods**

The nickel sorption behaviour of the Tio mine waste rocks were studied on waste rock samples of different composition and degrees of weathering. In addition, the main minerals in the waste rocks were chosen to be studied separately. Relatively pure mineral fractions were separated from the Tio mine waste rocks. This section details the sample preparations (waste rocks and purified mineral fractions) and the methods employed to study their sorption behaviour.

#### **4.3.1 Waste rock samples (C1 to C6) preparation**

The mine has been in operation since the early 50's, and the waste rock piles at the Tio mine are made up of materials that are heterogeneously weathered. Moreover, the material makeup of the waste rock piles varies considerably, as the target cut-off for milling is 76 % hematite (recently changed from 72 %). Also, the mine exploits two different orebodies (Tio and North-West) and these have slightly different mineralogical compositions. The waste rock samples were carefully selected to represent the waste rock pile heterogeneity in terms of composition, origin and degree of weathering. All samples were screened to <10 cm at the mine site. Upon arrival to the laboratory, the mine wastes were screened at different size fractions. This study focuses on the <500  $\mu\text{m}$  fraction also studied by kinetic testing (Plante *et al.*, 2010b) for the long-term assessment of mine drainage. Even though waste rock dumps contain a wide array of particle sizes (from sub-micron to meters), working on the fine



fraction is relevant for prediction purposes because the fine sized fractions are the most reactive in waste rocks (e.g. Price & Kwong, 1997).

#### 4.3.2 Purified mineral samples preparation

Relatively pure mineral fractions were prepared at the COREM laboratory (Quebec city, Canada) from the Tio mine waste rocks (from both orebodies). Many separation methods were combined (magnetic and gravimetric separations, flotation, Table 4.1) to obtain relatively pure mineral fractions of the main components of the Tio mine waste rocks: ilmenite, plagioclase, sulfides, mica, chlorite and spinel. Some of these fractions (ilmenite, plagioclase and sulfides) were prepared from both ore bodies separately, while the other fractions were combined from both ore bodies. All fractions were sieved to +200-48 mesh (75-300  $\mu\text{m}$ ); these purified mineral fractions are referred to as “pure mineral fractions” hereafter, even though a few of these samples contain impurities, as will be shown subsequently.

Tableau 4.1 : Purification methods for the preparation of the pure minerals samples

mineral	purification methods employed
ilmenite	heavy liquid separation, magnetic separation
plagioclase	heavy liquid separation, magnetic separation
sulfides	flotation
spinel	heavy liquid separation, magnetic separation, electrostatic separation
mica	flotation, Wilfley table, magnetic separation
chlorite	heavy liquid separation, magnetic separation, electrostatic separation

#### 4.3.3 Physical, chemical and mineralogical characterization

The Specific gravity ( $G_s$ ) of the waste rock samples was determined with a Micromeritics Helium Pycnometer. The specific surface area (S.S.A.) was determined with a Micromeritics

Surface Area Analyser using the B.E.T. method (Brunauer *et al.*, 1938) while the grain size distribution was determined by sieving for the fractions between 10 cm and 0.355  $\mu\text{m}$  and by laser diffraction for the fraction under 0.355  $\mu\text{m}$  using a Malvern Instruments Mastersizer S particle size analyzer. The Tio mine waste rock chemical analysis was performed using an acid digestion ( $\text{HNO}_3$ - $\text{Br}_2$ - $\text{HF}$ - $\text{HCl}$ ) followed by ICP-AES analysis for over 20 elements. Silicon is partially evaporated during the digestion procedure and therefore was not determined for this study. Sulfide sulfur was evaluated by subtraction of the sulfate sulfur (determined by an acid extraction) from the total sulfur (ICP-AES analysis). The mineralogical characterization was performed with a Bruker A.X.S. D8 Advance X-Ray diffraction (XRD) instrument equipped with copper radiation. Mineralogical quantification was realized with Rietveld (1993) fitting of the XRD data with the EVA and TOPAS software, allowing a detection limit and precision of up to 0.5 wt%.

#### 4.3.4 Blends of purified mineral fraction

An attempt was made to verify the sorption behaviour of simple mineralogical combinations using their individual sorption behaviours determined experimentally. The minerals chosen were ilmenite and plagioclase at levels close to those of the waste rock samples, with only one minor mineralogical fraction (chlorite). Plagioclase and ilmenite minerals were chosen in the combinations to reflect the major mineralogy of the wastes, while chlorite was chosen because it showed the highest sorption capacity of the minor minerals studied (by mass). The ilmenite (Tio), plagioclase (Tio) and chlorite mineral fractions were mixed in 5 different combinations, varying from 20 to 60 % hemo-ilmenite and from 0.5 to 5 % chlorite. The chlorite levels were chosen to verify its influence on the sorption properties at concentrations comparable to those detected in the waste rock samples (2 %), as well as at lower (0,5 %) and higher (5 %) concentrations. These mineral blends are presented in Table 4.2. The specific surface areas (weighed average values of the pure mineral fractions presented in Table 4.3) are also included in Table 4.2 for surface area normalization of the sorption capacities.

Tableau 4.2 : Pure minerals combinations

	ilmenite	plagioclase	chlorite	total	Ss (m <sup>2</sup> /g)
cl-1	19.62%	78.36%	2.02%	100.00%	0.093
cl-2	58.79%	39.18%	2.03%	100.00%	0.098
cl-3	59.66%	39.80%	0.54%	100.00%	0.090
cl-4	56.98%	37.98%	5.04%	100.00%	0.113
cl-5	39.21%	58.75%	2.04%	100.00%	0.095

#### 4.3.5 Batch sorption methods (kinetic and static procedures)

The sorption capacities and kinetic parameters were determined using static and kinetic batch sorption tests on pure mineral fractions, simple combinations of 3 pure minerals (ilmenite, plagioclase and chlorite) and on waste rock samples. A kinetic sorption test was first performed in order to determine the time necessary to reach equilibrium, after which the static tests were performed for the previously determined time. All batch sorption tests were carried out at an initial liquid/solid ratio of 25:1 (mL/g) with the ionic force adjusted to 0.05 M with NaNO<sub>3</sub> in 250 mL erlenmayer flasks on a rotary shaker at 200-250 RPM. These experimental conditions were chosen after preliminary sorption tests (Plante, 2010) designed after common batch sorption tests found in the literature (e.g. Scheckel & Sparks, 2001a; Nachtegaal & Sparks, 2003; Gu & Evans, 2007; Landry *et al.*, 2009), which enabled sufficient water for sampling during the experiments and significant Ni sorption capacities. The ionic force adjustments are necessary to limit the effect of a change in ion concentrations on the sorption properties; with a high ionic force, the composition of the background solution can be considered constant. The initial pH was adjusted using 0.02 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH to 5, 6 and 7; these initial values were selected because they reflect the pH range observed in kinetic studies (Plante *et al.*, 2010a, 2010b) and in the field (Pepin *et al.* 2008; Pepin 2009; Plante, 2010). The sorption kinetics were determined with 10 mg/L Ni for all samples except for the mineral blends, whose sorption kinetics were determined at 5 mg/L. Even though these Ni concentrations are higher than those observed in the field, they were selected as optimal for a better analytical precision while being relatively close to field concentrations (within one order of magnitude). The sorption capacities and kinetic

parameters were determined in order to appreciate the relative sorption properties of the main minerals present in the waste rock, and to verify to which extent the sorption properties of the waste rocks were predictable from the general mineralogical composition. Prior to batch sorption tests, the pure mineral samples were washed with deionised water and A.C.S. grade ethyl alcohol in order to get rid of any residual reagents such as collectors, frothers and heavy liquids that have been used during the purification steps (Plante, 2010).

#### 4.3.6 XPS method

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a surface analysis tool that can be used to gain insight into the metal-surface interactions in sorption studies (Davidson *et al.*, 1991; McIntyre *et al.*, 1996; Hacquard *et al.*, 1999; Tan *et al.*, 2008). The batch sorption samples were frozen immediately after the tests for conservation and thawed just prior to XPS analyses. The samples were placed on an adhesive and transferred into the introduction chamber of the XPS wet. The water is then pumped away in the introduction chamber. This method effectively limits air exposure of the samples. Analyses were carried out using a Kratos Axis Ultra X-ray photoelectron spectrometer using a monochromatic Al K $\alpha$  source (15mA, 14kV). The XPS method can detect all elements except for hydrogen and helium, probes the surface of the sample to a depth of 7-10 nanometres, and has detection limits ranging from 0.1 to 0.5 atomic percent depending on the element. Survey scan analyses were carried out with an analysis area of 300x700 microns and pass energy of 160 eV. The survey scans were used for surface quantification measurements. Also, high resolution analyses were carried out for certain elements with an analysis area of 300x700 microns and pass energy of 20 eV. High resolution analyses allow for an examination of the chemical states present in each area studied. The Kratos charge neutralization system was used during all analyses. All spectra are charge corrected to the main line of the C 1s spectrum (adventitious carbon) set to 284.8 eV. More details about the XPS method and instrumentation can be found in Grosvenor *et al.* (2006), Pratt *et al.* (2007) and Biesinger *et al.* (2009) and references therein.

#### 4.3.7 DRIFT spectra collection

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy is sometimes employed to study the surface functional groups modified by metal sorption (Deng & Ting, 2005; Tan *et al.*, 2008). The DRIFT spectra were collected on sorbed ilmenite and plagioclase purified fractions to verify if sorption processes induce a change in the surface vibrational properties of these minerals. The DRIFT spectra were collected on a Bruker Optics Tensor 27 Fourier Transform Infrared Spectrometer. The spectra were acquired with 128 scans at a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$  from  $400$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$ , with an aperture set to  $4\text{ mm}$ . The samples were ground and sieved to  $<45\text{ }\mu\text{m}$  and the spectra were obtained on samples diluted to  $15\%$  in spectrograde KBr powder purchased from Harrick Scientific Products.

#### 4.3.8 Sequential extractions

The sequential extractions consist in sequentially submitting a sample to various extraction solutions each aiming to dissolve a particular phase. Results from sequential extractions provide insight on metal removal mechanisms (e.g. Neculita *et al.*, 2008). Sequential extractions are widely used to evaluate the metal mobilization in soils (e.g. Zagury *et al.*, 2009) and mine wastes (e.g. Gunsinger *et al.*, 2006; Heikkinen and Räsänen, 2008; Alvarez-Valero *et al.*, 2009). However, sequential extractions are considered as semi-quantitative methods to evaluate the nature and quantity of metal-removal sites in soils and mine wastes. Replicate sequential extractions on sorbed waste rock samples showed less than  $10\%$  standard deviation (Plante, 2010).

The sequential extraction method used in this study is adapted from the work of Neculita *et al.* (2008): the soluble and easily exchangeable phases are extracted using  $\text{MgCl}_2$  ( $0.5\text{ M}$ , pH 7, 1 h at room temperature), (2) the acid-soluble phases are extracted with sodium acetate ( $1\text{ M}$ , pH 5, 5 h at room temperature) and (3) the reducible phases, mainly iron and manganese oxides and oxyhydroxides, are extracted with  $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$   $0.04\text{ M}$  in  $25\%$  acetic acid (6 h at room temperature). The effectiveness of the sequential extraction procedure in retrieving the sorbed Ni was tested with samples C1 and C4, by performing sequential

extractions on aliquotes previously submitted to batch sorption tests at 10 mg/L Ni and pH 6 (using the same conditions as in batch sorption tests described in section 2.4). The results on fresh and weathered waste rock samples showed sorbed Ni recovery between 93 % (fresh waste rocks) and 106 % (weathered waste rocks). The fact that more than 100 % of Ni is recovered in weathered waste rock samples is most probably due to Ni sorbed previously in the field before sampling. Considering the qualitative nature of sequential extractions, these results show that the sequential extraction procedure employed seems relatively exact.

## 4.4 Theoretical background

### 4.4.1 Sorption kinetics

Sorption phenomena are influenced by experimental conditions such as pH, temperature, the nature of the metal ion to be sorbed and its initial concentration, the nature of the sorbing surface, the liquid to solid ratio and the ionic force of the solution (e.g. Limousin, 2007). The sorption kinetics were analyzed using pseudo-second order, Elovich, intra-particle diffusion and liquid film diffusion models (e.g. Sen Gupta and Bhattacharyya, 2006, 2008; Subramanyam and Das, 2009). The pseudo-second order kinetics model is expressed as follows:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [4-1]$$

Where  $q_t$  is the sorbed quantity ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) at time  $t$  (min),  $q_e$  is the sorbed quantity at equilibrium ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) and  $K_2$  is the second-order reaction rate ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). The Elovich model is used to express second-order kinetics, assuming that the sorption occurs on energetically heterogeneous surfaces:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad [4-2]$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are the Elovich coefficients and represent the initial sorption rate ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) and the desorption constant ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) respectively. The intra-particle diffusion model, which describes best the sorption processes where diffusion of the ion to be sorbed through the inside of the particle plays a significant role in the kinetics, is defined as:

$$q_t = K_p t^{1/2} \quad [4-3]$$

Where  $K_p$  is the intra-particle diffusion rate constant ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ ). However, when diffusion of the ion to be sorbed through the liquid phase surrounding the particle plays a significant role in the sorption kinetics, the liquid film diffusion model best describes the sorption kinetics; it is defined as:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -K_{fd} t \quad [4-4]$$

where  $K_{fd}$  is the liquid film diffusion rate constant ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 4.4.2 Sorption isotherms

Ni sorption by the pure minerals and waste rock samples were studied using the Langmuir, Freundlich and Temkin sorption isotherms. The Langmuir isotherm assumes monolayer coverage of sorption of each molecule onto the surface has equal activation energy of sorption (Chen *et al.*, 2008). The Langmuir isotherm is expressed as follows:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1/b + C_e} \quad [4-5]$$

Or, in its linear form:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [4-6]$$

where  $q_e$  is the sorbed Ni by sorbent mass at equilibrium ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  is the equilibrium Ni concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_m$  is the maximum sorbed Ni by sorbent mass ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) and  $b$  is the sorption equilibrium constant ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

The Freundlich isotherm model is considered to be appropriate for describing both multilayer sorption and sorption on heterogeneous surfaces (Ho *et al.*, 2002; Coles and Yong, 2006). It is expressed as follows:

$$q_e = K_c C_e^{1/n} \quad [4-7]$$

where  $q_e$  is the sorbed Ni ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_c$  is the Freundlich constant;  $C_e$  is the equilibrium Ni concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) and  $n$  is the affinity constant; this equation is often used in its logarithmic form for the linear relationship:

$$\log q_e = \log K_c + \frac{1}{n} \log C_e \quad [4-8]$$

The Freundlich isotherm is linear as long as  $1/n=1$  (for  $n=1$ ); when  $1/n$  decreases, the isotherm becomes less linear. Since the  $K_c$  values are dependent upon the  $1/n$  values,  $K_c$  values are only comparable when  $1/n$  values are similar. Therefore,  $K_c$  values cannot be considered as an analog to the distribution coefficient between the liquid and solid phases (Chen *et al.*, 1999; Coles et Yong, 2006).

The Temkin isotherm considers the interactions between the sorption surface and the metallic ions to be sorbed and is based on the hypothesis that the sorption energy is a function of surface coverage (Chen *et al.*, 2008):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad [4-9]$$

where  $A_T$  is the equilibrium binding constant corresponding to the maximum binding energy,  $b_T$  is the Temkin isotherm constant,  $T$  is the temperature (K), and  $R$  is the ideal gas constant ( $8.315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

The Dubinin-Radushkevich isotherm is valid at low concentrations ranges and can be used to describe mono layer coverage over homogeneous or heterogeneous sorption sites (Tan *et al.*, 2008). It is expressed in its linear form as follows:

$$\ln q_e = \ln X_m - BF^2 \quad [4-10]$$



where  $q_e$  is the sorbed Ni at equilibrium expressed in mol/L,  $X_m$  is the maximum uptake capacity (mol/g), B a constant related to energy ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) and F the Polanyi potential, which is calculated with the following:

$$F = RT \ln \left( \frac{1}{1 + \frac{T}{C_e}} \right) \quad [4-11]$$

where R is the gaz constant (J/mol.K), T the absolute temperature (K) and  $C_e$  the Ni concentration at equilibrium (mol/L). The mean free sorption energy E (kJ/mol) is calculated using the previously determined B parameter following (Wang *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2008; Hasan *et al.*, 2009):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad [4-12]$$

The E value can be used to estimate the type of sorption for the particular sorbent-surface couple studied. It is generally assumed that if the sorption energy is below 8 kJ/mol, the sorption can be affected by physical forces such as Van der Walls forces (Özcan *et al.*, 2006), while if E is between 8 and 16 kJ/mol, the sorption is governed mainly by ion exchange (Wang *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2008; Hasan *et al.*, 2009). Sorption may be governed by particle diffusion if  $E > 16$  kJ/mol (Tan *et al.*, 2008).

## 4.5 Results and interpretation

### 4.5.1 Physical properties

The physical characteristics of the waste rock and pure minerals samples are presented in Table 4.3. The  $G_s$  of the waste rocks vary from 3.087 to 3.764 and follow the ilmenite content of the samples. The  $G_s$  of the purified minerals samples are close to the theoretical values (see Table 4.3) of the pure minerals, indicating that the separations were successful. The mean  $G_s$  of the ilmenite fractions were calculated using the mean weighed value from 75 % ilmenite ( $G_s=4.72$ ) and 25 % hematite ( $G_s=4.9-5.3$ ), which is the ratio suggested by XRD data (Table 4.6). The  $S_s$  of the waste rock samples are lower for the fresh (0.778-0863  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) than for the weathered waste rock samples (1.519-1.932  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), probably because of the

greater surface roughness generated by weathering. Some characteristics of the grain size distribution ( $\%<80\ \mu\text{m}$ ,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  and the uniformity coefficient,  $C_u=D_{60}/D_{10}$ ) are also presented in Table 4.3, showing that the weathered waste rock samples are generally finer than the fresh ones. Since the pure fractions were sieved to 75-300  $\mu\text{m}$ , the  $\%<80\ \mu\text{m}$  are low (1.0-10 %), and the  $D_{10}$  (81-99  $\mu\text{m}$ ),  $D_{50}$  (148-187  $\mu\text{m}$ ) and  $D_{90}$  (255-275  $\mu\text{m}$ ) values are generally in accordance with the sieving.

Tableau 4.3 : Physical characterization of the waste rock and pure minerals samples

	$G_s$		$S_s\ (\text{m}^2/\text{g})$	$\%<80\ \mu\text{m}$	$D_{10}$ $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$	$D_{90}$ $\mu\text{m}$	$C_u$
	obtained	theor.						
C1	3.09	-	0.837	21	18.3	279.2	603.4	18.6
C2	3.42	-	0.863	32	7.6	194.4	542.2	34.6
C3	3.76	-	0.778	16	34.7	361.0	651.0	12.1
C4	3.27	-	1.932	24	14.7	253.6	585.3	21.6
C5	3.50	-	1.789	23	14.2	270.4	584.5	23.3
C6	3.60	-	1.519	23	14.0	292.9	626.7	25.9
ilmenite Tio	4.79	4.76-4.86	0.093	2.9	91	164	265	2.09
ilmenite NW	4.74		0.105	3.0	86	158	262	2.15
plagioclase Tio	2.69	2.71-2.74	0.080	1.0	99	187	275	2.12
spinelle	3.81	3.95	0.109	10.0	83	160	260	2.18
mica	2.98	2.8-3.0	0.978	10	81	148	255	1.77
chlorite	2.83	2.3-3.3	0.591	8.0	83	150	265	2.12

#### 4.5.2 Chemical and mineralogical characterization

The chemical and mineralogical characterizations of the waste rock and pure minerals samples are presented in Table 4.4. In the waste rock samples, the Fe (12.8-30.7 %) and Ti (5.99-14.70 %) levels follow the hemo-ilmenite levels targeted for the study. The S levels (from the sulfide minerals) are higher in the fresh waste rock samples (0.543-0.755 %) than

in the weathered ones (0.215-0.382 %) and follow the ilmenite levels. The Ni, Co, Cu, Cr and Sb levels tend to follow the ilmenite and sulfide concentrations in the waste rocks samples. The elements related to silicate minerals (Ca and Al) follow an inverse trend than that of ilmenite. The pure minerals samples chemical composition clearly show that the Ni, Co, Cu and Zn are mostly associated with the sulfides, while Cr, Mn and Sb are associated mainly to hemo-ilmenite. In addition to their association to sulfides, Ni and Co are also associated to ilmenite. Ca is mostly associated to plagioclase but also to chlorite, while Al is associated mainly to plagioclase, and to chlorite and mica in lesser amounts. Mg is associated almost equally to mica and chlorite. Finally, Ba and Pb levels are associated to the mica fraction.

Tableau 4.4 : Chemical and mineralogical characterizations of the waste rock samples (in wt%)

Element		ilmenite - Tio	ilmenite - NW	plagioclase - Tio	sulfides - Tio	sulfides - NO	mica	spinel	chlorite
Al		0.341	0.431	13.0	0.267	0.208	7.85	2.08	8.66
Ba		0.000	0.000	0.026	0.000	0.000	0.129	0.001	0.024
Ca		0.060	0.090	6.56	0.179	0.211	0.777	0.151	2.75
Co		0.049	0.044	0.000	1.11	0.880	0.012	0.009	0.007
Cr		0.085	0.057	0.001	0.002	0.000	0.035	0.043	0.014
Cu		0.006	0.013	0.002	1.39	2.26	0.020	0.007	0.013
Fe		42.3	43.0	0.431	51.4	52.1	9.89	5.70	13.5
Mg		1.56	1.65	0.196	0.172	0.177	9.60	2.50	7.73
Mn		0.107	0.103	0.002	0.002	0.000	0.015	0.031	0.023
Ni		0.031	0.028	0.002	1.75	2.28	0.036	0.018	0.072
Pb		0.007	0.006	0.000	0.020	0.011	0.104	0.003	0.056
S		0.186	0.287	0.032	44.7	45.4	0.143	0.084	0.125
Sb		0.064	0.058	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001	0.005
Ti		20.1	18.8	0.057	0.303	0.066	3.93	1.50	0.943
Zn		0.005	0.005	0.004	0.142	0.043	0.016	0.055	0.013
Mineral	Formulae								
Labradorite	(Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>			98.5				9.4	48.7
Ilménite	FeTiO <sub>3</sub>	73.3	73.6					1.9	1.0
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.7	25.5					2.4	1.2
Pyrite	FeS <sub>2</sub>				85.1	85.4			
Pyrrhotite	FeS				0.2				
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>				3.8	7.1			
Millerite	NiS					2.4			
Gehlenite	Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub>				2.8	2.3			
Hedenbergite	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				1.5	1.3			
Muscovite	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>					0.3	100.0		11.3
Chlorite	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>			1.5	4.7				34.6
Calcite	CaCO <sub>3</sub>								3.2
Quartz	SiO <sub>2</sub>				1.8	1.2		5.2	
Iron	Fe		1.0						
Hercynite	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							81.2	
Total		100.0	100.1	100.0	99.9	100.0	100.0	100.1	100.0

Tableau 4.5 : Kinetic models verification for Ni sorption at 10 mg/L and pH 6 on 72 h

	pseudo-second order				Elovich	Intra-particle diffusion		liquid film diffusion	
	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (min.m <sup>2</sup> /mg)	k <sub>2</sub> (min.g/mg)	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>i</sub> (mg.min <sup>-0.5</sup> /g)	R <sup>2</sup>	k <sub>fd</sub> (s <sup>-1</sup> )
C1	0.999	0.243	0.483	0.028	0.850	0.802	3.42E-03	0.657	4.30E-04
C2	0.995	0.227	0.044	5.22E-03	0.994	0.979	2.95E-03	0.908	1.93E-04
C3	1.000	0.249	1.96	0.145	0.872	0.630	3.24E-03	0.585	6.32E-04
C4	0.999	0.122	0.456	0.065	0.972	0.734	1.61E-03	0.696	3.96E-04
C5	0.995	0.141	0.272	0.028	0.967	0.791	1.84E-03	0.758	3.00E-04
C6	0.998	0.112	0.226	0.050	0.978	0.737	1.45E-03	0.709	3.38E-04
ilmenite Tio	0.986	0.205	1.07E-03	0.012	0.727	0.927	2.99E-03	0.767	1.97E-04
ilmenite NW	0.999	0.221	3.23E-03	0.031	0.796	0.884	3.43E-03	0.777	6.18E-04
plagioclase Tio	0.995	0.206	0.380	4.753	0.198	0.859	3.33E-03	0.629	3.74E-04
spinel	0.973	0.156	6.24E-04	5.73E-03	0.866	0.968	1.95E-03	0.874	2.38E-04
mica	0.999	0.197	0.094	0.096	0.826	0.694	4.53E-03	0.536	7.54E-04
chlorite	1.000	0.217	0.310	0.524	0.580	0.471	4.47E-03	0.341	1.18E-03
d-1	1.000	0.124	-0.107	-1.15	0.999	0.838	2.00E-03	n/d	
d-2	1.000	0.128	-0.237	-2.42	1.000	0.839	2.07E-03		
d-3	1.000	0.124	-0.019	-0.210	0.599	0.832	2.01E-03		
d-4	1.000	0.124	-1.55	-13.8	0.869	0.840	1.99E-03		
d-5	1.000	0.128	-0.133	-1.40	0.929	0.839	2.06E-03		

The purified ilmenite fractions (Tio and NW ores) do not contain XRD-detectable minerals other than ilmenite (73.3-73.6 %) and hematite (25.5-26.7 %). The plagioclase fraction is composed of 98.5 % labradorite and 1.5 % chlorite. The sulfide fractions (Tio and NW) are composed of 85 % pyrite, 3.8-7.1 % chalcopyrite and up to 2.4 % millerite. The non sulfide minerals that complete the sulfide fractions are gehlenite (sorosilicate), hedenbergite (pyroxene), muscovite (mica), chlorite and quartz. The mica sample does not contain other XRD detectable minerals other than muscovite. The spinel sample is composed of 81 % hercynite, with 9 % labradorite, 5 % quartz and minor amounts of hemo-ilmenite. The chlorite fraction contains only 35 % chlorite, with 49 % labradorite and 11 % muscovite, with minor amounts of calcite and hemo-ilmenite.

In the waste rock samples, the hemo-ilmenite levels obtained range between 30 to 40 %, which is different from what was targeted (20-60 %) during sampling, due to plagioclase enrichment in finer fractions of the samples (Pepin, 2009). The labradorite and hemo-ilmenite content represent roughly 80 % of the mineralogy of the waste rock samples. Chlorite (3-8 %), augite (a pyroxene mineral, 2-7 %) akermanite (a sorosilicate, 1-8 %) and hercynite (a

spinel mineral, 0.2-3.5 %) complete most of the mineral composition, with pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, muscovite, chlorite, and quartz in minor amounts. The augite and akermanite minerals were used in the XRD interpretation of the waste rock samples instead of hedenbergite and gehlenite because they fit the data better; however they both represent respectively the pyroxene and sorosilicate groups.

#### 4.5.3 Sorption kinetics

The obtained sorption kinetics are displayed in Figure 4.1 for the pure minerals (a), waste rock samples (b) and pure mineral combinations (c). The rapid Ni uptake in the first minutes of the experiments may be due to the large amount of sorption sites available at the beginning; as the sorption sites are gradually filled up, sorption becomes slower (Jeon *et al.*, 2003; Bhattacharyya & Sen Gupta, 2008). The rapid initial sorption may also be due to slow conversion from outer-sphere to inner-sphere complexes due to increasing surface charge (Jeon *et al.*, 2003). The Ni sorption follows pseudo-second order kinetics; the second-order kinetics parameters obtained by best fit ( $k_2$  in  $\text{min.g.mg}^{-1}$  and  $\text{min.m}^2.\text{g}^{-1}$ , as well as  $R^2$ ) are presented in Table 4.6. The second order constant  $k_2$  were normalized with regards to sample weight ( $\text{min.g.mg}^{-1}$ ) and specific surface areas ( $\text{min.m}^2.\text{mg}^{-1}$ ) in order to account for the important grain size distribution differences between the waste rock and pure minerals samples. The  $R^2$  values obtained for pseudo-second order are all greater than 0.99 except for the ilmenite Tio (0.986), and spinel (0.973) samples. The ilmenite NW ore sample is best described by the Elovich, intra-particle diffusion or the liquid film diffusion models for the period over which the sorption kinetics are studied. The increase of % Ni in solution observed between the last two sampling times may be due to a number of factors, such as the release of weakly bonded Ni with prolonged testing or analytical errors.

It is interesting to mention that the sorption kinetics of the mineral combinations (Figure 4.1c) are very close one to the other, even though their composition are significantly different. They are also similar to those of the pure ilmenite and plagioclase samples. Thus, it seems that the presence of minor amounts of other minerals do not significantly affect the

overall sorption behaviour of the waste rocks in simple mineral combinations, even when those minerals shows much faster sorption kinetics.

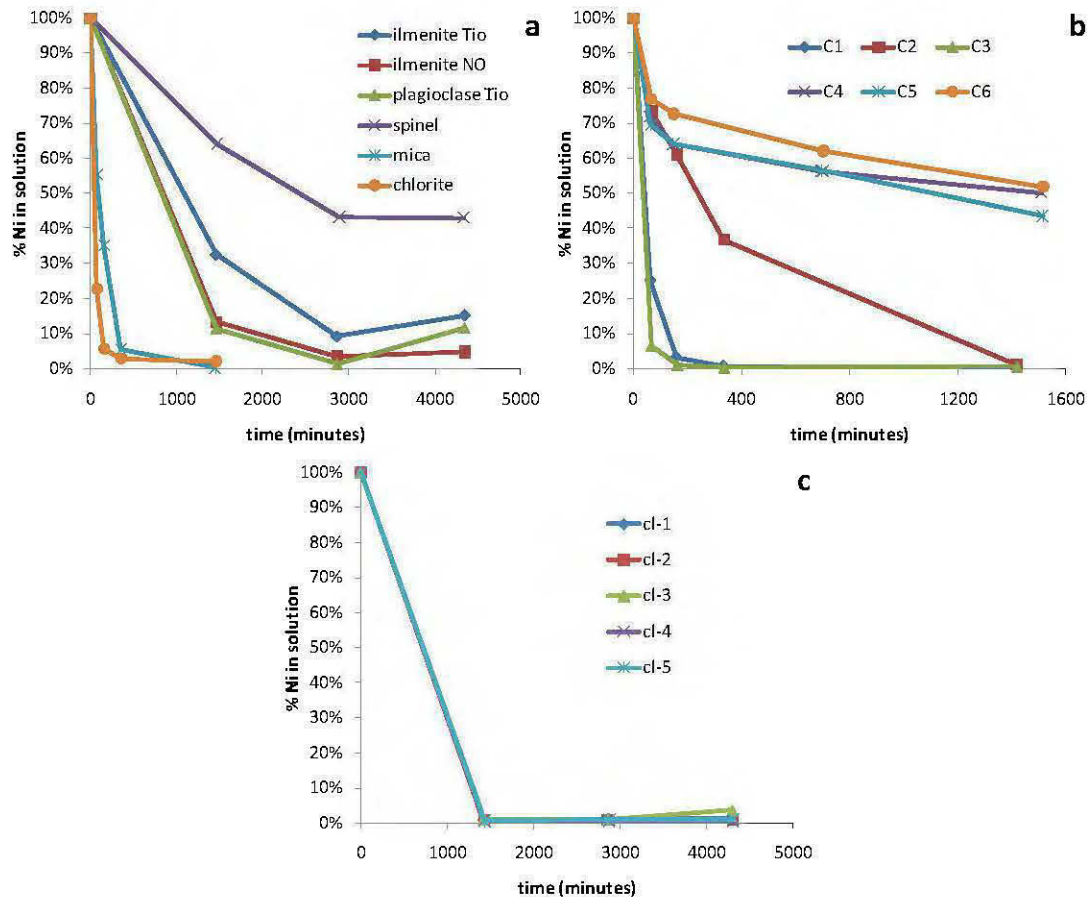


Figure 4.1 : Ni sorption kinetics in 0.05 M NaNO<sub>3</sub>, pH 6 and 10 mg/L Ni on pure minerals (a) and waste rock (b) samples and 5 mg/L for mineral combinations (c).

The sorption kinetics enables the estimation of the time necessary for equilibrium in batch sorption tests. The batch sorption tests are used to evaluate the sorption capacities in different conditions of pH and for Ni concentrations. Since the equilibrium time with the weathered waste rock samples never exceed 4320 minutes (72h), the batch tests of the weathered waste

rock samples compare the Ni capacities obtained after 4320 minutes of equilibration. These results are presented in the next sections.

#### 4.5.4 Ni sorption on waste rock and pure minerals samples

The sorption capacities at equilibrium ( $q_e$ ) for 10 mg/L Ni at pH 5, 6 and 7 of the fresh (C1 to C3) and weathered (C4 to C6) waste rocks and pure minerals are presented in Figures 4.2a to 4.2d. The sorption capacities are normalized per mass (mg/kg, Figures 4.2a and 4.2b) and per surface area (mg/m<sup>2</sup>, Figures 4.2c and 4.2d); the sorption capacities normalized to surface area are obtained by dividing the sorption capacities per mass (mg/kg) by the specific surface area of the sample (m<sup>2</sup>/kg). These results show that Ni sorption is greater at pH 6 for all waste rocks and pure minerals samples; the differences are greater for the waste rock samples than for the pure minerals samples. The sorption capacities of the fresh waste rocks shown in Figures 4.2a and 4.2c ( $q_e$  around 1000 mg/kg or 1.15-1.35 mg/m<sup>2</sup>) are significantly greater than those of the weathered ones ( $q_e$  of 400-500 mg/kg or 0.25-0.55 mg/m<sup>2</sup>) for 10 mg/L Ni at pH 6, either on a mass or surface basis. On a mass basis, the sorption capacities (at 10 mg/L Ni and pH 6) shown in Figures 4.2b and 4.2d of the ilmenite and plagioclase samples (300-450 mg/kg) are greater than that of spinel (240 mg/kg) but lower than mica (590 mg/kg) and chlorite (620 mg/kg). However, the ilmenite and plagioclase sorption capacities on a surface basis (3.3-5.7 mg/m<sup>2</sup>) are significantly higher than all other minerals considered (0.5-2.1 mg/m<sup>2</sup>). The sorption capacities obtained with this methodology do not give an idea of the total sorption capacities but only the sorption capacities from a single batch test in these conditions. Repetitive batch sorption tests on the same samples with a measure of the cumulative sorption capacities would give a closer idea of the total sorption capacities of the samples in these conditions. The fact that pH appears to have a greater influence on the sorption capacities of the waste rock samples than for the purified mineral fractions may be due many factors that were not studied more closely, such as to the different grain size distributions of both types of samples or to greater competition effects within sorbing surfaces in the waste rock samples than in the purified fractions.



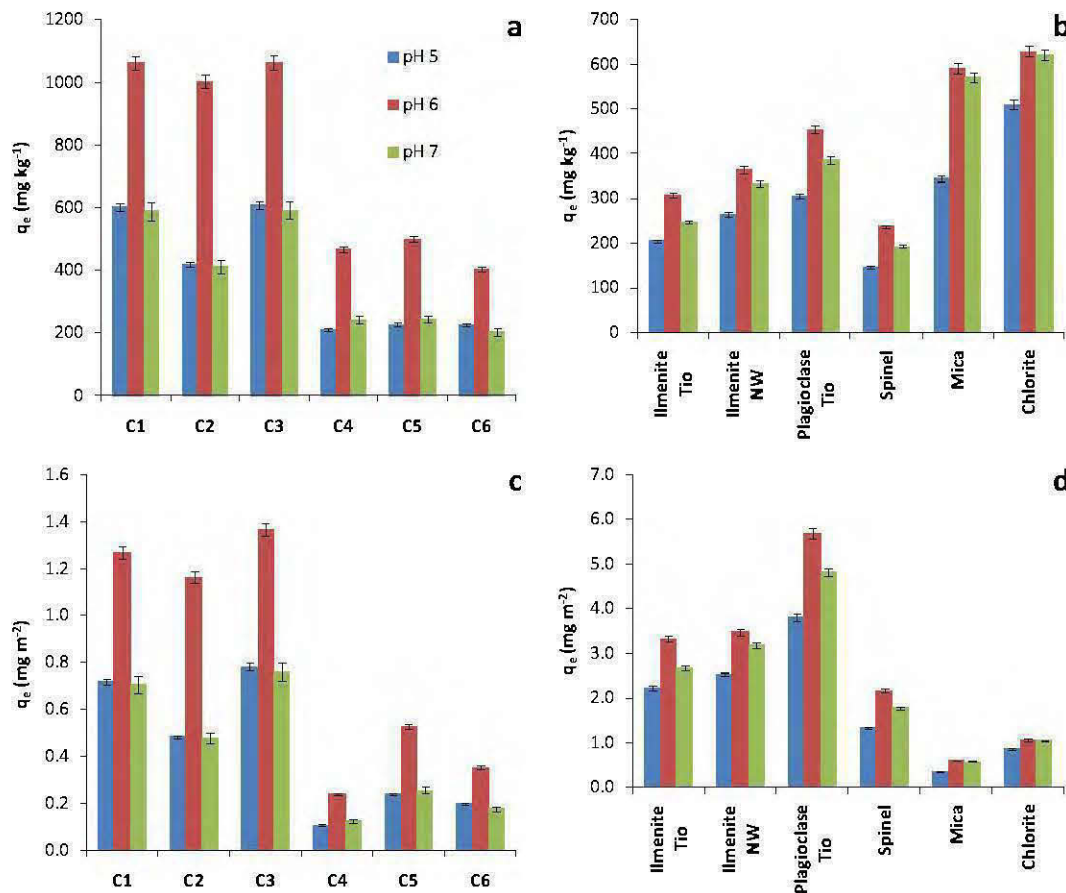


Figure 4.2 : Ni sorption capacities of the fresh (C1 to C3) and weathered (C4 to C6) waste rock (per mass, a and per surface area, c) and pure minerals samples (per mass, b and per surface area, d) at pH 5, 6 and 7 for 25 mg/L Ni.

Since the sorption capacities of all samples are better at pH 6, the influence of Ni concentrations on sorption behaviour is studied at pH 6; the sorption capacities for pH 6 at 1, 10 and 25 mg/L Ni are presented in Figures 4.3a to 4.3d. The results confirm that the fresh waste rocks possess greater sorption capacities than the weathered ones, both on a mass and surface basis. The results on pure mineral fractions show that plagioclase is the most effective Ni sorbent (on a surface basis) in the Tio mine waste rocks, with sorption capacities up to 2 times those of ilmenite, the second most effective Ni sorbent in the pure minerals studied. The difference in sorption capacities obtained from batch tests at 10 and 25 mg/L is greater for waste rock samples than for purified fractions; this may be due to the finer grain size

distribution of the waste rock samples, which results in greater sorption capacities than the purified fractions. Thus, the 10 mg/L batch sorption tests may bring the surfaces closer to saturation of the sorption sites of the purified fractions than for the waste rock samples, resulting in a smaller difference in sorption capacities between 10 and 25 mg/L batch sorption tests.

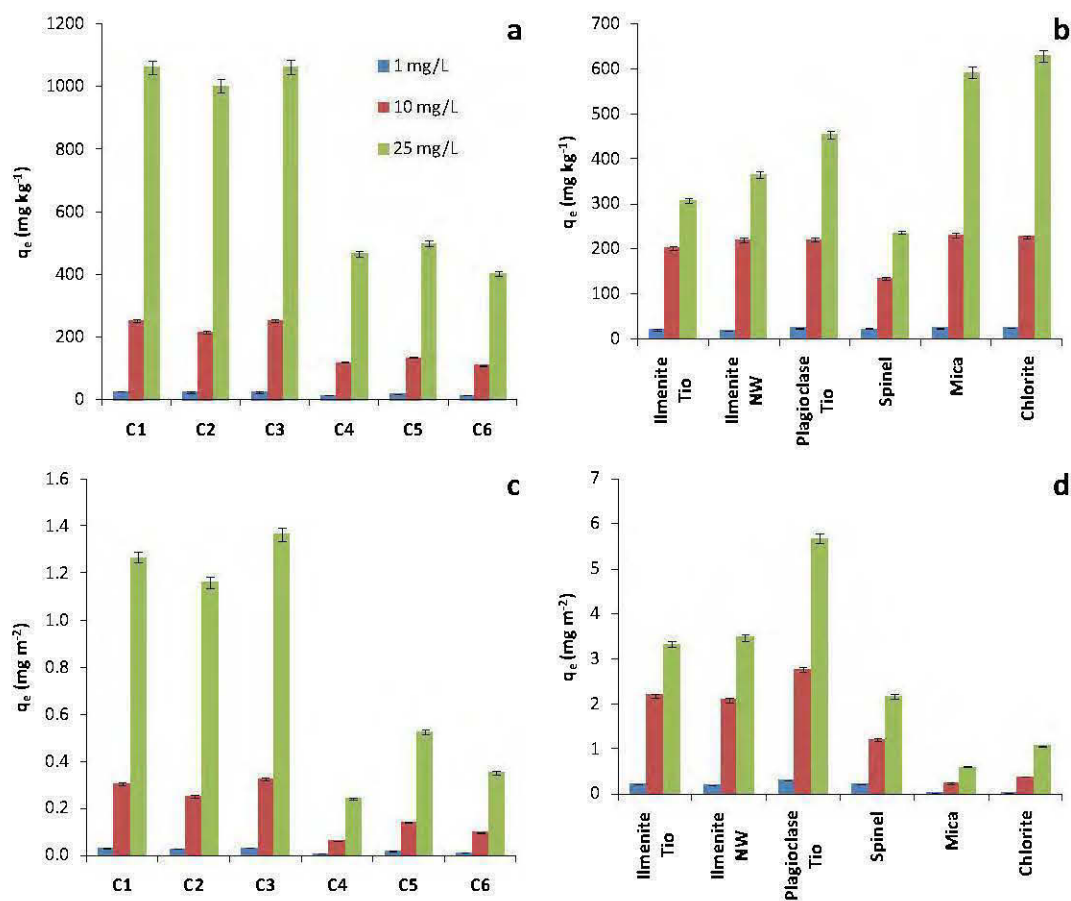


Figure 4.3 : Ni sorption capacities of the waste rock (a and c) and pure minerals samples (b and d) at pH 6 for 1, 10 and 25 mg/L.

#### 4.5.5 Sorption isotherms

The sorption capacities may be analyzed in terms of different sorption isotherms, which suggest additional interpretations regarding the sorption modes on the surfaces. The pH dependence of the sorption isotherms was verified at 25 mg/L for pH 5, 6 and 7 and modeled with the Langmuir, Freundlich Temkin and Dubinin-Radushkevich (DR) isotherms; the isotherm characteristics are shown in Table 4.6. All waste rock samples, except for C4 and C6, were fit reasonably well with the 4 considered isotherms ( $R^2$  values from 0.973-1.000 for all waste rock samples except for C4, with  $R^2$  values of 0.645-0.852 and for C6, with  $R^2$  values of 0.915-0.952). These exceptions may be due to sampling of aliquots from the bulk for the batch tests or to analytical errors. All pure mineral samples were fit reasonably well with the 4 considered isotherms, with  $R^2$  values in the range of 0.980-1.000. Therefore it is difficult to establish from these isotherms whether Ni sorption occurs as a monolayer or as a multilayer process, at homogeneous or heterogeneous sorption sites, or if sorption is a function of surface coverage.

The concentration dependence of sorption isotherms was verified at pH 6 with Ni concentrations of 1, 10 and 25 mg/L and modeled with the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms; the isotherm characteristics are shown in Table 4.6.

Tableau 4.6 : Sorption isotherms at 25 mg/L Ni as a function of pH (5, 6 and 7) and at pH 6 as a function of Ni concentration (1, 10, 25 mg/L)

	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevick		
	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> mg g <sup>-1</sup>	b L mg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>c</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	A <sub>T</sub> L mg <sup>-1</sup>	b <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>	B mol <sup>2</sup> kj <sup>-2</sup>	E kJ mol <sup>-2</sup>
<i>pH dependence of sorption isotherms</i>												
C1	1.000	0.465	-16.7	0.993	0.267	-0.615	0.992	1.11	-4996	0.994	-3.9E-03	n/d
C2	1.000	0.365	-1.10	0.999	1.22	-0.533	0.999	0.041	-6972	0.999	-4.4E-03	n/d
C3	0.995	0.469	-35.9	0.973	0.164	-0.625	0.977	2.44	-4884	0.975	-3.8E-03	n/d
C4	0.852	0.060	-0.090	0.694	11625	-3.98	0.645	0.055	-1959	0.697	-0.039	n/d
C5	0.993	0.059	-0.090	0.999	26265	-4.29	1.000	0.056	-1718	0.999	-0.042	n/d
C6	0.915	0.022	-0.072	0.932	9.8E+13	-12.3	0.952	0.061	-673	0.932	-0.121	n/d
ilmenite Tio	1.000	0.111	-0.120	0.993	6.96	-1.22	0.981	0.029	-8029	0.994	-0.012	n/d
ilmenite NW	1.000	0.169	-0.174	0.999	2.42	-0.802	0.995	0.022	-9975	0.999	-7.8E-03	n/d
plagioclase Tio	0.996	0.223	-0.259	0.998	1.53	-0.609	1.000	0.019	-10883	0.997	-5.7E-03	n/d
spinelle	1.000	0.063	-0.085	0.995	41.6	-1.87	0.980	0.032	-7113	0.995	-0.019	n/d
mica	0.999	0.321	-1.11	0.985	0.700	-0.276	0.988	4.98E-03	-19716	0.980	-2.4E-03	n/d
chlorite	1.000	0.507	-25.3	0.996	0.569	-0.060	0.995	5.26E-08	-72645	0.996	-4.5E-04	n/d
<i>concentration dependence of sorption isotherms</i>												
C1	0.621	-2.21	-3.14	0.999	14.1	3.13	0.835	193	8227	1.000	6.2E-03	9.0
C2	0.367	0.413	4.30	0.829	0.369	1.90	0.424	81.1	19331	0.829	4.1E-03	11.1
C3	0.987	-0.423	-14.3	0.987	63.2	4.18	0.716	207	7046	0.982	7.6E-03	8.1
C4	0.003	11.8	0.003	0.977	0.035	2.51	0.709	2.13	22866	0.964	7.2E-03	8.3
C5	0.130	0.108	0.402	0.977	0.049	2.30	0.716	2.96	23006	0.964	6.4E-03	8.8
C6	0.098	0.081	0.346	0.976	0.033	2.34	0.721	2.21	27495	0.964	6.7E-03	8.6
ilmenite Tio	0.991	0.339	0.785	0.779	0.103	1.73	0.932	16.9	41025	0.826	4.3E-03	10.8
ilmenite NW	0.946	0.426	0.574	0.560	0.131	1.67	0.806	23.1	35949	0.588	4.0E-03	11.1
plagioclase Tio	1.000	0.460	10.7	0.903	0.281	1.46	1.000	488	44793	0.948	2.4E-03	14.4
spinelle	0.955	0.254	0.613	0.997	0.091	1.38	0.900	129	91060	0.989	2.2E-03	15.1
mica	0.968	0.669	4.72	0.612	0.515	1.64	0.922	184	23562	0.626	3.2E-03	12.5
chlorite	0.276	0.689	5.29	0.924	1.38	2.21	0.603	193	20934	0.922	4.56E-03	10.5

The pure minerals sorption results are best described by the Langmuir isotherm ( $R^2$  values from 0.946 to 1.000, but for chlorite, the  $R^2$  is of 0.276), which assumes equal activation energy of sorption, as mentioned beforehand; thus, the Langmuir isotherm seems appropriate to model relatively pure phases which offer rather homogeneous sorption sites. Since the chlorite sample contains 3 different major minerals (over 10 %), it is likely that an isotherm considering the surfaces to be homogeneous (such as the Langmuir isotherm) will not fit the data in a satisfactory manner. The only pure mineral sample results that are fit reasonably well by the Temkin isotherm is the plagioclase sample ( $R^2 = 1.000$  while other minerals all have  $R^2 < 0.932$ ). The Temkin isotherm considers the interactions between the sorption

surface and the metallic ions to be sorbed and is based on the hypothesis that the sorption energy is a function of surface coverage (Chen *et al.*, 2008).

The waste rock samples sorption results are best described by the Freundlich isotherm ( $R^2$  values from 0.977 to 0.999 but for C2,  $R^2 = 0.829$ ), which is considered to be appropriate for describing both multilayer sorption and sorption on heterogeneous surfaces (Ho *et al.*, 2002; Coles and Yong, 2006). Since sorption on the pure minerals samples are best explained by the Langmuir isotherm which considers monolayer sorption, the fact that the Freundlich isotherm best fits the waste rock sorption results suggests heterogeneous sorption surfaces rather than multilayer surface coverage. The DR isotherm fits the sorption data reasonably well for the waste rock samples ( $R^2$  of 0.964-1.000 except for C2, with 0.829), but not for the pure minerals samples ( $R^2$  of 0.588-0.948, except for spinel, with  $R^2$  of 0.989). The mean free energy of sorption as estimated by the DR isotherm all give values between 8 and 16 kJ/mol, indicating that Ni sorption is mainly governed by ion exchange with the surfaces.

#### 4.6 Discussion

The sorption capacities comparison shown in Figures 4.2 and 4.3 do not represent the total sorption capacities of the waste rock and pure minerals samples, but are a measure of their relative sorption capacities when in contact with aqueous Ni until equilibrium is reached. The sorption results demonstrate that the weathered waste rocks Ni sorption capacities are significantly less than for fresh ones. They also demonstrate that plagioclase is the most Ni-retaining material in the waste rocks, followed by hemo-ilmenite. Since those minerals represent the major mineralogy of the waste rocks (between 76-80 % of the waste rock samples studied), sorption by other minor minerals seems to be less significant. To better characterize the sorption characteristics of the Tio waste rock, other characterization tests were performed after some sorption tests: sequential extractions, XPS analyses, and DRIFT analyses. The main results are presented in the following along with interpretations.

#### 4.6.1 Sequential extractions

Sequential extractions were performed on waste rock samples C1 to C6 in order to estimate the nature of the sorption sites; these results are presented in Figures 4.4a and 4.4b. Between 91 and 97 % of the extracted Ni comes from reducible phases, considered to be mostly Fe and Mn oxides and oxyhydroxides. The Ni extracted from the soluble and exchangeable phases account for 2.5 to 4.6 % of the extracted Ni in the fresh and for 3.6 to 7.2 % in the weathered waste rock samples. The Ni extracted from the acid soluble phases represents only 0.1 to 0.3 % in the fresh and 1.1 to 1.5 % in the weathered waste rock samples. These results suggest that even though the weathered waste rocks offer more acid-soluble and soluble/exchangeable sorption sites than the fresh ones, the main sorption sites consist of reducible phases and other sorption sites remain almost negligible.

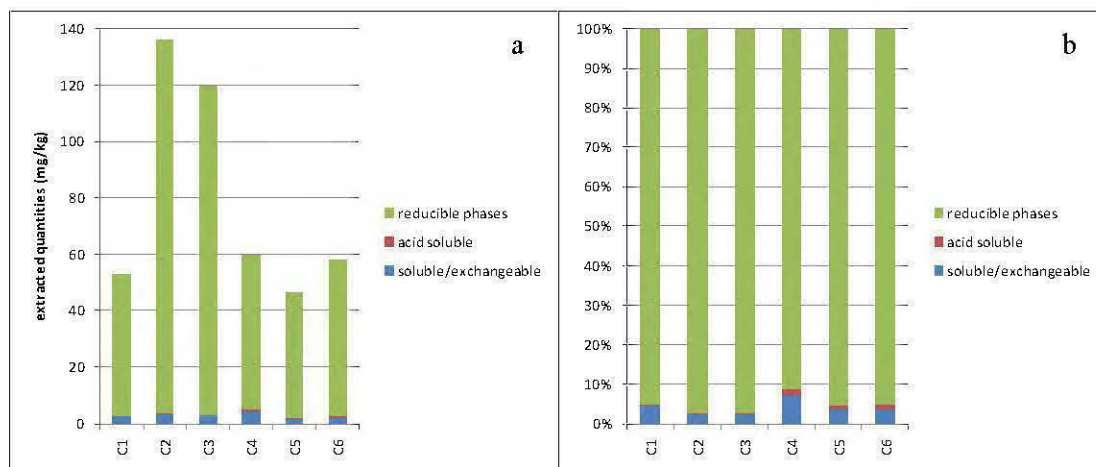


Figure 4.4 : Absolute (a) and normalized (b) sequential extractions results for the waste rock samples.

#### 4.6.2 XPS analysis

The chemical analyses performed with XPS survey scans on the pure minerals samples prior and after Ni sorption are presented in Table 4.7. Nickel is below XPS detection limit for all samples prior to Ni sorption, and is detected in all samples after Ni sorption, from 2.6 to 6.4 %. Na and N levels are also considerably higher after Ni sorption on all samples analyzed, probably from the  $\text{NaNO}_3$  matrix in which the sorption tests were conducted. Al, C,

Ca, Fe, Mg, Si and Ti levels are all detected at significantly lower levels after Ni sorption than before. The Ni levels on the samples after sorption as determined by XPS do not follow those of the sorption capacities shown in Figure 4.2, because the XPS only considers the surface of the samples in the quantifications, while the sorption capacities are determined with the total sample mass. From the interpretation of the high resolution C1s signals (not shown), the majority of the carbon present (70-80%) is present as C-C, C-H type species, mostly as an adventitious carbon overlayer with smaller amounts due to C-O, C=O and O-C=O species. There could be small amounts of carbonate species present but the levels would be quite low - perhaps a few % of the total carbon.

Tableau 4.7 : Results from XPS analyses in atomic percent

Sample	Al	C	Ca	Fe	Mg	N	Na	Ni	O	S	Si	Ti
<i>before Ni sorption</i>												
Ilmenite TiO	2.6	26.3	0.6	5.9	3.2				52.1		6.2	2.7
Ilmenite NW	3.4	25.2	0.5	5.4	3.1				52.7		7.1	2.4
Plagioclase	6.6	21.1	0.8	1.4	1.4		0.8		53.9		13.7	0.3
Chlorite	4.5	23.2	0.5	3.5	3.3	0.7	0.2		54.7		9.0	0.6
Spinel	9.1	25.0	0.5	3.5	3.1	0.4	0.2		51.2		5.5	0.8
Mica	5.0	19.5		2.2	5.1		0.1		55.4		9.9	0.8
<i>after Ni sorption</i>												
Ilmenite TiO	0.8	15.6		4.8	0.4	8.9	8.8	3.2	53.5	0.4	2.1	1.1
Ilmenite NW	1.3	18.0		4.6	0.6	7.4	8.0	4.5	52.6	0.3	1.4	1.1
Plagioclase	3.2	12.0		0.4	0.2	7.7	8.3	5.6	56.9	0.3	5.3	0.1
Chlorite	2.9	11.2	0.3	3.4	2.0	4.7	4.0	6.4	58.6		5.9	0.1
Spinel	3.0	15.2		2.6	1.1	9.6	9.0	2.6	53.9	0.3	2.3	0.4
Mica	4.0	11.5	0.3	3.3	3.4	2.5	3.4	4.6	57.0		7.5	0.9

The high resolution XPS spectra of pure minerals before and after sorption showed significant differences for the Ni2p and O1s regions. Examples of XPS spectra are shown in Figure 4.5 for plagioclase O1s before Ni sorption (a) and after Ni sorption (c), ilmenite O1s before (b) and after (d) sorption and Ni2p after sorption (e).

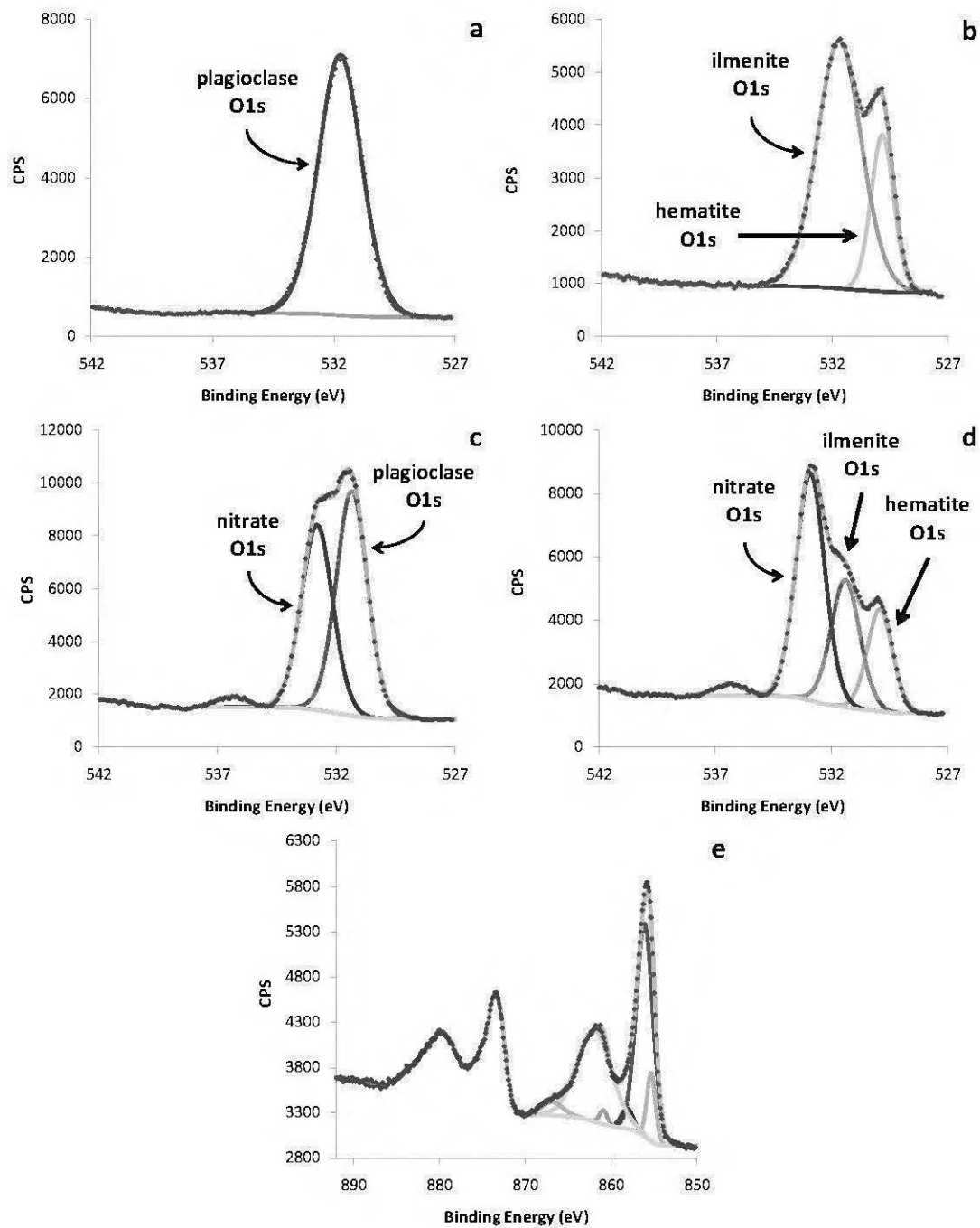


Figure 4.5 : XPS spectra of plagioclase O window before (a) and after (c) sorption, ilmenite O window before (b) and after (d) sorption, and plagioclase Ni(OH)<sub>2</sub> spectrum window (e) after sorption with 25 mg/L Ni at pH 6.



Prior to sorption, the O1s region showed a single broad peak for silicates and spinel around 531.7 eV (Figure 4.5a - plagioclase), and the ilmenite O1s region showed 2 peaks at 531.7 and 529.8 eV (Figure 4.5b). After sorption, an extra O1s peak appears at 532.8-532.9 eV (Figures 4.5c and 4.5d for plagioclase and ilmenite respectively). No Ni was detected by XPS on the pure minerals samples prior to sorption tests, while Ni was detected on all samples after sorption with a combination of 6 peaks between 855.3 and 866.8 eV (Figure 4.5e - plagioclase). The Ni2p peaks are all attributed to Ni(OH)<sub>2</sub> species and are almost identical to a Ni(OH)<sub>2</sub> reference (Biesinger *et al.*, 2009). No Ni was detected on the samples prior to sorption.

The O1s peaks in the ilmenite samples before sorption (Figure 4.5b) are attributed to ilmenite and hematite. The 529.8 eV peak is attributed to hematite (Lü *et al.*, 1999; Desai *et al.*, 2005; Fujii *et al.*, 2008) and the 531.7 eV peak is attributed to ilmenite. The ratio of 75 % and 25 % respectively attributed to ilmenite and hematite is consistent with the ilmenite/hematite ratio in the ore (Tables 4.5 and 4.6). The single O1s peak in the other pure minerals samples show that oxygen is associated mainly to one component and is consistent with the range of other O1s peaks in oxides and silicates (Nesbitt *et al.*, 2004; Zakaznova-Herzog *et al.*, 2006, 2008; Dalby *et al.*, 2007). The appearance of a new O1s peak around 532.8 eV after sorption (Figures 4.5c and 4.5d) is most likely due to nitrate (NO<sub>3</sub>) from the 0.05 M NaNO<sub>3</sub> solution matrix (Bandis *et al.*, 1999). The appearance of Ni(OH)<sub>2</sub> phases upon Ni sorption below the pH of formation of such phases was observed on Al-bearing clay minerals and oxides (d'Espinoise de la Caillerie, 1995; Scheidegger *et al.*, 1998; Scheinost *et al.*, 1999). However, it is unclear whether the Ni(OH)<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> peaks detected on the sorbed samples were sorbed on the surface or leftover after water evaporation in the XPS vacuum chamber prior to analysis, or a combination of both.

Figure 4.6 shows the results of thermodynamic simulations performed with Vminteq for the conditions of the sorption studies submitted to XPS analyses (25 mg/L Ni, 12.5 mg/L SO<sub>4</sub> in 0.05 M NaNO<sub>3</sub>). In these conditions, aqueous Ni(OH)<sub>2</sub> only becomes significant over pH 8.5-

9, under which the most significant aqueous Ni species is  $\text{Ni}^{2+}$ . Consequently, the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  phase might be a result of sorption rather than a phase already present in solution that is precipitated on the surface upon water evaporation.

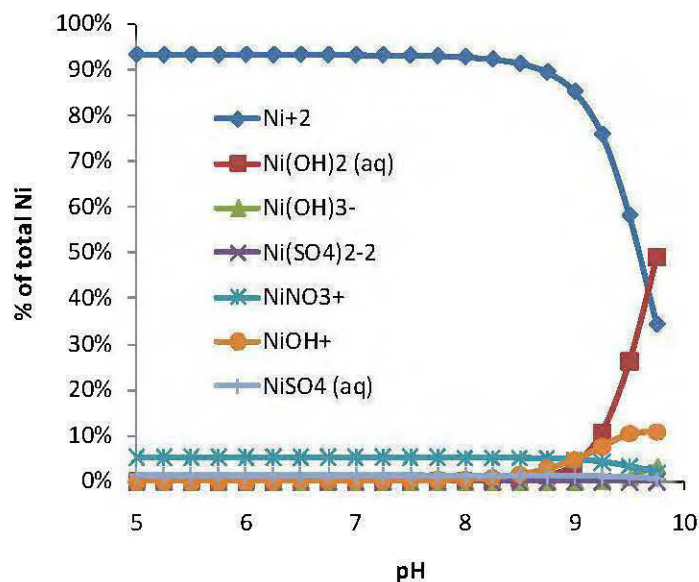


Figure 4.6 : Ni species distribution for 25.0 mg/L Ni and 12.5 mg/L  $\text{SO}_4$  in 0.05 M  $\text{NaNO}_3$  media.

An attempt was made to estimate the proportion of Ni detected by XPS on the surfaces that was attributable to residual Ni precipitated upon water evaporation. Obviously, the amount precipitated Ni will depend on the residual Ni concentration and to the amount of water within the aliquot put in the XPS sample chamber. Since the sample put in the XPS chamber was arbitrarily withdrawn from the bulk sample, it is impossible to know the samples exact solid percentage. However, the residual Ni concentrations were noted in the course of the batch sorption tests that produced the samples submitted to XPS analyses. Estimations of the contamination were made on the basis of solid % of the sample put in the XPS chamber (see Figure 4.7). The estimations shown in Figure 4.7 suggest that water evaporation in sample chamber cannot account for more than 3.2% of the detected Ni for a 5% solid pulp

deposited in the sample chamber (for example, 50 mg sample in 0.95 mL or 950 mg water), which is much likely way under the actual % solid pulp deposited. Consequently, the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  species detected on the surfaces upon Ni sorption by XPS are much likely the result of sorption processes rather than a result of residual water precipitation during sample preparation in the XPS chamber.

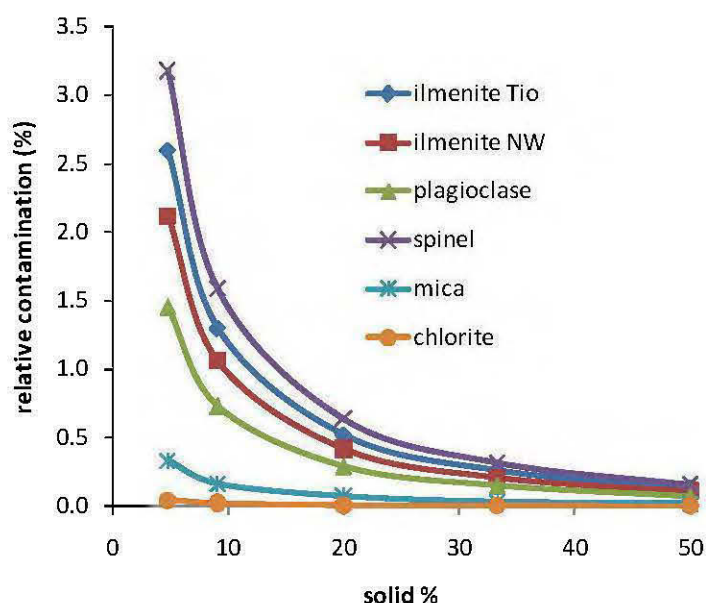


Figure 4.7 : Influence of solid percentage of the pulp deposited in the XPS sample chamber on the relative Ni contamination of the surface quantifications.

#### 4.6.3 DRIFT analysis

The formation of a hydroxide phase on the surface with Ni sorption is also suggested by the DRIFT results (Figure 4.8). DRIFT spectra were collected after submitting pure plagioclase and ilmenite samples to successive batch sorption tests (samples collected after 1, 5, 10 and 15 runs) at 2 mg/L Ni, pH 6. The OH stretching band at  $3420\text{ cm}^{-1}$  (Caldeira *et al.*, 2003) of the plagioclase sample (Figure 4.8a) shows a slight increase from 1 to 10 successive sorption tests, but the hydroxide peak after 15 runs is smaller than the peak obtained after 10 runs. The oxyhydroxides OH stretching band at  $3630\text{ cm}^{-1}$  also increases slightly with successive

sorption tests. The intensity of the OH stretching frequencies of the ilmenite samples (Figure 4.8b) are difficult to interpret because of the absence of a baseline for proper comparison. A slight increase of the OH stretching bands at  $3420$  and  $3630\text{cm}^{-1}$  is noted for runs 1 and 10 in comparison to run 5 and the initial ilmenite sample. However, the differences in DRIFT spectra are subtle and the surface modifications associated with Ni batch sorption tests seem to be close to the detection limits of the DRIFT conditions employed in this study. No significant differences are observed over the rest of the plagioclase DRIFT spectra.

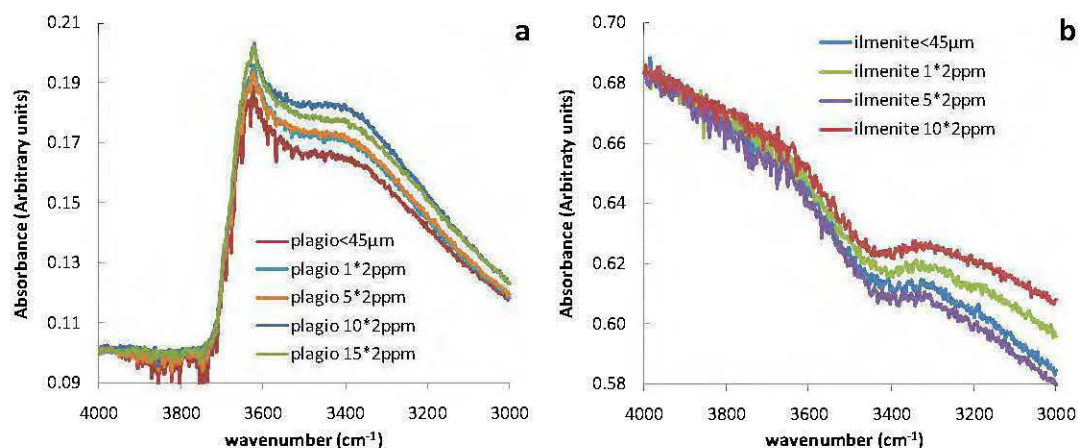


Figure 4.8 : Partial DRIFT spectra showing hydroxide region for successive sorption phases on plagioclase (a) and ilmenite (b).

#### 4.6.4 Other remarks

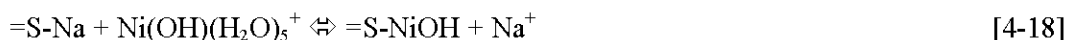
The formation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  species upon Ni sorption was also observed in other studies (Eick & Fendorf, 1998; Scheidegger *et al.*, 1998; 1997; Ford *et al.*, 1999; Scheinost *et al.*, 1999, 2000; Scheckel *et al.*, 2000; Elzinga & Sparks, 2001; Scheckel & Sparks, 2001a, 2001b;). The detection of the sorbed species  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  on the mineral surfaces may be explained by a sorption mechanism similar to the following (adapted from Bradbury & Baeyens, 2009):



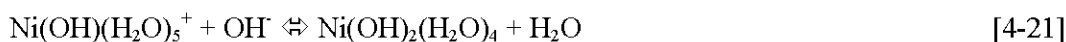
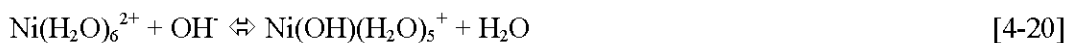
Where =S-OH is a sorption site and =S-O-Ni(OH)<sub>2</sub> is the surface site / Ni(OH)<sub>2</sub> complex. James & MacNaughton (1977) proposed a multistep mechanism for the sorption of the Ni<sup>2+</sup> species leading to the sorbed Ni(OH)<sub>2</sub>:



Echeveria *et al.* (2003) proposed different possibilities for Ni sorption onto illite surfaces where hydrolyzed Ni species are involved, where =S-Na and =S-NiOH are surface species:



While the sorption mechanisms presented above are acid-producing, Sharma *et al.* (2009) proposed a sorption mechanism taking into account the hydrolyzed species which requires the presence of OH<sup>-</sup> in solution. Firstly, the hydrolyzed octahedral Ni<sup>2+</sup> species (Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) may exchange 2 coordinated H<sub>2</sub>O units for 2 OH<sup>-</sup> units (equations 17 and 18). Then, the Ni hydroxide precipitates or sorbs onto the surface while releasing 4 H<sub>2</sub>O units (equation 20). This mechanism is summarized in equation 4-20.



The surface species (=S-OH) have been deliberately left out in the last mechanism (equations 4-20 to 4-23) because it is unclear whether the sorption sites are involved at the beginning of the process (ligand exchange, equations 4-20 and 4-21) or at the very end (formation of the

hydroxide, equation 4-22). Even though many different mechanisms are considered for the formation and sorption of the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  species, it is impossible to determine exactly which mechanisms are involved in Ni sorption on the waste rocks based on the results from the present study. More insight is needed in order to understand the precise sorption mechanistic involved.

It appears that the sorption phenomena in the fresh Tio waste rocks are mainly attributed to plagioclase and ilmenite minerals, due to their high sorption capacities (normalized to surface area) and to the fact that they represent more than 80 % of the waste rocks composition. However, the sorption properties of aging ilmenite and plagioclase surfaces were not directly studied. Consequently, the major sorption phases in weathered waste rock samples remain unclear.

Sorption seems to be associated with the formation of a hydroxide phase similar to  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  at the mineral surfaces, as supported by XPS data on pure minerals samples freshly sorbed with Ni. The formation of a hydroxide phase is also suggested by the DRIFT spectral data collected on a Ni sorbed plagioclase sample, and also by the sequential extraction procedure, which showed that the majority of the Ni is extracted with the reducible phases, believed to dissolve oxides and oxyhydroxides. The fact that the plagioclase DRIFT hydroxide peak slightly decreases after 15 runs with regards to 10 and 5 sorption runs may suggest the hypothesis that a hydroxide phase is building up on the plagioclase surface with Ni successive sorption tests up to 10 runs, but that by run 15 the conversion from  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  to a Ni-Al LDH and/or Ni-phyllsilicate has started, thus diminishing the intensity of the associated hydroxide peaks. Such phases were shown to develop with aging upon Ni sorption on aluminosilicates; the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  species is believed to be formed during sorption, but with aging, the surfaces precipitates would transform into Ni-Al layered double hydroxides (Ni-Al LDH), which in turn transformed into more stable Ni-phyllsilicates (Ford *et al.*, 1999; Scheckel *et al.*, 2000; Scheckel & Sparks, 2001a, 2001b;). In the literature hereby stated on Ni-Al LDH and Ni phyllsilicates, these species were identified using a combination of

diffuse reflectance spectroscopy, high-resolution thermogravimetric analysis and extended X-ray absorption spectroscopy (EXAFS). However, the formation of such phases in the Tio mine waste rocks has yet to be verified.

An attempt was made to estimate the sorption capacities of the simple minerals combinations from the capacities of each pure mineral determined from batch tests. The calculation is based on the weighted average of the pure minerals sorption capacities, using equation 4-24.

$$q_{total} = \%_{ilm} q_{e,ilm} + \%_{plagio} q_{e,plagio} + \%_{chl} q_{e,chl} \quad [4-24]$$

Where  $q_{total}$ ,  $q_{e,i}$  are the total sorption capacity and the sorption capacity at equilibrium of species  $i$  in a batch test, and % is the  $i$  species percentage. The estimations were performed using the  $q_e$  values obtained in the 3 different Ni concentrations studied (1, 10 and 25 mg/L), while the sorption capacity of the mineral combinations were evaluated for 5 mg/L. Correction factors were applied on the weighted average capacities obtained with the pure minerals capacities to report the capacities to 5 mg/L: these correction factors were of 5 for 1 mg/L,  $\frac{1}{2}$  for 10 mg/L and  $\frac{1}{5}$  for 25 mg/L.

These estimations are biased by many factors. Firstly, the batch tests were performed at a liquid to solid ratio of 25 mL/g; thus in the minerals combinations, each mineral in the combinations is at a ratio greater than 25 mg/L (equal to 25 divided by the % composition of the mineral) when considered in the combination. Secondly, the competition between the mineral surfaces for Ni sorption was not studied and thus certain mineral surfaces may be favored towards the others, a factor not taken into account in the predictions. In addition, this prediction technique is only valid for a similar range of S.S.A. values than those of the pure minerals used, as the link between S.S.A. values and sorption capacities is not linear. Finally, the batch sorption tests of the pure minerals were performed at Ni concentrations that differ from those of the pure minerals.

The prediction results are presented at Table 4.8. The predicted capacities are all below those obtained with the real combination of minerals. The closest prediction results are obtained with the 1 mg/L  $q_e$  values, while those obtained with 10 mg/L are farther, even more so for those obtained with 25 mg/L. Competition effects between mineral surfaces for Ni sorption might explain the gap between the predicted and obtained sorption capacities. Nevertheless, the predicted sorption capacities are 70-95 % that obtained for the combinations, which is close enough for a rough estimate of the sorption capacities. The results show that prediction of the sorption capacities of simple mixtures is feasible for the limited set of conditions where predictions were attempted: similar S.S.A. values, pH 6, in 0.05 M  $\text{NaNO}_3$  matrix, at a liquid/solid ratio of 25 mL/g.

Tableau 4.8 : Estimation of the sorption capacities of the pure minerals samples

combinations	$q_e$ estimated (mg/g)			$q_e$ obtained (mg/g)
	5 $q_e$ at 1mg/L	$\frac{1}{2}$ $q_e$ at 10mg/L	$\frac{1}{5}$ $q_e$ at 25mg/L	
cl-1	0.117	0.109	0.086	0.124
cl-2	0.111	0.105	0.085	0.128
cl-3	0.111	0.105	0.101	0.121
cl-4	0.111	0.106	0.098	0.124
cl-5	0.114	0.107	0.090	0.128

## 4.7 Conclusion

The main conclusions from this study are:

- The minerals composing the Tio mine waste rocks possess different sorption capacities, with the plagioclase and ilmenite minerals being the major sorbing phases of the fresh waste rocks;



- The impact of weathering on sorption properties was not directly measured for purified mineral fractions; consequently, the major sorbing phases in the weathered waste rocks are uncertain;
- Sequential extractions suggest that most sorption sites are associated with oxides and hydroxides;;
- XPS studies on sorbed surfaces suggest that Ni is sorbed as the hydroxide, Ni(OH)<sub>2</sub>;
- The semi-quantitative prediction of sorption capacities of simple mineral assemblages is feasible from the sorption capacities of the individual components.

The results from the present study provide useful information on sorption phenomena involved in the Tio mine waste rocks and enable further interpretation of Ni geochemistry in contaminated neutral drainage. However, more studies are needed to better understand the mechanisms involved in Ni sorption in the Tio mine waste rocks. More precisely, it is impossible to determine exactly which mechanisms are involved in Ni sorption on the waste rocks based on the results from the present study. More insight is needed in order to understand the precise sorption mechanistic involved. Moreover, competition effects between Ni and other metals present in actual drainage waters, as well as competition effects between surfaces for metal sorption, could be studied further for a better understanding of the processes involved in the actual waste rock piles.

#### **4.8 Acknowledgements**

The authors would like to thank the NSERC Polytechnique-UQAT Chair in Environment and Mine Wastes Management, the NSERC Collaborative Research and Development (CRD) Grants and Rio Tinto - Iron and Titanium Inc., particularly Donald Laflamme, for the common funding of this project and the tremendous support throughout the research. The authors would also like to thank Genevieve Pepin for her help and the URSTM staff for their technical and analytical supports.

## 4.9 References

- Álvarez-Valero, A.M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *Journal of Geochemical Exploration* 102, 87-94.
- Bandis, C., Scudiero, L., Langford, S.C., Dickinson, J.T., 1999. Photoelectron emission studies of cleaved and excimer laser irradiated single-crystal surfaces of NaNO<sub>3</sub> and NaNO<sub>2</sub>. *Surface Science* 442, 413-419.
- Bhattacharyya, K.G. and Sen Gupta, S., 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 136(1): 1-13.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Lau, L.W.M., Gerson, A., Smart, R.S.C., 2009. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis* 41, 324-332.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2009. Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 990-1003.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. et Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60. 309.
- Bussi ere, B., 2007. Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical journal* 44, 1019-1052.
- Caldeira, C.L., Ciminelli, V.S.T., Dias, A., Osseo-Asare, K., 2003. Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing* 72, 373-386.
- Chen, Z., Xing, B. and McGill, W.B., 1999. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *Journal of Environmental Quality* 28(5): 1422-1428.
- Chen, Z., Ma, W., Han, M., 2008. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials* 155, 327-333.
- Coles, C.A., Yong, R.N., 2006. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology* 85, 19-25.
- Dalby, K.N., Nesbitt, H.W., Zakaznova-Herzog, V.P. and King, P.L., 2007. Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (17), 4297-4313.

- Davison, N., McWhinnie, W.R., Hooper, A., 1991. X-ray photoelectron spectroscopic study of cobalt(II) and nickel(II) sorbed on hectorite and montmorillonite. *Clays & Clay Minerals* 39, 22-27.
- Deng, S., Ting, Y.-P., 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). *Water Research* 39, 2167-2177.
- Desai, J.D., Pathan, H.M., Min, S.-K., Jung, K.-D., Joo, O.S., 2005. FT-IR, XPS and PEC characterization of spray deposited hematite thin films. *Applied Surface Science* 252, 1870-1875.
- Echeverría, J., Indurain, J., Churio, E., Garrido, J., 2003. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 218, 175-187.
- Elzinga, E.J., Sparks, D.L., 2001. Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Science Society of America Journal* 65, 94-101.
- D'Espinose De La Caillerie, J.B., Kermarec, M., Clause, O., 1995. Impregnation of  $\gamma$ -alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization. *Journal of the American Chemical Society* 117, 11471-11481.
- Ford, R.G., Scheinost, A.C., Scheckel, K.G., Sparks, D.L., 1999. The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environmental Science and Technology* 33, 3140-3144.
- Fujii, T., Takada, Y., Nakanishi, M., Takada, J., Kimura, M., Yoshikawa, H., 2008. Electronic structure of stoichiometric and non-stoichiometric epitaxial FeTiO<sub>3</sub> films. *Journal of Physics: Conference Series* 100.
- Grosvenor, A.P., Biesinger, M.C., Smart, R.S.C., McIntyre, N.S., 2006. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science* 600, 1771-1779.
- Gu, X., Evans, L.J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 317-325.
- Gunsinger, M.R., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Moncur, M.C., 2006. Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Applied Geochemistry* 21, 1301-1321.
- Hacquard, E., Bessière, J., Alnot, M., Ehrhardt, J.J., 1999. Surface spectroscopic study of the adsorption of Ni(II) on pyrite and arsenopyrite at pH 10. *Surface and Interface Analysis* 27, 849-860.
- Heikkinen, P.M., Räsänen, M.L., 2008. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Journal of Geochemical Exploration* 97, 1-20.

- Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution* 141, 1-33.
- Jeon, B.-H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., Royer, R.A., 2003. Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Mn(II) onto hematite. *Water Research* 37, 4135-4142.
- Landry, C.J., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Schaller, M., Das, S., 2009. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 3723-3737.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249-275.
- Lü, W., Yang, D., Sun, Y., Guo, Y., Xie, S., Li, H., 1999. Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films. *Applied Surface Science* 147, 39-43.
- McIntyre, N.S., Davidson, R.D., Mycroft, J.R., 1996. Quantitative XPS Measurements of Some Oxides, Sulphides and Complex Minerals. *Surface and Interface Analysis* 24, 591-596.
- Nachtegaal, M., Sparks, D.L., 2003. Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environmental Science and Technology* 37, 529-534.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Applied Geochemistry* 23, 3545-3560.
- Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Davidson, R., McIntyre, N.S. and Pratt, A.R., 2004. Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals. *American Mineralogist* 89 (5-6), 878-882.
- Nicholson, 2004. Overview of near neutral pH drainage and its mitigation: results of a MEND study. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada, May 2004
- Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., 2006. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 277, 90-97.
- Pepin, G., Bussière, B., Aubertin, M., Benzaazoua, M., Plante, B., Laflamme, D., Zagury, G.J., 2008. Field experimental cells to evaluate the generation of contaminated neutral drainage by waste rocks at the Tio mine, Quebec, Canada. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> IMWA Congress on Mine Water and the Environment, Karlovy Vary, Czech Republic*, pp. 309-312

- Pepin, G., 2009. Master's thesis : Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. École Polytechnique de Montréal, Montreal, Qué., Canada.
- Pettit, C.M., Scharer, J.M., Chambers, D.B., Halbert, B.E., Kirkaldy, J.L. and Bolduc, L., 1999. Neutral mine drainage. Proceedings of the Sudbury 1999 Mining and the Environment International Conference, vol. 2, pp. 829–838
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Pepin, G., Laflamme, D., 2008. Geochemical behavior of nickel contained in Tio mine waste rocks. Proceedings of the 10<sup>th</sup> IMWA Congress on Mine Water and the Environment, Karlovy Vary, Czech Republic, pp. 317-320
- Plante, B., Benzaazoua, M and Bussière, B. 2010a. Geochemical behavior of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests. To be published.
- Plante, B., Benzaazoua, M and Bussière, B. 2010b. Contaminated neutral drainage prediction: kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells. To be published.
- Plante, B. 2010. Prediction du drainage neutre contaminé en Ni: cas de la mine Tio. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Pratt, A.R., Negeri, T., Deschênes, G., 2007. Analytical Surface Chemistry in Mineral Processing and Hydrometallurgy. The Canadian Mineral Processors 39th Annual Meeting. Paper published in CMP Proceedings 2007 p. 591-605.
- Price, W.A., Kwong, Y.T.J., 1997. Waste Rock Weathering, Sampling and Analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment Database, Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, p31-45.
- Rietveld, H.M., 1993. The Rietveld Method. Oxford University Press.
- Scheckel, K.G., Sparks, D.L., 2001a. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral-water interface. Soil Science Society of America Journal 65, 719-728.
- Scheckel, K.G., Sparks, D.L., 2001b. Division S-2 - Soil chemistry: Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces. Soil Science Society of America Journal 65, 685-694.
- Scheckel, K.G., Scheinost, A.C., Ford, R.G., Sparks, D.L., 2000. Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates--a dissolution kinetics study. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 2727-2735.
- Scheidegger, A.M., Lamble, G.M., Sparks, D.L., 1997. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. Journal of Colloid and Interface Science 186, 118-128.

- Scheidegger, A.M., Strawn, D.G., Lamble, G.M., Sparks, D.L., 1998. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2233-2245.
- Scheinost, A.C., Ford, R.G., Sparks, D.L., 1999. The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3193-3203.
- Scheinost, A.C., Sparks, D.L., 2000. Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 223, 167-178.
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G., 2006. Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 21-32.
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G., 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management* 87, 46-58.
- Sharma, P., Singh, G., Tomar, R., 2009. Synthesis and characterization of an analogue of heulandite: Sorption applications for thorium(IV), europium(III), samarium(II) and iron(III) recovery from aqueous waste. *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 298-308.
- Subramanyam, B., Das, A., 2009. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination* 249(3): 914-921.
- Tan, X., Chen, C., Yu, S., Wang, X., 2008. Sorption of Ni<sup>2+</sup> on Na-rectorite studied by batch and spectroscopy methods. *Applied Geochemistry* 23, 2767-2777.
- Zagury, G., Bedeaux, C., Welfringer, B., 2009. Influence of Mercury Speciation and Fractionation on Bioaccessibility in Soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, 371-379.
- Zakaznova-Herzog, V.P., Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Tse, J.S., 2006. High resolution core and valence band XPS spectra of non-conductor pyroxenes. *Surface Science* 600, 3175-3186.
- Zakaznova-Herzog, V.P., Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Tse, J.S., 2008. Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 69-86.

## CHAPITRE V

### CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE PREDICTION:

### KINETIC TESTING AND SORPTION STUDIES BY MODIFIED

### WEATHERING CELLS

Le comportement géochimique des stériles de la mine Tio a été étudié par des essais de laboratoire en cellule humide au Chapitre 3, alors que l'ampleur des phénomènes de sorption dans le contrôle des concentrations de Ni dans les eaux de drainage des stériles a été étudié au Chapitre 4 par des essais « batch ». Dans le présent Chapitre, les phénomènes de sorption du Ni dans les stériles de la mine Tio sont évalués dans les conditions d'un essai cinétique de laboratoire en mini-cellule d'altération. Afin d'évaluer dans quelle mesure ces phénomènes sont applicables aux conditions des essais en cellule humide tels qu'étudiés au Chapitre 3, le comportement géochimique des stériles est évalué dans le présent Chapitre par des essais en mini-cellule d'altération.

Cet article a été soumis à la revue *Mine, Water and the Environment*: Plante, B., Benzaazoua, B., Bussière, B. Contaminated neutral drainage prediction: kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells.

#### 5.1 Abstract

Contaminated neutral drainage prediction is becoming a major issue, but lack of specially designed prediction tools makes its prediction difficult. The Tio mine waste rock are known to generate Ni contaminated neutral drainage in some of the piles, but humidity cell tests fail to generate the Ni concentrations observed on the field. Weathering cell tests (small-scale humidity cell tests) were performed on fresh and weathered (produced 25 years ago) waste rock samples from the Tio mine containing various levels of hemo-ilmenite ore and results were compared to humidity cell results on similar samples. Results demonstrate that even

though the weathering cell conditions exaggerate the dissolution of neutralizing minerals in comparison to humidity cell conditions, the main results are similar. The Tio mine waste rocks are considered non acid generating in the long term with the weathering cell results interpretation. The main constituents of the waste rocks are the hemo-ilmenite ore and the plagioclase gangue; these minerals were purified from the waste rocks and the purified fractions were also submitted to weathering cell tests, which results enable a more precise understanding of the Tio mine waste rock geochemistry. The fresh waste rock samples were also submitted to sorption cells (modified weathering cells), which show that the waste rocks have an important Ni sorption potential and that the sorbed phases are stable under weathering cell conditions. Even though the Ni concentrations obtained from the laboratory tests remain significantly lower than those obtained in field conditions (from field test pads and from waste rock piles), the results from present study give important insight into the geochemical processes implicated in CND generation.

## 5.2 Introduction

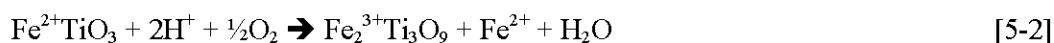
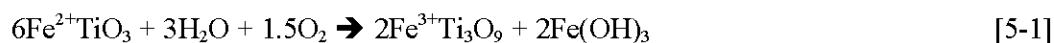
The oxidation of sulfide minerals within mine waste rocks and tailings, in the presence of sufficient neutralizing minerals, can lead to the formation of contaminated neutral drainage (CND). CND is characterized by metal concentrations greater than regulation criteria values at circumneutral pH (Bussière, 2007; Nicholson, 2004; MEND, 2004; Pettit *et al.*, 1999). The present study is performed on waste rock samples from the Tio mine, a hematite-ilmenite (respectively  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ ) deposit near Havre-Saint-Pierre, Québec, Canada, exploited since the early 1950's through an open pit operation by Rio Tinto, Iron and Titanium Inc. The gangue minerals of the Tio ore are mainly calcic plagioclases, which are close to labradorite composition (approximate formulae  $\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ ), and pyroxenes (Pepin, 2009). The gangue also contains chlorite, mica, biotite and sulfides as pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and traces of millerite (NiS). Water draining from the waste rock piles is at near-neutral pH and sporadically shows Ni concentrations slightly higher than those allowed by applicable local regulations (Québec province, Canada).



Humidity cells tests and field experimental cells on fresh (< 1 month since production) and weathered (approx. 25 years old) Tio mine waste rocks suggested that the waste rocks are not acid-generating in the long term (Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2010a). The geochemical behaviours of the main minerals composing the Tio waste rocks (ilmenite, plagioclase and pyroxenes) are well described in the literature and were partly validated with these humidity cells; the geochemical behaviour of the ilmenite, plagioclase and pyroxene minerals are briefly described here for the sake of clarity of the present study.

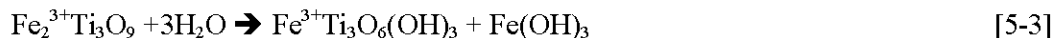
### 5.2.1 Geochemical behaviour of ilmenite, plagioclases, and pyroxenes

For naturally weathered ilmenite, Grey and Reid (1975) first proposed a two-stage alteration mechanism that is currently the generally accepted model (Janßen *et al.*, 2008; Mücke and Chaudhuri, 1991). In the first stage, ilmenite undergoes weathering through oxidation and removal of iron to form an apparently continuous series of compositions from ilmenite to pseudorutile (ideally  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) as a transitional phase, as depicted by equations 5-1 (Lener, 1997, after Mücke and Chaudhuri, 1991) or 5-2 (Lener, 1997, after Grey and Reid, 1975):



Iron is assumed to diffuse out through the unaltered oxygen lattice. During this first alteration stage, iron is oxidized until all  $\text{Fe}^{2+}$  of ilmenite is converted into  $\text{Fe}^{3+}$  within the pseudorutile. Ilmenite minerals may contain many substituents within its crystal structure, most notably Mg and Mn (e.g. Lener, 1997 and references therein). These elements are associated to ilmenite in the Tio ore (Plante *et al.*, 2010b). Ilmenite dissolution is known to be associated to the release of Mg and Mn (e.g. Nair *et al.*, 2009; Hodgkinson *et al.*, 2008; Lener, 1997; Grey *et al.*, 2005; Schroeder *et al.*, 2002). Once all  $\text{Fe}^{2+}$  is converted into  $\text{Fe}^{3+}$  and oxidation is no longer possible, the second alteration stage starts, where pseudorutile hydrolyses and undergoes incongruent dissolution, resulting in the formation of rutile ( $\text{TiO}_2$ ), anatase ( $\text{TiO}_2$ ) and/or leucosene (Nair *et al.*, 2009; Mücke and Chaudhuri, 1991; Frost *et al.*, 1983), which is believed to be the ultimate alteration product of ilmenite (Nair *et al.*, 2009; Schroeder *et al.*,

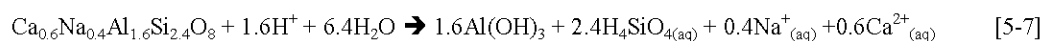
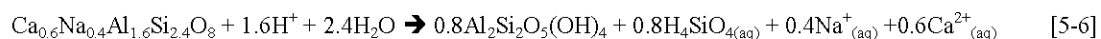
2002; Lener, 1997). The rutile and leucoxene formation are described by equations 5-3 and 5-4 (Lener, 1997, after Mücke and Chaudhuri, 1991) or equation 5-5 (Grey and Reid, 1975):



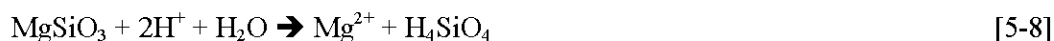
The plagioclases are a solid solution series belonging to the feldspar mineralogical family. The series range from albite to anorthite endmembers with respective compositions  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , where sodium and calcium atoms can substitute for each other in the mineral's crystal lattice structure. Plagioclase dissolution have been long known to be incongruent, with Al, Na and Ca being preferably dissolved at the surface (e.g. Casey *et al.*, 1989; Muir *et al.*, 1989, 1990a, 1990b; Inskip *et al.*, 1991; Blum & Stillings, 1995; Schweda *et al.*, 1997; Carroll & Knauss, 2005). This dissolution generates an Al-Na-Ca-poor thin layer (that is consequently enriched in Si) at the plagioclase surface (Blum & Stillings, 1995). The formation of silica enriched residual layers on feldspars in acidic solution is a multi-step process, in which Ca and Na are incongruently released from the surface, followed by Al and finally by Si in a later weathering stage (e.g. Muir & Nesbitt, 1997; Schweda *et al.*, 1997; Blum & Stillings, 1995; Muir *et al.*, 1990).

According to Blake & Walter (1999), the thickness and composition of the leached layers on feldspars depends on solution composition and pH. Dilute acidic conditions produce relatively thick Si-rich layers, up to several thousands of Å (e.g., Casey *et al.*, 1989; Nesbitt *et al.*, 1991; Muir *et al.*, 1992; Hellmann, 1994; Blum & Stillings, 1995; Muir *et al.*, 1997), whereas dissolution at near-neutral pH (between 5 and 8) produces only thin weathered layers of tens of Å thick (Blake & Walter, 1999; Muir & Nesbitt, 1997; Blum & Stillings, 1995). The circumneutral environments prevailing in the Tio mine waste rock kinetic tests should promote the formation of such thin weathered layers (tens of Å) on the plagioclase feldspar surfaces.

The Al released from labradorite dissolution could precipitate as various possible secondary phases like the hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or as kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). The labradorite reaction under acidic conditions leading to kaolinite precipitation can be generalized and simplified as equation 5-6, while the same reaction leading to aluminum hydroxide is generalized as equation 5-7:



The pyroxenes found in the Tio mine waste rocks are represented mainly by enstatite (Plante *et al.*, 2010b), which can neutralize acid through equation 5-8 (Stefansson, 2001; Oelkers & Schott, 2001):



Pyroxenes incongruently release Mg over Si in early dissolution stages, much like the plagioclases preferentially release Ca and Na over Si in early dissolution stages. The preferential release of Mg from pyroxene is expected to lead to the formation of an Mg-depleted and Si and H enriched surfaces (Zakaznova-Herzog *et al.*, 2008; Oelkers *et al.*, 2009).

### 5.2.2 Study justification, objectives and content

As a consequence of the main minerals dissolution in the Tio waste rocks, Ca, Al and Si releases are mostly due to plagioclase and pyroxene weathering, in response to the oxidation of pyrite, which produces S (as sulfates) and acidity. Mg release is related to ilmenite and pyroxene dissolution, while Mn release is mainly associated to ilmenite.

Batch sorption studies conducted on Tio mine waste rocks and on purified mineral fractions of those waste rocks clearly demonstrated that ilmenite and plagioclase exhibit significant Ni-

sorption properties (Plante *et al.*, 2008; Plante *et al.*, 2010b). Sequential chemical extractions also suggest that the sorbed Ni is stable under oxidizing conditions but can be released under reducing conditions. Even though these studies provided important insight into the Tio mine waste rock geochemistry, certain uncertainties remain. In fact, the batch sorption studies were conducted in conditions relatively far from those of the humidity cells (closed vs open leaching systems); the extent of applicability of the results to kinetic testing is thus questionable, particularly the importance of sorption phenomena and the stability of the sorbed Ni phases in kinetic testing conditions. Nevertheless, humidity cell studies did not generate Ni concentrations in the leachates close to those encountered in field studies (Pepin *et al.*, 2008; Pepin, 2009), which are more representative of the Ni concentrations in CND released from some of the actual waste rock piles at the mine site. Thus, the present study aims to better understand the geochemical behavior of the Tio mine waste rocks under laboratory kinetic testing conditions.

A geochemical study of the main minerals composing the Tio mine waste rocks (by isolating ilmenite and plagioclase minerals from the waste rocks) would enable a more precise understanding of the geochemistry of the waste rocks. However, the kinetic sorption studies and the kinetic testing on purified mineral fractions require working on smaller samples for practical purposes. Thus, it was decided that these complimentary tests would be performed with weathering cells; these weathering cells are small scale humidity cells (require less than 100 g) that were proven to provide similar results than humidity cells on sulfidic mine tailings in which neutralization was mainly provided by carbonate minerals (Villeneuve *et al.*, 2004). In order to validate that the response of the two types of test on the Tio mine waste rocks are similar, weathering cell tests were first performed on the same Tio mine waste rocks that were studied under humidity cells (Plante *et al.*, 2010a). Weathering cells were also performed on purified mineral fractions of ilmenite and plagioclase prepared from the Tio mine waste rocks (Plante *et al.*, 2010b). In addition to the weathering cells, kinetic sorption studies were performed on the same fresh waste rock samples. Results from the present study will enable a more precise understanding of the geochemical processes driving CND formation in waste rock piles at the Tio mine, by providing more insights with regards

to sorption processes in kinetic testing conditions, the relative stability of the sorbed phases and the geochemical behaviour of the main minerals composing the waste rocks.

### 5.3 Materials and methods

This section presents the samples studied, comprising fresh and weathered waste rock samples of varying hemo-ilmenite content and purified hemo-ilmenite and plagioclase fractions. The characterization methods and leaching tests (weathering and sorption cells) employed in the present study are also described.

#### 5.3.1 Characterization methods

The Specific gravity ( $G_s$ ) of the waste rock samples was determined with a Micromeritics Helium Pycnometer. The specific surface area (S.S.A.) was determined by using a Micromeritics Surface Area Analyser using the B.E.T. method (Brunauer *et al.*, 1938). The grain size distribution (Merkus, 2009) was obtained by sieving for the fractions between 10 cm and 0.355  $\mu\text{m}$  and by a laser diffraction grain size analyzer for the < 0.355  $\mu\text{m}$  fraction (using a Malvern Instruments Mastersizer S). The Tio mine waste rock chemical analysis was performed using an acid digestion ( $\text{HNO}_3\text{-Br}_2\text{-HF-HCl}$ ) followed by ICP-AES analysis for over 20 elements, to a 0.001 wt% precision. Silicon is partially evaporated during the digestion procedure and therefore is not reported for this study. Sulfide sulfur was determined by subtraction of the sulfate sulfur (determined by a 40 % HCl extraction with 0.001 wt% precision; Sobek *et al.*, 1978) from the total sulfur (ICP-AES analysis). The pH values of the leachates were measured with an Orion triode electrode (temperature compensated) with an Orion 920A controller, while the conductivity was measured with an OAKTON Acorn Series CON 6 conductivity meter. Aliquots of the leachates were acidified to 2 %  $\text{HNO}_3$  for conservation until analysis by ICP-AES. The mineralogical characterization was performed with a Bruker A.X.S. D8 Advance X-Ray diffraction (XRD) instrument, with a detection limit and precision of approximately 0.1 to 0.5 wt%. Mineralogical quantification was realized with Rietveld (1993) fitting of the XRD data with the TOPAS software. The acid-base accounting (ABA) were determined by using the protocol prescribed by Lawrence and

Wang (1996). The acid-generation potential (AP) was calculated assuming that the sulfide sulfur content was exclusively expressed as pyrite and that all pyrite was available for oxidation, and converted to calcite equivalents (kg CaCO<sub>3</sub>/t), with a precision of 5 to 7%. The NP was determined by HCl additions and back-titration of the excess acid to a pH 8.3 endpoint, with a precision of ±2 kg CaCO<sub>3</sub>/t. The net neutralization potential (NNP) is the difference between the AP and NP (NNP=NP-AP), and the NP/AP ratio was also determined for interpretation purposes. A Hitachi S-3500N scanning electron microscope (SEM) was used for further mineralogical characterizations on the samples. Backscattered electrons imaging mode (BSE) was employed for polished section observations, (waste rocks impregnated in epoxy resin) while secondary electrons imaging mode (SE) was employed for the observation of free particles deposited on a carbon adhesive. Chemical analyses on the SEM were performed with energy dispersive spectrometry (EDS) of an Oxford Instruments 20 mm<sup>2</sup> X-Max Silicon Drift Detector (SDD) X-ray probe under the INCA system, with oxygen determined stoichiometrically.

### 5.3.2 Weathering cells

The geochemistry of the pure ilmenite, plagioclase and Tio mine waste rock samples was evaluated through the use of small scale leaching cells called weathering cells (Cruz *et al.*, 2001; Villeneuve *et al.*, 2004). The weathering cells consist of bi-weekly flushes (typically Mondays and Thursdays) by deionized water (50 mL) on 40-70 g of a sieved fraction (< 500 µm) of the samples ; grinding was avoided for surface preservation considerations (Plante *et al.*, 2010a). The samples were allowed to dry under ambient air between flushes. Weathering cell tests were run on various waste rock types, as well as on the pure hemo-ilmenite and plagioclase samples. Figure 5.1a shows the schematic illustration of a weathering cell.

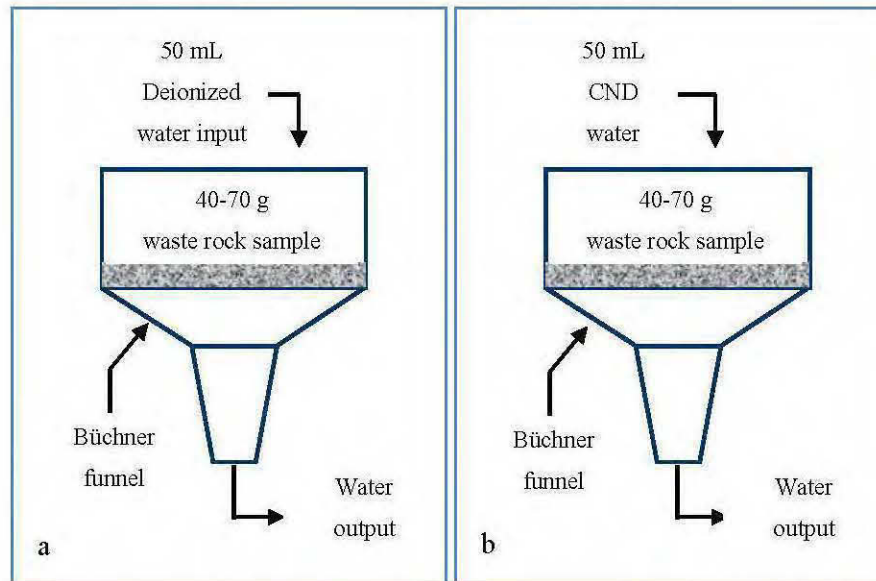


Figure 5.1 : Schematic illustration of the weathering (a) and sorption (b) cells used in this study.

### 5.3.3 Kinetic sorption studies (sorption cells)

The kinetic sorption studies are performed using modified weathering cells (called sorption cells), in which the leaching water was sampled from actual CND at the mine site instead of deionized water. The comparison of metal concentrations in the leachates with those of the contaminated leaching water enables the determination of the sorbed quantities in the sorption cells. Thus, sorption cells were run on fresh waste rock samples in addition to classic weathering cells; weathered waste rocks were not submitted to kinetic sorption studies because their sorption capacities were proven to be much less significant than those of the fresh ones in batch sorption studies (Plante *et al.*, 2010b). Figure 5.1b shows the schematic illustration of a sorption cell. The contaminated water sampled at the mine site contains 2.26 mg/L Ni, 0.63 mg/L Co, 276 mg/L S, 285 mg/L Ca, 70.6 mg/L Mg, 0.42 mg/L Mn, 6.74 mg/L Si and 0.19 mg/L Zn, at a pH of 7.8 and a conductivity of 2228  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 5.3.4 Samples preparation

Since the Tio mine has been in operation in the early 50's, the waste rocks were submitted to natural weathering phenomena over time periods ranging from a few days to several decades.

Moreover, the waste rock piles composition varies significantly, as the target cut-off for milling is approximately 76 % hemo-ilmenite. The waste rock samples were carefully selected to represent the waste rock pile heterogeneity in terms of composition and degree of weathering. Table 5.1 lists the general characteristics of the samples selected for the present study: the ilmenite levels targeted during sampling, as well as the approximate age of the samples. The fresh waste rock samples (C1 to C3) have hemo-ilmenite content following  $C1 < C2 < C3$ , while de weathered waste rocks (C4 to C6) have hemo-ilmenite following  $C4 < C5 < C6$ . All samples were screened to  $< 10$  cm at the mine site and to  $< 500$   $\mu\text{m}$  for use in the present study; it is recognised that the finer fractions are responsible for most of the geochemical behaviour of waste rocks (e.g. Price & Kwong, 1997). Grinding was avoided in order to preserve the surface states of the weathered waste rock samples. Purified mineral fractions were prepared at COREM from the Tio mine waste rocks. Many concentration methods were combined (magnetic and gravimetric separations, flotation) to obtain relatively pure fractions of the main minerals of the Tio mine waste rocks: ilmenite, plagioclase, sulfides, mica, chlorite and spinel. All fractions were sieved at +200-48 mesh (75-300  $\mu\text{m}$ ). Only the hemo-ilmenite and plagioclase samples are studied in this paper because they were identified as the most important sorbing minerals (see Plante *et al.*, 2010b).

### 5.3.5 Physical characteristics of the samples

The physical characteristics of the samples studied are summarized in Table 5.1. The  $G_s$  of the hemo-ilmenite samples range from 4.74 to 4.79, consistent with the pure ilmenite (4.70-4.79) and pure hematite (4.9-5.3)  $G_s$  values. The  $G_s$  of the plagioclase sample is 2.69, in accordance with the pure labradorite  $G_s$  value (Klein & Hurlbut, 1977). The  $G_s$  of the waste rock samples vary between 3.09 and 3.76 and are correlated to the hemo-ilmenite levels targeted during sampling. The S.S.A. of the pure minerals samples vary between 0.08 and 0.10  $\text{m}^2/\text{g}$  whereas those of the waste rock samples vary between 0.78 and 1.93  $\text{m}^2/\text{g}$ ; the differences are attributed to the variations in terms of grain size distributions (pure minerals: 75-300  $\mu\text{m}$ ; waste rocks:  $< 500$   $\mu\text{m}$ ). The  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{90}$  values respectively represent the grain size for 10, 50, and 90 % passing on the cumulative grain size distribution curve. The  $\% < 80$   $\mu\text{m}$ ,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{90}$  values also highlight the differences between waste rock and



pure samples preparation. The purified fractions have 3 % < 80  $\mu\text{m}$ , whereas the waste rock samples have 16-32 % < 80  $\mu\text{m}$ , and also significant differences in  $D_{10}$  (purified fractions: 91-99  $\mu\text{m}$ , waste rocks: 7-35  $\mu\text{m}$ ),  $D_{50}$  (purified fractions: 164-187  $\mu\text{m}$ , waste rocks: 194-361  $\mu\text{m}$ ) and  $D_{90}$  (purified fractions: 265-275  $\mu\text{m}$ , waste rocks: 542-651  $\mu\text{m}$ ) values. The fact that the S.S.A. of the fresh (C1-C3) waste rock samples (0.78-0.86  $\text{m}^2/\text{g}$ ) are about half of those of the weathered (C4-C6) ones (1.5-1.9  $\text{m}^2/\text{g}$ ) can be due to the greater surface roughness and/or the precipitation of secondary minerals associated with weathering.

Tableau 5.1 : Physical characterization of waste rock samples and pure mineral fractions studied

	Ilmenite level	approx. age	$G_s$	S.S.A. ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	% < 80 $\mu\text{m}$	$D_{10}$ $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$	$D_{90}$ $\mu\text{m}$
ilmenite	> 95%	unknown	4.79	0.093	3	91	164	265
plagioclase	traces	unknown	2.69	0.080	3	99	187	275
C1	low		3.09	0.837	21	18.3	279	603
C2	Interm.	1 month	3.42	0.863	32	7.57	194	542
C3	high		3.76	0.778	16	34.7	361	651
C4	low		3.27	1.93	24	14.7	254	585
C5	Interm.	25 years	3.50	1.79	23	14.2	270.4	584.5
C6	high		3.60	1.52	23	14.0	292.9	626.7

### 5.3.6 Chemical, ABA and mineralogical characteristics of the samples

The chemical and mineralogical characteristics of the samples studied are summarized in Tables 5.2 and 5.3 respectively.

Tableau 5.2 : Chemical and ABA characterization of the samples studied  
(elements in wt%; AP, NP and NNP in kg CaCO<sub>3</sub>/t; NP/AP unitless)

	ilmenite	plagio	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Al	0.341	13.0	9.26	6.86	4.65	6.46	5.30	4.74
Ba	<1dm	0.026	0.022	0.017	0.013	0.019	0.016	0.014
Ca	0.060	6.56	4.50	3.27	2.30	3.09	2.37	2.11
Co	0.049	0.000	0.020	0.031	0.042	0.024	0.033	0.034
Cr	0.085	0.001	0.020	0.032	0.054	0.046	0.055	0.063
Cu	0.006	0.002	0.023	0.041	0.046	0.025	0.032	0.032
Fe	42.3	0.431	12.8	20.6	30.7	17.5	26.3	29.3
Mg	1.56	0.196	0.954	1.51	1.71	3.06	2.58	2.56
Mn	0.107	0.002	0.035	0.054	0.074	0.073	0.075	0.079
Ni	0.031	0.002	0.022	0.049	0.044	0.031	0.032	0.038
S <sub>total</sub>	0.186	0.032	0.543	0.533	0.755	0.215	0.350	0.382
S <sub>sulphate</sub>	<1dm	<1dm	0.035	0.052	0.027	0.022	0.021	0.020
S <sub>sulphide</sub>	0.186	0.032	0.508	0.481	0.728	0.193	0.329	0.362
Sb	0.064	0.001	0.007	0.013	0.019	0.010	0.014	0.024
Ti	20.1	0.057	5.99	10.8	14.7	7.70	11.1	12.2
Zn	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.007	0.006	0.006
AP	5.8	1.0	15.9	15.0	22.8	6.0	10.3	11.3
NP	3.7	4.3	11.1	12.3	14.6	10.5	8.0	6.4
NNP	-2.1	3.3	-4.7	-2.7	-8.1	4.5	-2.3	-4.9
NP/AP	0.64	4.3	0.70	0.82	0.64	1.74	0.78	0.56

The chemical characterization show that most heavy metals (Co, Cr, Mn, Ni) as well as Mg are associated to ilmenite (and its sulfide content) rather than to plagioclase, as demonstrated in another study (Plante *et al.*, 2010b). Ca and Al levels show that residual plagioclase is present in the ilmenite samples, whereas Ti and Fe levels show that small amounts of hemo-ilmenite is present in the plagioclase sample. Sulfide levels in the waste rocks are higher in the fresh ones (0.48-0.73 wt%) than in the weathered ones (0.19-0.36 wt%), probably as a

result of natural weathering. Ca (2.1-4.5 wt%) and Al (4.6-9.3 wt%) levels follow the inverse of Fe (13-31 wt%) and Ti (6-15 wt%) in the waste rock samples, following the trends targeted during sampling (Table 5.1). The AP and NP values are all fairly low (AP<16 kg CaCO<sub>3</sub>/t; NP<15 kg CaCO<sub>3</sub>/t), leading to NNP values within the uncertainty zone and NP/AP ratios around 1 (except for plagioclase, with over 4). Considering the low NP values and the absolute uncertainty of the method ( $\pm 2$  kg CaCO<sub>3</sub>/t based on a 39 kg CaCO<sub>3</sub>/t reference sample; Plante, 2005), the relative errors range from 13 to 33 %. As a result, ABA interpretation from such low values is difficult.

Tableau 5.3 : XRD mineralogical characterization of the samples studied (in wt%)

Mineral	Formulae	ilménite Tio	plagio	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Labradorite	(Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>		98.5		42.8	27.5	38.7	31.1	31.7
Ilménite	FeTiO <sub>3</sub>	73.3			21.1	26.0	18.9	25.0	26.6
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.7			6.4	7.1	7.0	8.7	9.2
Pyrite	FeS <sub>2</sub>				1.6	2.3	0.9	1.4	1.8
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>				0.6	0.6	0.1	0.3	0.3
Enstatite	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				15.5	20.6	24.9	23.7	20.5
Pigeonite	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Ca)(Mg,Fe <sup>2+</sup> )Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			N/A	1.7	3.0	1.8	1.9	2.1
Biotite	K(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Al,Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>				2.1	1.3	0.9	1.1	1.1
Muscovite	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>				2.6	3.1	1.7	1.4	0.6
Chlorite	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>3</sub>		1.5		0.8	0.3	1.2	0.9	0.7
Orthoclase	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				1.3	1.2	1.9	1.5	2.7
Rutile (anatase)	TiO <sub>2</sub>				1.8	2.0	1.2	1.9	1.6
Spinel	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				0.4	3.5	0.4	0.4	0.6
Total		100.0	100.0		98.8	98.5	99.5	99.2	99.3

The mineralogical data shows that minerals other than ilmenite and hematite in the ilmenite samples are undetectable by XRD, while some chlorite is detectable in the plagioclase

sample, dominated by labradorite (see Table 5.3). The plagioclase (28-43 wt%) and ilmenite (19-26 wt%) levels in the waste rock samples follow the trends targeted during sampling (Table 5.1). Other minerals are present, including pyroxenes (enstatite and pigeonite), muscovite, chlorite, biotite, orthoclase, rutile, sulfides, orthoclase and spinel.

## 5.4 Results and discussion

The main results from the present study are presented in the following sections. Firstly, the weathering cell results on waste rock samples are compared to those of the humidity cells obtained in another study (Plante *et al.*, 2010a). Afterwards, the results from the weathering cells on the purified hemo-ilmenite and plagioclase fractions are presented and discussed. The occurrence of secondary minerals in the Tio waste rocks is then discussed. Finally, results from the sorption cells are presented and interpreted.

### 5.4.1 Weathering cells on waste rock samples

Some of the geochemical results of the waste rock samples submitted to weathering cells are presented in Figure 5.2 and 5.3. The pH values of the leachates remain near-neutral throughout the tests, the weathered samples pH values (7.0-7.5) being slightly lower than those of the fresh waste rock (7.5-8.0). The conductivity values are lower in the weathered waste rocks (10-20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) than in the fresh ones (50-100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). The Ca and Al concentrations are higher in the leachates from the fresh waste rocks (Ca: around 10 mg/L; Al: up to 0.30 mg/L) than those of the weathered ones (Ca: around 1 mg/L; Al: around 0.02 mg/L), whereas the Si and Mg concentrations generated by the weathered waste rocks are greater (Si: 10-100 mg/L; Mg: 0.5-0.8 mg/L) than those of the fresh ones (Si: 5-20 mg/L; Mg: around 0.1 mg/L).

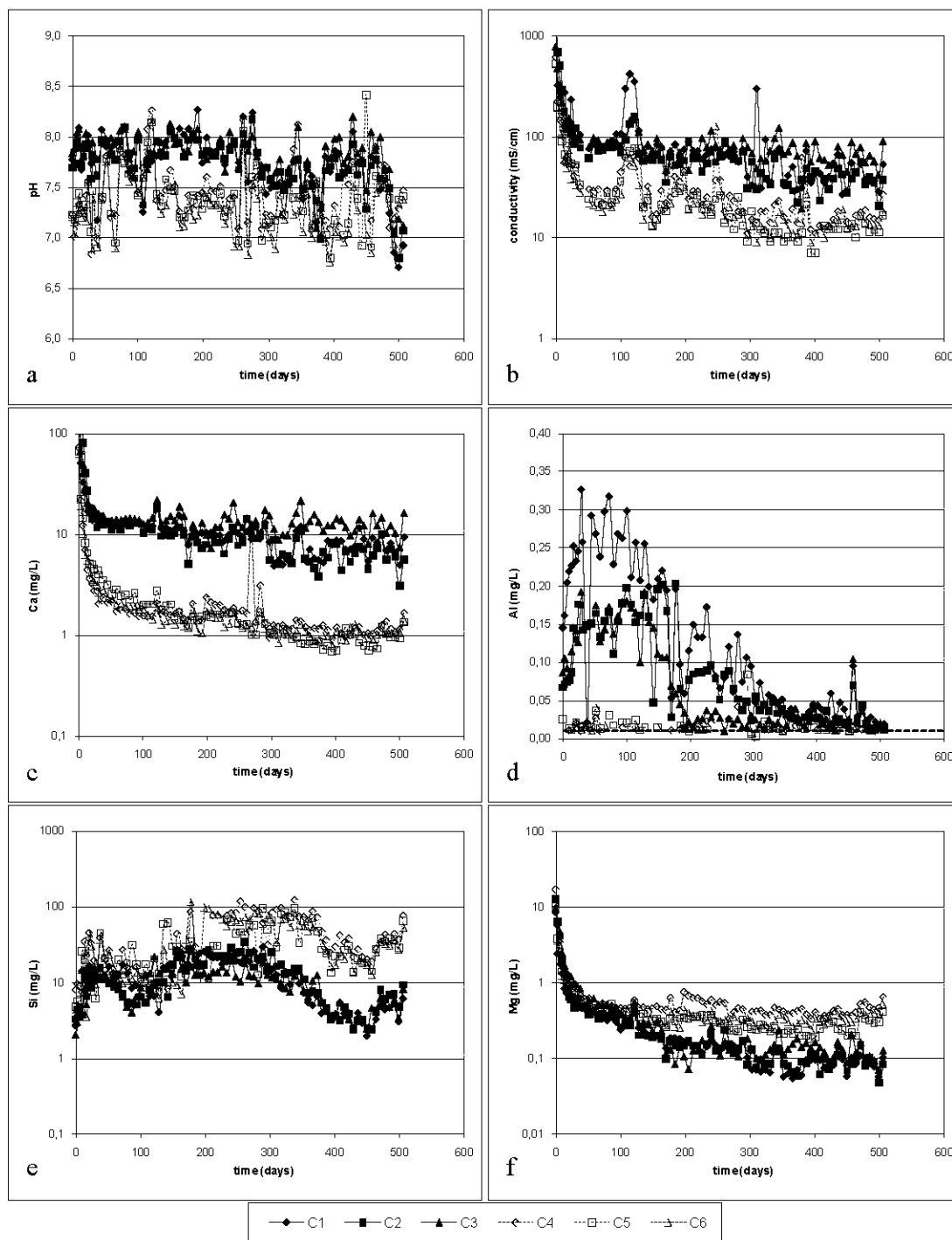


Figure 5.2 : Weathering cell results for waste rocks samples (note log scale for all but pH and Al).

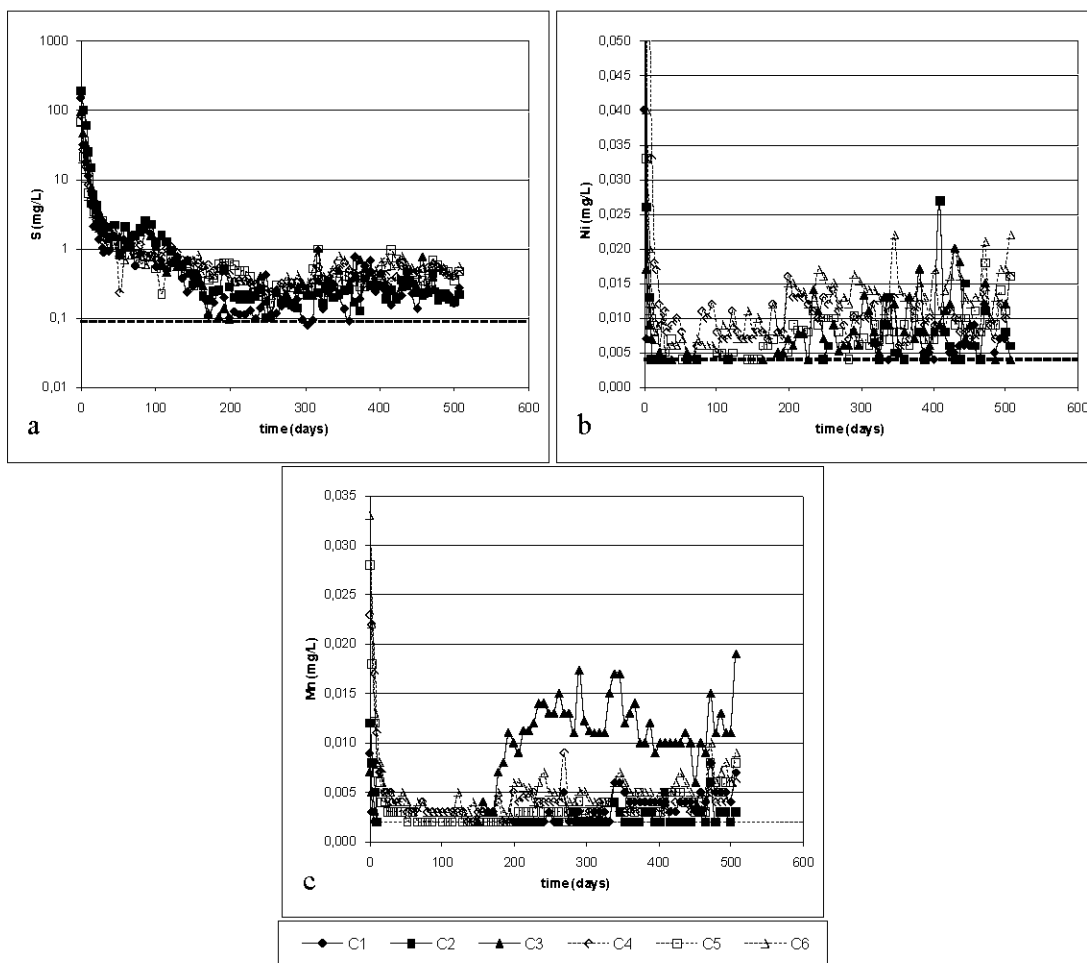


Figure 5.3 : Weathering cell results on waste rock samples.

All waste rock samples generate similar S concentrations (all S is assumed to be present as sulfates in the present study) in the leachates (0.1-1.0 mg/L), while Ni levels tend to increase throughout the test (up to 0.026 mg/L), although the weathered waste rocks generate detectable Ni concentrations more often than the fresh ones (detection limit of 0.004 mg/L). Mn concentrations increase throughout the tests (up to 0.020 mg/L), and weathered waste rocks generate detectable levels (detection limit: 0.002 mg/L) more frequently than fresh ones, with the exception of the C2 sample, for which Mn generation is significantly greater than other samples from 175 days on (0.01-0.02 mg/L). These weathering cell results are

similar to those obtained using humidity cells discussed in another study (Plante *et al.*, 2010a).

The mass of each metal found in the leachates were cumulated and normalized to the total sample mass (mg/kg). The slope of the linear regression within the stabilized portion of these cumulated normalized loadings over time gives the elemental release rates (mg/kg/d); the most relevant for the present study are shown in Table 5.4. It is important to point out the difference between the weathering rate and the release rate. According to Sapsford *et al.* (2009), the weathering rate is defined as the rate (mass per unit time, often normalized to unit mass or unit area) at which a primary mineral is transformed into secondary products, whether soluble or insoluble, congruently or incongruently, whereas the release rate is the rate at which an element or species is driven away from a unit mass of rock per unit time. In kinetic tests such as those used in the present study, the release rate is stoichiometrically related to the weathering rate of a given primary mineral only when the considered reaction products are entirely flushed from the material. The cumulated normalized loadings of some elements from the waste rocks weathering cells are presented in Figure 5.4, while the release rates are presented in Table 5.4. The cumulated Ca levels of the fresh waste rocks are significantly greater than those of the weathered ones; the Ca release rates corresponding to fresh waste rocks (1.4-2.4 mg/kg/d) are almost an order of magnitude greater than for weathered samples (0.20-0.28 mg/kg/d). The cumulated Al levels corresponding to the fresh waste rocks are also significantly greater than the weathered ones during the first 100 days, but Al generation decrease to levels similar to the weathered waste rocks after 200 days. The Si generation is significantly greater in the case of weathered waste rocks, with 3 distinct release phases with different release rates (slower until 200 days, faster from 200 to 350 days, then slower for the balance of the test); the release rates in Table 5.4 were calculated from the >350 days phase. Mg generation is slightly higher for weathered waste rocks (0.05-0.08 mg/kg/d) than for the fresh ones (0.02-0.03 mg/kg/d). The S generation of all waste rocks are similar with S release rates corresponding to weathered waste rocks being slightly higher (0.039-0.055 mg/kg/d) than fresh ones (0.068-0.080 mg/kg/d).

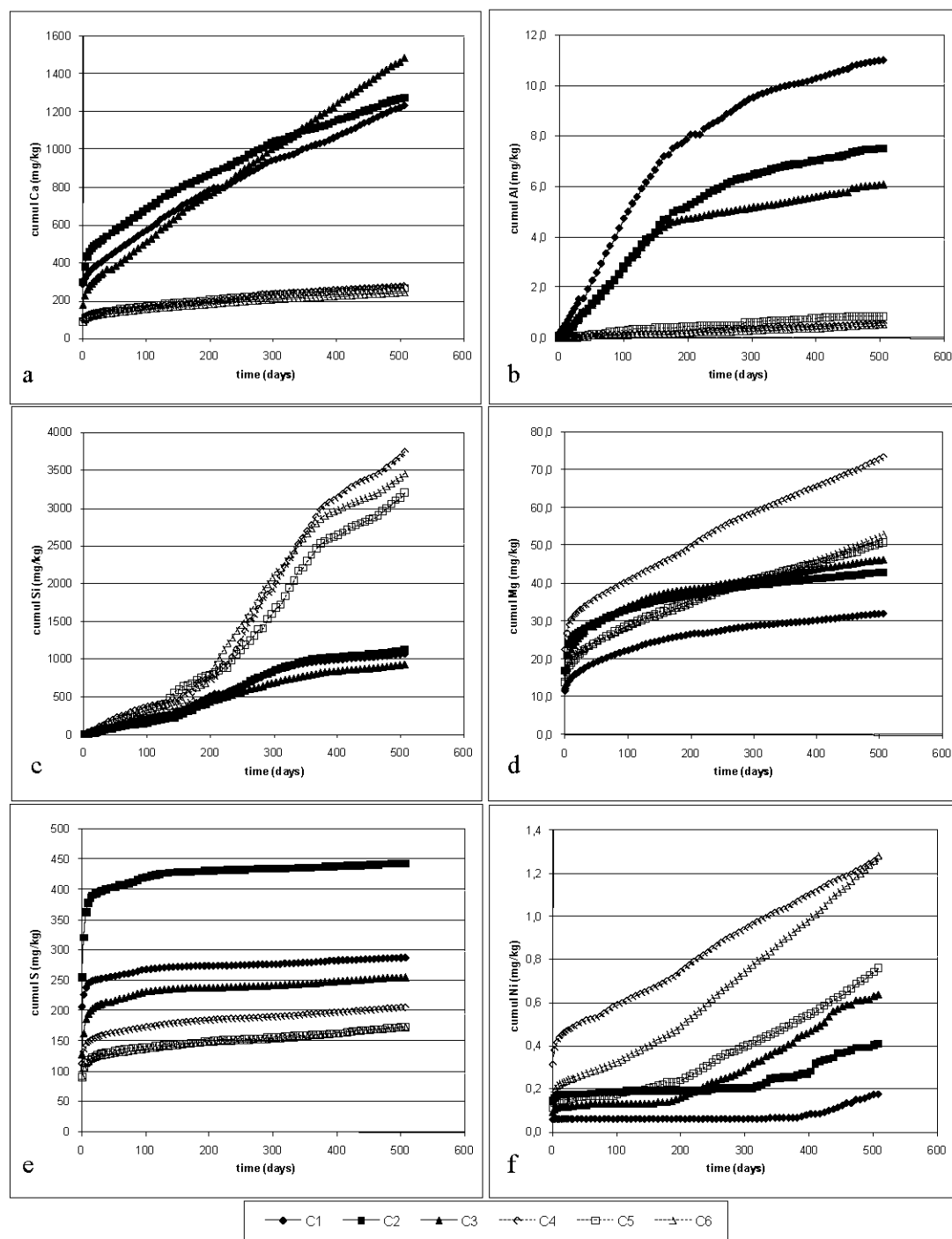


Figure 5.4 : Cumulated normalized loadings for waste rock samples submitted to weathering cells.



Tableau 5.4 : Release rates of selected elements in weathering cells (>150 days for all but post-sorption samples, >400 days)

	Ca		Mg		Mn		Ni		S		Si		S/Ni	Ca/Si	Mg/Mn
	mg/kg/d	R <sup>2</sup>	mg/kg/d	R <sup>2</sup>	mg/kg/d	R <sup>2</sup>	mg/kg/d	R <sup>2</sup>	mg/kg/d	R <sup>2</sup>	mg/kg/d	R <sup>2</sup>			
ilmenite Tio	0.152	0.95	0.012	0.98	1.12E-03	0.98	1.40E-02	0.97	0.041	0.98	0.452	0.92	2.91	0.338	10.7
plagioclase	0.693	0.99	0.019	0.99	9.98E-04	0.99	1.00E-04	0.55	0.014	0.96	0.475	1.00	137	1.46	19.1
C1	1.49	1.00	0.019	0.99	5.84E-04	0.95	2.66E-04	0.64	0.044	0.98	2.12	0.91	165	0.706	32.3
C2	1.36	0.99	0.020	0.98	3.38E-04	0.96	6.65E-04	0.87	0.039	0.99	2.46	0.91	58.8	0.553	60.2
C3	2.36	1.00	0.026	1.00	2.19E-03	1.00	1.57E-03	0.99	0.055	0.97	1.76	0.95	35.0	1.34	11.8
C4	0.279	0.97	0.077	0.99	5.93E-04	0.99	1.71E-03	1.00	0.068	0.99	10.2	0.98	39.8	0.027	129
C5	0.206	0.98	0.049	0.99	6.49E-04	0.99	1.55E-03	0.99	0.075	0.99	8.14	0.98	48.6	0.025	76.2
C6	0.204	0.99	0.057	1.00	9.01E-04	1.00	2.48E-03	1.00	0.080	0.99	9.09	0.96	32.1	0.022	63.8
C1-GR (post-sorption)	3.03	1.00	0.138	0.99	2.51E-03	1.00	2.13E-03	0.96	0.673	0.98	0.494	0.96	315	6.14	54.9
C2-GR (post-sorption)	2.84	1.00	0.168	0.99	1.65E-03	1.00	2.04E-03	0.96	0.739	0.97	0.792	0.95	363	3.58	102
C3-GR (post-sorption)	3.05	1.00	0.105	0.98	3.33E-03	1.00	3.44E-03	0.95	0.465	0.95	0.572	0.98	135	5.33	31.4

The long term assessment of AMD generation potential of mine wastes can be estimated by the use of oxidation-neutralization curves (Benzaazoua *et al.*, 2001 et 2004; Villeneuve *et al.*, 2003; Hakkou *et al.*, 2009). These curves compare the evolution of the products of sulfide oxidation (dissolved S as sulfates in the present work) with those of acid neutralization (such as Ca from plagioclases). The long term assessment of AMD generation is realized by extrapolating the oxidation-neutralization curves and by plotting the initial solid sample values for comparison; if the points plot on the oxidation side of the projection, the material is likely AMD generating in the long term. This interpretation method is based on the interdependent hypotheses that (1) the ratio between the oxidation and neutralizing products stays linear and that (2) mineralogy will not affect the linearity of the long-term relation (ex. depletion of a mineral, precipitation of new secondary phase). The oxidation-neutralization curves constitute a simple and useful comparison basis for the weathering and humidity cell tests, since they provide information about the link between sulfide oxidation (and therefore Ni generation) and acid neutralization.

In the Tio waste rocks, Ca is the principal neutralization product (mainly from plagioclase dissolution) and is demonstrated not to be affected by secondary mineral precipitation in another study in humidity cell conditions (Plante *et al.*, 2010a) by thermodynamic simulations. Weathering cells are known to produce conditions less prone to secondary mineral precipitation than the humidity cell tests (Villeneuve *et al.*, 2004); therefore Ca is not suspected to be associated to secondary minerals in weathering cells conditions, and secondary minerals that precipitate in humidity cell conditions should be less oversaturated in weathering cells. The oxidation-neutralization curves are presented in Figure 5.5 along with the initial Ca and S values. The 3 fresh waste rock samples are considered acid-generating in the long term by the oxidation-neutralization curves, while the weathered waste rocks are considered non acid-generating in the long term. These results are similar to those obtained for humidity cells on the Tio waste rocks in another study (Plante *et al.*, 2010a), where one of the 3 fresh waste rock samples was considered acid-generating (the 2 others being uncertain), whereas the weathered waste rocks samples were considered non acid-generating. Studying the geochemical behavior of waste rock samples that were naturally weathered for 25 years in

the piles is already an extrapolation in the future behavior of fresh waste rocks; therefore, the use of oxidation-neutralization curves on weathered waste rocks enable a more realistic long-term assessment.

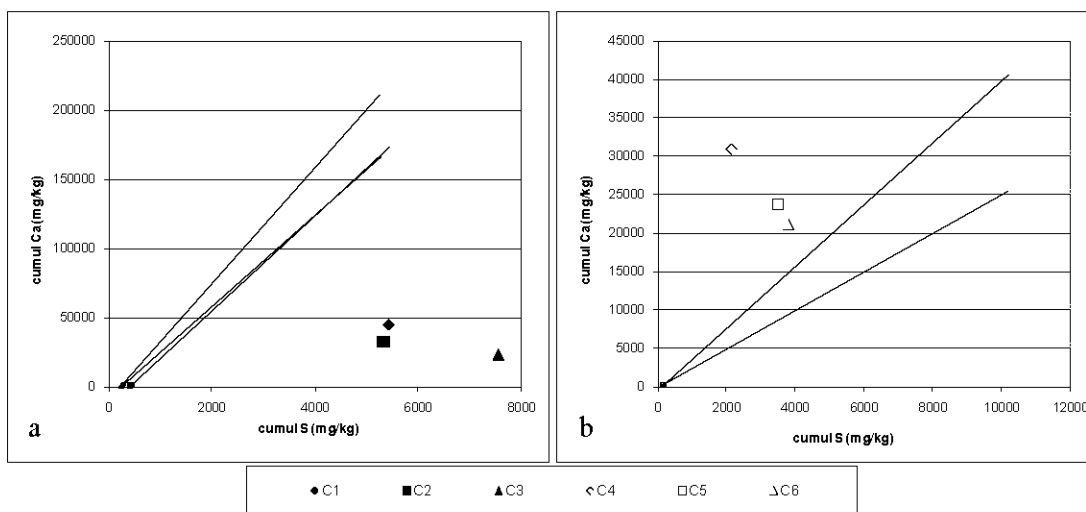


Figure 5.5 : Oxidation-neutralization curves for fresh (a) and weathered (b) waste rocks samples submitted to weathering cells.

These contradictory interpretations are a consequence of the incongruent Ca release from the plagioclase minerals. For the Tio mine waste rocks, the rates of Ca and S (oxidation-neutralization curves) were compared with those obtained in humidity cells (Plante *et al.*, 2010a), as well as the ratio of Ca+Mg+Al+Si and S (see Table 5.5). The Ca/S ratios provide insight about the plagioclase dissolution during the kinetic tests with regards to acid production. The differences between the Ca/S ratios between fresh and weathered waste rocks in weathering cells (fresh: 34-43; weathered: 2.6-4.1, thus a tenfold difference) are greater than in humidity cells (fresh: 6.4-10; weathered: 1.7-2.1). These observations suggest that the plagioclase dissolution with regards to sulfide oxidation is greater in weathering cells than within humidity cells; this may be a result of the more frequent leaching cycles in weathering cells, leading to greater plagioclase dissolution that is not related to acid-neutralization than what occurred in humidity cell conditions. These differences may also be

due to the different grain size distributions of the samples in both tests. In fact, even though the weathering cells are performed on smaller sized fractions (<500  $\mu\text{m}$ ) than humidity cells (<6.7  $\mu\text{m}$ ), the sulfides are relatively fine and thus their size distributions are very similar in both fractions, as compared to plagioclase minerals, which are coarser in humidity cells than in weathering cells (Pepin, 2009). Thus, the S rates are closer in both fractions than Ca rates, leading to the differences observed.

Tableau 5.5 : Characteristics of oxidation-neutralization curves obtained for weathering and humidity cells on waste rock samples

	cumul. Ca/S		cumul CaMgAlSi/S	
	weathering cells	humidity cells	weathering cells	humidity cells
C1	34.0	10.0	82.8	13.8
C2	34.8	6.40	98.5	9.55
C3	43.0	7.00	75.5	10.0
C4	4.11	1.94	156	7.34
C5	2.75	2.06	112	6.51
C6	2.57	1.65	118	7.56

The Ca+Mg+Al+Si/S ratios are smaller in the fresh waste rocks (C1 to C3) than in weathered ones (C4 to C6) during the weathering cell tests (fresh C1-C3: 76-98; weathered C4-C6: 112-156), but for the humidity cells the opposite was observed (fresh C1-C3: 9.6-14; weathered C4-C6: 6.5-7.6). Since the rates of Ca+Mg+Al+Si imply both plagioclase and pyroxenes (and possibly other silicates at trace concentrations), and Mg, Al and Si are proven to be precipitated as secondary minerals in humidity cells, these observations are difficult to interpret in details. However, the more frequent leaching cycles in weathering cells may lead to conditions less susceptible to secondary minerals precipitation than in humidity cells; consequently, more Mg, Al and Si may remain in the leachates from the weathering cells,

and/or secondary silicates already present in weathered samples may be less stable in weathering cell conditions, leading to greater Mg, Al and Si rates than in humidity cells. Overall, the differences in Ca/S and Ca+Mg+Al+Si/S ratios between weathering and humidity cell results are attributable to the conditions of each test conditions. Therefore, the weathering and humidity cell results are considered close enough for the purpose of the present study: studying the purified plagioclase and ilmenite fractions in weathering cells will provide geochemical information that will be useful in interpreting the waste rock behaviour observed in the laboratory and in the field. Similarly, sorption phenomena in sorption cells, with kinetic conditions similar to those of the weathering cells, will be useful in understanding the geochemical behaviour observed in the laboratory and in the field.

#### 5.4.2 Weathering cell tests on ilmenite and plagioclase

The most relevant weathering cell results of the hemo-ilmenite and plagioclase samples are shown in Figure 5.6. The pH remains near-neutral throughout the tests (between 6.5 and 8.0). The Ca and Si are released by the plagioclase, present in the plagioclase sample and as a minor impurity in the ilmenite sample. The Ca concentrations decrease throughout the test (from 10 to less than 0.5 mg/L) in the ilmenite samples and Ca is depleted over 30 % at the end of the test (Plante, 2010); along with the decrease in Ca concentrations, these results suggest that the available plagioclase surfaces are significantly depleted. The S concentrations (representing sulfates production) show that the sulfide traces oxidize in the hemo-ilmenite sample, whereas very few leachates contained detectable S concentrations from the plagioclase sample. Therefore, it appears that the sulfides in the plagioclase sample oxidize at rate too slow to produce detectable S concentrations in most of the leachates. The Ni and Co concentrations generated by the hemo-ilmenite sample increase until approximately 450 days (up to 0.16 mg/L for Ni and up to 0.023 mg/L for Co), after which a decrease is observed. There is a lag time before Ni and Co increases, probably due to the sorption properties of the hemo-ilmenite: the Ni and Co concentrations increase more rapidly after approximately 200-250 days. The decrease in Ni and Co concentrations observed after 450 days correspond to a decrease in S concentrations from 450 days on, suggesting that the depletion of the sulfides available for oxidation is slowing the S production down to levels

close to the detection limit (0.09 mg/L). However, the depletions are fairly low for S, Ni and Co in the hemo-ilmenite sample (more than 98 % remaining at end of test; see Plante, 2010). The low depletion levels of Ni and Co in the ilmenite sample are explained by sorption, which removes a significant part of the leached Ni and Co (and therefore not considered in the depletions), as it was demonstrated elsewhere (Plante *et al.*, 2010b).

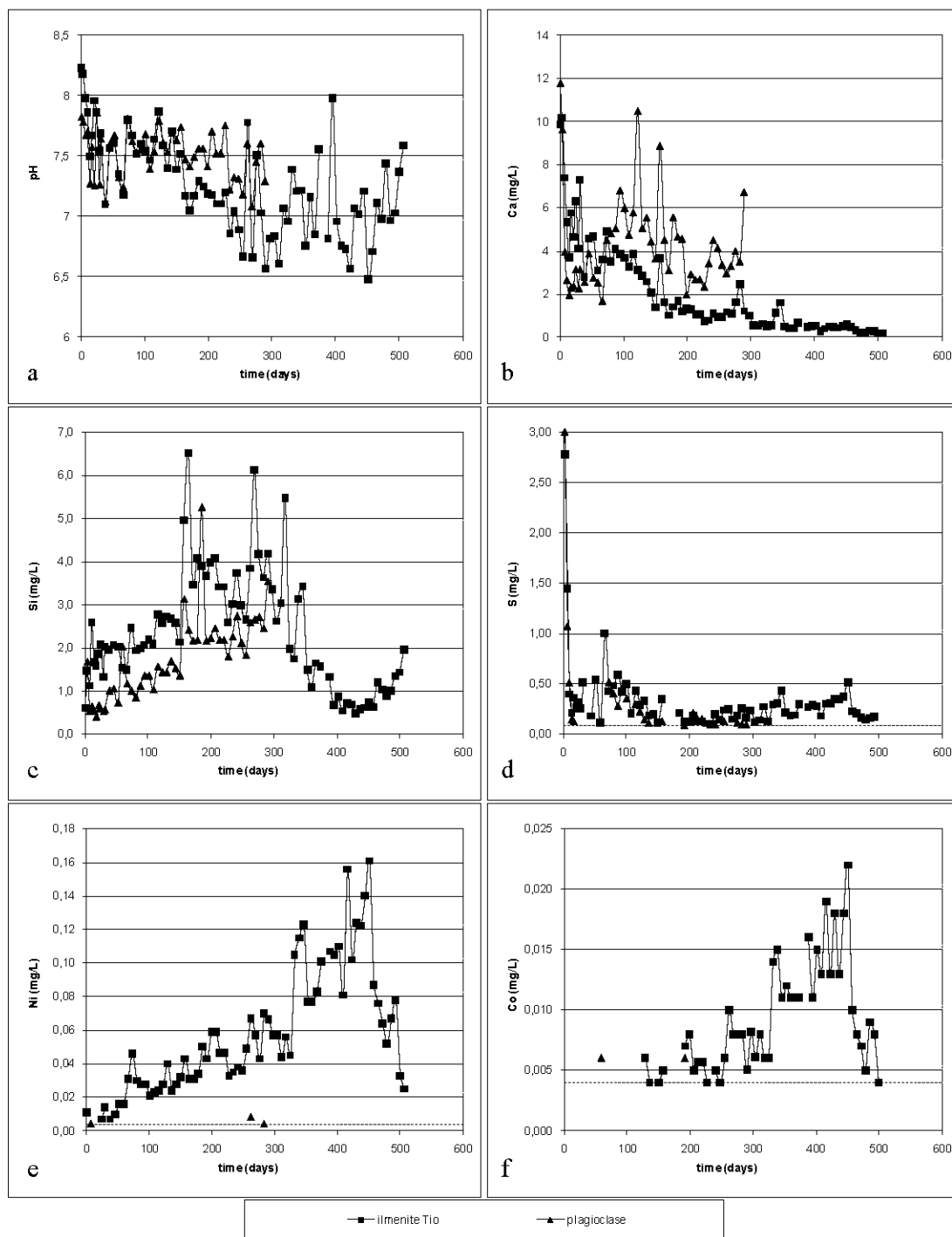


Figure 5.6 : Weathering cell results for pure minerals samples.

The low Ni and Co concentrations in the leachates are explained (at least in part) by the low sulfide content of the hemo-ilmenite sample (0.186 % S<sub>sulfide</sub>), by complete oxidation of the ultrafine particles and passivation of the sulfide surfaces available for oxidation (Pepin, 2009; Plante *et al.*, 2010a). In addition, the Ni and Co contents in the hemo-ilmenite sample are not only attributable to sulfides, but are also present at trace grades within the ilmenite crystal lattice (Plante, 2010; Plante *et al.*, 2010b). The plagioclase sample does not produce detectable levels of Ni or Co in weathering cells, because of the trace sulfide contents (0.032 wt% S<sub>sulfide</sub>) and because of the sorption properties of the plagioclase sample.

Some of the cumulated normalized loadings from the pure minerals samples are shown in Figure 5.7 and 5.8. The release rates of Ca, Al and Si loadings stabilize after 100 days for Ca and Al and after 300 days for Si (Figure 5.7a, b and c respectively). These results suggest that the plagioclase within the hemo-ilmenite sample almost cease to react after 300 days: the Ca and Al generation significantly decrease after 100 days, while the Si generation did so after 300 days. This reactivity sequence is in accordance with the known labradorite reactivity mentioned in the introduction of the present paper: Ca and Al preferential release in early dissolution stage, and Si release weathering progresses further. The Ca release from labradorite in the plagioclase sample does not decrease during the test (Figure 5.7a), suggesting that its dissolution remained at an early stage. Moreover, the total Ca generated by the plagioclase sample is close to that of ilmenite, despite the fact that the ilmenite sample contains labradorite only at trace levels. In the first 100 days, the Ca production of the ilmenite and plagioclase samples are similar, but the Ca production in the ilmenite samples decreases afterwards (Figure 5.7a).



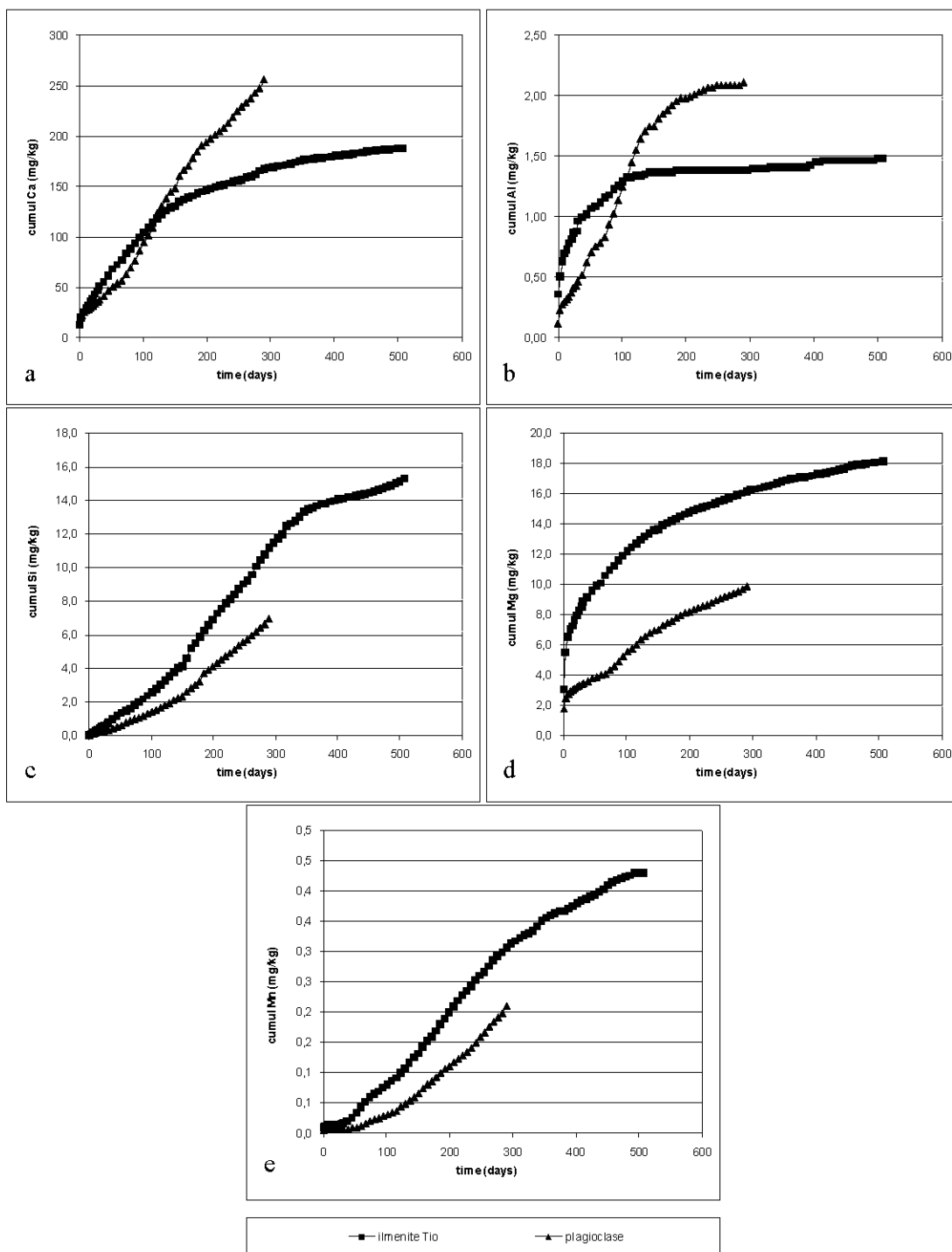


Figure 5.7 : Weathering cell results of cumulated normalized loadings on pure minerals.

The Ca release rate after 200 days (Table 5.4) from the plagioclase sample is 3 to 5 times greater than from the ilmenite samples. Also, the Si production in ilmenite samples slows down after 300 days (Figure 5.7c), suggesting that the reactivity of the trace plagioclase levels in the ilmenite samples is decreasing. In comparison, the total Si generation in the plagioclase sample is small compared to that of ilmenite sample (Figure 5.7c), which also suggests that labradorite dissolution in the plagioclase sample remains at an early stage. These observations suggest that the labradorite traces in the ilmenite sample react mostly in response to sulfide oxidation, whereas the trace sulfides in the plagioclase sample practically have no effect on its labradorite dissolution. Thus, the labradorite dissolution in the pure plagioclase sample may be mainly due to CO<sub>2</sub>-bearing deionized water leaching, which is apparently much less aggressive than the leachates produced by sulfide oxidation in the pure ilmenite samples.

The evolution of the cumulated normalized values of elements related to sulfide oxidation S, Ni and Co are presented in Figure 5.8a, b and c respectively. The S release from ilmenite stabilizes at a significantly higher rate than in the plagioclase sample (Figure 5.8a). The Ni and Co releases from the plagioclase sample is insignificant, whereas Ni and Co release from the ilmenite progressively increase from approximately 100 days until approximately 450-475 days, after which Ni and Co releases tend to slow down, although further testing would have comforted this observation. The S release also seems to slow down at the very end of the test on the ilmenite sample. These release patterns suggest that Ni and Co is retained in the solids (most probably via sorption processes) during the first days, and that their release increase as the sorption capacities following the gradual saturation of the sorption sites. Finally, the decrease of Ni and Co release rates after 450-475 days, associated to a decrease in S release rates at the same time, is consistent with the previously stated hypothesis that sulfide oxidation is slowing down as a result of surface passivation and/or sulfide depletion described in many other studies (e.g. Cruz *et al.*, 2001; Villeneuve *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004; Demers *et al.*, 2008).

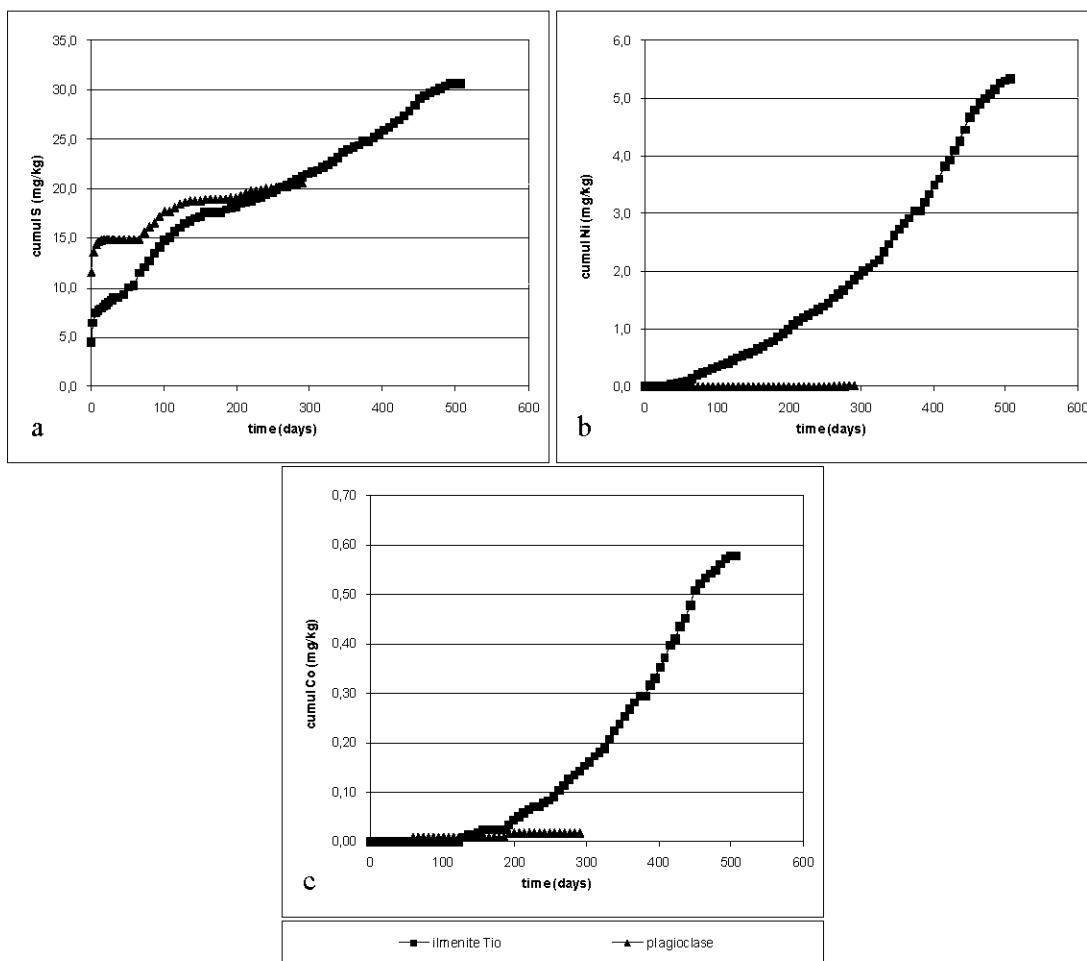


Figure 5.8 : Weathering cell results of cumulated normalized loadings of S (a), Ni (b) and Co (c) on pure minerals.

Figure 5.9a shows the comparison of cumulated normalized loadings of Ca (y-axis) and Si (x-axis) in the pure minerals samples, while Figure 5.10a shows the same comparisons for waste rock samples. The cumulated Ca vs Si loadings of the ilmenite sample stabilize at a lower slope (0.338; see Table 5.4) than the plagioclase sample (1.46; Table 5.4). This is most likely due to the fact that residual plagioclase in the ilmenite sample is leached more aggressively than in pure plagioclase, as discussed beforehand, and that its incongruent Ca dissolution is brought to a later stage (less Ca and more Si leached from the plagioclase; Plante *et al.*, 2010a). The Ca, Si and Al cumulated loadings (Figure 5.7a, b and c respectively), and the comparison between the cumulated Ca and Si loadings (Figure 5.10a), are in accordance with

the plagioclase reactivity sequence previously mentioned in introduction. In waste rocks samples, this reactivity sequence also explains the differences in Ca over Si releases (Figure 5.10a): the cumulated normalized Ca over Si slopes of the fresh waste rock samples (0.55-1.34; Table 5.4) are closer to those of the pure minerals (0.338-1.46) than the weathered waste rock samples (0.022-0.027).

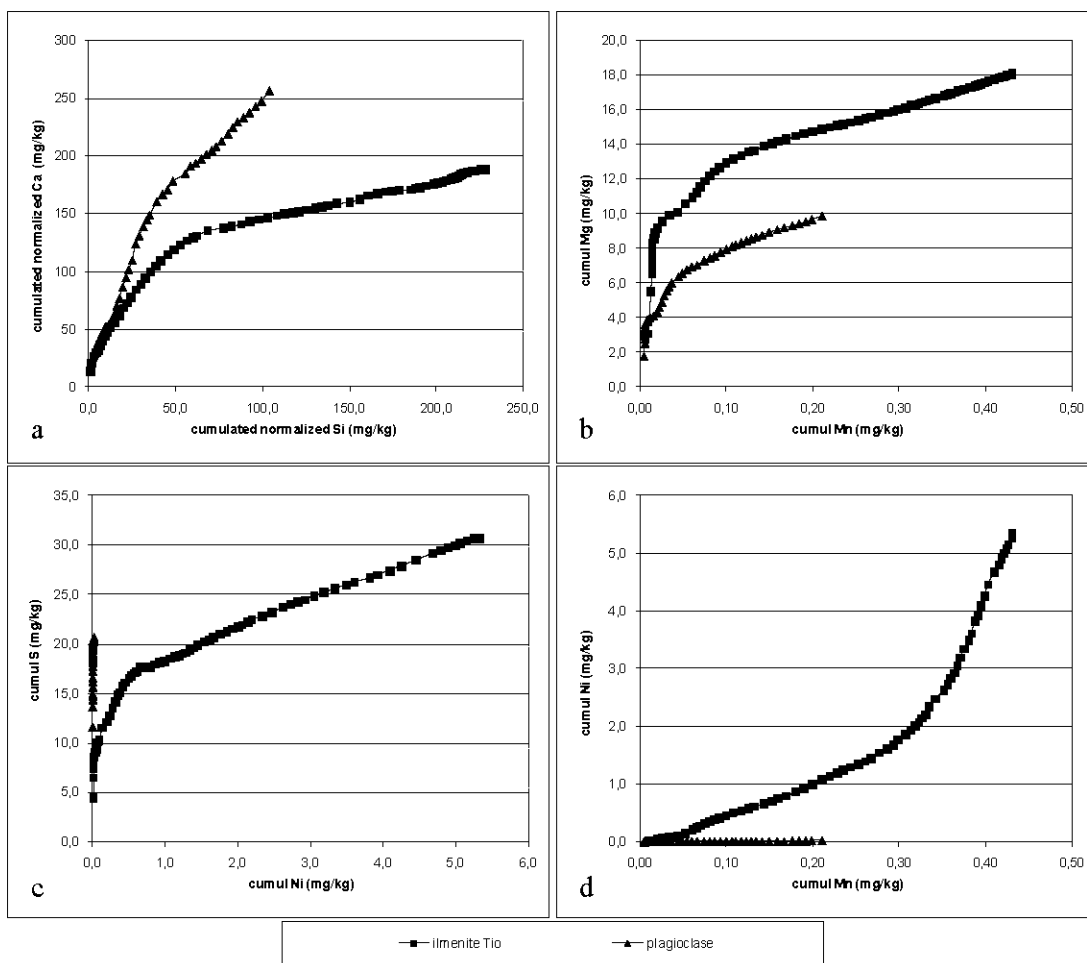


Figure 5.9 : Compared cumulated normalized loadings for pure minerals samples in weathering cells.

The Mg and Mn generated by the pure minerals samples stabilize after 100 days (Figure 5.7d and 5.7e); the hemo-ilmenite sample has generated more Mg and Mn than plagioclase,

although the release rates stabilize at similar values (Table 5.4). The ilmenite sample contains approximately 1.6 % Mg, 0.1 % Mn (Table 5.2) as impurities in the ilmenite crystal lattice, and Mg and Mn release from ilmenite dissolution is a well known phenomenon described earlier in the paper. The comparison of Mg and Mn cumulated loadings in pure samples (Figure 5.9b) stabilize at slopes slightly lower (10.7-21.5; Table 5.4) than in fresh waste rocks (11.8-60.2; Table 5.4 and Figure 5.10b), while they stabilize at significantly higher slopes in weathered samples (63.8-129; Table 5.4 and Figure 5.10b).

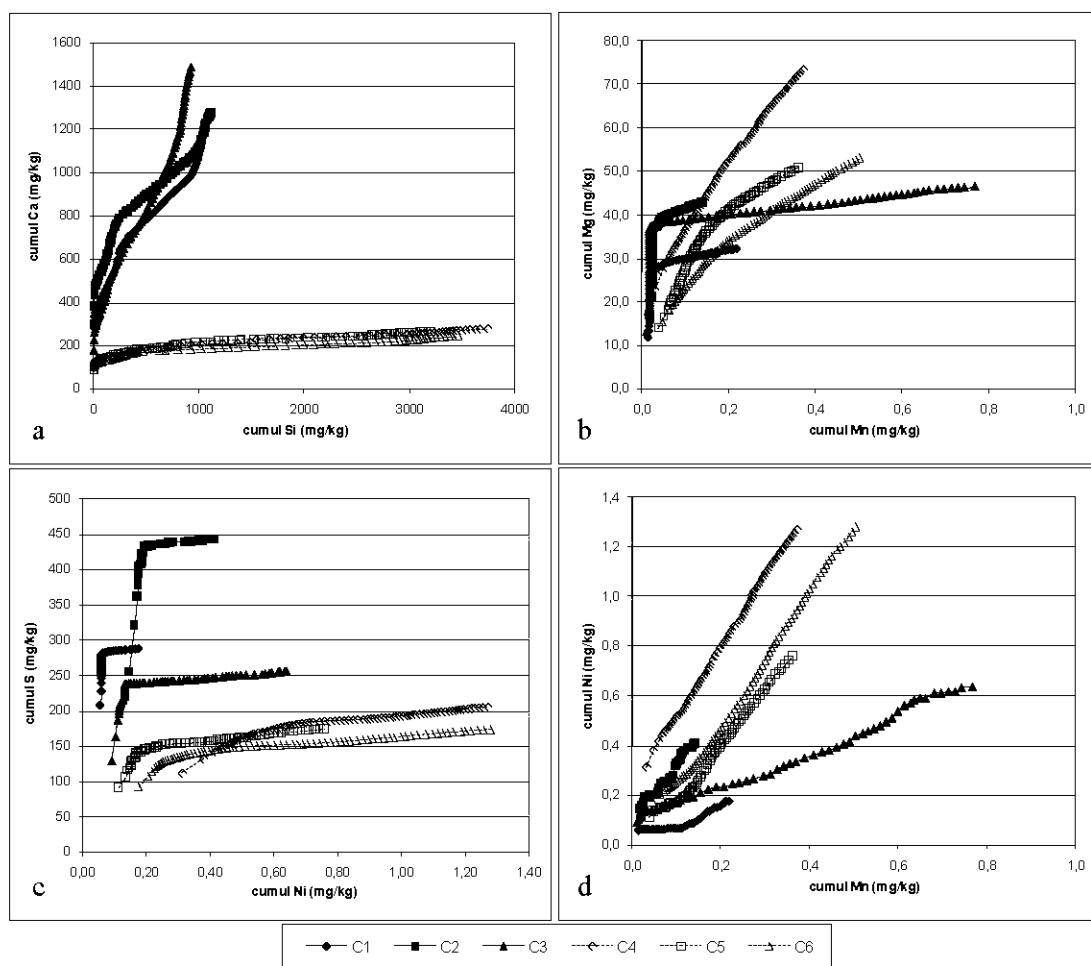


Figure 5.10 : Compared cumulated normalized loadings for waste rock samples by weathering cells.

These results are in agreement with the hypothesis that Mg is generated from another mineral than ilmenite in the waste rock samples, most likely the pyroxenes, which dissolve even faster in weathered samples than in fresh ones (Plante *et al.*, 2010a), explaining the different Mg over Mn ratios obtained in this study. The Mg and Mn relation in ilmenite sample (Figure 5.10b) is also in agreement with the hypothesis that these elements are generated by ilmenite dissolution. The Mg and Mn slope obtained for plagioclase (19.1; Table 5.4) is close to the one in the hemo-ilmenite sample, but the total values generated are significantly lower, suggesting that they are generated (at least in part) by the ilmenite traces in plagioclase and possibly other trace minerals present such as pyroxene (Table 5.3), an Mg-bearing mineral (see Plante *et al.*, 2010b for detailed characterization of trace minerals in Tio waste rocks).

The cumulated S vs Ni loadings in the pure minerals (Figure 5.9c) stabilize at a significantly higher slope in the plagioclase sample (137; Table 5.4) than in the ilmenite sample (2.91; Table 5.4). This is due to the cumulated Ni loadings in the plagioclase sample that are negligible (Figure 5.8b), since most Ni concentrations were below the method detection limit. In the waste rock samples, 4 of the 6 studied samples leached enough cumulated Ni loadings to generate release rates with  $R^2 > 0.95$  (all samples except for C1 and C2; Figure 5.4f and Table 5.4) for the period considered in the linear regressions (after 200 days). For these samples, the cumulated S vs Ni loadings stabilize at similar slopes (between 32.0 and 48.6; Table 5.4). While the S release rates of the waste rock samples are similar (Figure 5.4e and Table 5.4), it can be seen on Figure 5.5f that cumulated Ni loading of the C1 and C2 samples rise after 400 days, and the comparison of their cumulated S and Ni loadings (shown in Figure 5.10c) show that they ultimately reach similar slopes than the other waste rock samples. It can also be observed in Figure 5.5f that the Ni released from the fresh samples begins between 200 and 400 days, significantly later than the weathered waste rocks. This longer delay for the fresh samples to generate similar S and Ni release rates than the other samples is most likely due to Ni retention within the samples. It was previously demonstrated (Plante *et al.*, 2010b) that the fresh waste rock samples were more able to retain Ni than the weathered ones, probably because the retention sites of the weathered samples have

previously been partly saturated during field weathering to which they were exposed for approximately 25 years.

#### **5.4.3 Secondary minerals**

Secondary minerals are relatively rare in the fresh waste rocks, but are ubiquitous in weathered ones, as noticed over many SEM observations on the samples studied, both on polished sections and free grains (Plante, 2010). Secondary minerals are also found more frequently in post-testing weathering cell samples of waste rocks and purified fractions than in initial waste rock samples. For example, a partially altered plagioclase particle (from the post testing weathering cell plagioclase sample) seen under SEM (secondary electrons mode) is shown in Figure 5.11.

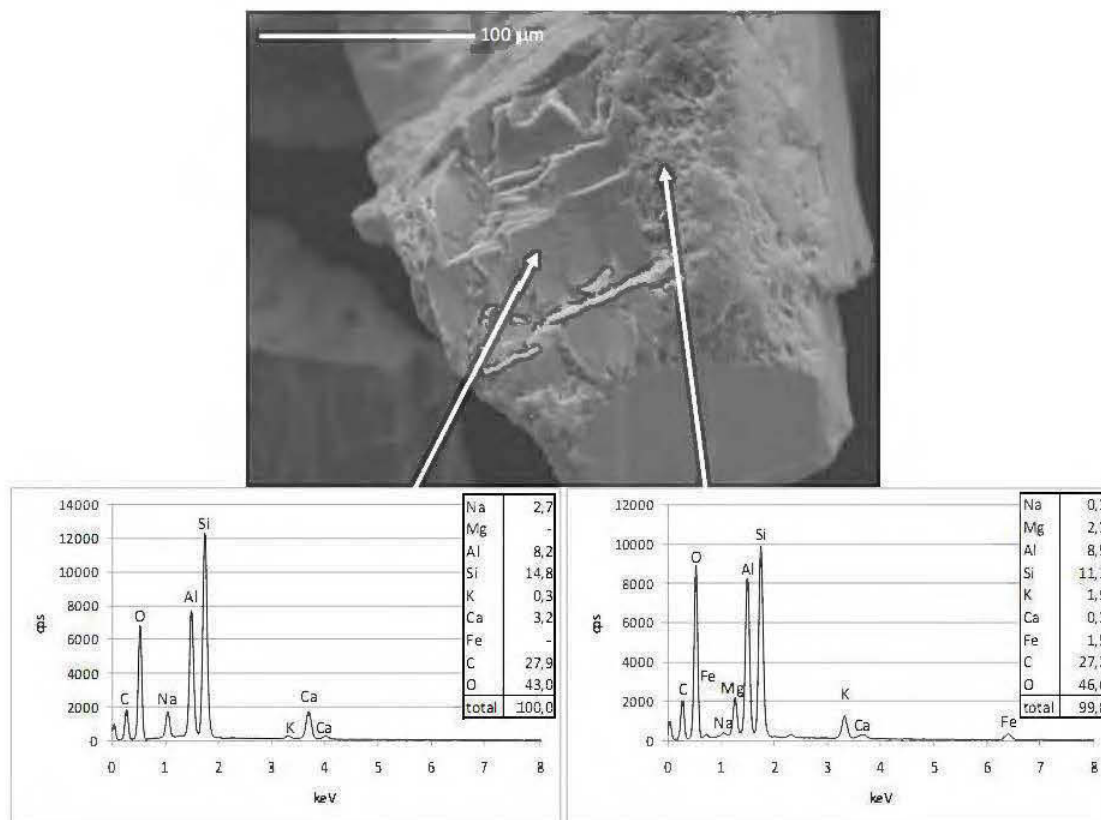


Figure 5.11 : SEM (secondary electrons mode) image of a plagioclase particle and EDS spectra of spot analyses on fresh (left) and altered (right) portion.

In Figure 5.11, the left side is still relatively fresh while the right side shows alteration signs. EDS analyses (performed at the tip of the arrows) confirm the nature of the calcic plagioclase on the fresh portion of the particle, and suggest the presence of amorphous secondary minerals on the Ca- and Na-depleted altered plagioclase surface. This secondary phase contains Mg (coming from ilmenite and/or pyroxenes) and K (most probably released from mica minerals biotite and/or muscovite, see Table 5.3) that suggest illite precipitation  $((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$ ; see Plante, 2010); kaolinite may also be present in the amorphous alteration products on the plagioclase surfaces. Ilmenite in the studied samples bear evidence of weathering: the fresh samples contain significantly less weathered ilmenite particles than weathered ones (C4-C6 and post-testing weathering cell C1-C3 samples). Many hemo-ilmenite particles observed under SEM (secondary electrons



mode) also show secondary minerals at the surface (Figure 5.12a) and in cracks (Figure 5.12b), and EDS analyses (at arrow tips) suggest these minerals contain Si, Al and Mg (the strong Fe and Ti signals are generated from the adjacent ilmenite particles).

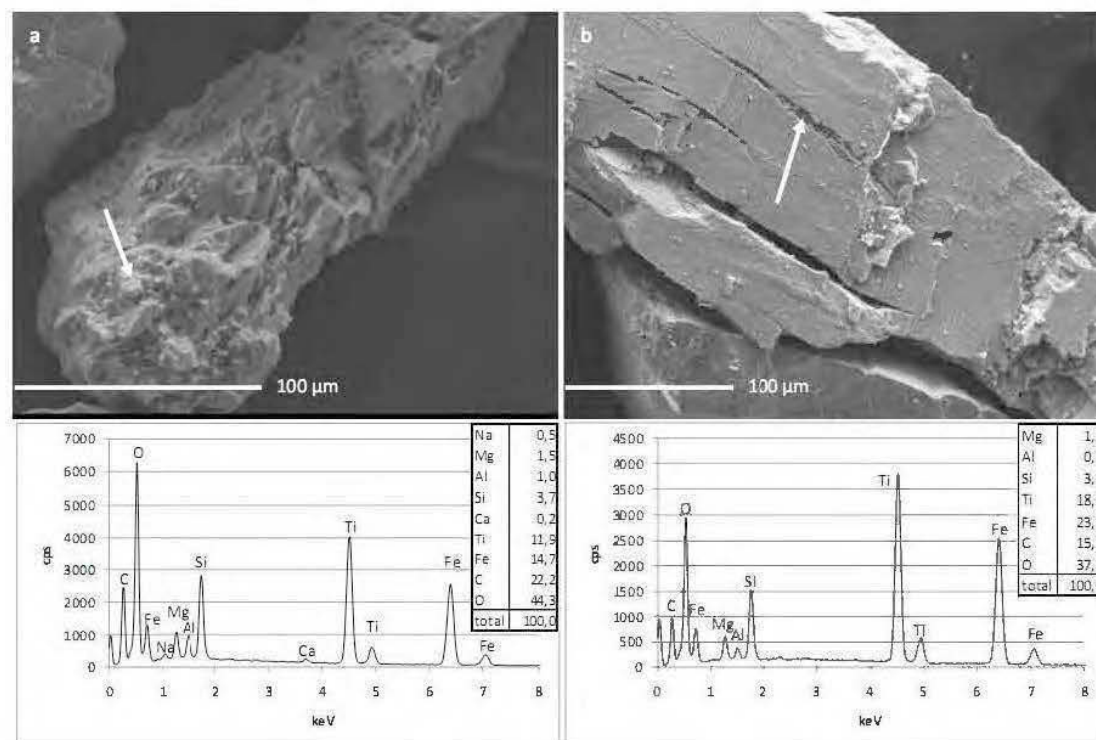


Figure 5.12 : SEM images (secondary electrons mode) showing weathered ilmenite particles; the corresponding EDS analyses are shown beneath each particle.

Illite and kaolinite precipitation (secondary minerals) upon plagioclase weathering are demonstrated in another study on Tio waste rocks (Plante *et al.*, 2010a, Plante, 2010). Figure 5.13 shows an example of hemo-ilmenite particles (from the C6 sample) on polished sections (backscattered electrons mode) bearing evidence of heavy weathering, which lead to the formation of pseudorutile-like phases (ideally  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) such as those described earlier. In the present study, a small portion of the observed pseudorutile phases show a treillis-like structure (Figure 5.13a and c). Leucoxene in a treillis-like structure as a weathering product similar to those shown in Figure 5.13a and 5.13c were described elsewhere (Weibel, 2003) as

being an alteration product of titanomagnetite (hematite in the present study) rather than ilmenite. However, it can be noted that the treillis structure observed in the present study seem to build beside the hematite lamella (into the ilmenite) and not into the hematite lamella. Also, the hematite lamellas seem to be preserved in the process. The altered ilmenite grains shown on Figure 5.13 all suggest that alteration proceeds from the surface inward and along fractures and weaknesses through the grains, as observed also by Lener (1997). Since the pseudorutile transformation into leucoxene involves incongruent dissolution (rather than Fe leaching as in the ilmenite-pseudorutile transformation), the treillis-like shape suggest leucoxenisation of the pseudorutile.

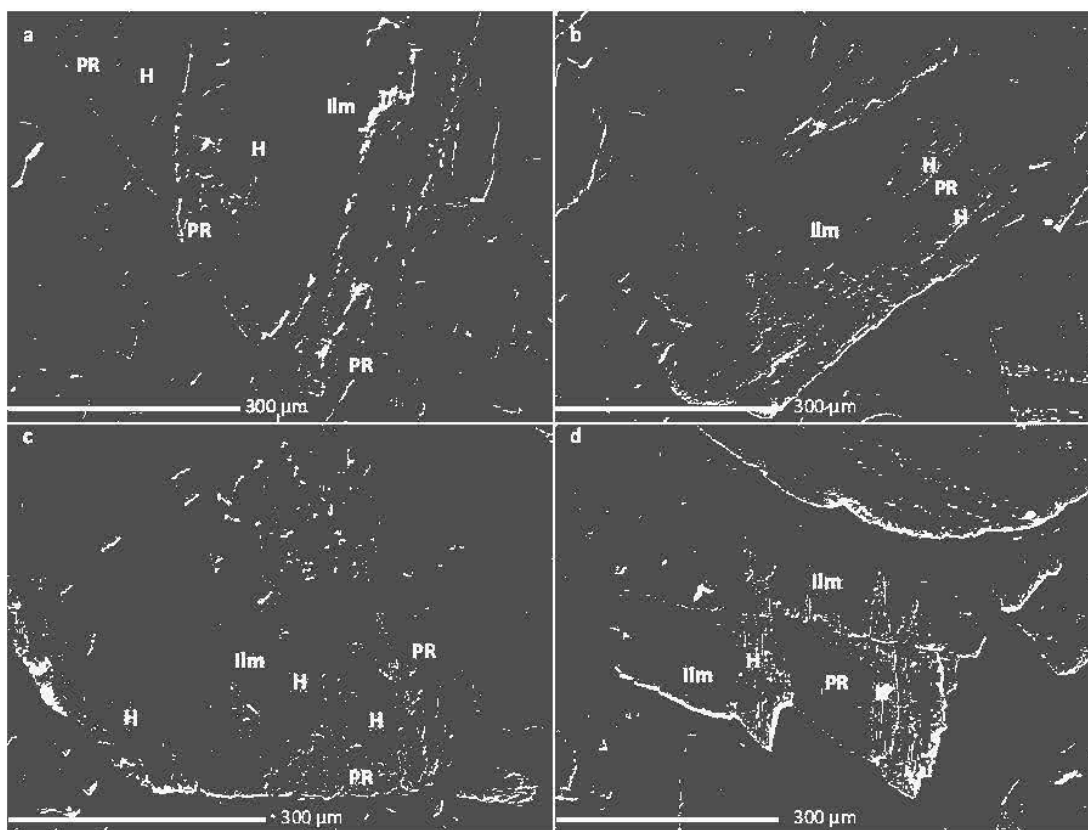


Figure 5.13 : SEM images (backscattered electrons mode) of weathered ilmenite from the C6 sample (H: hematite; Ilm: ilmenite; PR: pseudorutile-like phase).

Mn oxides are known effective heavy metal sorbents (e.g. Du Laing *et al.*, 2009; Massoura *et al.*, 2006; Manceau *et al.*, 2007). Sequential extractions performed on Ni-sorbed pure minerals and waste rock samples (Plante *et al.*, 2010b) suggested that most of the Ni was sorbed on reducible phases, i.e. Mn and Fe oxide and oxyhydroxides. The relationships between cumulated Ni and Mn generated by pure minerals and waste rock samples (Figure 5.9d and 5.10d respectively) show different behaviours. In the pure ilmenite sample and in the C1, C3 and C4 samples, the Ni vs Mn releases follow two different slopes separated by an inflection point, while their releases are almost linear for the C2, C5 and C6 samples. A possible explanation for the presence of an inflection point is that Mn oxides are produced early in weathering cells and effectively sorb Ni, before being dissolved further in the tests while releasing the Ni sorbed onto it. This hypothesis is in agreement with the Ni and Mn leaching sequence in the fresh waste rocks: Ni and Mn are almost undetected early in weathering cells (Mn oxide formation and its Ni uptake keeping these ions out of solution), and their production in solution later on both gradually increase in fresh waste rock samples (see Figure 5.3b and 5.3c for Ni and Mn respectively). This mechanism is also in agreement with the Mn profile obtained in the sorption cells (see next section): the cumulated sorbed Mn increase early in the tests, but decrease later on as Mn is released into solution.

On the other hand, weathered waste rocks produce both Ni and Mn from the beginning of the weathering cell tests, and their comparative productions in weathered waste rocks render similar slopes (Figure 5.10b), regardless of the waste rock composition. The weathered waste rocks may already contain Mn oxides upon their alteration in the waste rock piles, which dissolve in the weathering cells all the way through the tests. According to Green *et al.*, (2003), Mn oxides are less stable than Fe oxides under weakly reducing conditions in saturated soils (Eh values as high as 400-600mV, in the range of those in the present study); the reduction of Mn oxides before Fe oxides is consistent with the theoretical redox potentials under which they become thermodynamically unstable (Sposito, 1989). More insight is needed in order to fully understand the role of Mn in Ni retention within the Tio mine waste rocks.

#### 5.4.4 Metal sorption evaluation through sorption cells

The sorption cells are performed using modified weathering cells, in which the leaching water used was sampled from actual CND at the mine site, instead of deionized water. The comparison of metal concentrations in the leachates with those of the contaminated leaching water allows the determination of the sorbed quantities by the materials in the sorption cells. Fresh waste rock samples (C1-C3) in the sorption cells were leached with contaminated water for the first 325 days, after which they were leached with deionised water. Only the fresh waste rock samples were submitted to sorption cells, as it was believed (at the start-up time of the sorption cells) that the weathered waste rocks saturation capacities were saturated. The deionized water leaching enables the evaluation of the stability of the previously sorbed phases under weathering cells conditions. The sorption cell results most relevant for the present study are shown in Figure 5.14. The vertical dashed lines in Figure 5.14 illustrate the transition between contaminated and deionized water leaching, whereas the horizontal dashed lines show the ion concentration in the contaminated water. The pH and conductivity of the 3 weathering cells (Figure 5.14a and 5.14b) show very similar results; the conductivity values significantly decrease upon deionized water leaching (from  $> 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  to  $< 150 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Figure 5.14c shows that Ca is generated in the sorption cells (Ca levels over those of the leaching water) but Ca concentrations significantly decrease to levels close to those of the weathering cells of fresh waste rocks upon deionized water leaching (Figure 5.2c). The Ni and Co concentrations in the leachates (shown in Figure 5.14e and f respectively) suggest that the sorption sites are gradually saturated (saturation reached at approximately 250 days) during the contaminated water leaching for this particular set of conditions, leading to metal levels in the leachates approximately equal to those of the contaminated water. These results also suggest that the sorbed Ni is stable under the conditions prevailing in weathering cells, as Ni and Co concentrations in the leachates produced with deionised water leaching are very low; in fact, these concentrations are in the same range than those obtained in the weathering cells of the fresh materials (Figure 5.3). The rapid decrease in metal concentrations within the first deionized water leachings suggest that the lag time before stabilization is caused by the remaining pore water containing CND water. Once the pore water has been completely flushed out by the deionized water leachings, the concentrations stabilize in the leachates.

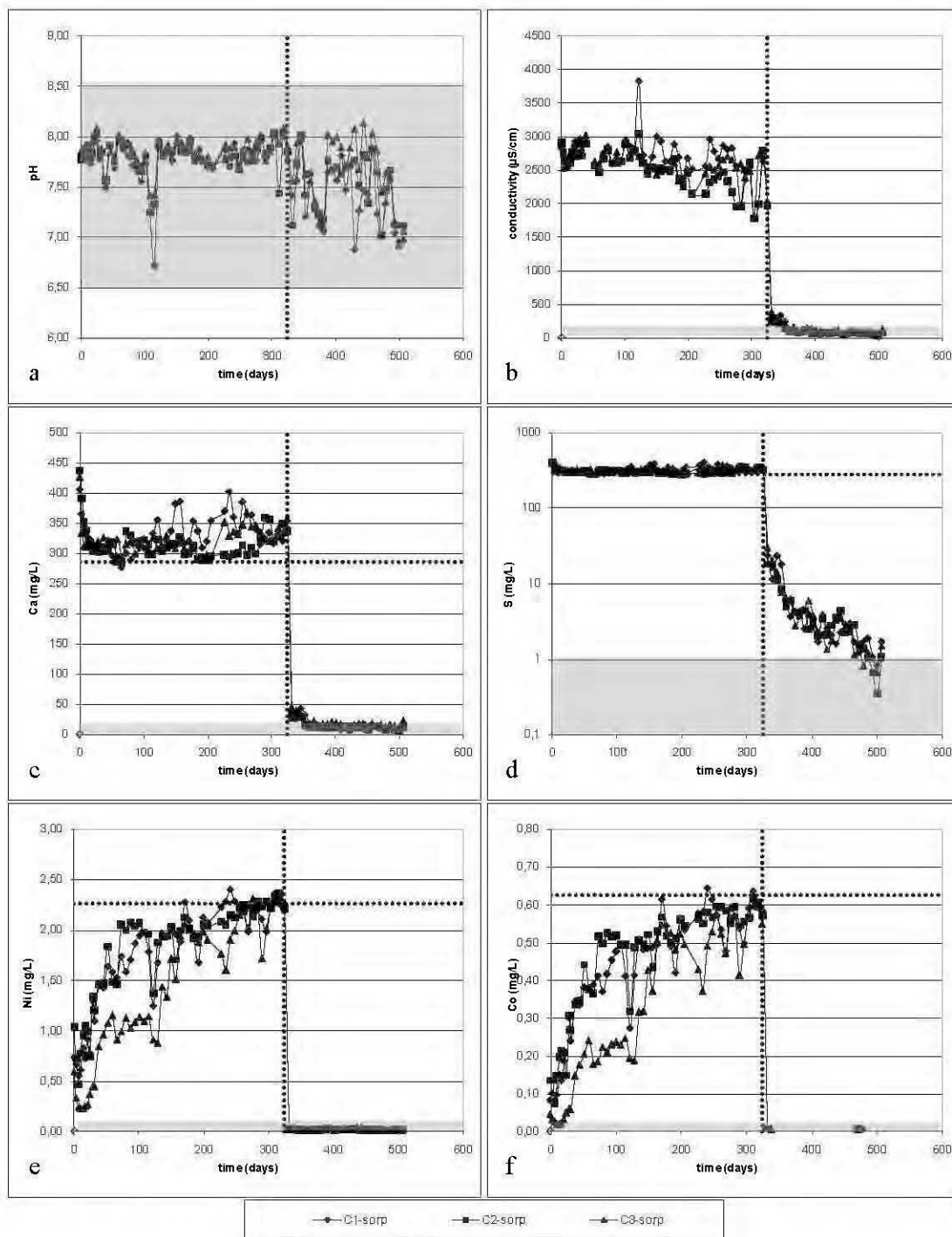


Figure 5.14 : Sorption cell results on fresh waste rock samples (note log scale for S); shaded areas represent fresh waste rock weathering cell ranges.

The release rates of the sorption cells shown in Table 5.4 (C1-GR, C2-GR and C3-GR post sorption) were determined upon stabilisation of the ion concentrations in the deionised water leaching, which occurs after approximately 400 days. The Ni release rates in sorption cells (2.0-3.4 E-3 mg/kg/d) are of the same order than in the weathering cell of the C3 sample (1.6 E-3 mg/kg/d), which is the only sample that generated Ni concentrations high enough for release rate determination with an acceptable  $R^2$  (C1: 0.67; C2: 0.87; C3: 0.99). Thus, the metals (Ni and Co) generated by sulfide oxidation can be sorbed in the weathering cells of the fresh waste rock samples, and the sorbed phases are stable under the prevailing conditions. The low metal concentrations in the weathering cells leachates of the fresh waste rock samples are in accordance with these results.

The S release rates in sorption cells upon stabilisation of the ion levels in the deionised water leaching phase (400 days) are about an order of magnitude higher (0.47-0.74 mg/kg/d) than in weathering cells (0.04-0.06 mg/kg/d). These may come from the dissolution of efflorescent sulfate salts accumulated during the contaminated water leaching-drying cycles, as the contaminated water contained around 260 mg/L of S (approximately 780 mg/L as sulfate; see Figure 5.14d). However, the S concentrations were not stabilized at the end of the sorption cell tests as they were declining towards the range of concentrations in weathering cells; consequently, the S release rates may have stabilized closer to those of the weathering cells if the test had been conducted for a longer period. The Ca release rates in sorption cells (2.8-3.1 mg/kg/d) are slightly higher than in weathering cells (1.4-2.4 mg/kg/d), again most probably because of the dissolution of the efflorescent salts responsible for the higher S release rates. The same interpretation is valid for the comparison of the Mg release rates from the sorption and weathering cells. The Si release rates from the sorption cells (0.5-0.8 mg/kg/d) are lower than from the weathering cells (1.8-2.5 mg/kg/d), but the generally low  $R^2$  values obtained on those rates make these comparisons hazardous. However, the lower Si release rates in the sorption cells may be attributable to the formation of secondary Si-bearing minerals, a phenomenon that should be more intense in the sorption cell leachates because of their higher ion concentrations in the pore water. The Mn release rates in the

sorption cells (1.7-3.3E-3 mg/kg/d) are also slightly higher than that of fresh waste rocks in weathering cells (0.3-2.2E-3 mg/kg/d).

The quantity of metal retained ( $q_i$ , in mg/g) in each sorption cell leachings is calculated using the difference in metal concentration from the leaching water and the leached water, with equation 5-9:

$$q_i = \frac{(C_f - C_{ini})V}{m} \quad [5-9]$$

The quantity of metal retained ( $q_i$ , in mg of metal per sample mass, or mg/g) in the leaching “ $i$ ” is determined with the difference between the initial ( $C_{ini}$ ) and final ( $C_f$ ) metal concentrations (mg/L), times the leaching volume (L) divided by the sample mass (g). The profiles of the cumulated  $q_i$  values for Ni, Co and Mn are shown in Figure 5.15a, b and c respectively. The cumulated Ni and Co retention profiles are similar for the waste rock samples; they increase rapidly with the first leachings and gradually slow down as sorption sites are getting saturated. The sorption capacities peak around 26-34 mg/g for Ni and around 10-12 mg/g for Co. It was demonstrated in another study (Plante *et al.*, 2010b) that sorption phenomena were responsible for Ni retention in the Tio mine waste rocks. It can be hypothesised that the same goes for Co, since Ni and Co geochemistry are similar. The fact that the total retention capacities are in the order of  $C3 > C1 > C2$  for Ni and  $C1 \approx C3 > C2$  for Co may be due to the Ni and Co generation from the sulfides in the waste rock samples; when the samples generate Ni from their own sulfides oxidation, the remaining Ni and Co concentration in the leachates are higher, thus modifying the interpretations regarding Ni and Co sorption when comparing the leaching water and leachate metal concentrations. The  $S_{\text{sulfide}}$  content in the waste rock samples follows  $C3 > C1 > C2$ , the Ni content follows  $C2 \approx C3 > C1$  and the Co content follows  $C3 > C2 > C1$  (Table 5.2); it is thus difficult to directly link the  $S_{\text{sulfide}}$ , Ni and Co contents to the total sorption capacities, but these may have an impact in the total capacities as evaluated by the sorption cell tests protocol employed.

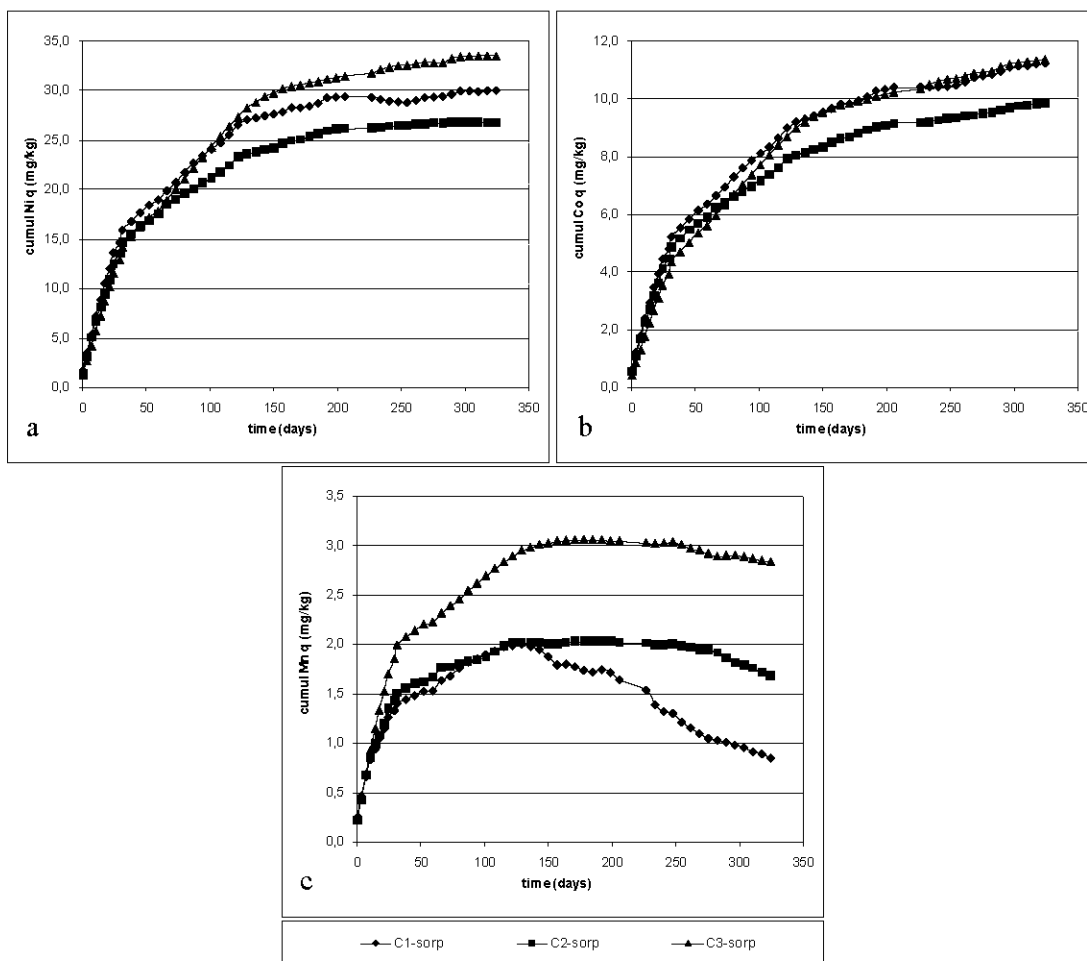


Figure 5.15 : Sorbed metal quantities (q) in sorption cells.

The Mn retention profile is characterized by a gradual increase, followed by a peak (around 150 days) and finally by a decrease (meaning Mn is released in the leachates). The Mn retention capacities peak at 2.0 mg/g for C1 and C2 and at 3.0 mg/g for the C3 waste rock sample. These peak Mn retention capacities decrease of over 50 % for the C1 waste rock sample (from 2.0 to less than 1.0 mg/g), while the decrease is in the order of 20 % for C2 (from 2.0 to 1.6 mg/g) and 7 % (from 3.0 to 2.8 mg/g) for C3. However, it remains unclear whether the Mn is retained in the weathering cells as a result of sorption phenomena or secondary minerals precipitation, or a combination of both. Surface studies of Mn retention such as XPS may reveal more insightful data on the Mn retention processes involved in the Tio mine waste rocks, by revealing the Mn species involved.



The retention peaks obtained in the conditions of the sorption cells cannot be directly extrapolated to other conditions under which the Tio waste rocks were studied, such as weathering cells, humidity cells and field tests pads. In fact, these retention peaks are only valid for the conditions under which they were obtained, under leaching from CND waters containing 2.26 mg/L Ni and 0.63 mg/L Co. Changing the composition of the leaching water will have an effect on the retention profiles obtained, but such effects were not measured in the present study. However, the results obtained from the present study clearly indicate that the sorption capacities in the conditions of a kinetic test (such as sorption and weathering cells) are limited and that the sorbed species are stable.

The metal release rates from the sorption cells after stabilization in deionized water leachings are presented in Table 5.4 (C1, C2 and C3-GR post sorption rates). The Ca, Mg, Mn, Ni and S release rates in the sorption cells are all slightly higher (up to one order of magnitude) than those of the waste rock samples. The higher post-sorption release rates is related to the saturation of the sorption sites of Ca, Mg, Mn, Ni and S: it is possible that these metals are all partly sorbed to the Tio waste rock surfaces, and the saturation of their retention sites upon CND water leaching leads to higher concentrations in the leachates, therefore explaining the higher release rates. However, sorption of Ca, Mg, Mn and S was not investigated more closely in the present study; further tests are needed to confirm this interpretation. Efflorescent salts of Ca, Mg, Mn, Ni and S may have precipitated in the sorption cells as a consequence of the frequent leaching/drying cycles with CND water. The dissolution of such efflorescent salts with the post-sorption deionized water leachings may partly explain the higher Ca, Mg, Mn, Ni and S release rates. However, the Si release rate is slightly lower in the sorption cells (post sorption) than those of the waste rock samples are in contradiction with the efflorescent salt hypothesis. Moreover, the post-sorption metal concentrations quickly drop to concentrations close to those of the corresponding weathering cells, suggesting that such efflorescent salts, if present, have probably dissolved in the first post-sorption leaching cycles. Thus, the higher release rates of Ca, Mg, Mn, Ni and S obtained post-sorption in the sorption cells is likely associated to the saturation of their sorption sites.

## 5.5 Conclusions and recommendations

The main conclusions arising from the present study are:

- The fresh Tio mine waste rocks (C1 to C3) are considered acid-generating in the long term as studied by weathering cell tests and interpreted with the use of oxidation-neutralization curves. However, the weathered waste rocks are considered non acid-generating by the same methods. The differences are attributed to the incongruent release of Ca from the neutralizing minerals (many plagioclases in the Tio mine waste rocks) and therefore, the weathered waste rocks interpretation in the long term are believed to be more realistic. Thus, the Tio mine waste rocks are considered non acid-generating in the long term as studied under weathering cells;
- The weathering cells exaggerate the dissolution of neutralization products (Ca, Mg, Si and Al) from the silicate minerals of the Tio mine waste rocks when compared to humidity cells;
- The Ca release from plagioclase in waste rock samples is mainly a consequence of acid neutralization after sulfide oxidation and not of natural leaching;
- Ilmenite weathering release Mg and Mn in drainage waters of the Tio mine waste rocks, but other gangue minerals also contribute to Mg and Mn release, particularly for Mg in weathered waste rocks, most probably by pyroxenes. Weathered ilmenite transforms into secondary pseudorutile and/or leucoxene phases in the Tio mine waste rocks;
- Hematite doesn't seem to be dissolved in the Tio waste rocks in weathering cell conditions and on the field, but is probably implicated in metal sorption;
- Secondary silicate minerals are ubiquitous in the Tio mine waste rocks and may play a significant role in Mg, Al and Si (and possibly K) mobility in drainage waters;
- Sorption phenomena are significant in fresh Tio mine waste rocks in the conditions of weathering cells, and the sorbed Ni and Co phases are stable under weathering cells conditions (leached with deionized water);
- Sorbed or precipitated Mn phases seem to be unstable under the conditions of the weathering cells;

- The higher release rates of Ca, Mg, Mn, Ni and S upon deionized water leaching in sorption cells than in weathering cells may be explained by the saturation of sorption sites, although sorption phenomena involving Ca, Mg, Mn and S needs to be investigated further to validate this hypothesis.

Results from the present study enabled a more precise evaluation of the CND generation potential from the Tio waste rocks. Even though the Ni concentrations obtained from the laboratory tests remain significantly lower than those obtained in field conditions (from field test pads and from waste rock piles), the results from the present study give important insight into the geochemical processes involved in CND generation.

Even though the geochemistry of the Tio mine waste rocks is better understood now, some questions remain. The Mn species retained in the waste rocks are uncertain; more surface studies are needed to better understand Mn geochemistry in the Tio mine waste rocks and as well as its role in Ni uptake. Also, the upscale of the weathering cells results to the field scale; more precisely, the Ni levels in the weathering cell leachates remain significantly lower than the Ni concentrations observed in the field. The behavior of weathered waste rocks in sorption cell conditions is yet to be tested.

## **5.6 Acknowledgements**

The authors would like to thank the NSERC Polytechnique-UQAT Chair in Environment and Mine Wastes Management and the NSERC Collaborative Research and Development Grants for funding of this project. The authors would also like to thank Donald Laflamme of Rio Tinto, Iron and Titanium, Inc., for the funding and constant support of this project, as well as Genevieve Pepin for providing samples and insight in the project. Alain Perreault, Mélanie Bélanger and Mathieu Villeneuve of URSTM, UQAT are also acknowledged for their laboratory support during this project.

## 5.7 References

- Alpers CN, Nordstrom DK (1999) Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. In Plumlee GS, Logsdon MJ (Ed), *Environmental Geochemistry of mineral deposits*. Soc Econ Geol, Littleton, CO.
- Alpers CN, Blowes DW, Nordstrom DK, Jambor, JL (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Blowes DW, Jambor JL (Eds) *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, pp. 246–270.
- Aubertin M, Bussière B, Bernier L (2002) Environnement et gestion des résidus miniers. In: Polytechnique, P.i.d. (Ed), Montreal, Qué., Canada.
- Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais AM, Archambault, M (2004) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environ Geol* 46: 1086-1101.
- Biesinger MC, Payne BP, Lau LWM, Gerson A, Smart RSC (2009) X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf Interface Anal* 41: 324-332.
- Blum AE, Stillings LL (1995) Feldspar dissolution kinetics. *Rev Mineral Geochem* 31: 291-351.
- Bradbury MH, Baeyens B (2009) Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 990-1003.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 60: 309-319.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Can Geotech J* 44: 1019-1052.
- Bussiere B, Benzaazoua M, Aubertin M, Mbonimpa M (2004) A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environ Geol* 45 : 609-622.
- Bussiere B, Dagenais, AM, Villeneuve M, Plante B (2005) Caractérisation environnementale d'un échantillon de stériles de la mine Tio. Technical report, Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), Rouyn-Noranda, Qué., Canada.
- Bussière B, Benzaazoua M, Plante B, Pepin G, Aubertin M, Laflamme D (2008) Évaluation du comportement géochimique des stériles de la mine Tio, Havre-Saint-Pierre, Québec. Proc of the Symposium 2008 sur l'Environnement et les mines, Rouyn-Noranda, Québec, Canada. CD-ROM.
- Cama J, Metz V, Ganor J (2002) The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 66: 3913-3926.

- Cama J, Ayora C, Querol X, Moreno N (2005) Metal adsorption on clays from pyrite contaminated soil. *J Environ Eng* 131: 1052-1056.
- Carroll SA, Knauss KG (2005) Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO<sub>2</sub>(aq), Al(aq), and temperature. *Chem Geol* 217: 213-225.
- Casey WH, Westrich HR, Massis T, Banfield JF, Arnold GW (1989) The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chem Geol* 78: 205-218.
- Cruz R, Mendez BA, Monroy M, Gonzalez I (2001) Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Appl Geochem* 16: 1631-1640.
- Dadhich AS, Beebi SK, Kavitha GV, Chaitanya KVK (2003) Adsorption kinetics of Ni(II) using Kaolinite clay part-I. *Asian J Chem* 15, 772-780.
- Echeverría J, Indurain J, Churio E, Garrido J (2003) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids Surf A* 218: 175-187.
- Eick MJ, Naprstek BR, Brady PV (2001) Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: Residence time effects. *Soil Sci* 166: 11-17.
- Elzinga EJ, Sparks DL (2001) Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci Soc Am J* 65: 94-101.
- D'Espinose De La Caillerie JB, Kermarec M, Clause O (1995) Impregnation of  $\gamma$ -alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization. *J Am Chem Soc* 117: 11471-11481.
- Felmy AR, Griven JB, Jenne EA (1984) MINTEQA: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. National Technical Information Services, Springfield, Virginia.
- Ford RG, Scheinost AC, Scheckel KG, Sparks DL (1999) The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environ Sci Technol* 33: 3140-3144.
- Frost MT, Grey IE, Harrowfield IR, Mason K (1983) The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia. *Mineral Mag* 47: 201-208.
- Grey I, MacRae C, Silvester E, Susini J (2005) Behaviour of impurity elements during the weathering of ilmenite. *Mineral Mag* 69: 437-446.
- Gu X, Evans LJ (2007) Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *J Coll Interf Sci* 307: 317-325.
- Gu X, Evans LJ (2008) Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim Cosmochim Acta* 72: 267-276.

- Gunsinger MR, Ptacek CJ, Blowes DW, Jambor JL, Moncur MC (2006) Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Appl Geochem* 21: 1301-1321.
- Hakkou R, Benzaazoua M, Bussière B (2008) Acid mine drainage at the abandoned kettara mine (Morocco): 2. mine waste geochemical behavior. *Mine Water Environ* 27: 160-170.
- Heikkinen P, Räisänen M, Johnson R (2009) Geochemical Characterization of Seepage and Drainage Water Quality from Two Sulphide Mine Tailings Impoundments: Acid Mine Drainage versus Neutral Mine Drainage. *Mine Water Environ* 28: 30-49.
- Heikkinen PM, Räisänen ML (2008) Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *J Geochem Explor* 97: 1-20.
- Hellmann R, Penisson JM, Hervig RL, Thomassin JH, Abrioux MF (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: Evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Phys Chem Miner* 30: 192-197.
- Hodgkinson J, Cox ME, McLoughlin S (2008) Coupling mineral analysis with conceptual groundwater flow modelling: The source and fate of iron, aluminium and manganese in a back-barrier island. *Chem Geol* 251: 77-98.
- Holmström H, Salmon UJ, Carlsson E, Petrov P, Öhlander B (2001) Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation. *Sci Total Environ* 273: 111-133.
- Inskip WP, Nater EA, Bloom PR, Vandervoort DS, Erich MS (1991) Characterization of laboratory weathered labradorite surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 787-800.
- Jambor JL, Blowes DW (1998) Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. In Cabri LJ, Vaughan DJ (Eds.), *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Mineralogical Association of Canada, Short course Series, vol. 27, pp. 367-401.
- Jambor JL, Dutrizac JE, Raudsepp M (2007) Measured and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types. *Environ Geol* 52: 1019-1031.
- Janßen A, Golla-Schindler U, Putnis A (2008) The mechanism of ilmenite leaching during experimental alteration in HCl-solution. In: *Proc EMC 2008 14<sup>th</sup> European Microscopy Congress 1-5 September 2008, Aachen, Germany*. pp. 825-826.
- Johnson RH, Blowes DW, Robertson WD, Jambor JL (2000) The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J Contam Hydrol* 41: 49-80.

- Lawrence RW, Scheske M (1997) A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environ Geol* 32: 100-106.
- Lawrence RW, Wang Y (1997) Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In Proc 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD). Vancouver, Canada, pp. 451-464.
- Lener EF (1997) Mineral chemistry of heavy minerals in the Old Hickory Deposit, Sussex and Dinwiddie Counties, Virginia. Ph.D. Thesis at the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- Li MG (2000) Acid Acid Rock Drainage Prediction for Low-Sulfide, Low-Neutralization Potential Mine Wastes. In: Proc 5<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Denver, USA, p.567-580
- McGregor RG, Blowes DW, Jambor JL, Robertson WD (1998) Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada. *Environ Geol* 36: 305-319.
- MEND (1991) Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND Project 1.16.1b, report by Coastech Research. MEND, Natural Resources Canada.
- Mücke A, Bhadra Chaudhuri JN (1991) The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucosene. *Ore Geol Revi* 6: 25-44.
- Muir IJ, Bancroft MG, Nesbitt WH (1989) Characteristics of altered labradorite surfaces by SIMS and XPS. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 1235-1241.
- Muir IJ, Bancroft MG, Shotyck W, Nesbitt WH (1990a) A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 2247-2256.
- Muir IJ, Bancroft GM, Nesbitt HW (1990b) Analysis of dissolved plagioclase mineral surfaces. *Surf Interface Anal* 16: 581-582.
- Muir IJ, Nesbitt HW (1992) Controls on differential leaching of calcium and aluminum from labradorite in dilute electrolyte solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 56: 3979-3985.
- Muir IJ, Nesbitt HW (1997) Reactions of aqueous anions and cations at the labradorite-water interface: Coupled effects of surface processes and diffusion. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 265-274.
- Nachtegaal M, Sparks DL (2003) Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environ Sci Technol* 37: 529-534.
- Nair AG, Suresh Babu DS, Vivekanandan KL, Vlach SRF (2006) Differential Alteration of Ilmenite in a Tropical Beach Placer, Southern India: Microscopic and Electron Probe Evidences. *Resour Geol* 56: 75-81.

- Nair AG, Suresh Babu DS, Damodaran KT, Shankar R, Prabhu CN (2009) Weathering of ilmenite from Chavara deposit and its comparison with Manavalakurichi placer ilmenite, southwestern India. *J Asian Earth Sci* 34: 115-122.
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2008) Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Appl Geochem* 23: 3545-3560.
- Nicholson RV (2004) Overview of near neutral pH drainage and its mitigation: results of a MEND study. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada, may 2004
- Nugent MA, Brantley SL, Pantano CG, Maurice PA (1998) The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature* 395, 588-591.
- Oberlin A, Couty R (1970) Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200 °C. *Clays Clay Miner* 18 (6): 347-356.
- Oelkers EH, Schott J (2001) An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 1219-1231.
- Paktunc AD (1999) Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. In Azcue JM (Ed.), *Environmental impacts of mining activities, emphasis on mitigation and remedial measures*. pp. 19-40.
- Paktunc AD (1999) Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environ Geol* 39: 103-112.
- Peltier E, Allada R, Navrotsky A, Sparks DL (2006) Nickel solubility and precipitation in soils: A thermodynamic study. *Clays Clay Miner* 54: 153-164.
- Pepin G (2009) Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. Master's degree, Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montreal, Québec, Canada.
- Pepin G, Bussière B, Aubertin M, Benzaazoua M, Plante B, Laflamme D, Zagury GJ (2008) Field experimental cells to evaluate the generation of contaminated neutral drainage by waste rocks at the Tio mine, Quebec, Canada. *Proc 10<sup>th</sup> International Mine Water Association (IMWA) Congress on Mine Water and the Environment, Czech Republic*, pp. 309-312
- Pettit CM, Scharer JM, Chambers DB, Halbert BE, Kirkaldy JL, Bolduc L (1999) Neutral mine drainage. *Proc Sudbury 1999 Mining and the Environment International Conference*, vol. 2, pp. 829-838
- Plante B (2005) Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide. In Département des



génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada.

- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Pepin G, Laflamme D (2008) Geochemical behaviour of nickel contained in Tio mine waste rocks. In: Rapantova, N., Hrkal, Z. (Eds) Proc 10<sup>th</sup> International Mine Water Association (IMWA) Congress on Mine Water and the Environment, Czech Republic, pp. 317-320
- Plante B (2010) Prédiction du drainage neutre contaminé en Ni: cas de la mine Tio. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Biesinger MC, Pratt AR (2010a) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces and its effect on drainage geochemistry. To be published.
- Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2010b) Contaminated neutral drainage prediction: kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells. To be published.
- Price WA, Kwong YTJ (1997) Waste Rock Weathering, Sampling and Analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment Database, In: Proc 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, p31-45.
- Price WA, Morin K, Hutt N (1997) Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing. Proc 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, Canada.
- QIT-QMP , 2005. Preparing a sustainable future, social and environmental report 2005, QIT-Fer et Titane Inc. et Quebec Metal Powders, [http://www.qit.com/pdf/QIT\\_BulSocEnv05\\_ANG.pdf](http://www.qit.com/pdf/QIT_BulSocEnv05_ANG.pdf)
- Rietveld HM (1993) The Rietveld Method. Oxford University Press.
- Roberts DR, Scheidegger AM, Sparks DL (1999) Kinetics of mixed NI-AL precipitate formation on a soil clay fraction. Environ Sci Technol 33: 3749-3754.
- Sapsford DJ, Bowell RJ, Dey M, Williams KP (2009) Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. Min Eng 22: 25-36.
- Scharer JM, Garg V, Smith R, Halbert BE (1991) Use of steady state models for assessing acid generation in pyritic mine tailings. In Proc 2<sup>nd</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Montréal. CANMET, Ottawa, Canada, Vol. 2, pp 211–229
- Scharer JM, Nicholson RV, Halbert B, Snodgrass WJ (1994) A computer program to assess acid generation in pyrite tailings. In Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Am Chem Soc

- Scheckel KG, Sparks DL (2001) Division S-2 - Soil chemistry: Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces. *Soil Sci Soc Am J* 65: 685-694.
- Scheckel KG, Scheinost AC, Ford RG, Sparks DL (2000) Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates--a dissolution kinetics study. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 2727-2735.
- Scheidegger AM, Lamble GM, Sparks DL (1997) Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *J Coll Interf Sci* 186: 118-128.
- Scheidegger AM, Strawn DG, Lamble GM, Sparks DL (1998) The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochim Cosmochim Acta* 62: 2233-2245.
- Scheinost AC, Ford RG, Sparks DL (1999) The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study. *Geochim Cosmochim Acta* 63: 3193-3203.
- Scheinost AC, Sparks DL (2000) Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis. *J Coll Interf Sci* 223: 167-178.
- Schott J, Berner RA, Sjöberg EL (1981) Mechanism of pyroxene and amphibole weathering-- I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochim Cosmochim Acta* 45: 2123-2135.
- Schroeder PA, Le Golvan JJ, Roden MF (2002) Weathering of ilmenite from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont. *Am Mineral* 87: 1616-1625.
- Schweda P, Sjöberg L, Södervall U (1997) Near-surface composition of acid-leached labradorite investigated by SIMS. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 1985-1994.
- Gupta SS, Bhattacharyya KG (2008) Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *J Environ Management* 87: 46-58.
- Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA report no. EPA-600/2-78-054 pp.47-50
- Sparks DL (2001) Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* 100: 303-319.
- SRK (1989) Draft Acid Rock Drainage Technical Guide. BCAMD Task Force, Vancouver.
- Stefánsson A (2001) Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters: I. Calculation of mineral solubilities from 0°C to 350°C. *Chem Geol* 172: 225-250.
- Swedlund PJ, Webster JG (2001) Cu and Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl Geochem* 16: 503-511.

- Swedlund PJ, Webster JG, Miskelly GM (2003) The effect of SO<sub>4</sub> on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity. *Appl Geochem* 18: 1671-1689.
- Swedlund PJ, Webster JG, Miskelly GM (2009) Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 1548-1562.
- Thompson HA, Parks GA, Brown GE (2000) Formation and Release of Cobalt(II) Sorption and Precipitation Products in Aging Kaolinite-Water Slurries. *J Colloid Interface Sci* 222, 241-253.
- USEPA (1999) MINTEQA2, Metal Speciation Equilibrium Model for Surface and Ground Water, version 4.0. <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.html>
- van der Lee J, De Windt L (2002) CHESS Tutorial and Cookbook: Updated for version 3.0. Users Manual Nr. LHM/RD/02/13, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M, Monroy M (2003) The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. In *Proc Tailings and Mine Waste '03*. Sweets & Zeitlinger, Vail, CO., USA, pp. 269-279.
- Villeneuve M (2004) Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. In *Département des génies civil, géologique et des mines*. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qué., Canada.
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M (2009) Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. In: *Proc Securing the Future and 8<sup>th</sup> ICARD*. Skelleftea, Sweden.
- White AF, Peterson ML, Hochella Jr MF (1994) Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 1859-1875.
- White AF, Peterson ML (1996) Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II) -containing oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 3799-3814.
- White III WW, Lapakko KA, Cox RL (1999) Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation. In: Plumlee GS, Logsdon MJ (Eds) *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues*, *Rev Econ Geol* 6A, pp.325–338.
- Wolery T (1992) EQ3/6: A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide. Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA)
- Xiao Y, Lasaga AC (1994) Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H<sup>+</sup>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) catalysis. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 5379-5400.

- Yamaguchi NU, Scheinost AC, Sparks DL (2002) Influence of gibbsite surface area and citrate on Ni sorption mechanisms at pH 7.5. *Clays Clay Miner* 50: 784-790.
- Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res* 37: 948-952.
- Zagury GJ, Colombano SM, Narasiah KS, Ballivy G (1997) Stabilisation de Résidus Acides Miniers par des Résidus Alcalins D'usines de Pâtes et Papiers/ Neutralization of Acid Mine Tailings by Addition of Alkaline Sludges from Pulp and Paper Industry. *Environ Technol* 18: 959-973
- Zhang L, Lüttge A (2009) Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 6757-6770.

## **CHAPITRE VI**

### **DISCUSSION**

Les chapitres 3, 4 et 5 ont permis de mieux comprendre les phénomènes géochimiques impliqués dans le comportement environnemental des stériles de la mine Tio. Des échantillons de stériles ont été soumis à des essais cinétiques de prédiction au laboratoire. Bien que ces essais n'ont pas permis de reproduire au laboratoire le taux de relargage de DNC en Ni observé sur le terrain à partir des haldes à stérile, ils ont permis de clarifier certains des processus impliqués. En particulier, il a été démontré au Chapitre 4 que les stériles possèdent un important potentiel de rétention des métaux par des phénomènes de sorption, et que les différents minéraux entrant dans la composition des stériles possèdent des potentiels de sorption variables. En outre, il a été démontré au chapitre 5 que les phases sorbées sont stables dans les conditions des essais cinétiques de laboratoire. Même si la minéralogie et la géochimie des stériles de la mine Tio est mieux comprise grâce aux différents travaux présentés aux chapitres précédents, certains aspects n'y ayant pas été abordés méritent d'être discutés davantage. Pour ce faire, on s'attardera à l'effet d'échelle entre le laboratoire et le terrain dans la prédiction du DNC à la section 6.1 et sur la géochimie de stériles dépourvus d'ilménite (stériles anorthositiques) à la section 6.2.

#### **6.1 Comparaisons des comportements géochimiques à différentes échelles**

##### **6.1.1 Introduction**

La prédiction de la pollution pouvant être générée par du drainage minier (DNC ou DMA) est régulièrement basée sur des essais de prédiction réalisés au laboratoire. Cependant, plusieurs

facteurs contrôlant le taux de production d'éléments chimiques, tels que le pH, le ratio liquide/solide, la présence de minéraux secondaires, la distribution granulométrique des particules et les processus de surface y étant reliés (phénomènes de sorption, d'échange ionique, etc.) peuvent varier considérablement entre l'échelle du laboratoire et celle du terrain (Evans *et al.*, 2006; Sapsford *et al.*, 2009). Par conséquent, les résultats obtenus au laboratoire et *in situ* montrent parfois d'importantes différences, que ce soit au niveau des taux d'oxydation ou des concentrations en contaminants (Lapakko, 1994; Bennet *et al.*, 2000; Malmström *et al.*, 2000; Banwart *et al.*, 2002; Miller *et al.*, 2003; Frostad *et al.*, 2005; Ganor *et al.*, 2007; Pepin, 2009; Sapsford *et al.*, 2009). Il n'existe pas pour l'instant de modèle ou d'équation générale permettant de déterminer les taux d'oxydation à l'échelle du terrain à partir des taux obtenus à l'échelle du laboratoire (Sapsford *et al.*, 2009), bien que cela ait été réussi pour un cas particulier grâce à un algorithme de calcul (Malmström *et al.*, 2000).

Il est nécessaire de bien comprendre l'influence de l'échelle sur les différents facteurs influençant les comportements géochimiques afin de procéder à l'extrapolation des résultats de laboratoire à l'échelle du terrain. Plusieurs mécanismes vont gérer les taux de réaction, par exemple la cinétique de surface, les mécanismes de transport du liquide ou les équilibres thermodynamiques entre les substances (Evans *et al.*, 2006). Les contrôles par équilibre sont favorisés par des facteurs hydrologiques qui contribuent à augmenter les teneurs en éléments dissous, tels que des rapports liquide/solide faibles et des temps de contact élevés entre le liquide et le solide, des conditions souvent rencontrées sur le terrain (Strömberg et Banwart, 1999; Malmström *et al.*, 2000; White et Brantley, 2003; Evans *et al.*, 2006; Sapsford *et al.*, 2009;). Ces conditions rencontrées sur le terrain sont généralement plus propices à la précipitation de minéraux secondaires que dans les conditions d'essais de laboratoire tels que les cellules humides (Ganor *et al.*, 2007; Sapsford *et al.*, 2009). Les contrôles par équilibre sont aussi favorisés par des réactivités élevées et des surfaces spécifiques importantes, des conditions qui ne sont pas typiques des haldes à stériles de la mine Tio, de par leur faible réactivité (Plante *et al.*, 2010a, b) et la faible proportion de particules fines dans les haldes à stériles (Aubertin *et al.*, 2002; Gamache-Rochette, 2004; Martin, 2005; Fala, 2008). Il a par ailleurs été démontré que les facteurs d'échelle diffèrent pour les différents minéraux présents

dans un même matériel (Malmström *et al.*, 2000), de par les caractéristiques granulométriques, minéralogiques et hydrologiques des matériaux étudiés à différentes échelles.

La température affecte également plusieurs phénomènes géochimiques modifiant la composition chimique des eaux de drainage minier, comme par exemple l'oxydation des sulfures, l'activité bactérienne, la formation et la dissolution de minéraux secondaires, la solubilité de l'oxygène et la réactivité des minéraux neutralisants (MEND, 2009). L'effet de températures froides sur les phénomènes géochimiques est compilé par SRK et Mehling (2006); voir aussi les travaux d'Elberling *et al.*, (2000) et Elberling (2001, 2005). Les températures plus froides du terrain par rapport au laboratoire peuvent avoir des effets opposés. Par exemple, les températures froides diminuent la réactivité des sulfures, qui produiront moins d'acide, alors qu'elles augmentent la solubilité du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), qui acidifie l'eau lorsque dissout (diminue le pH). On peut cependant poser l'hypothèse que les taux d'oxydation des sulfures dans les essais en cellules de terrain sont plus faibles qu'au laboratoire, puisque les températures sur le site sont généralement inférieures aux conditions du laboratoire; à titre d'exemple, la Figure 6.1 compare les températures moyennes sur le site de la mine Tio entre novembre 2008 et novembre 2009 et la température ambiante du laboratoire. La période d'échantillonnage (mai-octobre 2009) se situe entre les lignes verticales de la Figure 6.1; les températures moyennes sur le site de la mine Tio y ont oscillé entre -3 et 22°C, pour une moyenne de 10,6°C alors que la température moyenne au laboratoire a été de 22°C.

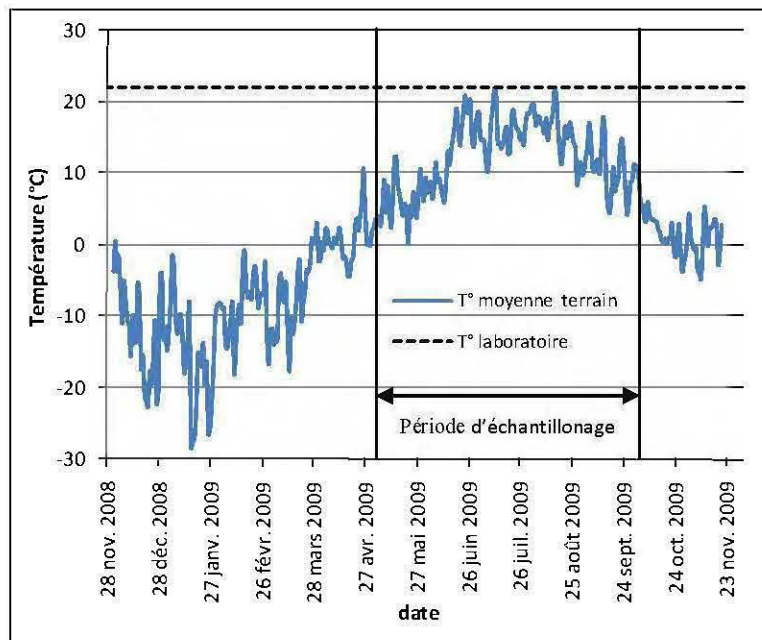


Figure 6.1 : Comparaison des températures quotidiennes moyennes au laboratoire et à la mine Tio.

La présente étude s'intéresse au cas particulier de stériles faiblement sulfureux ayant un potentiel de génération de drainage neutre contaminé (DNC). L'objectif principal de ce chapitre est de comparer les résultats de prédiction de génération de DNC entre les échelles du laboratoire et du terrain. On retrouve dans la littérature quelques cas d'études semblables, mais portant habituellement sur des rejets générateurs de drainage minier acide (voir Malmström *et al.*, 2000; Bennett *et al.*, 2000; Miller *et al.*, 2003; Frostad *et al.*, 2005). Dans le présent chapitre, les différents essais comparés sont décrits, de même que les matériaux soumis aux essais. Ensuite, les principaux résultats obtenus aux différentes échelles sont présentés, après quoi les taux volumiques de génération de quelques éléments chimiques sont comparés et interprétés. L'effet de la surface spécifique est par la suite évalué par la détermination des taux surfaciques de génération. Enfin, la différence de température entre le terrain et le laboratoire est prise en compte en corrigeant les taux de génération surfaciques par un facteur relatif aux taux d'oxydation des sulfures à ces différentes températures.



### 6.1.2 Matériaux et méthodes

La présente section décrit les différents essais comparés dans l'étude de l'effet de l'échelle sur les résultats géochimiques. Plus de détails sur les matériaux et méthodes peuvent être trouvés aux Chapitres 3, 4 et 5 de la présente thèse.

#### *Matériaux à l'étude*

Comme les stériles dans les haldes ont subi une altération de plusieurs décennies sur le site de la mine, les comparaisons entre l'échelle du laboratoire et celle du terrain est réalisée uniquement sur les échantillons altérés C4 à C6. La halde Puyjalon, à faible teneur en ilménite, est considérée comme ayant des caractéristiques minéralogiques et physiques plus proches de celles du matériel C4 que des autres échantillons. Les distributions granulométriques des échantillons de stériles étudiés au laboratoire peuvent être trouvées aux Chapitre 3 et 5, alors que celles des échantillons étudiés en cellules de terrain peuvent être trouvées dans Pepin (2009). Les caractéristiques minéralogiques des stériles altérés (C4 à C6), déterminées par diffraction des rayons-X (DRX) et par intégration selon la méthode de Rietveldt (2003) sur la fraction <6,3 cm (fraction soumise aux cellules humides), sont présentées au Tableau 6.1.

Tableau 6.1 : Caractérisation minéralogique des types de stériles étudiés (en %)

Minéral	Formule	C4 et Puyjalon	C5	C6
Labradorite	(Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	32,2	31,3	20,3
Ilménite	FeTiO <sub>3</sub>	23,2	26,9	41,2
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	8,6	16,5
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	1,1	1,3	1,7
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>	0,4	0,6	0,1
Enstatite	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	24,7	20,4	13,9
Pigeonite	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Ca)(Mg,Fe <sup>2+</sup> )Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,1	2,8	2,2
Biotite	K(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Al,Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	1,0	1,1	1,0
Muscovite	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	1,2	0,7	0,0
Chlorite	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	3,3	3,1	0,0
Orthoclase	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,2	0,5	0,9
Rutile (anatase)	TiO <sub>2</sub>	1,0	1,9	0,9
Spinelle	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1	0,2	0,7
	Total	99,4	99,1	99,4

La surface spécifique des échantillons soumis aux mini-cellules d'altération (tamisés < 500 µm) a été déterminée au laboratoire par adsorption de gaz (voir Chapitre 4). Il est possible d'estimer la surface spécifique des matériaux soumis aux autres essais à partir de la distribution granulométrique à l'aide de l'équation 6-1 :

$$S_S = \frac{6}{\rho} \sum \frac{c_i}{d_i} \quad [6-1]$$

où  $S_S$  est la surface spécifique estimée (m<sup>2</sup>/kg),  $\rho$  est la densité (kg/m<sup>3</sup>),  $c_i$  est la fraction massique de matériel de diamètre moyen  $d_i$  (m) dans la fraction granulométrique « i ». Les diamètres moyens sont les tailles moyennes de la fraction granulométrique considérée dans les tamisages (par exemple, pour la fraction entre 8 et 10 cm, le  $d_i$  est 9 cm). Il est à noter que ni la porosité des roches composant le stérile, ni leurs imperfections de surface (*surface roughness* en anglais) ne sont prises en compte dans ce calcul, alors que ces qualités sont prises en compte dans la détermination de la surface spécifique par adsorption telle que celle utilisée dans la présente étude. Dans ce calcul, on estime que la densité des matériaux soumis

aux essais en mini-cellule d'altération (déterminée au pycnomètre à hélium) est la même pour tous les autres essais. Les distributions granulométriques complètes des cellules de terrain n'a été effectuée que sur les cellules C1 à C3 (voir chapitres 3, 4 et 5), puisque les fractions grossières des échantillons C4 à C6 n'ont pu être acheminées au laboratoire pour analyse. Pour cette raison, les surfaces spécifiques des cellules de terrain C4 à C6 sont estimées comme étant la moyenne de celles des cellules C1 à C3. La densité et la surface spécifique de la halde Puyjalon, à faible teneur en ilménite, sont considérées comme étant les mêmes que celles de la cellule de stériles altéré à teneur faible en ilménite, soit C4 (Pepin, 2009). En effet, la halde Puyjalon est majoritairement composée de stériles anorthositiques et donc contenant peu d'hémo-ilménite (information fournie par la mine; Pepin, 2009). De plus, il est généralement accepté que la réactivité des stériles est due majoritairement à sa fraction fine, d'où la pertinence d'approximer que les densités et les surfaces spécifiques des échantillons soumis aux cellules humides sont semblables à celles de la fraction réactive des stériles de la halde Puyjalon (ou, à tout le moins, à sa fraction réactive). Les principales caractéristiques utilisées dans la normalisation surfacique des taux de génération sont présentées au Tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Caractéristiques physiques considérées dans la normalisation surfacique des taux

		C4 / Halde Puyjalon	C5	C6
densité (kg/m <sup>3</sup> )		3271	3502	3605
$S_s$ (m <sup>2</sup> /kg)	mini-cellules	1932	1789	1519
	cellules humides	38	38	95
	cellules de terrain	13,2	13,2	13,2

### *Cellules humides*

Les cellules humides ont été montées selon la norme ASTM D5744-07 et ont été réalisées durant 75 cycles hebdomadaires sur les échantillons de stériles C4 à C6. Les essais sont réalisés sur environ 2 kg de stérile dans une cellule de plastique inerte. L'échantillon est

déposé sur un treillis de plastique surmonté de 2 couches de géotextile permettant la filtration de l'eau de rinçage. Un cycle commence par 3 jours de circulation d'air sec, suivis de 3 jours de circulation d'air à 100 % d'humidité relative et finalement un cycle se termine par un rinçage à l'eau déionisée au 7<sup>e</sup> jour. Une méthodologie plus détaillée peut être trouvée dans Plante *et al.* 2010a (voir chapitre 3 de la présente thèse).

### ***Mini-cellules d'altération***

Les mini-cellules d'altération (*weathering cells*, en anglais; voir chapitre 4 de la présente thèse) sont des cellules d'humidité à petite échelle requérant environ 67 g d'échantillon. Les essais sont réalisés selon un montage expérimental tiré de Villeneuve (2004) et adapté de Cruz *et al.* (2001). Les essais en mini-cellules d'altération ont été réalisés durant 75 cycles hebdomadaires en entonnoir Büchner de 10 cm de diamètre, montés d'un filtre à membrane de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  permettant la filtration des eaux de rinçage. Chaque cycle hebdomadaire comprend 2 lixiviations à l'eau déionisée (typiquement les lundis et jeudis) entre lesquels on laisse l'échantillon sécher à l'air ambiant. Une méthodologie plus détaillée peut être trouvée dans Plante *et al.* (2010b; voir Chapitre 4 de la présente thèse).

### ***Cellules de terrain***

Les cellules de terrain d'environ 6,9 m de côté ont été conçues pour recevoir entre 25 et 30 m<sup>3</sup> de stériles tamisés à < 50  $\mu\text{m}$  lors de leur mise en place (voir Figure 6.2). Les cellules sont conçues de manière à ce que les stériles soient entièrement exposés aux conditions non saturées de surface (voir Figure 6.2). Les stériles sont déposés dans les cellules sur une géomembrane étanche protégée de couches de sable de part et d'autre de celle-ci, permettant de récolter les eaux de drainage. Un drain perforé récolte les eaux de drainage au fond des cellules de terrain et les transporte à l'extérieur vers un réservoir, permettant ainsi la mesure des débits et l'échantillonnage des eaux. Plus de détails sur la construction des cellules, leur mise en place et leur suivi peuvent être trouvés dans Pepin (2009).

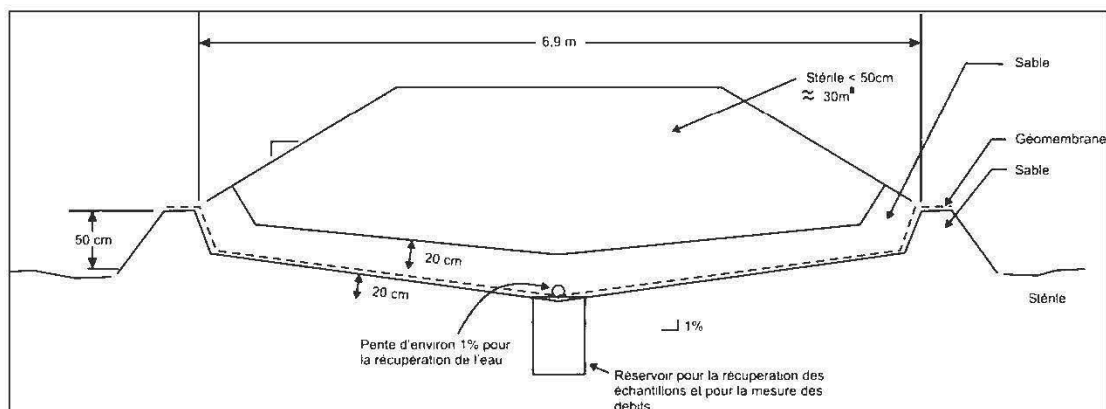


Figure 6.2 : Schéma d'une cellule de terrain.

### *Halde Puyjalon*

La halde Puyjalon renferme un tonnage estimé à 6 783 290 t, soit un volume de 2 909 870 m<sup>3</sup> occupant une superficie de 56,9 ha (voir Figure 6.3). La halde Puyjalon est composée en majorité de stériles anorthositiques (information fournie par la compagnie QIT Fer et Titane inc.); les propriétés de ces stériles s'apparentent aux stériles C4 présentés au Tableau 6.1 et au Tableau 6.2. La halde Puyjalon a été étudiée en détails dans Pepin (2009) de par ses bassins versants bien connus et bien délimités, favorisant ainsi l'échantillonnage des eaux de drainage issues de cette halde, et grâce à la disponibilité de données météorologiques, de débits et d'analyses chimiques aux effluents. Les détails d'interprétation des données de la halde Puyjalon sont trouvés dans Pepin, 2009.

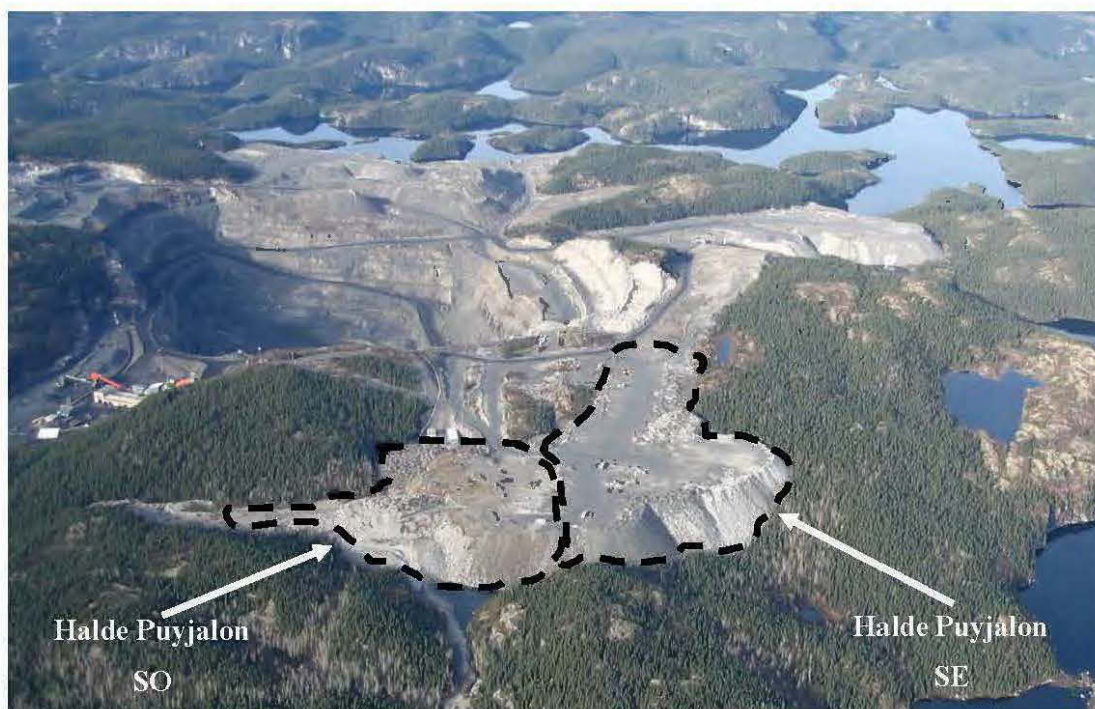


Figure 6.3 : Localisation de la halde Puyjalon, constituée de la partie sud-est (SE) et sud-ouest (SO).

### 6.1.3 Résultats et discussion

Dans cette section, les caractéristiques des différents essais sont présentées et comparés, de même que les principaux résultats obtenus, suivis des interprétations et discussions.

#### *Caractéristiques des différentes échelles*

Le Tableau 6.3 compare quelques caractéristiques des échelles pour lesquelles la géochimie des stériles est comparée. La quantité de solide varie de quelques  $\text{cm}^3$  (mini-cellule d'altération) à plusieurs millions de  $\text{m}^3$  (halde). En comparant les quantités de liquide en contact au matériel par semaine (de quelques mL par semaine à plusieurs centaines de litres par jour) au volume de matériel, on obtient un homologue du rapport liquide/solide (en  $\text{L}/\text{m}^3/\text{semaine}$ ). Le rapport liquide/solide sur le terrain est évalué à environ  $1 \text{ L}/\text{m}^3/\text{semaine}$  au

niveau de la halde et à 30 L/m<sup>3</sup>/semaine en cellule de terrain, alors qu'au laboratoire ces rapports sont environ 300 à 1000 fois plus importants, avec 2000 à 10 000 L/m<sup>3</sup>/semaine.

Tableau 6.3 : Comparaison de quelques caractéristiques des différentes échelles comparées

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

Bien que les eaux de drainage soient près de la neutralité à toutes les échelles, des différences importantes sont notées pour d'autres paramètres géochimiques. La conductivité des eaux aux échelles du terrain (cellule terrain et halde à stérile) est supérieure d'environ 1 ordre de grandeur (jusqu'à plus de 1000 µS/cm) à la conductivité des eaux à l'échelle du laboratoire (jusqu'à 100 µS/cm). Les concentrations en nickel obtenues sur le terrain (jusqu'à 3,2 mg/L en cellule de terrain et jusqu'à 0,85 mg/L pour la halde) sont entre 10 à 100 fois supérieures à celles obtenues au laboratoire (jusqu'à 0,03 mg/L en mini-cellule d'altération). Les teneurs en S sur le terrain (jusqu'à 55 mg/L) sont environ 1 ordre de grandeur supérieures à celles du laboratoire (jusqu'à 2,3 mg/L); il en va de même pour les teneurs en Ca (jusqu'à 70 mg/L au terrain et jusqu'à 3,0 mg/L au laboratoire) et Mg (jusqu'à 22 mg/L au terrain et jusqu'à

0,8 mg/L au laboratoire). Par contre, les teneurs en Si obtenues en mini-cellule d'altération (jusqu'à 100 mg/L) sont plus importantes que celles obtenues en cellule humide et sur le terrain (jusqu'à 20 et 10 mg/L respectivement). Les teneurs en Fe sont du même ordre de grandeur sur toutes les échelles comparées (jusqu'à environ 0,1 mg/L); cependant, les teneurs en Fe sont régulièrement sous la limite de détection (0,006 mg/L) au niveau des essais de laboratoire (cellule humide et mini-cellule d'altération), ce qui n'est pas le cas pour les cellules de terrain. Les résultats détaillés pour chaque paramètre obtenus en cellule humide et en mini-cellule d'altération peuvent être trouvés aux Chapitres 3 et 5 respectivement, alors que les résultats des paramètres analysés en cellule de terrain et à l'échelle de la halde sont trouvés dans Pepin, 2009.

#### *Taux volumiques de génération des éléments*

Les taux volumiques de génération des éléments ( $\text{mg/m}^3/\text{jour}$ ) sont calculés en déterminant la pente des charges cumulées normalisées par rapport au volume ( $\text{mg/m}^3$ ) extraites des essais dans les lixiviats en fonction du temps (jours); ces données sont montrées à la Figure 6.4 pour quelques éléments d'intérêt pour la présente étude dans les essais en mini-cellule d'altération, en cellule humide et en cellule de terrain. Les charges sont normalisées par rapport au volume ( $\text{m}^3$ ) soumis aux essais afin d'éliminer l'effet des différences de densité entre les différents stériles, de sorte que les charges cumulées normalisées présentées à la Figure 6.4 sont en  $\text{mg/m}^3$ , générant des taux volumiques de génération en  $\text{mg/m}^3/\text{j}$ . La méthodologie détaillée de calcul des charges et des taux est présentée aux chapitres 3 et 4. De façon générale, on remarque que les charges totales normalisées ( $\text{mg/m}^3$ ) extraites des essais suivent l'ordre suivant : mini-cellule > cellule humide > cellule de terrain. Aussi, on remarque que les pentes (taux volumiques de génération) sont parfois significativement différentes pour un élément entre les essais comparés. Les seuls résultats à l'échelle de la halde Puyjalon qui sont disponibles pour la présente étude sont les charges en Ni; ces dernières sont comparées à celles des autres essais pour le stérile C4 (l'homologue des stériles de la halde Puyjalon) à la Figure 6.5. Les charges normalisées totales de Ni extraites des essais suivent l'ordre mini-cellule > cellule humide > cellule de terrain > halde Puyjalon. De plus, les pentes (taux volumiques de génération) entre les essais sont différentes.



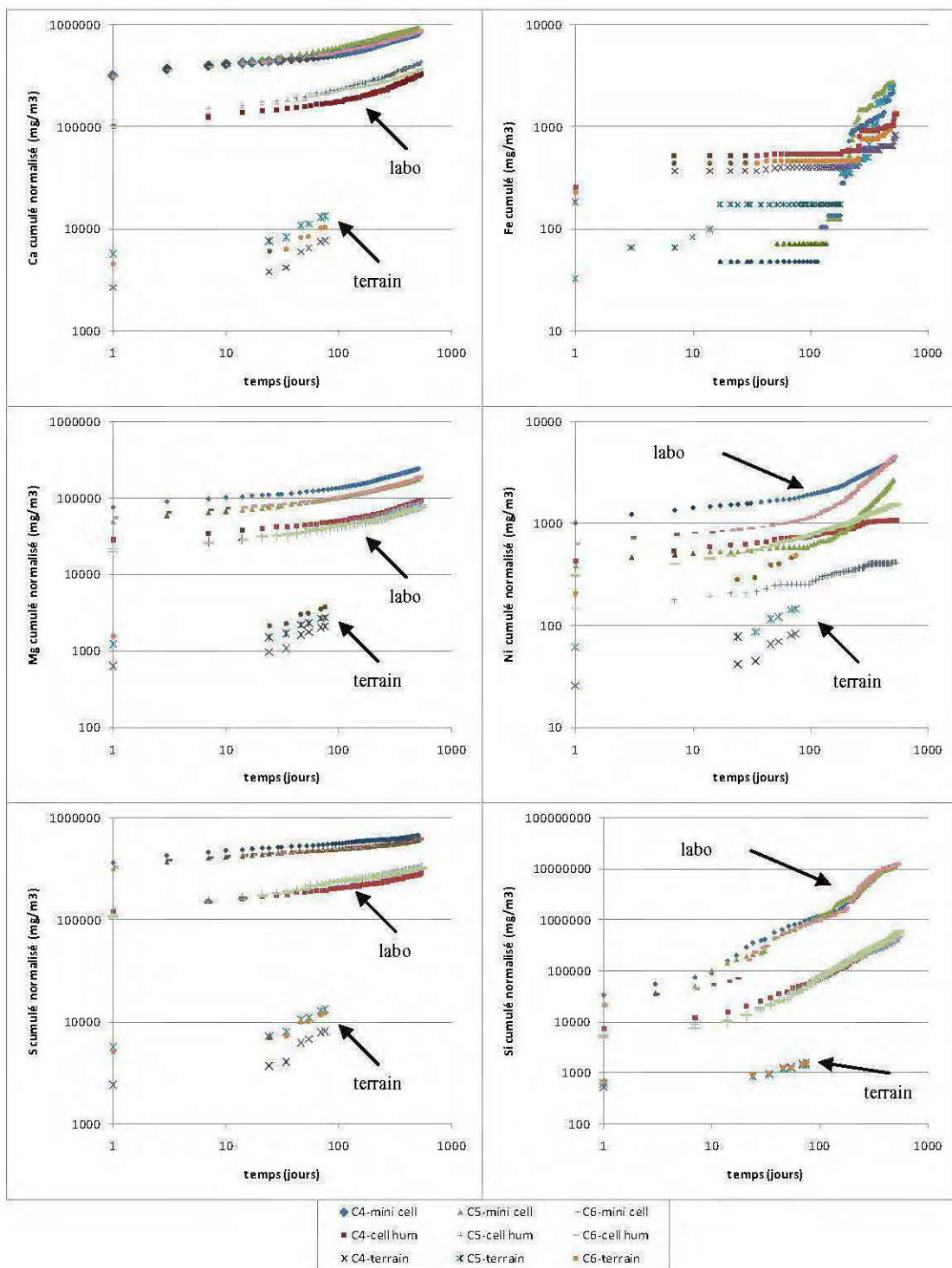


Figure 6.4 : Comparaison de quelques paramètres géochimiques obtenus en mini-cellule d'altération (mini-cell), en cellule humide (cell hum) et en cellule de terrain (terrain) pour les stériles C4 à C6.

Les taux volumiques de génération de quelques éléments sont présentés à la Figure 6.6. D'importantes différences dans les taux volumiques sont observées pour la plupart des éléments présentés en Figure 6.6 : jusqu'à un peu plus de 4 ordres de grandeur pour Ca (50-10 000 mg/m<sup>3</sup>/j), Mg (10-500 mg/m<sup>3</sup>/j), Fe (0,1-10 mg/m<sup>3</sup>/j), Si (10-10 000 mg/m<sup>3</sup>/j) et Ni (0,01-10 mg/m<sup>3</sup>/j). Par contre, les différences de taux volumiques de génération du soufre varient à l'intérieur d'un ordre de grandeur (entre 50 et 500 mg/m<sup>3</sup>/jour). Comme aucun phénomène diminuant les teneurs de cet élément dans les eaux de drainage n'est suspecté (précipitation de minéraux secondaires ou sorption, par exemple; voir les chapitres 3 et 4 de la présente thèse, de même que Pepin, 2009), les taux volumiques de génération du soufre représentent les taux d'oxydation des sulfures, principalement de la pyrite.

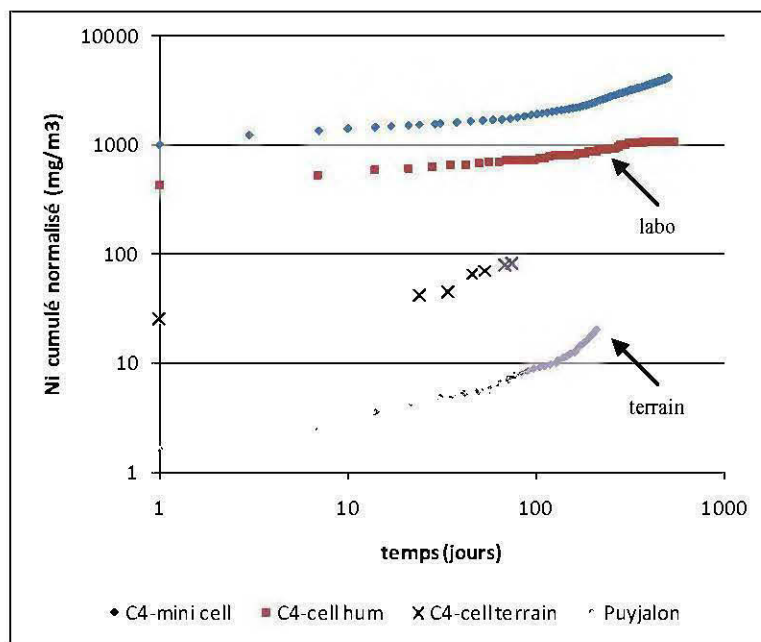


Figure 6.5 : Évolution des charges cumulées normalisées de Ni pour 4 essais à différentes échelles, soit la mini-cellule d'altération (mini-cell), la cellule humide (cell hum), la cellule de terrain (cell terrain) et la halde Puyjalon.

La plupart des éléments pour lesquels on retrouve des différences importantes de taux volumiques de génération entre les échelles de terrain et de laboratoire sont impliqués soit dans la précipitation de minéraux secondaires, soit dans des phénomènes de sorption (voir Plante *et al.* 2010c; chapitre 5 de la présente thèse). En effet, Mg, Si et Fe sont dans des conditions favorables à la précipitation sous forme de minéraux secondaires tels que les oxyhydroxides de fer et les silicates secondaires tels que illite et kaolinite (voir chapitres 3 et 4, et section 6.1), alors que le Ni généré par l'oxydation des sulfures est susceptible d'être retenu dans les stériles par des phénomènes de sorption qui en limitent la présence dans les eaux de drainage (voir chapitre 5).

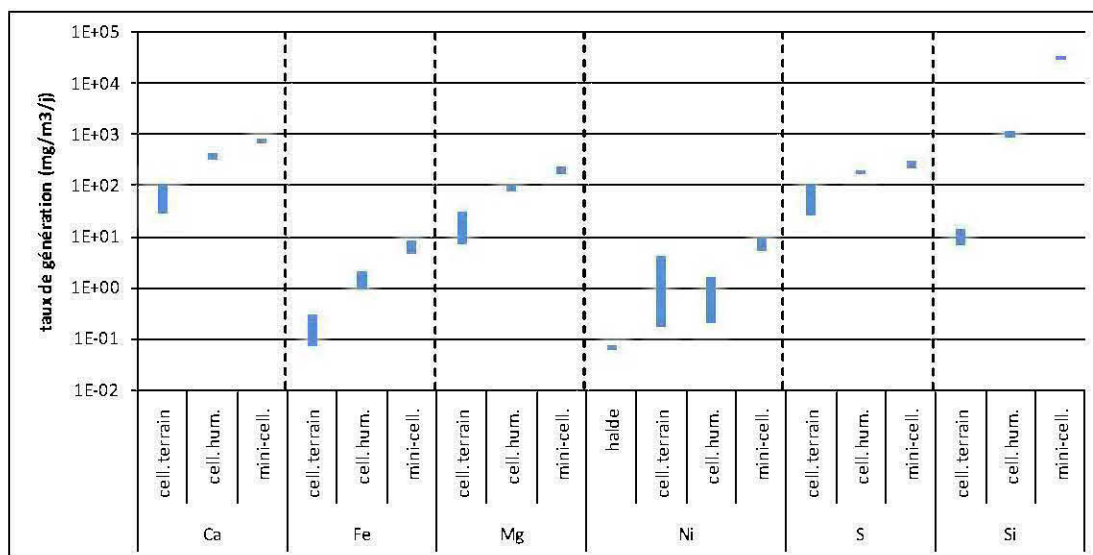


Figure 6.6 : Comparaison des taux volumiques de génération de quelques éléments chimiques aux différentes échelles comparées.

En ce qui a trait au Ca et au S, aucun minéral secondaire contenant ces éléments devrait se former dans les stériles de la mine Tio (voir chapitres 3 et 4). Ainsi, d'autres phénomènes peuvent expliquer les différences des taux de génération de ces éléments. Les sulfures dans les stériles de la mine Tio sont relativement fins (Pepin, 2009); la différence de granulométrie entre les sulfures présents aux différentes échelles sont beaucoup moindres que les minéraux majeurs (ilménite et plagioclase). Il est possible que la finesse des sulfures présents dans les

stériles de la mine Tio explique en partie la similarité des taux de génération de soufre obtenus aux différentes échelles étudiées. Quant au calcium, ce dernier est issu des plagioclases calciques de la gangue, qui sont un des 2 types de minéraux majeurs dans les stériles (avec l'ilménite). Les plagioclases dans les stériles de la mine Tio peuvent être présents à l'état presque pur autant sous forme de blocs de taille métrique que de particules de l'ordre du micron ( $\mu\text{m}$ ). La différence de 3 ordres de grandeur sur les taux de génération de Ca obtenus aux différentes échelles et l'absence de phénomènes limitant la génération de Ca (tels que la précipitation ou la sorption) suggèrent que les caractéristiques physiques des plagioclases jouent un certain rôle dans la différence des taux de génération de Ca. Les différentes caractéristiques physiques des plagioclases entre les échelles peuvent aussi avoir un lien avec les différences de 4 ordres de grandeur entre les taux de génération volumiques de Si, les plagioclases étant la source majeure de Si en solution.

Les différences hydrologiques des échelles ont aussi un impact : les conditions hydrologiques à l'échelle de la halde favorisent la précipitation de minéraux secondaires par rapport aux conditions des essais de laboratoire, tel que discuté précédemment. Ainsi, le rapport liquide-solide pourrait avoir un impact majeur; les rapports liquide-solide des différentes échelles montrent des différences de 4 ordres de grandeur (Tableau 6.3), allant de  $1 \text{ L/m}^3/\text{j}$  à l'échelle de la halde à  $10\,000 \text{ L/m}^3/\text{j}$  en mini-cellule d'altération. Les taux volumiques de Ca, Fe, Mg et Si obtenus vont en ce sens, étant plus faibles sur le terrain qu'en cellule humide, eux-mêmes plus faibles qu'en mini-cellule d'altération.

Il appert donc que pour un même matériel, les taux volumiques de génération des éléments peuvent varier à l'intérieur d'un ordre de grandeur jusqu'à environ 4 ordres de grandeur aux échelles étudiées. Les différences semblent donc dépendre des caractéristiques physiques influençant la surface exposée des minéraux dont ces éléments sont issus (par exemple la granulométrie, le degré de libération, etc.) et des conditions hydrologiques de l'échelle étudiée. Or, ces caractéristiques physiques ne sont pas identiques pour chaque minéral étudié, et pour chaque échelle : il en résulte que les facteurs d'échelle ne sont pas les mêmes pour

chaque minéral. Des observations similaires ont été constatées pour les stériles de la mine Aitik (Suède) étudiés en flacons agités, en colonne et au niveau de la halde (Malmström *et al.*, 2000).

### ***Taux surfaciques de génération des éléments***

Comme la surface exposée des sulfures est proportionnelle à leur taux d'oxydation, la normalisation des taux de génération par rapport aux surfaces permet de mieux comparer les échelles de terrain et du laboratoire (Malmström *et al.*, 2000; Frostad *et al.*, 2005). Les taux surfaciques de génération des éléments sont déterminés en normalisant les taux massiques par rapport aux surfaces spécifiques, selon l'équation 6-2 :

$$R (mg.m^{-2}.j^{-1}) = \frac{R (mg.kg^{-1}.j^{-1})}{S_s.\rho} \quad [6-2]$$

Où  $R (mg.kg^{-1}.j^{-1})$  est le taux massique de génération et  $R (mg.m^{-2}.j^{-1})$  est le taux surfacique de génération des métaux. La densité et la surface spécifique de la halde Puyjalon, à faible teneur en ilménite, sont considérées comme étant les mêmes que celles de la cellule de stériles altéré à teneur faible en ilménite, soit C4 (Pepin, 2009). Les principales caractéristiques utilisées dans la normalisation surfacique des taux de génération sont présentées au Tableau 6.2. Les taux surfaciques de génération des métaux sont présentés à la Figure 6.7.

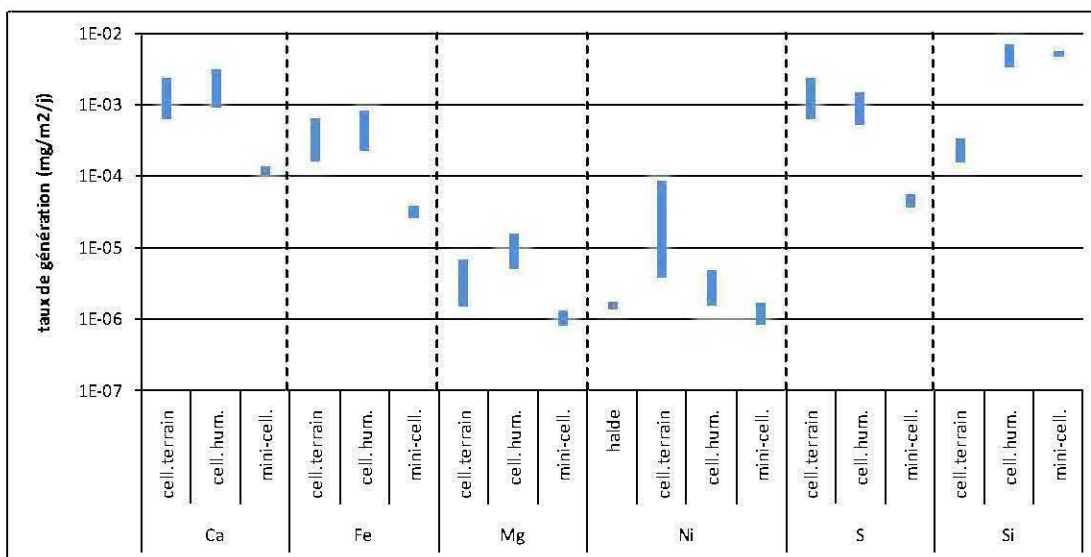


Figure 6.7 : Taux surfaciques de génération des métaux à différentes échelles.

Les taux surfaciques de génération des métaux sont en général plus semblables entre échelles que les taux volumiques. Les taux surfaciques de génération de Ca sont à l'intérieur de 2 ordres de grandeur (de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mg/m<sup>2</sup>/j). Une différence majeure est observée dans les tendances par rapport aux taux volumiques : contrairement aux taux volumiques de génération, les taux au niveau des cellules de terrain se comparent maintenant aux taux en cellule humide ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mg/m<sup>2</sup>/j), alors que les taux en mini-cellules d'altération sont les plus bas (jusqu'à  $10^{-4}$  mg/m<sup>2</sup>/j). Comme le Ca ne devrait pas précipiter sous forme de minéraux secondaires sous aucune des échelles, il apparaît que les différences dans l'altération des plagioclases à ces différentes échelles semblent en grande partie surmontées par la normalisation surfacique des taux.

Les différences entre les taux surfaciques de génération du S sont plus grandes que pour les taux massiques, variant de  $10^{-2}$  (cellules de terrain) à moins de  $10^{-4}$  mg/m<sup>2</sup>/j (mini-cellules d'altération). Comme discuté précédemment, les différences surfaciques des sulfures sont beaucoup moins marquées que pour les plagioclases, les sulfures étant de façon générale très fins même à l'échelle des cellules de terrain (et de la halde). La finesse des sulfures a été

constatée lors de la préparation des échantillons de façon qualitative, mais aussi constatée sur la caractérisation granulochimique du stérile C2 présenté au Tableau 2.3, où les teneurs en S sont plus faibles dans la fraction la plus grossière (<6,3 mm; 0,345 %) que dans les fractions plus fines (entre 0,457 et 0,633 % pour les fractions entre <500 µm et <32 µm). Par ailleurs, la Figure 6.10 (section 6.2) montre de fines inclusions de pyrite dans la gangue des stériles de la mine Tio. La normalisation surfacique des taux est donc moins pertinente pour les sulfures de la mine Tio.

Pour le Si, les différences entre les taux surfaciques sont moins importantes que pour les taux volumiques. En effet, les taux surfaciques varient à l'intérieur de 2 ordres de grandeur entre les cellules de terrain ( $10^{-4}$  mg/m<sup>2</sup>/j) et les essais de laboratoire (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mg/m<sup>2</sup>/j pour la cellule humide et la mini-cellule d'altération). Les différences entre les taux surfaciques de Mg sont semblables aux différences entre les taux volumiques, avec moins de 2 ordres de grandeur entre les cellules de terrain ( $10^{-4}$  mg/m<sup>2</sup>/j) et les essais de laboratoire ( $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  mg/m<sup>2</sup>/j). Enfin, les différences entre les taux surfaciques de Fe sont plus faibles que pour les taux volumiques, avec environ 1 ordre de grandeur de différence entre les cellules de terrain ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mg/m<sup>2</sup>/j) et les essais de laboratoire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mg/m<sup>2</sup>/j).

Il appert donc que les normalisations surfaciques ne s'appliquent pas à tous les éléments (ou minéraux correspondant), comme par exemple lorsque ceux-ci sont issus de la fraction fine de chaque échelle. De façon plus générale, les normalisations surfaciques semblent être moins indiquées pour les minéraux se trouvant uniquement dans la même tranche granulométrique de chaque échelle.

### ***Effet de la température sur le taux de génération des éléments***

La loi d'Arrhenius (équation 6-3) permet de relier la température et le taux d'oxydation :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [6-3]$$

où  $k$  est le taux d'oxydation (unités de charge par unité de temps arbitrairement choisies, par exemple mg/s),  $A$  est une constante (mêmes unités arbitrairement choisies que pour  $k$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation (J/mol),  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314472 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température (Kelvin, K). On peut déterminer l'effet de la température sur le taux d'oxydation par l'équation 6-4 lorsque l'énergie d'activation est connue:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [6-4]$$

Pour la pyrite, les énergies d'activation varient de 4 à 92 kJ/mol entre pH 6 et 8 (Nicholson *et al.*, 1988; Nicholson, 1994; Blowes *et al.*, 2003;). La Figure 6.8 montre l'effet de la température sur les taux de réaction de la pyrite entre 5 et 22°C pour des énergies d'activation de 10, 50 et 90 kJ/mol (le terme «  $k(22^\circ\text{C})/k(T)$  » est le rapport des taux d'oxydation à 22°C et à la température T). Cette figure illustre le fait que les taux d'oxydation de la pyrite peuvent diminuer jusqu'à un ordre de grandeur entre les températures du laboratoire et du terrain (MEND, 2009, tiré de Day *et al.*, 2005).

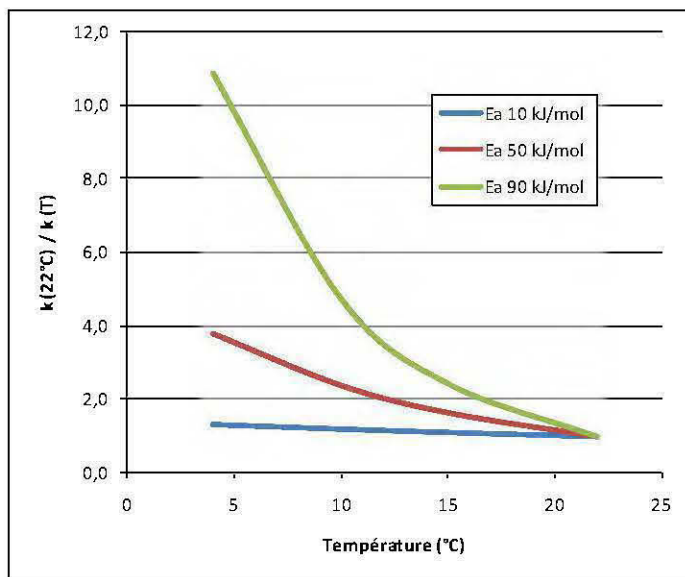


Figure 6.8 : Effet de la température sur les taux d'oxydation de la pyrite et des silicates pour différentes énergies d'activation.



La Figure 6.8 montre que les températures moyennes auxquelles se sont déroulés les essais aux différentes échelles (22°C en laboratoire et 10,6°C sur le terrain) peuvent avoir une incidence sur les taux d'oxydation de la pyrite, par un facteur pouvant aller jusqu'à 4,4 fois plus rapide en laboratoire. Comme les autres minéraux réagissent en réponse à l'oxydation des sulfures (ex. voir Plante *et al.* 2010a; chapitre 3 de cette thèse), on peut émettre l'hypothèse que les taux de génération des autres éléments pourraient aussi être influencés par un facteur pouvant aller jusqu'à 4,4. De telles corrections ont déjà été appliquées dans d'autres études (e.g. Bennett *et al.*, 2000; Malmström *et al.*, 2000; Frostad *et al.*, 2005,) sur les différences géochimiques inter-échelles. Les taux surfaciques de génération de métaux ont donc été corrigés pour l'effet de la température par un facteur de 4,4 (division par 4,4 des taux en laboratoire) : ces taux sont présentés à la Figure 6.9. Cette correction diminue les taux obtenus au laboratoire de près d'un demi-ordre de grandeur.

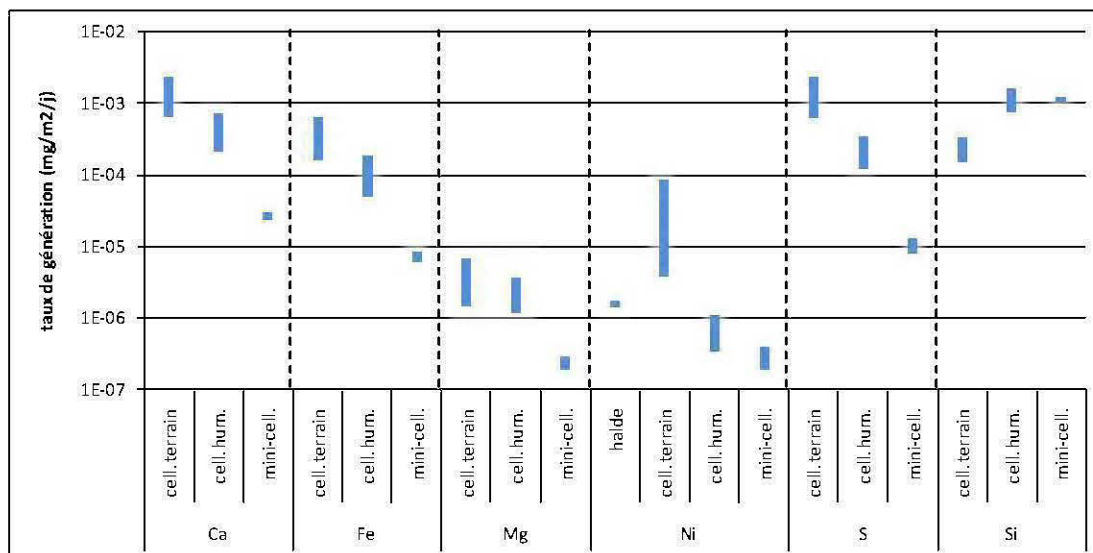


Figure 6.9 : Comparaison des taux surfaciques de génération des métaux à différentes échelles, corrigés pour la température.

Pour les taux surfaciques de génération de Ni, S, Ca, Mg et Fe, la correction pour la température accentue légèrement les différences entre le laboratoire et le terrain, alors que pour le Si cette différence est légèrement diminuée par la correction de température. Cette tendance contraire dans le cas du Si provient du fait que les différences de taux entre les échelles pour Si sont différentes des autres éléments avant la correction pour la température.

## 6.2 Sommaire sur les comparaisons inter-échelles

La comparaison des taux de génération des métaux obtenus à différentes échelles d'étude permet de tirer les conclusions suivantes :

- les taux volumiques de génération des éléments peuvent varier à l'intérieur d'un ordre de grandeur jusqu'à environ 4 ordres de grandeur pour le stérile de la mine Tio;
- la normalisation surfacique des taux volumiques par la surface spécifique semble indiquée pour les éléments issus de minéraux dont l'étalement granulométrique est équivalent pour toutes les échelles;
- la normalisation surfacique ne devrait pas être appliquée pour les éléments issus de minéraux dont l'étalement granulométrique n'est pas le même à toutes les échelles, par exemple pour des minéraux uniquement présents dans la fraction la plus fine, commune à toutes les échelles.
- Les taux surfaciques de génération des éléments varient jusqu'à 3 ordres de grandeur pour les stériles de la mine Tio;
- Les caractéristiques hydrogéologiques (rapport liquide-solide, fréquence des lavages, vitesse d'écoulement) des essais à différentes échelles ont un impact majeur sur les réponses géochimiques;
- la différence de température entre les différentes échelles peut avoir une incidence significative lorsque l'oxydation des sulfures joue un rôle dans la génération des métaux issus de la dissolution d'autres minéraux en réponse à cette oxydation. Dans le cadre de la présente étude, cette correction apporte une modification de près d'un demi-ordre de grandeur des taux de génération entre les échelles du laboratoire et du

terrain (en diminuant les taux du laboratoire ou en augmentant les taux du terrain par un facteur pouvant aller jusqu'à 4,4 pour les températures moyennes considérées).

Il appert donc qu'une connaissance approfondie de la minéralogie et de la granulométrie des stériles est cruciale afin de choisir adéquatement les taux à employer dans les comparaisons entre les essais à différentes échelles. Il est aussi nécessaire de connaître les conditions météorologiques auxquelles seront soumises les stériles dans les haldes, telles que les températures et les précipitations; ces dernières auront un impact sur le rapport eau-solide dans les haldes. De plus, les haldes à stériles sont des systèmes beaucoup plus complexes que les essais en cellules de terrain et les essais en laboratoire : plus la taille du système est importante, plus les caractéristiques physiques et minéralogiques risquent d'être hétérogènes. À l'échelle des haldes, l'hydrologie de la halde, en particulier de facteurs tels que la vitesse d'écoulement de l'eau dans les haldes et la présence de chemins d'écoulements préférentiels, ont un impact majeur sur le comportement géochimique global (Fala, 2002; 2008). Une connaissance détaillée des caractéristiques physiques internes de la halde permettront de mieux extrapoler les résultats entre les échelles expérimentées. Les matériaux des cellules de terrain de la présente étude, même si elles sont exposées aux mêmes conditions météorologiques que les haldes, ont été choisis, tamisés et déposés de manière à en favoriser l'homogénéité et à limiter les chemins d'écoulement préférentiels (Pepin, 2009). Malgré les différences importantes entre les caractéristiques des essais aux différentes échelles, il est possible d'en extrapoler certains des résultats lorsque suffisamment d'informations sont réunies sur les facteurs hydrologiques, géochimiques et granulo-minéralogiques.

Il appert donc que les essais en cellule humide et en mini-cellule d'altération semblent peu appropriés à la prédiction du DNC de stériles, en grande partie à cause de la grande différence entre les rapports liquide-solide entre ces essais et la réalité du terrain. Afin d'améliorer l'efficacité des prédictions du DNC réalisées au laboratoire, une avenue intéressante est l'utilisation de méthodes présentant un rapport liquide-solide plus faible qu'en cellule humide ou en mini-cellule d'altération. Par exemple, un essai en colonne sur

des roches stériles permettrait probablement d'obtenir des conditions hydrologiques plus près de la réalité du terrain que les essais en cellule humide et en mini-cellule. En effet, les temps de rétention hydraulique dans les cellules humides ne sont que de quelques minutes, alors que dans une halde le temps de rétention hydraulique est de l'ordre de quelques jours. Dans un essai en colonne, le temps de rétention hydraulique se rapproche de celui à l'échelle d'une halde, à savoir de quelques heures à quelques jours. Par rapport à l'essai en cellule humide, l'essai en colonne se rapproche donc des conditions hydrogéologiques à l'échelle de la halde non seulement en ce qui a trait au rapport liquide-solide, mais aussi par le temps de rétention hydraulique. Par ailleurs, des travaux sont en cours sur des rejets miniers nickélifères générateurs de DNC provenant de la mine Raglan, étudiés en colonne dans le cadre des travaux de la Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT en Environnement et gestion des rejets miniers (<http://www.enviro-geremi.polymtl.ca/>). Les résultats préliminaires semblent indiquer que les résultats issus des essais en colonne sont plus près des observations terrain que les résultats d'essais en mini-cellule d'altération (Éthier *et al.*, 2010).

### **6.3 Essais en cellule humide sur des échantillons de stériles anorthositiques**

#### **6.3.1 Introduction**

Une des hypothèses importantes qui est souvent à la base des interprétations concernant le comportement géochimique des stériles de la mine Tio est que les sulfures et le Ni dans les stériles de la mine Tio sont essentiellement associés à l'ilménite (Plante *et al.*, 2010a); la gangue anorthositique serait donc dépourvue de sulfures en quantité suffisante pour générer du DNC. Si tel était le cas, les stériles ne contenant pas d'ilménite ne nécessiteraient probablement pas de gestion particulière visant à limiter la génération de DNC. Dans cette optique, il est pertinent de valider cette hypothèse en isolant l'anorthosite des stériles (frais et altérés) afin d'étudier leur comportement géochimique et d'évaluer les risques associés à la génération de DNC en nickel de stériles dépourvus d'ilménite.

Des cellules humides (ASTM D5744-07) ont donc été réalisées sur des échantillons d'anorthosite fraîche et altérée. Le protocole des essais en cellules humides est détaillé au chapitre 3 de la présente thèse. Ces cellules humides sont les seuls essais du présent projet pour lesquels le potassium (K) a été analysé dans les lixiviats (analyses par électrodes). Les autres éléments ont été analysés par ICP-AES, alors que le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et la conductivité ont été déterminés par électrodes, selon des méthodes détaillées au chapitre 3. Les observations au MEB de sections polies ont été réalisées dans des conditions identiques à celles présentées aux Chapitre 3 et 4 (Plante *et al.*, 2010a et 2010b) : à l'aide d'un appareil Hitachi S-3500N, en électrons rétrodiffusés, sous une tension de 20 kV, un courant de 100-130 $\mu$ A et un analyseur par spectrométrie de dispersion d'énergie (Energy dispersive spectrometer, ou *EDS*) des rayons-X (oxygène dosé par stœchiométrie).

### 6.3.2 Résultats et interprétations

Les échantillons d'anorthosite fraîche (Anor-Fr) et altérée (Anor-Ox) ont été isolés par une combinaison de séparations magnétiques (automatisée et manuelle) et visuelle des grains d'ilménite dans des fractions de stériles pauvres en ilménite frais et altérés (échantillons C1 et C4 respectivement) tamisés à 6,3 cm, soit les fractions soumises aux essais cellules humides (Chapitre 3). Des sulfures inclus dans les plagioclases ont été observés dans les échantillons de plagioclase (Figure 6.10), ce qui suggère qu'au moins une partie des sulfures est associée aux plagioclases.

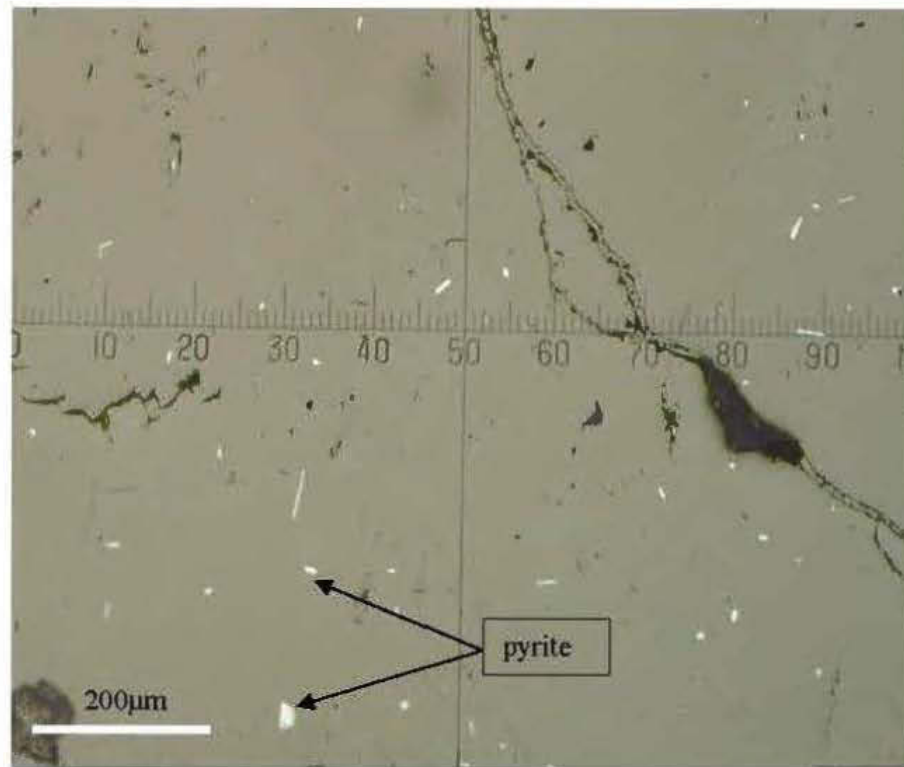


Figure 6.10 : Inclusions de pyrite dans du plagioclase des stériles de la mine Tio.

Les compositions chimiques des échantillons d'anorthosite fraîche (Anor-Fr) et altérée (Anor-Ox) soumis aux essais en cellules humides sont présentées au Tableau 6.4. Les suffixes « initial » et « final » réfèrent aux compositions initiales et finales (après essai) des échantillons d'anorthosite.

Tableau 6.4 : Caractérisation chimique des échantillons d'anorthosite (toutes les valeurs en %)

	Anor-Fr initial	Anor-Ox initial	Anor-Fr final	Anor-Ox final
Al	12,3	10,5	7,61	9,53
Ba	0,027	0,031	0,015	0,029
Ca	6,57	5,70	4,52	4,96
Co	0,002	0,006	0,002	0,006
Cr	0,082	0,108	0,098	0,085
Cu	0,013	0,007	0,000	0,000
Fe	3,05	5,68	2,48	5,56
Mg	0,297	1,76	0,221	1,76
Mn	0,016	0,037	0,011	0,039
Mo	0,001	0,001	0,001	0,001
Ni	0,030	0,043	0,034	0,036
S <sub>total</sub>	0,149	0,103	0,083	0,085
S <sub>sulfate</sub>	0,000	0,000	0,009	0,002
S <sub>sulfure</sub>	0,149	0,103	0,074	0,083
Sb	0,002	0,002	0,002	0,003
Sn	0,028	0,029	0,034	0,016
Ti	0,752	1,20	0,633	1,21
Zn	0,003	0,004	0,000	0,000

Les échantillons initiaux contiennent peu de titane (Ti, 0,752-1,21 %), élément associé à l'ilménite, montrant que peu d'ilménite résiduelle est présente (5,2 % ou moins d'hémo-ilménite). Les teneurs en S<sub>sulfure</sub> (0,103-0,149 %), quoique généralement inférieures aux teneurs en S<sub>sulfure</sub> des échantillons de stériles C1 à C6 soumis aux cellules humides (0,134-0,466 %; Chapitre 3), démontrent que des sulfures résiduels sont présents dans les échantillons d'anorthosite. Les teneurs en sulfures ne sont que légèrement inférieures à celles des stériles à contenu variable en ilménite, ce qui suggère que des sulfures sont associés à la gangue et non uniquement à l'ilménite. En approximant que le soufre associé à l'hémo-ilménite suit les mêmes rapports que pour les fractions purifiées d'hémo-ilménite (qui contiennent entre 18,8 et 20,1 % Ti pour 0,186 à 0,287 % S majoritairement sous forme de sulfures), le soufre associé à l'hémo-ilménite résiduelle des échantillons d'anorthosite serait

d'au plus 0,02 %; on peut donc considérer que la majorité du soufre dans les échantillons d'anorthosite est associé à la gangue et non à l'ilménite. Les concentrations en Ca, Al, Mg, et S sont toutes plus faibles dans les échantillons finaux que dans les initiaux, suggérant que l'altération en cellule humide a généré ces éléments dans les rinçages; ces éléments sont associés principalement aux silicates (Ca, Al, Mg) et aux sulfures (S), suggérant une déplétion de ces minéraux durant l'essai. La minéralogie des échantillons d'anorthosite est approximée, à partir des DRX quantitatifs réalisés sur les échantillons C1 et C4 dont sont respectivement issus les échantillons Anor-Fr et Anor-Ox, en soustrayant les minéraux d'ilménite et d'hématite aux quantifications et en normalisant les minéraux restant. Ces minéralogies estimées sont présentées au Tableau 6.5.



Tableau 6.5 : Minéralogie estimée des échantillons d'anorthosite

Minéral	Formule chimique	Anor-Fr	Anor-Ox
Labradorite	$(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$	64,9	47,2
Pyrite	$FeS_2$	2,0	1,6
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0,7	0,6
Enstatite	$Mg_2Si_2O_6$	8,8	36,2
Pigeonite	$(Mg,Fe^{2+},Ca)(Mg,Fe^{2+})Si_2O_6$	5,4	3,1
Biotite	$K(Mg,Fe^{2+})_3(Al,Fe^{3+})Si_3O_{10}(OH,F)_2$	2,3	1,4
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	0,1	1,8
Chlorite	$(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	4,1	4,8
Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	9,9	1,7
Rutile (anatase)	$TiO_2$	1,5	1,4
Spinelle	$MgAl_2O_4$	0,2	0,2
	Total	100,0	100,0

On remarque que les échantillons sont majoritairement composés du plagioclase labradorite (entre 47 et 65 %) et des pyroxènes enstatite et pigeonite (entre 14 et 39 % au total). D'autres minéraux sont présents, tous à des concentrations inférieures à 10 %, tels que la pyrite et la chalcopyrite, les micas biotite et muscovite, le chlorite, l'orthoclase, le rutile et le spinelle. Cette minéralogie estimée des échantillons d'anorthosite, bien qu'elle ne tienne pas compte de l'hémo-ilménite résiduelle présente tel que démontré par les teneurs en Ti (Tableau 6.4), en représente la composition générale avec suffisamment de précision pour les besoins de la présente étude.

Les résultats du suivi des lixiviats issus des cellules humides d'anorthosite sont présentés à la Figure 6.11. Le pH se maintient entre 6,5 et 9,0, ce qui est semblable aux résultats obtenus sur les échantillons de stériles soumis aux essais en cellule humide (Chapitre 3; Plante *et al.*,

2010a). Les teneurs en Ca et Al sont généralement plus élevés pour l'anorthosite fraîche alors que les teneurs en Si sont plus faibles; ces comportements sont causés par la dissolution incongrue des plagioclases, tel que discuté aux Chapitres 3 et 4 (Plante *et al.*, 2010a et 2010b). Les teneurs en S (sous forme de sulfates) des 2 échantillons d'anorthosite sont du même ordre (généralement inférieurs à 1 mg/L), ce qui est aussi similaire aux résultats obtenus pour les échantillons de stériles soumis aux essais en cellules humides (Chapitre 3; Plante *et al.*, 2010a). Enfin, l'échantillon d'anorthosite altérée génère plus souvent des teneurs en Ni détectables que l'échantillon frais, un comportement aussi observé sur les échantillons de stériles frais et altérés (Chapitre 3; Plante *et al.*, 2010a) et attribuable aux capacités de rétention de Ni plus limitées des échantillons altérés (Chapitre 5; Plante *et al.*, 2010c). Il appert donc que l'anorthosite fraîche et altérée contenant des traces de sulfures peuvent générer du Ni dans les conditions des essais en cellules humides à des concentrations similaires à celles obtenues sur des échantillons de stériles à teneur variable en ilménite (Chapitre 3; Plante *et al.*, 2010a). Ces résultats suggèrent que les stériles ne contenant pas d'ilménite peuvent voir leurs sulfures s'oxyder et générer du Ni, apparemment d'autant plus que le stérile est altéré. Les stériles ne contenant donc que très peu d'ilménite risquent donc de générer du Ni dans les eaux de drainage à long terme, tout comme les stériles contenant de l'ilménite.

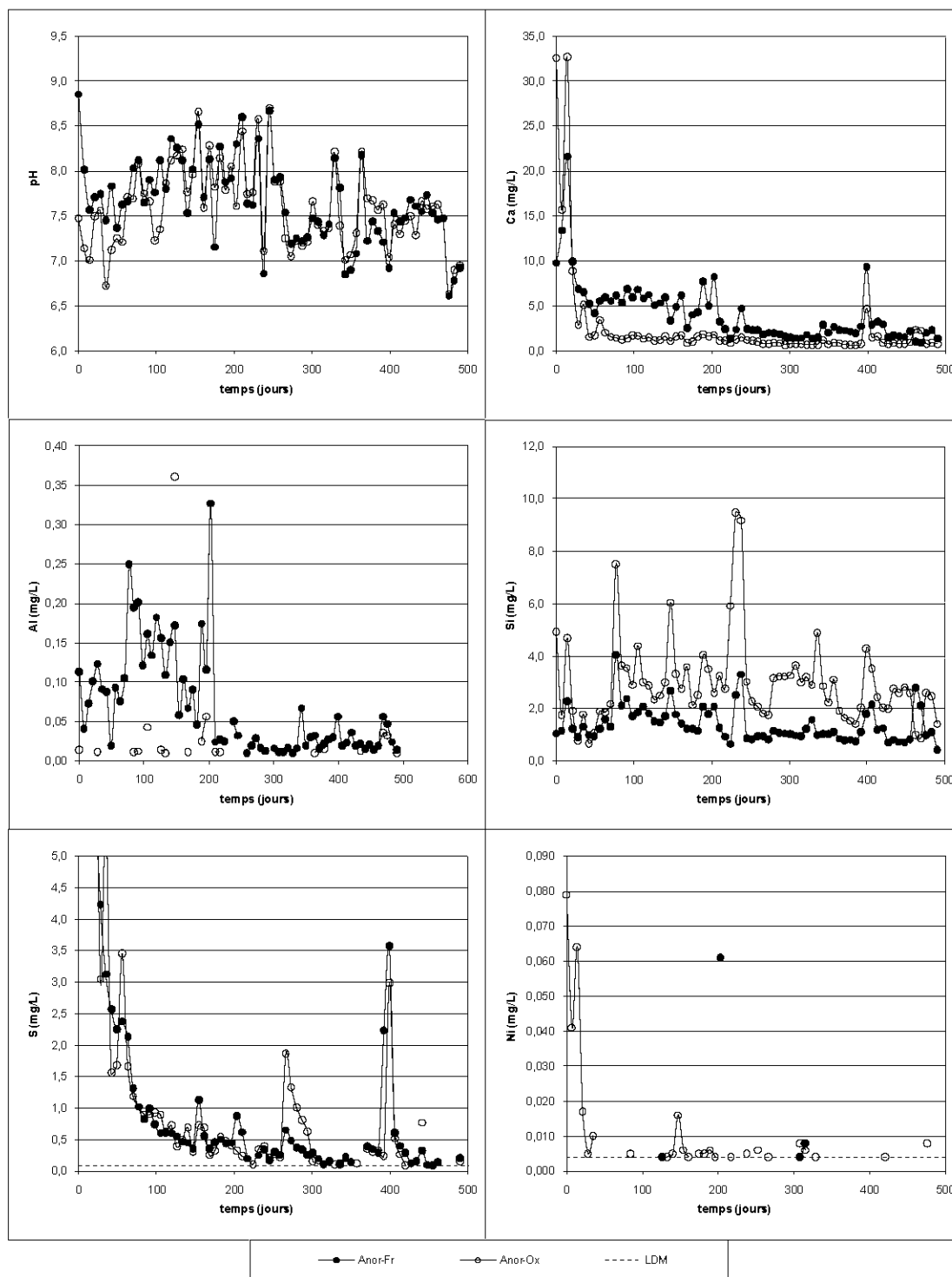


Figure 6.11 : Résultats du suivi de la qualité d'eau des lixiviats issus des essais en cellules humides des échantillons d'anorthosite.

Le potassium (K) est essentiellement associé aux micas dans les stériles de la mine Tio (voir Chapitre 3). Cet élément n'a pas été mesuré dans les lixiviats issus des cellules humides effectués sur les stériles, mais a été mesuré dans les cellules d'anorthosite à partir d'environ 200 jours d'essai. Les concentrations ponctuelles en potassium sont montrées à la Figure 6.12a, alors que les charges cumulées (à partir du 200<sup>e</sup> jour) sont présentées à la Figure 6.12b. Les résultats démontrent que davantage de potassium est généré par l'anorthosite fraîche que par l'anorthosite altérée. Ces résultats suggèrent que les minéraux contenant du K sont dissouts plus rapidement dans les stériles frais que dans les stériles altérés et/ou que le K est moins impliqué dans les phénomènes de précipitations de minéraux secondaires dans les stériles frais. Comme les concentrations en potassium dans les solides n'ont pas été déterminées pour les échantillons de stériles et de fractions purifiées de minéraux, il n'est pas possible de statuer avec précision sur la nature des minéraux contenant du potassium dans les stériles de la mine Tio.

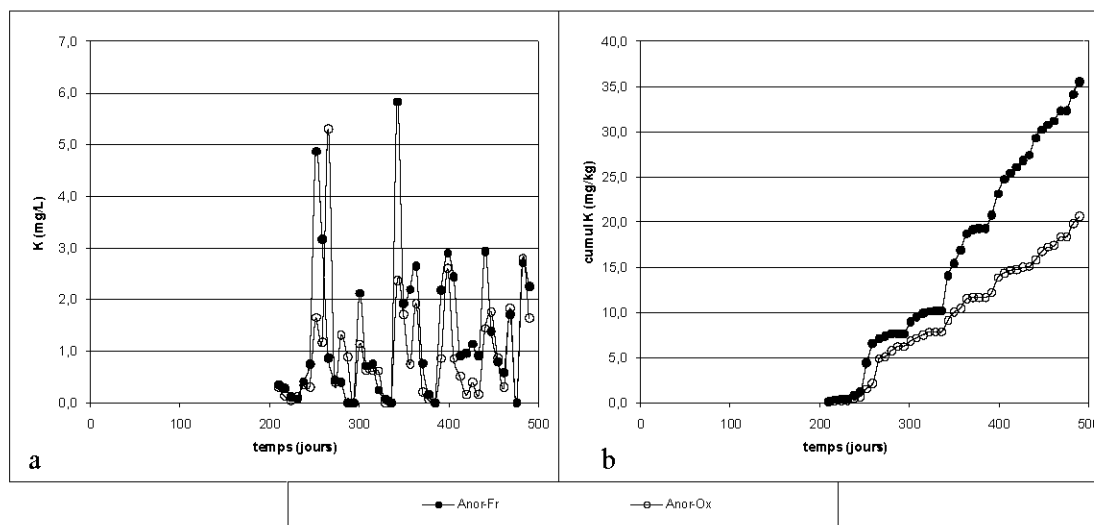


Figure 6.12 : Valeurs de K (mesurées à partir de 200 jours) ponctuelles (a) et cumulées normalisées (b) pour les lixiviats issus des échantillons d'anorthosite soumis aux essais en cellule humide.

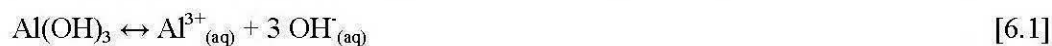
Le taux de génération des métaux est déterminé par la pente du cumul des charges lixiviées en fonction du temps (pour les détails de calcul des taux de génération, voir Chapitres 3 et 4;

Plante *et al.*, 2010a et 2010b). Quelques taux de génération obtenus dans les essais en cellule humide (Chapitre 3; Plante *et al.*, 2010a) sont présentés au Tableau 6.6. On y remarque que les taux de génération des éléments de l'échantillon d'anorthosite fraîche (Anor-Fr) sont du même ordre que ceux des stériles frais (C1 à C3), alors que les taux de génération de l'anorthosite altérée (Anor-Ox) sont plutôt de l'ordre des stériles altérés (C4 à C6). Le taux de génération de K de l'anorthosite fraîche à partir de 200 jours d'essai (0,131 mg/kg/j) est presque le double de celui de l'anorthosite altérée (0,073 mg/kg/j).

Tableau 6.6 : Taux de génération (en mg/kg/j) obtenus en cellule humide (> 200jours)

	Ca	R <sup>2</sup>	S	R <sup>2</sup>	Si	R <sup>2</sup>	Mg	R <sup>2</sup>	Al	R <sup>2</sup>	Ni	R <sup>2</sup>	K	R <sup>2</sup>
C1	0.429	1.00	0.047	0.99	0.159	0.99	0.012	1.00	5.8E-03	0.97	4.7E-06	0.37	N/A	
C2	0.245	0.99	0.040	0.99	0.119	0.99	0.008	0.99	1.8E-03	0.86	1.5E-04	0.86		
C3	0.495	1.00	0.071	0.99	0.212	1.00	0.016	0.99	4.8E-03	0.97	1.2E-04	0.95		
C4	0.108	1.00	0.052	1.00	0.267	0.97	0.031	1.00	7.2E-04	0.90	1.8E-04	0.79		
C5	0.120	0.99	0.056	0.99	0.246	0.97	0.023	0.99	6.8E-04	0.85	6.0E-05	0.77		
C6	0.088	1.00	0.050	0.99	0.319	0.98	0.021	1.00	1.1E-03	0.89	4.5E-04	0.99		
Anor-Fr	0.225	0.99	0.041	0.91	0.109	1.00	0.011	0.98	2.2E-03	0.98	3.7E-05	0.72	0.131	0.98
Anor-Ox	0.082	0.98	0.031	0.95	0.221	0.98	0.024	0.99	2.2E-04	0.71	8.4E-05	0.88	0.073	0.99

Des calculs d'équilibres thermodynamiques des qualités d'eau des cellules d'anorthosite ont été réalisés avec le logiciel PHREEQC (van der Lee et De Windt, 2002) en utilisant la base de données de THERMODDEM (Blanc *et al.*, 2007). Cette base de données a été choisie pour son contenu plus complet au niveau des minéraux secondaires silicatés. Les calculs d'équilibres thermodynamiques évaluent les indices de saturation de minéraux à partir des caractéristiques géochimiques de l'eau : pH, Eh, teneurs en éléments chimiques. Le principe sous-jacent à ce type de calcul repose sur les équilibres liquide-solide entre les minéraux et leurs ions en solution. 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 de l'hydroxyde d'aluminium avec l'ion Al<sup>3+</sup> et les ions hydroxyde (OH) est représenté par l'équation 6.1 :



La constante d'équilibre ( $K_{ps}$ ) de cette réaction, aussi appelée constante du produit de solubilité, est définie comme étant le produit des activités des ions en solution et s'écrit selon l'équation 6.2 (pour le  $Al(OH)_3$ ) :

$$K_{ps} = a_{Al^{3+}(aq)} (a_{OH^-(aq)})^3 = 2.7 \times 10^{-35} \quad [6.2]$$

où  $a_{Al^{3+}(aq)}$  et  $a_{OH^-(aq)}$  représentent respectivement l'activité ionique des ions  $Al^{3+}$  et  $OH^-$  en solution. L'activité des autres espèces est obtenue à l'aide de la concentration de l'espèce en solution. La valeur de cette constante dicte les concentrations d'équilibre maximales en  $Al^{3+}$  et  $OH^-$  possibles à tout moment dans la solution, avant que le  $Al(OH)_3$  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 (P.A.I.) selon l'équation :

$$P.A.I. = a_{Al^{3+}(aq)} (a_{OH^-(aq)})^3 \quad [6.3]$$

où  $a_{Al^{3+}(aq)}$  et  $a_{OH^-(aq)}$  représentent respectivement les activités ioniques ponctuelles mesurées de  $Al^{3+}$  et  $OH^-$ . L'indice de saturation (I.S.) est calculé en comparant le PAI au  $K_{ps}$  par l'équation :

$$I.S. = \log \frac{PAI}{K_{ps}} \quad [6.4]$$

Un I.S. supérieur à 0 indique que le minéral est sursaturé et pourrait précipiter. Au contraire, un I.S. inférieur à 0 suggère que le minéral est sous-saturé et ne devrait pas précipiter. Enfin, un I.S. égal à 0 suggère que les ions sont en équilibre avec le minéral. Les calculs d'équilibre thermodynamiques des cellules humides d'anorthosite ont été réalisés pour quelques lixiviats entre 200 et 500 jours. Cependant, les teneurs en Al sont souvent sous la limite de détection (0,01 mg/L) et par conséquent, les modélisations thermodynamiques ne peuvent calculer les IS de minéraux contenant Al pour ces lixiviats, ce qui ne veut pas dire que des minéraux d'Al ne précipitent pas pour autant. Afin de pallier à ce problème, les concentrations en Al sous la limite de détection ont été considérées comme étant égales au dixième (1/10) de cette valeur, soit 0,001 mg/L; le dixième de la limite de détection a été choisi pour démontrer que des

concentrations significativement inférieures à la limite de détection d' $\text{Al}^{3+}$  en solution sont suffisantes pour permettre la précipitation de minéraux secondaires contenant Al en simulations thermodynamiques. Les simulations thermodynamiques de tous les lixiviats pour lesquels le K a été analysé ont été réalisées. De nombreux minéraux secondaires sont à des I.S. supérieurs à 0 dans ces simulations. Les I.S. de quelques minéraux secondaires contenant Si, Al, Ca, K et Mg sont présentés au Tableau 6.7, alors que leurs évolutions sont présentées à la Figure 6.13. Les I.S. montrés au Tableau 6.7 montrent que des minéraux secondaires contenant du K, Mg, Al et Ca pourraient précipiter dans les conditions des essais en cellules humides. Par contre, des minéraux secondaires contenant du Ca n'ont pas été observés au MEB. Les minéraux secondaires dont la précipitation est suggérée par les simulations thermodynamiques ne précipiteront pas nécessairement tous dans les conditions des essais; il s'agit de suggestions sur la nature possible des minéraux secondaires pouvant être formés dans les conditions définies dans les simulations.

Tableau 6.7 : Indices de saturation de quelques minéraux secondaires déterminés par le logiciel PHREEQC avec la base de données THERMODDEM

minéral	formule	jours								
		210	238	273	308	343	378	413	448	483
<i>Anor-Fr</i>										
BeidelliteCa	$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.53	6.04	2.78	1.57	4.47	2.01	2.69	1.21	3.62
BeidelliteK	$\text{K}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-0.87	4.64	1.44	0.33	3.47	0.52	1.42	0.05	2.54
BeidelliteMg	$\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.35	5.86	2.59	1.39	4.28	1.82	2.51	1.03	3.51
Illite-Al	$\text{K}_{0.85}\text{Al}_{2.85}\text{Si}_{3.15}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	2.21	7.62	4.67	3.43	7.38	3.49	4.7	3.53	6.01
Illite-Mg	$\text{K}_{0.85}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.19	3.92	1.15	0.34	3.42	0.25	1.55	0.54	2.31
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1.21	5.91	3.74	2.59	5.16	3.03	3.4	2.34	4.44
<i>Anor-Ox</i>										
BeidelliteCa	$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1.5	3.26	0.68	1.27	1.54	2.13	0.84	0.53	1.44
BeidelliteK	$\text{K}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.16	1.93	-0.59	0.07	0.5	0.62	-0.44	-0.52	0.45
BeidelliteMg	$\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1.46	3.22	0.65	1.23	1.49	2.09	0.8	0.49	1.41
Illite-Al	$\text{K}_{0.85}\text{Al}_{2.85}\text{Si}_{3.15}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	2.82	3.79	1.67	2.3	3.05	3.19	1.83	2.01	3.05
Illite-Mg	$\text{K}_{0.85}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1	1.36	-1.05	-0.02	0.36	0.42	-0.57	-0.18	0.26
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1.68	3.03	1.69	1.73	2.17	2.83	1.55	1.18	2.21

Les I.S. des minéraux secondaires sont généralement plus élevés pour l'anorthosite fraîche que pour l'anorthosite altérée (Figure 6.13). Cette tendance s'explique par le fait que les

teneurs en Al et K dans les lixiviats de l'anorthosite fraîche sont généralement plus élevés que celles de l'anorthosite altérée, générant des P.A.I. plus élevés et, par conséquent, des I.S. plus élevés. Les résultats des calculs d'équilibre thermodynamiques concordent avec les observations MEB qui montrent (en électrons rétrodiffusés sur des sections polies) des phases contenant du K en surface des plagioclases altérés, dont la texture suggère un état relativement amorphe (Figure 4.11, Chapitre 4), tels que montrés en exemple à la Figure 6.14.

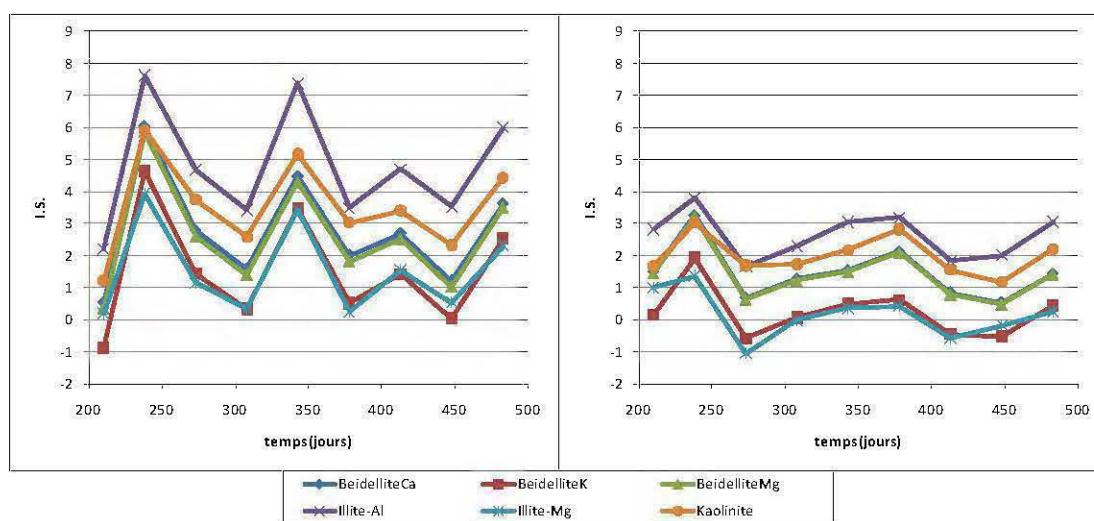


Figure 6.13 : Évolution des indices de saturation de quelques minéraux secondaires déterminés par le logiciel PHREEQC avec la base de données THERMODDEM.

Plusieurs grains de plagioclase montrant des formations en surface dont la texture suggère un état relativement amorphe (mal cristallisé) ont été observés dans les échantillons de stériles de la mine Tio. À titre d'exemple, le grain de plagioclase altéré montré à la Figure 6.14 arbore une phase qui semble mal cristallisée contenant du K vis-à-vis les pointes des flèches. Les minéraux secondaires contenant Si, Al, Mg et O sont les plus couramment observés dans les stériles de la mine Tio; un exemple est présenté à la Figure 6.15 sous forme de cartographie des rayons-X. Sur les cartes élémentaires de la Figure 6.15, les zones claires



représentent les endroits où l'élément concerné est détecté par analyse EDS des rayons-X (oxygène calculé par stoechiométrie).

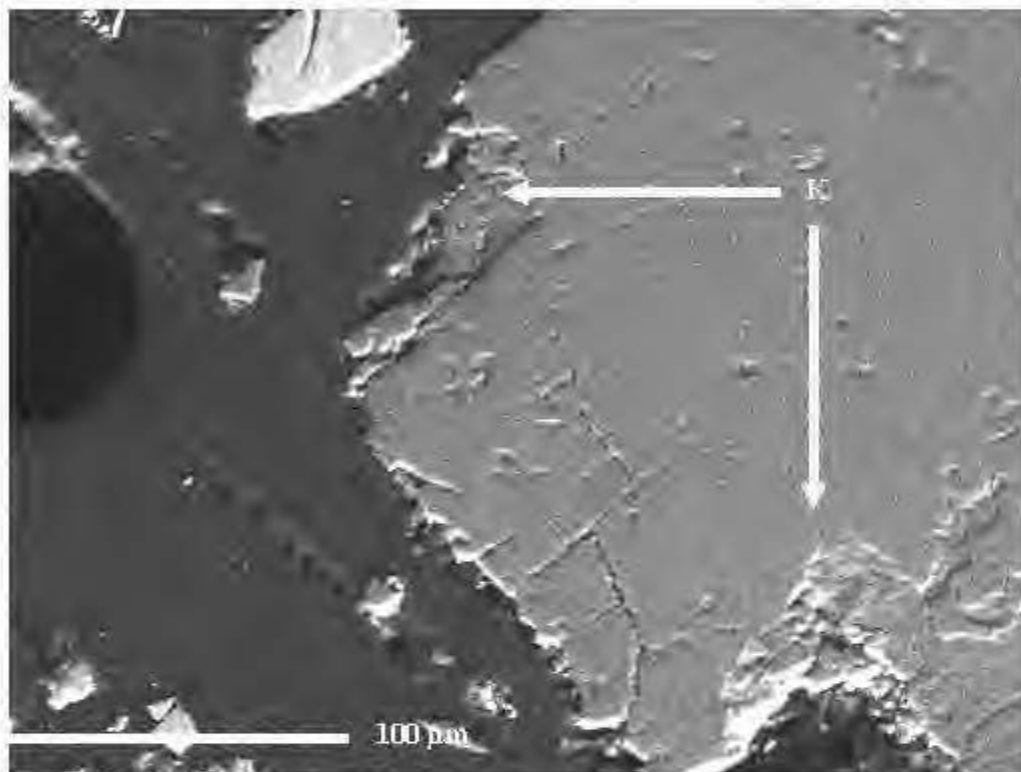
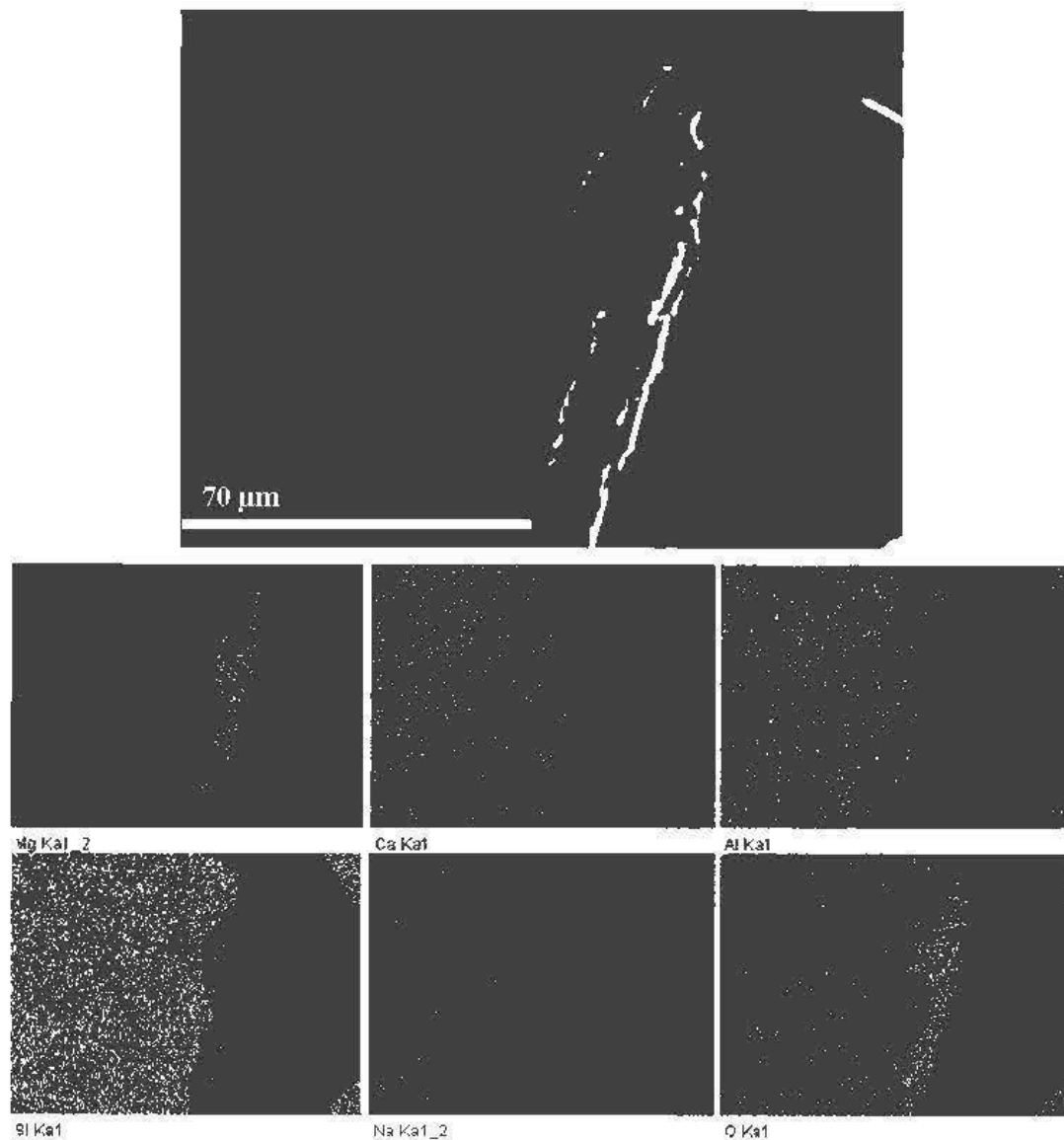


Figure 6.14 : Image MEB (BSE) d'un grain de plagioclase altéré (provenant d'une section polie de l'échantillon C3 post démantèlement de mini-cellule d'altération) arborant une phase superficielle secondaire contenant du potassium (pointes de flèches).

On remarque que la phase secondaire de Si, Al, Mg et O de la Figure 6.15 semble de texture plutôt amorphe et ne contient pas de Ca. Ce type de phase est en accord avec certaines des phases secondaires dont les I.S. sont supérieurs à 0 dans les modélisations thermodynamiques, comme la beidelliteMg présentée au Tableau 6.4 et à la Figure 6.13.



**Figure 6.15 :** Cartographie des rayons-X d'un grain de plagioclase altéré montrant une phase secondaire contenant Si, Al, Mg et O typiquement rencontrée dans les stériles altérés de la mine TiO.

### 6.3.3 Sommaire des résultats

Les cellules humides réalisées sur des échantillons d'anorthosite fraîche et altérée ne contenant que des traces d'ilménite ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les sulfures sont également associés aux plagioclases et non uniquement à l'ilménite.

- Les sulfures présents dans les plagioclases s'oxydent et génèrent du Ni en conditions de cellules humides; l'anorthosite altérée génère plus de Ni dans les eaux de drainage (sites de sorption saturés), à des niveaux comparables à ceux obtenus pour des stériles à contenu variable en ilménite.
- Le potassium (K) est généré par les stériles de la mine Tio et ce dernier semble être impliqué dans la précipitation de minéraux secondaires dans les conditions de la cellule humide, tels que illite et beidellite;
- Le Ca pourrait aussi être impliqué dans la précipitation de minéraux silicatés secondaires, par exemple sous forme de beidellite calcique, bien que de tels minéraux n'aient pas été observés au MEB.

Ces résultats montrent que la génération de nickel en provenance des stériles de la mine Tio pourrait ne pas provenir exclusivement de l'hemo-ilménite, mais pourrait aussi être généré par la roche sans hemo-ilménite (anorthosite). Cependant, rappelons qu'il existe des différences importantes entre la prédiction de la qualité d'eau selon les différentes échelles des tests. Il serait opportun dans ce cas de valider les observations obtenues à l'échelle des cellules humides sur le terrain, en cellules expérimentales.

## CHAPITRE VII

### CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

#### 7.1 Sommaire

Les eaux de drainage minier sont composées des effluents liquides percolant sur et au travers des différents rejets miniers. La gestion de l'eau de drainage minier représente un défi majeur pour l'industrie minière, la qualité de ces eaux devant respecter des normes environnementales de plus en plus sévères en termes de pH, de teneurs en métaux et de toxicité. Contrairement au drainage minier acide (DMA), se caractérisant par des pH acides et pouvant contenir des teneurs élevées en métaux, le drainage minier neutre (DNC) montre un pH près de la neutralité et des teneurs en métaux solubles généralement plus faibles qu'en DMA, mais pouvant dépasser tout de même les normes applicables au Canada et au Québec. L'effort de recherche des dernières décennies a surtout mis l'emphase sur le DMA en termes de compréhension des phénomènes impliqués dans sa formation ainsi que sur sa prédiction. Cependant, les outils de prédiction mis au point pour le DMA ne sont pas nécessairement applicables aux cas de DNC, les mécanismes régissant la géochimie des métaux en conditions près de la neutralité n'étant pas encore totalement maîtrisés, l'intensité des taux de réaction des minéraux y étant plus faible qu'en DMA, alors que l'influence de phénomènes tels que la sorption y est plus significative. Le mode de gestion des rejets miniers générateurs de DNC est donc pour l'instant difficile à évaluer sur la base des résultats d'essais de lixiviation normés et ceux conçus pour la prédiction du DMA. Les métaux solubles en milieu neutre comprennent le cadmium, le cobalt, le manganèse, le nickel, le plomb et le zinc. Plusieurs sites miniers au Canada font potentiellement face à un problème de DNC en nickel, comme le site de Voisey's Bay au Labrador, la mine Raglan au Nunavik et la mine Tio, dans la région de la Côte-Nord.

La présente étude a consisté donc à approfondir la compréhension des phénomènes géochimiques dans les conditions de DNC pour des roches stériles contenant du nickel provenant de la mine Tio, appartenant à QIT-Fer et Titane Inc., filiale de Rio Tinto. La première partie des travaux a permis de démontrer que les stériles de la mine Tio ne sont pas générateurs d'acide à long terme selon l'interprétation des résultats issus des essais en cellule humide. De plus, il y est démontré que la génération de Ni dans les lixiviats de stériles ayant subi environ 25 ans d'altération aux conditions météorologiques est plus intense que pour des stériles fraîchement produits, malgré que l'oxydation des sulfures responsables de la production du nickel s'y produise à des taux semblables.

Parallèlement, il a été démontré dans la deuxième partie des travaux de la thèse que les minéraux entrant dans la composition des stériles possèdent un potentiel non négligeable mais limité de sorption du nickel. Ce potentiel de sorption explique en partie les différences de comportement géochimique entre les stériles frais et altérés : les stériles altérés ayant un potentiel de sorption près de la saturation, ces derniers génèrent davantage de nickel dans les eaux de drainage que les stériles frais, dont le potentiel de sorption demeure intact.

De plus, la troisième partie des travaux démontre que malgré le fait que les essais en mini-cellule d'altération exagèrent la dissolution des plagioclases (principaux minéraux neutralisants des stériles de la mine Tio) par rapport aux conditions de l'essai en cellule humide utilisés dans la première partie de la thèse, les principaux résultats fournis par ces 2 types d'essais sont similaires. Les réactivités des phases minérales majeures des stériles, à savoir l'hémo-ilménite et les plagioclases, sont précisées de façon indépendante dans cette section de la thèse en les soumettant à des essais en mini-cellule d'altération. Il est aussi démontré dans la troisième partie de la thèse que les phases sorbées sur les stériles frais sont stables dans les conditions de l'essai en mini-cellule d'altération.

Enfin, la discussion permet de tenir compte de certains aspects importants, à savoir la réactivité de stériles dépourvus d'hémo-ilménite (stériles anorthositiques) ainsi que l'effet d'échelle dans les essais de prédiction réalisés sur les stériles de la mine Tio entre le laboratoire et le terrain.

Les prochaines sections de la conclusion décrivent plus en détails les principales conclusions et recommandations spécifiques à chacun des chapitres de développement de la thèse de doctorat.

## **7.2 Chapitre 3**

Dans ce chapitre, des échantillons de stériles fraîchement produits et d'autres de stériles ayant été exposés durant environ 25 ans aux conditions météorologiques ont été soumis à des essais en cellule humide. Ces essais se sont déroulés sur une période de plus de 500 jours durant laquelle 75 cycles de rinçage ont été effectués. Les lixiviats issus de ces essais ont été analysés en termes de pH, conductivité, concentration de plus de 20 éléments chimiques, ainsi qu'en termes d'acidité et d'alcalinité. Les profils de concentrations en métaux ont permis d'évaluer les taux de lixiviation de ces éléments chimiques, et d'estimer que les stériles sont non générateurs d'acide à long terme grâce à l'interprétation selon les courbes d'oxydation-neutralisation. Ces résultats ont mis en lumière les différences de comportements géochimiques entre les stériles frais et altérés. D'une part, les plagioclases (principaux minéraux neutralisants dans les stériles de la mine Tio) se dissolvent de façon incongrue, en lixiviant préférentiellement le calcium par rapport au silicium, dans les stériles frais. Conséquemment, le potentiel de génération à long terme des stériles frais tel que prédit selon la méthode des courbes d'oxydation-neutralisation, considérant le calcium comme le principal produit de neutralisation, s'avère incertain ou générateur d'acide pour les stériles frais alors qu'il s'avère non générateur d'acide pour les stériles altérés. L'interprétation réalisée sur les stériles altérés est considérée comme la plus réaliste, de par le fait que la dissolution des plagioclases y est stabilisée suite à la dissolution préférentielle du calcium préalablement à l'échantillonnage. D'autre part, les résultats des essais en cellule humide ont

mis en évidence le fait que les stériles altérés génèrent davantage de nickel dans les eaux de drainage que les stériles frais, malgré des taux d'oxydation des sulfures (minéraux responsables de la génération de Ni dans les stériles de la mine Tio) similaires dans les deux types de stériles (frais et altérés). Cela est vraisemblablement causé par la saturation partielle *in situ* des sites de sorption des stériles altérés, qui limite de façon moins significative les relargages de nickel dans les lixiviats en comparaison avec les stériles altérés, dont les sites de sorption sont encore disponibles.

Un des objectifs principaux de la thèse était d'améliorer la compréhension des mécanismes de génération du DNC. Cet objectif est partiellement atteint avec l'étude présentée au Chapitre 3, qui a permis d'illustrer certaines limites dans l'utilisation des essais en cellules d'humidité. Premièrement, même si les essais en cellule humide tiennent compte à la fois des phénomènes de génération et de sorption des métaux dans leur globalité, il est nécessaire de procéder à des essais complémentaires afin de préciser le potentiel de sorption des matériaux à l'étude afin de réaliser une prédiction adéquate du comportement géochimique à long terme. Aussi, les cellules humides parviennent mal à reproduire le DNC observé sur le terrain : les concentrations en métaux obtenues au laboratoire sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux concentrations qui sont observées dans les eaux de drainage récoltées dans les haldes à stérile sur le site de la mine. Davantage d'études sont nécessaires afin d'améliorer la prédiction du DNC par des essais de laboratoire.

### 7.3 Chapitre 4

Le chapitre 4 se penche plus particulièrement sur les phénomènes de sorption dans les stériles de la mine Tio. Les stériles frais et altérés sont soumis à des essais de sorption en batch afin d'en estimer les capacités de sorption. De plus, les capacités de rétention des principales classes de minéraux entrant dans la composition des stériles ont été évaluées indépendamment par des essais de sorption en batch (à partir de solutions synthétiques de sulfate de Ni entre 1 et 25 mg/L dont la force ionique est ajustée par du nitrate de sodium à 0,05 M) réalisés sur des fractions de ces minéraux ayant été préparées à partir des stériles de

la mine Tio. Les phases minérales soumises aux essais de sorption sont l'hémo-ilménite, le plagioclase, le chlorite, les micas et le spinelle. Le domaine de stabilité des phases sorbées a été estimé par des extractions séquentielles, alors que les phases sorbées ont été caractérisées par des méthodes spectroscopiques telles que la XPS et la DRIFT.

Les résultats de cette étude confirment que la sorption du nickel par les stériles et les minéraux le composant peut jouer un rôle significatif dans le comportement géochimique des stériles de la mine Tio. Les résultats démontrent que les différents minéraux composant les stériles possèdent des capacités de sorption différents, l'hémo-ilménite et les plagioclases étant les phases principales de sorption dans les stériles de la mine Tio aux pH étudiés (entre pH 5 et 7). Les résultats des extractions séquentielles suggèrent que la grande majorité des sites de sorption des stériles de la mine Tio sont associés aux oxydes et hydroxydes. Les résultats de l'étude en XPS réalisés sur les solides sorbés montrent que le nickel est sorbé sous forme d'hydroxyde ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) sur les surfaces des minéraux entrant dans la composition des stériles, un résultat cohérent avec les résultats des extractions séquentielles. Enfin, la prédiction semi-quantitative des capacités de sorption de mélanges simples de fractions minérales purifiées est possible à partir des capacités de sorption individuelles de ces fractions.

Un des objectifs de la thèse était d'améliorer la compréhension des phénomènes de sorption ayant lieu dans les stériles de la mine Tio. Cet objectif a partiellement été atteint avec les résultats présentés au Chapitre 4. Bien que ce dernier apporte d'importantes informations quant aux phénomènes de sorption ayant cours dans les stériles de la mine Tio permettant d'interpréter davantage les résultats d'essais de prédiction du DNC, d'autres études sont nécessaires afin d'améliorer la compréhension des phénomènes impliqués dans la sorption du nickel. Par exemple, il est impossible de déterminer exactement quels sont les mécanismes de sorption avec les résultats présentés dans cette section. De plus, les effets de compétition entre les sites de sorption et entre les métaux à sorber demeurent à être précisés par d'autres recherches.



## 7.4 Chapitre 5

Dans ce chapitre, les stériles de la mine Tio ont été soumis à des essais en mini-cellule d'altération, similaires aux essais en cellule humide mais à plus petite échelle et sans contrôle de l'humidité. Les résultats obtenus avec les essais en mini-cellule d'altération s'avèrent semblables aux résultats issus des cellules humides, malgré la surestimation de la dissolution des plagioclases dans le cas des stériles frais soumis aux mini-cellules d'altération par rapport aux cellules humides. À cause de cette exagération de la dissolution des plagioclases dans les stériles frais, ces derniers sont considérés générateurs d'acide lorsqu'on fait une interprétation avec les courbes d'oxydation-neutralisation. Cependant, les stériles altérés s'avèrent non générateurs d'acide à long terme en procédant avec les mêmes méthodes; comme les stériles altérés représentent plus adéquatement le comportement géochimique des stériles à long terme, la prédiction réalisée à partir des résultats obtenus pour les stériles altérés est considérée la plus réaliste. Conséquemment, les stériles de la mine Tio sont considérés comme étant non générateurs d'acide à long terme. Des échantillons des phases minérales constituant la majorité de la composition des stériles, à savoir l'hémo-ilménite et les plagioclases, ont aussi été soumis à des essais en mini-cellule d'altération, avec pour résultat une meilleure compréhension du comportement géochimique des stériles. Par exemple, les résultats montrent que l'ilménite s'altère en libérant du magnésium et du manganèse, alors que l'hématite demeure intacte, et que les pyroxènes sont aussi une source de magnésium dans les eaux de drainage issues de ces stériles. L'ilménite altérée est transformée en pseudorutile dans une première phase d'altération, avant d'être transformée en leucoxène dans une phase d'altération subséquente. De plus, les résultats de ce chapitre montrent que les minéraux secondaires silicatés sont omniprésents dans les stériles altérés et ce, aussi bien dans ceux échantillonnés dans les haldes que dans ceux issus du démantèlement des essais en mini-cellule d'altération.

Des échantillons de stériles frais ont aussi été soumis à des tests en cellules de sorption, qui représentent un test en mini-cellule d'altération dont l'eau de rinçage est de l'eau contaminée

en métaux prélevée sur le site de la mine Tio (2,26 mg/L de Ni, pH 7,8) plutôt que de l'eau déionisée. L'eau contaminée est utilisée comme eau de lixiviation durant 325 jours, après quoi de l'eau déionisée est utilisée comme eau de rinçage (retour au protocole habituel des mini-cellules d'altération) afin d'évaluer la stabilité des phases sorbées dans les conditions de cet essai cinétique de laboratoire. Les essais en cellule de sorption ont permis de confirmer que les stériles frais possèdent un important potentiel de sorption qui demeure cependant limité. En outre, les résultats des essais de sorption montrent que les phases sorbées sont stables dans les conditions des mini-cellules d'altération, sauf pour le manganèse, qui semble être en partie relargué des surfaces lors des lixiviations à l'eau déionisée (pH 6,5-8).

Les résultats présentés au Chapitre 5 ont permis de mieux comprendre la géochimie des stériles de la mine Tio. Cependant, certains points pourraient être éclaircis. En effet, les taux de relargage de quelques métaux dans les lixiviats issus de la phase de lixiviation à l'eau déionisée des cellules de sorption sont supérieurs à ceux des mini-cellules d'altération des mêmes échantillons de stériles. Les raisons expliquant ce constat restent à définir. Aussi, la spéciation du manganèse sorbé et son interaction dans la sorption du nickel ne sont pas clairement compris par la présente étude. Finalement, il serait pertinent d'évaluer *a priori* dans quelle mesure les résultats des cellules de sorption sont applicables à l'échelle des haldes à stériles de la mine Tio.

## 7.5 Chapitre 6

Les chapitres 3, 4 et 5 ont permis de mieux comprendre les phénomènes géochimiques impliqués dans le comportement environnemental des stériles de la mine Tio. Bien que la minéralogie et le comportement géochimique en lixiviation des stériles de la mine Tio soient mieux compris, certains aspects n'y ayant pas été abordés méritent d'être discutés davantage. Ce chapitre se penche en particulier sur la géochimie de stériles dépourvus d'hémo-ilménite et sur l'effet d'échelle entre les résultats obtenus au laboratoire (mini-cellules d'altération et cellules humides) et sur le terrain (cellules de terrain et halde Puyjalon, une des principales haldes).

Des échantillons de stériles dépourvus d'ilménite, appelés anorthosite, ont été préparés par enlèvement de l'hémo-ilménite sur un aliquote des échantillons de stériles C1 et C4 : les échantillons résultant sont respectivement de l'anorthosite relativement purifiée fraîche et altérée. Ces matériaux ont été caractérisés chimiquement et soumis à des essais en cellule humide. Les résultats obtenus montrent que l'anorthosite contient des sulfures qui s'oxydent durant les essais en cellule humide en générant du nickel. De plus, les résultats obtenus montrent que l'anorthosite altérée génère plus de nickel dans les eaux de drainage que l'anorthosite fraîche, probablement à cause de la saturation partielle des sites de sorption. Aussi, les essais en cellules humides sur l'anorthosite sont les seuls dans ce travail de thèse durant lesquels le potassium a été analysé dans les lixiviats; les résultats montrent que du potassium est lixivié des échantillons d'anorthosite et que ce potassium est impliqué dans la précipitation d'aluminosilicates secondaires potassiques.

La comparaison des taux de génération des métaux aux différentes échelles étudiées au laboratoire et sur le terrain permettent de constater que les taux de génération volumiques obtenus peuvent varier jusqu'à 4 ordres de grandeur d'une échelle à l'autre lorsque les stériles de la mine Tio sont soumis à des tests de lixiviation. Aussi, les résultats permettent de constater que la normalisation surfacique des taux de génération ne devrait être appliquée que pour les éléments issus de minéraux dont l'étalement granulométrique est équivalent pour toutes ces échelles. Par exemple, la normalisation surfacique ne devrait pas être appliquée pour des éléments issus de minéraux uniquement présents dans la fraction la plus fine, commune à toutes les échelles. Les taux surfaciques de génération de métaux peuvent varier jusqu'à 3 ordres de grandeur pour les stériles de la mine Tio aux différentes échelles étudiées dans la présente étude. Il appert que les différences de caractéristiques hydrogéologiques (rapport liquide-solide, fréquence des lavages, vitesse d'écoulement) des essais à différentes échelles ont un impact majeur sur les réponses géochimiques des stériles. Finalement, les différences de température entre le terrain et le laboratoire ont une incidence d'environ un demi-ordre de grandeur sur les taux de génération et sur les phénomènes de sorption. Les résultats de la présente étude suggèrent que les essais en cellule humide et en mini-cellule

d'altération semblent peu indiqués pour la prédiction de la génération de DNC de stériles, entre autres en lien avec la grande différence entre le rapport liquide-solide de ces essais par rapport aux conditions de terrain.

## **7.6 Dernières remarques**

L'originalité de la présente recherche réside dans le fait que la géochimie des stériles de la mine Tio a été étudiée à plusieurs échelles différentes, allant du laboratoire à l'échelle de la halde à stériles, pour un cas de DNC de nickel, un élément relativement peu étudié jusqu'à maintenant dans des cas de DNC. La contribution du présent projet dans la compréhension des phénomènes à considérer dans l'étude de rejets miniers potentiellement générateurs de DNC est importante pour une gestion appropriée des ces rejets. De plus amples recherches sont en cours afin d'inclure les phénomènes de sorption dans un modèle géochimique (MIN3P) couplant la diffusion de l'eau et des gaz, le transport réactif de métaux, la dissolution, et la précipitation de minéraux et l'oxydation des sulfures, à partir des résultats de la présente étude. De plus, la pertinence d'essais avec un rapport liquide-solide plus faible que les essais en cellule humide et en mini-cellule d'altération (et donc plus près de la réalité de terrain) est en cours d'évaluation sur des rejets miniers générateurs de DNC en nickel. Les concepts reliés au contrôle des concentrations en Ni dans les stériles de la mine Tio, entre autres les phénomènes de sorption, la pertinence des essais de prédiction cinétique de type cellule humide dans les cas de DNC et l'effet d'échelle, ne sont pas uniquement applicables aux cas de stériles générateurs de DNC en Ni. En effet, ces concepts pourraient aussi s'appliquer à tous les rejets miniers potentiellement générateurs de DNC (stériles et rejets de concentrateur) et pour tous les contaminants métalliques.

## RÉFÉRENCES

- Allison, J. D., Brown, D. S., et Novo-Grada, 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 Nordstrom, D. K. 1999. "Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments". *Environmental Geochemistry of mineral deposits*, Plumlee, G. S., Logsdon, M. J. (Ed.), Soc. Econ. Geol., Littleton, CO.
- Alpers, C. N., Blowes, D. W., Nordstrom, D. K., et Jambor, J. L. 1994 "Secondary minerals and acid mine-water chemistry". Dans *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*, Blowes, D. W., Jambor, J. L. (Eds.), Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, pp. 246–270.
- Álvarez-Valero, A. M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., et Nieto, J. M. 2009. "Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure." *Journal of Geochemical Exploration* 102, 87-94.
- ASTM Standard D5744-07. 2001. *Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell*. ASTM International, DOI: 10.1520/D5744-07. [www.astm.org](http://www.astm.org).
- Aubertin, M., Bussière, B., Joanes, A.-M., Monzon, M., Gagnon, D., Barbera, L. M., Bédard, C., Chapuis, R. P. et Bernier, L. 1999. *Projet sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place, Rapport final soumis au Ministère des Ressources naturelles, Projet P 1899, C.D.T., École Polytechnique, MEND Report 2.22.2.*
- Aubertin, M., Bussière, B., et Bernier, L. 2002. *Environnement et gestion des résidus miniers*. In: Polytechnique, P.i.d. (Ed.), Montreal, Qué., Canada.
- Aubertin, M., Fala, O., Molson, J. W., Gamache-Rochette, A., Lahmira, B., Martin, V., Lefèvre, R., Bussière, B., Chapuis, R., Chouteau, M., et Ward, W. G. 2005. « Évaluation du comportement hydrogéologique et géochimique des haldes à stériles ». *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*, Rouyn-Noranda, Québec
- Bain, J. G., Mayer, K. U, Blowes, D. W., Frind, E.O., Molson, J. W. H., Kahnt, R., et Jenk, U. 2001. "Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine", *Journal of Contaminant Hydrology*, 52, pp.109-135.
- Bandis, C., Scudiero, L., Langford, S. C., et Dickinson, J. T. 1999. "Photoelectron emission studies of cleaved and excimer laser irradiated single-crystal surfaces of NaNO<sub>3</sub> and NaNO<sub>2</sub>". *Surface Science* 442, 413-419.

- Beak International Incorporated. 1997. *Assessment of Potential Contamination Effects in the Environment, Voisey's Bay Mine/Mill Project, mise à jour en décembre 1997*, St. John's, rapport préparé pour la Voisey's Bay Nickel Company, Voisey's Bay Nickel Company, 1997.
- Bennett, J. W., Comarmond, M. J., et Jeffrey, J. 2000. "Comparison of sulfidic oxidation rates measured in the laboratory and the field". *Proceedings from the 5<sup>th</sup> ICARD*, Denver, 1, pp.171-180.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., Archambault, M. 2004. "Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential". *Environmental Geology* 46, 1086-1101.
- Bhattacharyya, K. G. et Sen Gupta, S. 2008. "Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study". *Chemical Engineering Journal* 136(1): 1-13.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gerson, A., et Smart, R. S. C. 2009. "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems". *Surface and Interface Analysis* 41, 324-332.
- Blake, R. E. et Walter, L. M. 1999. "Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70-80°C and near-neutral pH: effects of organic acids and NaCl". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2043-2059.
- Blanc P., Lassin A., et Piantone P. 2007. *THERMODDEM A DATABASE DEVOTED TO WASTE MINERALS*. BRGM (Orléans, France). <http://thermoddem.brgm.fr>
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., et Weisener, C. G. 2003. "The Geochemistry of Acid Mine Drainage". *Chapter. 9.05, Treatise on Geochemistry*, Holland, H.D., Turekian, K. K., ed. ISBN: 978-0-08-043751-4
- Blowes, D. W., Smith, L., Sego, D., Smith, L. D., Neuner, M., Gupton, M., Bailey, B. L., Pham, N., Amos, R. T., et Gould, W. D. 2009. "The Diavik waste rock project: design, construction and preliminary results". *Proceedings from the 24<sup>th</sup> International Applied Geochemistry Symposium (IAGS)*, Fredericton, New Brunswick, Canada, pp. 845-848.
- Blum, A. E., et Stillings, L. L. 1995. "Feldspar dissolution kinetics". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 31, 291-351.
- Bradbury, M. H., et Baeyens, B. 2009. "Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 990-1003.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., et Teller, E. 1938. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.

- Bussière, B., et Aubertin, M. 1999. "Clean tailings as cover material for preventing acid mine drainage: an in situ experiment". Proceedings of the Sudbury 1999 Mining and the Environment International Conference. Vol. 1, p.19-28
- Bussiere, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., et Mbonimpa, M. 2004. "A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage". *Environmental Geology* 45, 609-622.
- Bussiere, B., Dagenais, A.-M., Villeneuve, M., et Plante, B. 2005. *Caractérisation environnementale d'un échantillon de stériles de la mine Tio*. Technical report, Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), Rouyn-Noranda, Qué., Canada.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., et Benzaazoua, M. 2005. « Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnés ». *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.
- Bussière, B. 2007. "Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches". *Canadian Geotechnical journal* 44, 1019-1052.
- Bussière, B., Benzaazoua, M., Plante, B., Pepin, G., Aubertin, M., et Laflamme, D. 2008. « Évaluation du comportement géochimique des stériles de la mine Tio, Havre-Saint-Pierre, Québec ». *Proceedings of the Symposium 2008 sur l'Environnement et les mines*, Rouyn-Noranda, Québec, Canada. CD-ROM.
- Caldeira, C.L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A., et Osseo-Asare, K. 2003. "Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer". *International Journal of Mineral Processing* 72, 373-386.
- Cama, J., Metz, V., et Ganor, J. 2002. "The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3913-3926.
- Cama, J., Ayora, C., Querol, X., et Moreno, N. 2005. "Metal adsorption on clays from pyrite contaminated soil". *Journal of Environmental Engineering* 131, 1052-1056.
- Carroll, S. A., et Knauss, K. G. 2005. "Dependence of labradorite dissolution kinetics on  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Al}_{(\text{aq})}$ , and temperature". *Chemical Geology* 217, 213-225.
- Casey, W. H., Westrich, H. R., Massis, T., Banfield, J. F., et Arnold, G. W. 1989." The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis". *Chemical Geology* 78, 205-218.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.0, Rév. 4*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 18 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom10.pdf>

- Chen, Z., Xing, B. et McGill, W. B. 1999. "A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation". *Journal of Environmental Quality* 28(5): 1422-1428.
- Chen, Z., Ma, W., et Han, M. 2008. "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models". *Journal of Hazardous Materials* 155, 327-333.
- Coles, C. A., et Yong, R. N. 2006. "Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments". *Engineering Geology* 85, 19-25.
- Cravotta III, C. A. 2008. "Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations". *Applied Geochemistry* 23(2): 203-226.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., et Gonzalez, I. 2001. "Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach." *Applied Geochemistry* 16, 803-819.
- Cruz, R., Mendez, B. A., Monroy, M., et Gonzalez, I. 2001. "Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues." *Applied Geochemistry* 16, 1631-1640.
- Dadhich, A. S., Beebi, S. K., Kavitha, G. V., et Chaitanya, K. V. K. 2003. "Adsorption kinetics of Ni(II) using Kaolinite clay part-I." *Asian Journal of Chemistry* 15, 772-780.
- Dalby, K. N., Nesbitt, H. W., Zakaznova-Herzog, V. P. et King, P. L. 2007. "Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (17), 4297-4313.
- Davison, N., McWhinnie, W. R., et Hooper, A. 1991. "X-ray photoelectron spectroscopic study of cobalt(II) and nickel(II) sorbed on hectorite and montmorillonite". *Clays & Clay Minerals* 39, 22-27.
- Day, S., Sexsmith, K., MacGregor, D., Mehling, P., Shaw, S., et Kestler, U. 2005. "Cold temperature effects on geochemical weathering". *Proceedings from the 12<sup>th</sup> annual British Columbia – MEND ML/ARD workshop, Challenges in the prediction of drainage chemistry*. Vancouver, British Columbia, Canada.
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., et Blier, A. 2008. "Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage". *Minerals Engineering* 21, 317-329.
- Deng, S., et Ting, Y.-P. 2005. "Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II)." *Water Research* 39, 2167-2177.
- Desai, J. D., Pathan, H. M., Min, S.-K., Jung, K.-D., et Joo, O. S. 2005. "FT-IR, XPS and PEC characterization of spray deposited hematite thin films." *Applied Surface Science* 252, 1870-1875.



- Du Laing, G., Meers, E., Dewispelaere, M., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Verloo, M., et Tack, F. 2009. "Effect of Water Table Level on Metal Mobility at Different Depths in Wetland Soils of the Scheldt Estuary (Belgium)." *Water, Air, & Soil Pollution* 202, 353-367.
- Echeverría, J., Indurain, J., Churio, E., et Garrido, J. 2003. "Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 218, 175-187.
- Eick, M.J., Fendorf, S.E., 1998. Reaction sequence of Nickel(II) with kaolinite: Mineral dissolution and surface complexation and precipitation. *Soil Science Society of America Journal* 62, 1257-1267.
- Eick, M. J., Naprstek, B. R., et Brady, P. V. 2001. "Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: Residence time effects." *Soil Science* 166, 11-17.
- Elberling, B., Schippers, A., et Sand, W. 2000. "Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailings at low temperatures." *Journal of Contaminant Hydrology* 41, 225-238.
- Elberling, B. 2001. "Environmental controls of the seasonal variation via oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area." *Water Resources Research* 37, 99-107.
- Elberling, B. 2005. "Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings." *Cold Regions Science and Technology* 41, 121-133.
- Elzinga, E. J., et Sparks, D.L. 2001. "Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions." *Soil Science Society of America Journal* 65, 94-101.
- EPA 1311. 1992. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). *EPA report # SW-846 Ch 8.4*. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf>
- EPA 1312. 1994. SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure). *EPA report # SW-846 Ch 6*. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1312.pdf>
- Éthier, M.-P., Bussière, B., Benzaazoua, M., Nichoslon, R. V., et Bélanger, S. 2010. "Contaminated neutral drainage generation potential from the Raglan Mines waste rock". *Proceedings of Geo2010, the 63th Canadian Geotechnical Society (CGC) Conference and the 6<sup>th</sup> Canadian Permafrost Conference, Calgary, Alberta, Canada, September 12-16, 2010*.
- D'Espinose De La Caillerie, J. B., Kermarec, M., et Clause, O. 1995. "Impregnation of  $\gamma$ -alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization." *Journal of the American Chemical Society* 117, 11471-11481.
- Evangelou, V. P. 1995. *Pyrite Oxidation and Its Control*. CRC Press. 285p.

- Fala, O. 2002. "Étude des écoulements non saturés dans les haldes à stériles à l'aide de simulations numériques." Mémoire de maîtrise (M.Sc.A), Génie Minéral, Dépt. CGM, École polytechnique de Montréal, Canada.
- Fala, O., Molson, J., Aubertin, M., et Bussière, B. 2005. "Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles." *Mine Water and the Environment* 24, 172-185.
- Fala, O. 2008. « Analyse de l'écoulement de l'eau en condition non saturée dans les haldes à stériles. » Thèse de doctorat. Département de Génie Civil, Géologique et Minier. École polytechnique de Montréal.
- Felmy, A. R., Griven, J. B., Jet enne, E. A. 1984. *MINTEQ: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria*. National Technical Information Services, Springfield, Virginia.
- Ford, R. G., Scheinost, A. C., Scheckel, K. G., et Sparks, D.L. 1999. "The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates." *Environmental Science and Technology* 33, 3140-3144.
- Frost, M. T., Grey, I. E., Harrowfield, I. R., et Mason, K. 1983. "The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia." *Mineralogical Magazine* 47, 201-208.
- Frostad, S., Klein, B., et Lawrence, R. W. 2005. "Determining the weathering characteristics of a waste dump with field tests." *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment* 19, 132-143.
- Fujii, T., Takada, Y., Nakanishi, M., Takada, J., Kimura, M., et Yoshikawa, H., 2008. "Electronic structure of stoichiometric and non-stoichiometric epitaxial FeTiO<sub>3</sub> films." *Journal of Physics: Conference Series* 100.
- 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, Génie Minéral, École Polytechnique de Montréal.
- Ganor, J., Lu, P., Zheng, Z., Zhu, C. 2007. "Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations." *Environmental Geology* 53, 599-610.
- Gould, W. D. et Kapoor, A. 2003. The microbiology of acid mine drainage. Dans *Environmental Aspects of Mine Wastes* ( eds. Jambor, J. L., Blowes, D. W. et Ritchie, A. I. M.). Short Course Series, 31, Mineralogical Association of Canada, Vancouver, BC.
- Green, C. H., Heil, D. M., Cardon, G. E., Butters, G. L., et Kelly, E. F. 2003. "Solubilization of manganese and trace metals in soils affected by acid mine runoff." *Journal of Environmental Quality* 32, 1323-1334.

- Grey, I. E., et Reid, A. F. 1975. "The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of pseudorutile." *American Mineralogist* 60, 898-906.
- Grey, I., MacRae, C., Silvester, E., et Susini, J. 2005. "Behaviour of impurity elements during the weathering of ilmenite." *Mineralogical Magazine* 69, 437-446.
- Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., et McIntyre, N. S. 2006. "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides." *Surface Science* 600, 1771-1779.
- Gu, X., et Evans, L. J. 2007. "Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite." *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 317-325.
- Gu, X., et Evans, L. J. 2008. "Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 267-276.
- Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L., et Moncur, M. C. 2006. "Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment." *Applied Geochemistry* 21, 1301-1321.
- Hacquard, E., Bessière, J., Alnot, M., et Ehrhardt, J. J. 1999. "Surface spectroscopic study of the adsorption of Ni(II) on pyrite and arsenopyrite at pH 10." *Surface and Interface Analysis* 27, 849-860.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., et Bussière, B. 2008. "Acid mine drainage at the abandoned kettara mine (Morocco): 2. mine waste geochemical behavior." *Mine Water and the Environment* 27, 160-170.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., et Bussière, B. 2009. "Laboratory Evaluation of the Use of Alkaline Phosphate Wastes for the Control of Acidic Mine Drainage." *Mine Water and the Environment* 28, 206-218.
- Hasan, S.H., Srivastava, P., Talat, M., 2009. Biosorption of Pb(II) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1155-1162.
- Heikkinen, P. M., Räisänen, M. L., et Johnson, R. 2009. "Geochemical Characterisation of Seepage and Drainage Water Quality from Two Sulphide Mine Tailings Impoundments: Acid Mine Drainage versus Neutral Mine Drainage." *Mine Water and the Environment* 28, 30-49.
- Heikkinen, P. M., et Räisänen, M. L. 2008. "Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention." *Journal of Geochemical Exploration* 97, 1-20.
- Hellmann, R., Penisson, J. M., Hervig, R. L., Thomassin, J. H., et Abrioux, M. F. 2003. "An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered

- at acid pH: Evidence for interfacial dissolution-reprecipitation.” *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 192-197.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., et McKay, G. 2002. “Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems.” *Water, Air, and Soil Pollution* 141, 1-33.
- Hodgkinson, J., Cox, M. E., et McLoughlin, S. 2008. “Coupling mineral analysis with conceptual groundwater flow modelling: The source and fate of iron, aluminium and manganese in a back-barrier island.” *Chemical Geology* 251, 77-98.
- Holmström, H., Salmon, U. J., Carlsson, E., Petrov, P., Ohlander, B. 2001. “Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation.” *Science of the Total Environment* 273, 111-133.
- Inskip, W. P., Nater, E. A., Bloom, P. R., Vandervoort, D.S., Erich, M.S. 1991. “Characterization of laboratory weathered labradorite surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 787-800.
- Jambor, J. L., Blowes, D. W. 1998. “Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes”. Dans *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy* Cabri, L.J., Vaughan, D.J. (Eds.), Mineralogical Association of Canada, Short course Series, vol. 27, pp. 367–401.
- Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., Raudsepp, M. 2007. “Measured and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types”. *Environmental Geology* 52, 1019-1031.
- James, R.O., MacNaughton, M.G., 1977. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1549-1555.
- Janßen, A., Golla-Schindler, U., Putnis, A. 2008. “The mechanism of ilmenite leaching during experimental alteration in HCl-solution”. *EMC 2008 14th European Microscopy Congress* 1–5 September 2008, Aachen, Germany. pp. 825-826.
- Jeon, B.-H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D., Royer, R. A. 2003. “Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Mn(II) onto hematite”. *Water Research* 37, 4135-4142.
- Johnson, R. H., Blowes, D. W., Robertson, W. D., Jambor, J. L. 2000. “The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario.” *Journal of Contaminant Hydrology* 41, 49-80.
- Klein, C., Hurlbut, C.S. Jr. (after Dana, J.D.). 1977. *Manual of mineralogy*, 20<sup>th</sup> edition,. John Wiley & Son, New York. 596p.
- Kodali, B., Rao M, B., Narasu M, L. et Pogaku, R. 2004. “Effect of biochemical reactions in enhancement of rate of leaching”. *Chemical Engineering Science* 59, pp.5069-5073.

- Landry, C. J., Koretsky, C. M., Lund, T. J., Schaller, M., et Das, S. 2009. "Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and Kaolinite". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 3723-3737.
- Langmuir, D., Mahoney, J., MacDonald, A., et Rowson, J. 1999. "Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3379-3394.
- Lappako, 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, USA.
- Lawrence, R. W., et Scheske, M. 1997. "A method to calculate the neutralization potential of mining wastes." *Environmental Geology* 32, 100-106.
- Lawrence, R. W., et Wang, Y. 1997. "Determination of neutralisation potential in the prediction of acid rock drainage". *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*. Vancouver, Canada, pp. 451-464.
- Lener, E. F. 1997. "Mineral chemistry of heavy minerals in the Old Hickory Deposit, Sussex and Dinwiddie Counties, Virginia". Ph.D. Thesis at the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- Li, M. G. 2000. "Acid Acid Rock Drainage Prediction for Low-Sulfide, Low-Neutralization Potential Mine Wastes". *Proceedings of the 5th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Denver, USA, p.567-580
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., et Krimissa, M. 2007. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". *Applied Geochemistry* 22, 249-275.
- Lu, Y. Z., Jeffrey, M. I., Zhu, Y. et Lawson, F. 2000. "Studies of pentlandite leaching in mixed oxygenated acidic chloride-sulfate solutions". *Hydrometallurgy* 56, 63-74.
- Lü, W., Yang, D., Sun, Y., Guo, Y., Xie, S., et Li, H. 1999. "Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films". *Applied Surface Science* 147, 39-43.
- McGregor, R. G., Blowes, D. W., Jambor, J. L., et Robertson, W. D. 1998. "Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada". *Environmental Geology* 36, 305-319.
- Malmström, M. E., Destouni, G., Banwart, S. A., et Strömberg, B. H. E. 2000. « Resolving the scale-dependence of mineral weathering rates". *Environmental Science and Technology* 34, 1375-1378.

- Manceau, A., Lanson, M., et Geoffroy, N. 2007. "Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 95-128.
- Martin, V. 2003. « Étude des propriétés non saturées des stériles miniers ». Mémoire de maîtrise, Génie Minéral, École Polytechnique de Montréal.
- Massoura, S. T., Echevarria, G., Becquer, T., Ghanbaja, J., Leclerc-Cessac, E., Morel, J.-L. 2006. "Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils". *Geoderma* 136, 28-37.
- Mayer, K. U., Frind, E. O. et Blowes, D. W. 2002. "Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions". *Water Resour. Res.* 38(9), 13: pp.1-21
- MDDEP (Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs). 2010. Louis Jalbert, analyste, communication personnelle, 3 mai 2010. [louis.jalbert@mddep.gouv.qc.ca](mailto:louis.jalbert@mddep.gouv.qc.ca)
- MEND. 1991. *Acid Rock Drainage Prediction Manual*. MEND Project 1.16.1b, report by Coastech Research. MEND, Natural Resources Canada.
- MEND. 1995. Perkins, E.H., Nesbitt, H.W., Gunter, W.D., St-Arnaud, L.C. et 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).
- MEND. 2004. Report 10.1. *Review of Water Quality Issues in Neutral pH Drainage: Examples and Emerging Priorities for the Mining Industry in Canada*. November 2004.
- MEND. 2009. MEND report 1.20.1. *Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials*. By Price, W.A. CANMET, Natural resources Canada, Canada.
- McIntyre, N. S., Davidson, R. D., et Mycroft, J. R. 1996. "Quantitative XPS Measurements of Some Oxides, Sulphides and Complex Minerals." *Surface and Interface Analysis* 24, 591-596.
- Merkus, H. G. 2009. *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality*. Particle Technology Series, vol. 17, Springer Science+Business Media B.V., 536p. ISBN: 978-1-4020-9015-8 (Print), 978-1-4020-9016-5 (Online), DOI 10.1007/978-1-4020-9016-5\_6.
- Miller, S., Andrina, J., et Richards, D. 2003. "Overburden Geochemistry and Acid Rock Drainage Scale-Up Investigations at the Grasberg Mine, Papua Province, Indonesia." *Proceedings of the 6th ICARD*. Cairns, North Queensland, Australia, pp. 111-121.
- Molson, J. W., Fala, O., Aubertin, M., et Bussiere, B. 2005. "Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles". *Journal of Contaminant Hydrology* 78, 343-371.

- Molson, J., Aubertin, M., Bussiere, B., et Benzaazoua, M. 2008. "Geochemical transport modelling of drainage from experimental mine tailings cells covered by capillary barriers". *Applied Geochemistry* 23, 1-24.
- Mücke, A., et Bhadra Chaudhuri, J. N. 1991. "The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene". *Ore Geology Reviews* 6, 25-44.
- Muir, I. J., Bancroft, M. G., et Nesbitt, W. H. 1989. "Characteristics of altered labradorite surfaces by SIMS and XPS". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1235-1241.
- Muir, I. J., Bancroft, M. G., Shoty, W., et Nesbitt, W. H. 1990. "A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2247-2256.
- Muir, I. J., Bancroft, G. M., Nesbitt, H. W. 1990. "Analysis of dissolved plagioclase mineral surfaces". *Surface and Interface Analysis* 16, 581-582.
- Muir, I. J., et Nesbitt, H. W. 1992. "Controls on differential leaching of calcium and aluminum from labradorite in dilute electrolyte solutions". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3979-3985.
- Muir, I. J., et Nesbitt, H. W. 1997. "Reactions of aqueous anions and cations at the labradorite-water interface: Coupled effects of surface processes and diffusion". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 265-274.
- Nachtegaal, M., et Sparks, D. L. 2003. "Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex". *Environmental Science and Technology* 37, 529-534.
- Nair, A. G., Babu, D. S. S., L.Vivekanandan, K., et Vlach, S. R. F. 2006. "Differential Alteration of Ilmenite in a Tropical Beach Placer, Southern India: Microscopic and Electron Probe Evidences". *Resource Geology* 56, 75-81.
- Nair, A. G., Babu, D. S. S., Damodaran, K. T., Shankar, R., et Prabhu, C. N. 2009. "Weathering of ilmenite from Chavara deposit and its comparison with Manavalakurichi placer ilmenite, southwestern India". *Journal of Asian Earth Sciences* 34, 115-122.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., et Bussière, B. 2008. "Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility". *Applied Geochemistry* 23, 3545-3560.
- Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., Davidson, R., McIntyre, N. S. et Pratt, A.R. 2004. "Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals". *American Mineralogist* 89 (5-6), 878-882.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., Cherry, J. A. et Reardon, E. J. 1988. "Pyrite oxidation in carbonate-buffered solutions: 1. Experimental kinetics". *Geochimica Cosmochimica Acta* 52, 1077-1085

- Nicholson R. V. 1994. "Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies". Dans *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes* (eds. J. L. Jambor and D. W. Blowes). Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, vol.22, pp.164–183.
- Nicholson, R. V., Williams, G., Rinker, M. J., et Swarbrick, B. 2003. "Implications of Non-Acid Metal Leaching on Mine Rock Management at a Nickel Mine in Permafrost Terrain: 1 – Mine Rock Evaluation", *Proceedings of the Sudbury 2003 Mining and the Environment International Conference*, pp.535-541
- Nicholson, R. V. 2004. *Overview of near neutral pH drainage and its mitigation: results of a MEND study*. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada, May 2004
- Nordstrom, D. K., Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. Dans *The environmental Geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues* (eds. Plumlee, G. S. et Logsdon, M. J) Society of Economic Geologists, pp. 133-160.
- Nugent, M. A., Brantley, S. L., Pantano, C. G., et Maurice, P.A. 1998. "The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering". *Nature* 395, 588-591.
- Oberlin, A., et Couty, R. 1970. "Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200°C". *Clays and Clay Minerals* 18.
- Oelkers, E.H., Schott, J. 2001. "An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1219-1231.
- Oelkers, E. H., Golubev, S. V., Chairat, C., Pokrovsky, O. S., Schott, J. 2009. "The surface chemistry of multi-oxide silicates". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4617-4634.
- Özcan, A., Öncü, E. M., et Özcan, A. S. 2006. "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 277, 90-97.
- 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* Azcue, J. M. (Ed.), pp. 19-40.
- Paktunc, A. D. 1999. "Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage". *Environmental Geology* 39, 103-112.
- Parkhurst, D. L., et Appelo, C. A. J. 1999. *User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310 p.
- Peltier, E., Allada, R., Navrotsky, A., et Sparks, D. L. 2006. "Nickel solubility and precipitation in soils: A thermodynamic study". *Clays and Clay Minerals* 54, 153-164.



- Pepin, G., Bussière, B., Aubertin, M., Benzaazoua, M., Plante, B., Laflamme, D., Zagury, G. J. 2008. "Field experimental cells to evaluate the generation of contaminated neutral drainage by waste rocks at the Tio mine, Quebec, Canada". *Proceedings of the 10<sup>th</sup> IMWA Congress on Mine Water and the Environment*, Karlovy Vary, Czech Republic, pp. 309-312
- Pepin, G. 2009. «Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ». Mémoire de maîtrise, Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montreal, Québec, Canada.
- Pepin, G., Bussière, B., Aubertin, M., Benzaazoua, M., Plante, B., Laflamme, D., et Zagury, G. J. 2008. "Field experimental cells to evaluate the generation of contaminated neutral drainage by waste rocks at the Tio mine, Quebec, Canada". *Proceedings of the 10<sup>th</sup> IMWA Congress on Mine Water and the Environment*, Karlovy Vary, Czech Republic, pp. 309-312
- Percival, J. B., Kwong, Y. T. J., Dumaresq, C. G., et Michel, F. A. 2004. "Transport and attenuation of arsenic, cobalt and nickel in an alkaline environment (Cobalt, Ontario)". Geological Survey of Canada, Open file 1680, 30p.
- Pettit, C. M., Scharer, J. M., Chambers, D. B., Halbert, B.E., Kirkaldy, J. L. et Bolduc, L. 1999. "Neutral mine drainage". *Proceedings of the Sudbury 1999 Mining and the Environment International Conference*, vol. 2, pp. 829-838
- Plante, B. 2005. « Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide ». Mémoire de maîtrise, Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qué., Canada.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Pepin, G., et Laflamme, D. 2008. "Geochemical behaviour of nickel contained in Tio mine waste rocks". *Proceedings of the 10th IMWA Congress: Mine Water and the Environment*, Rapantova, N., Hrkal, Z. (Eds.), VSB - Technical University of Ostrava, Karlovy Vary, Czech Republic, pp. 317-320.
- Plante, B. 2010. « Prédiction du drainage neutre contaminé en Ni: cas de la mine Tio ». Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Plante, B., Benzaazoua, M. et Bussière, B. 2010a. "Geochemical behavior of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests". Soumis à *Mine water and the environment*, Février 2010.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M. C., et Pratt, A. R. 2010b. "Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces and its effect on drainage geochemistry". Soumis à *Applied geochemistry*, Février 2010.

- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B. 2010c. "Contaminated neutral drainage prediction: kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells". Soumis à Mine water and the environment, Avril 2010.
- Pratt, A. R., Negeri, T., et Deschênes, G. 2007. "Analytical Surface Chemistry in Mineral Processing and Hydrometallurgy". *Proceedings of the 39<sup>th</sup> annual meeting of the Canadian Mineral Processors*, p. 591-605.
- Price, W. A., et Kwong, Y. T. J. 1997. "Waste Rock Weathering, Sampling and Analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment Database", *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver, p31-45.
- Price, W. A., Morin, K., et Hutt, N. 1997. "Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing". *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver, Canada.
- QIT-QMP. 2005. *Preparing a sustainable future, social and environmental report 2005*, QIT-Fer et Titane Inc. et Quebec Metal Powders  
[http://www.qit.com/pdf/QIT\\_BulSocEnv05\\_ANG.pdf](http://www.qit.com/pdf/QIT_BulSocEnv05_ANG.pdf)
- QIT. 2007. *Sustainable development report 2007*, Rio Tinto et QIT-Fer et Titane Inc.  
[http://www.qit.com/pdf/QIT\\_SDR07\\_en.pdf](http://www.qit.com/pdf/QIT_SDR07_en.pdf)
- Rietveld, H.M., 1993. *The Rietveld Method*. Oxford University Press.
- Rio tinto. 2008. *Fer et titane sustainable development report 2008*. Rio Tinto et QIT-FER et Titane Inc., [http://www.qit.com/pdf/RTFT\\_SDR08\\_en\\_final.pdf](http://www.qit.com/pdf/RTFT_SDR08_en_final.pdf)
- 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 (5), 873-880.
- Rinker, M. J., Nicholson, R. V., Venhuis, M. A. et Swarbrick, B. 2003 "Implications of Non-Acid Metal Leaching on Mine Rock Management at a Nickel Mine in Permafrost Terrain: 1 – Mine Rock Evaluation". *Proceedings of the Sudbury 2003 Mining and the Environment International Conference*, CD-ROM.
- Roberts, D. R., Scheidegger, A. M., et Sparks, D. L. 1999. "Kinetics of mixed Ni-Al precipitate formation on a soil clay fraction". *Environmental Science and Technology* 33, 3749-3754.
- Sapsford, D. J., Bowell, R. J., Dey, M., et Williams, K. P. 2009. "Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage". *Minerals Engineering* 22, 25-36.
- Scharer, J. M., Pettit, C. M., Kirkaldy, J. L., Bolduc, L., Halbert, B. E. et Chambers, D. B. 2000. "Leaching of metals from sulphide mine wastes at neutral pH". *Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICARD*, volume I, Denver, USA, p.191-201.

- Scharer, J. M., Garga, V., Smith, R. et Halbert, B. E. 1991 "Use of steady state models for assessing acid generation in pyritic mine tailings". *Proceedings of the 2nd International Conference on Acid Rock Drainage, Montréal*. CANMET, Ottawa, Canada, Vol. 2, pp 211–229
- Scharer, J. M., Nicholson, R. V., Halbert, B., et Snodgrass, W. J. 1994. "A computer program to assess acid generation in pyrite tailings". In: *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. American Chemical Society.
- Scheckel, K. G., Scheinost, A. C., Ford, R. G., et Sparks, D. L. 2000. "Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates--a dissolution kinetics study". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2727-2735.
- Scheckel, K. G., et Sparks, D. L. 2001a. "Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral-water interface". *Soil Science Society of America Journal* 65, 719-728.
- Scheckel, K. G., et Sparks, D. L. 2001b. "Division S-2 - Soil chemistry: Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces". *Soil Science Society of America Journal* 65, 685-694.
- Scheidegger, A. M., Lamble, G. M., et Sparks, D. L. 1997. "Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides". *Journal of Colloid and Interface Science* 186, 118-128.
- Scheidegger, A. M., Strawn, D. G., Lamble, G. M., et Sparks, D. L. 1998. "The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2233-2245.
- Scheinost, A. C., Ford, R. G., et Sparks, D. L. 1999. "The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3193-3203.
- Scheinost, A. C., et Sparks, D. L. 2000. "Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis". *Journal of Colloid and Interface Science* 223, 167-178.
- Schott, J., Berner, R. A., et Sjöberg, E. L. 1981. "Mechanism of pyroxene and amphibole weathering-I. Experimental studies of iron-free minerals". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2123-2135.
- Schroeder, P. A., Le Golvan, J. J., et Roden, M. F. 2002. Weathering of ilmenite from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont. *American Mineralogist* 87, 1616-1625.
- Schweda, P., Sjöberg, L., et Södervall, U. 1997. "Near-surface composition of acid-leached labradorite investigated by SIMS". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1985-1994.
- Sen Gupta, S., et Bhattacharyya, K. G. 2006. "Adsorption of Ni(II) on clays". *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 21-32.

- Sen Gupta, S., et Bhattacharyya, K. G. 2008. "Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium". *Journal of Environmental Management* 87, 46-58.
- Sharma, P., Singh, G., et Tomar, R. 2009. "Synthesis and characterization of an analogue of heulandite: Sorption applications for thorium(IV), europium(III), samarium(II) and iron(III) recovery from aqueous waste". *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 298-308.
- Smith, L., Neuner, M., Gupton, M., Moore, M., Bailey, B. L., Blowes, D. W., Smith, D. L., et Segeo, D. C. 2009. "Diavik waste rock project: from the laboratory to the Canadian arctic". *Proceedings of the 2009, securing the Future and 8th ICARD*, June 22-26, Skelleftea, Sweden.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., et Smith, R. M. 1978. "Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils". EPA report no. EPA-600/2-78-054 pp.47-50
- Sparks, D. L. 2001. "Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers". *Geoderma* 100, 303-319.
- Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York.
- SRK Consulting Ltd. 1989. *Draft Acid Rock Drainage Technical Guide*. Vancouver.
- SRK Consulting Ltd. and Mehling Environmental Management Inc. 2006. *Update on cold temperature effects on geochemical weathering*. MEND Report 1.61.6.
- Stefánsson, A. 2001. "Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters: I. Calculation of mineral solubilities from 0°C to 350°C". *Chemical Geology* 172, 225-250.
- Strömberg, B., et Banwart, S. 1999. "Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: Scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments". *Journal of Contaminant Hydrology* 39, 59-89.
- Subramanyam, B., et Das, A. 2009. "Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses". *Desalination* 249(3): 914-921.
- Swedlund, P. J., et Webster, J. G. 2001. "Cu and Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite". *Applied Geochemistry* 16, 503-511.
- Swedlund, P. J., Webster, J. G., et Miskelly, G. M. 2003. "The effect of SO<sub>4</sub> on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity". *Applied Geochemistry* 18, 1671-1689.
- Swedlund, P. J., Webster, J. G., et Miskelly, G. M. 2009. "Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1548-1562.

- Tan, X., Chen, C., Yu, S., et Wang, X. 2008. "Sorption of Ni<sup>2+</sup> on Na-rectorite studied by batch and spectroscopy methods". *Applied Geochemistry* 23, 2767-2777.
- Thompson, H. A., Parks, G. A., et Brown, G. E. 2000. "Formation and Release of Cobalt(II) Sorption and Precipitation Products in Aging Kaolinite-Water Slurries". *Journal of Colloid and Interface Science* 222, 241-253.
- USEPA. 1999. *MINTEQA2, Metal Speciation Equilibrium Model for Surface and Ground Water, version 4.0*. <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.html>
- van der Lee, J., et De Windt, L. 2002. *CHESS Tutorial and Cookbook: Updated for version 3.0. Users Manual Nr. LHM/RD/02/13*, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., et Monroy, M. 2003. "The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings". *Proceedings from Tailings and mine waste '03*. Sweets & Zeitlinger, Vail, CO., USA, pp. 269-279.
- Villeneuve, M. 2004. « Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques ». Mémoire de maîtrise, Département des génies civil, géologique et des mines. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qué., Canada.
- Villeneuve, M., Bussière, B., et Benzaazoua, M. 2009. "Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential". *Proceedings from Securing the Future and 8th ICARD*. Skelleftea, Sweden.
- Wang, X.-S., Huang, J., Hu, H.-Q., Wang, J. et Qin, Y. 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite. *Journal of Hazardous Materials* 142, 468-476.
- White, A. F., Peterson, M. L., et Hochella Jr, M. F. 1994. "Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1859-1875.
- White, A. F., et Peterson, M. L. 1996. "Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II) -containing oxides". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3799-3814.
- White W. W., III, Lapakko K. A., et Cox R. L. 1999. "Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation". Dans *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues*. (Plumlee, G. S. et Logsdon, M. J., eds.). Rev. Econ. Geol. 6A, pp.325-338.
- White, A. F., et Brantley, S. L. 2003. "The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field?" *Chemical Geology* 202, 479-506.

- Wolery, T. 1992. EQ3/6: *A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide*. Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA)
- Xiao, Y., et Lasaga, A. C. 1994. "Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution:  $H^+(H_3O^+)$  catalysis". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5379-5400.
- Yamaguchi, N. U., Scheinost, A. C., et Sparks, D. L. 2002. "Influence of gibbsite surface area and citrate on Ni sorption mechanisms at pH 7.5". *Clays and Clay Minerals* 50, 784-790.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., et Güzel, F. 2003. "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by Kaolinite". *Water Research* 37, 948-952.
- Zagury, G. J., Colombano, S. M., Narasiah, K. S., et Ballivy, G. 1997. "Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry". *Stabilisation de residus acides miniers par des residus alcalins d'usines de pates et papiers* 18, 959-973.
- Zagury, G., Bedeaux, C., Welfringer, B., 2009. Influence of Mercury Speciation and Fractionation on Bioaccessibility in Soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, 371-379.
- Zakaznova-Herzog, V. P., Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., et Tse, J. S. 2006. "High resolution core and valence band XPS spectra of non-conductor pyroxenes". *Surface Science* 600, 3175-3186.
- Zakaznova-Herzog, V. P., Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., et Tse, J. S. 2008. "Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 69-86.
- Zhang, L., et Lüttge, A. 2009. "Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6757-6770.

**APPENDICE A**  
**CELLULES HUMIDES (CD-ROM)**

**APPENDICE B**  
**MINI-CELLULES D'ALTÉRATION (CD-ROM)**



**APPENDICE C**  
**CELLULES DE TERRAIN (CD-ROM)**

**APPENDICE D**  
**MEB – RAPPORTS D'OBSERVATIONS (CD-ROM)**

**APPENDICE E**  
**ESSAIS DE SORPTION EN BATCH (CD-ROM)**

**APPENDICE F**  
**FTIR (CD-ROM)**

**APPENDICE G**  
**XPS (CD-ROM)**

**APPENDICE H  
DRX (CD-ROM)**

**APPENDICE I**  
**EXTRACTIONS SÉQUENTIELLES (CD-ROM)**