

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

STABILISATION DE REJETS MINIERS POLLUÉS À L'ARSENIC À L'AIDE DE SOUS-PRODUITS
CIMENTAIRES : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA CRISTALLOCHIMIE SUR LE RISQUE DE
MOBILISATION DES POLLUANTS

THÈSE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

SAMUEL COUSSY

EN CO-TUTELLE AVEC L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON (FRANCE)

OCTOBRE 2011



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.

Τάχα μὲν ἔστιν τάχα δ' οὐχ ἔστιν
Sextus Empiricus, *Hypotyposes*, I, 21.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en tout premier lieu mes encadrants, sans qui cette thèse n'aurait pas été possible, et particulièrement Mostafa Benzaazoua pour ses encouragements fréquents ("excellent !") et Denise Blanc pour son aide salvatrice durant certaines manips. Merci aussi à Pierre Moszkowicz pour ses conseils avisés, et à Bruno Bussière pour ses relectures rapides (et ô combien bénéfiques pour améliorer l'anglais). Je souhaite aussi remercier chaleureusement les équipes techniques des deux bords de l'Atlantique, respectivement Hervé et David sur le vieux continent, et Yvan, Mathieu, Mélanie et Alain, dignes représentants de l'Amérique francophone.

Merci aussi à tous mes collègues et amis côtoyés au cours de ces quatre années, au laboratoire ou ailleurs : Ronan, Julien, Claire, Aurélie, Nicolas, Marie, Mao-Zhe, Baptiste en France (ah, les petits cafés du RU bien corsés), et Thomas (quel aviateur!), Marie-Pier, Drissa, Hassan (Dr House), Bruno, Ben, Véro, Ge & Greg (l'un ne va pas sans l'autre) au Québec. Une pensée toute spéciale à mon compère Oliv', un savant mélange de culture savoyarde et chibougamiennaise à lui seul, et qui ne savait pas qu'il était un sportif dans l'âme avant d'être mélomane.

Je tiens aussi à saluer mes chers "roots", qui n'hésitent jamais à s'embarquer dans des périple tous plus ou moins hasardeux et épiques, et pour qui le monde n'a plus de frontières : Vince, Jon, Céline, Romain, Julien et Nono.

Un merci tout particulier aux hauts-alpins indéracinables, de vrai montagnards comme on n'en voit plus, et particulièrement à Chris, l'ami de toujours, à Rémi et Janie, ainsi qu'à mon "cousin" Édouard.

Pour terminer, mes pensées vont vers ma famille : Jean-Luc, Christine, Joseph et Mathilde, pour leur soutien indéfectible, et vers Virginie, ma compagne, auprès de qui vivre est toujours un grand bonheur.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	XVIII
LISTE DES SYMBOLES.....	XX
RÉSUMÉ.....	XXII
ABSTRACT.....	XXIV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	8
1.1 LES REJETS MINERS ET LE DRAINAGE MINIER CONTAMINÉ.....	8
1.1.1 Généralités sur les étapes de la production minière.....	8
1.1.2 La formation du drainage minier.....	10
1.2 L'ARSENIC DANS L'INDUSTRIE MINIÈRE.....	12
1.2.1 Généralités sur l'arsenic.....	12
1.2.2 Sources primaires des formes arséniées en exploitation minière.....	14
1.3 LA LIBÉRATION ET LA MOBILISATION DE L'ARSENIC AU COURS DU DMA OU DNC.....	18
1.3.1 La libération de l'arsenic.....	18
1.3.2 La mobilité de l'arsenic dans les effluents miniers.....	19
1.3.3 Normes concernant les seuils d'arsenic dans les effluents.....	21
1.4 LE REMBLAI MINIER EN PÂTE CIMENTÉ : UNE TECHNIQUE DE GESTION DES REJETS DE CONCENTRATEUR.....	23
1.4.1 Généralités.....	23
1.4.2 Les liants hydrauliques : composition et réactivité.....	28
1.5 INTERACTION DES PHASES CIMENTAIRES AVEC L'ARSENIC.....	43
1.5.1 Les divers modes d'interaction.....	43
1.5.2 Évolution des arsénates de calcium en fonction de facteurs externes.....	45
1.5.3 Le rôle des oxyhydroxides de fer.....	46
1.5.4 Interactions entre arsenic soluble et hydrates cimentaires.....	47
1.5.5 Le cas particulier du remblai minier en pâte cimenté.....	48

1.6 LES OUTILS D'ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE.....	49
1.6.1 <i>Les outils généraux d'évaluation environnementale</i>	49
1.6.2 <i>Les outils d'évaluation environnementale dans le cas des rejets miniers</i>	51
1.6.3 <i>Les tests de lixiviation</i>	55
1.6.4 <i>Les procédés d'évaluation environnementale dans le cas des RMPC</i>	56
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	58
2.1 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE.....	58
2.2 ÉLABORATION DES SPÉCIMENS DE RMPC ET TESTS DE RÉSISTANCE À LA COMPRESSION.....	60
2.2.1 <i>Remblai en pâte synthétique enrichi en arsenic</i>	60
2.2.2 <i>Remblai minier en pâte à base de rejet minier issu d'une mine d'or</i>	64
2.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE DES SOLIDES.....	66
2.3.1 <i>Digestion intégrale des solides et analyse chimique des digestats</i>	66
2.3.2 <i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>	67
2.3.3 <i>La diffraction des rayons X</i>	71
2.3.4 <i>La microscopie électronique à balayage</i>	72
2.3.5 <i>La spectroscopie d'absorption des rayons X</i>	75
2.4 MÉTHODOLOGIE D'ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE ET CHOIX DES TESTS DE LIXIVIATION	84
2.4.1 <i>Contexte de l'étude</i>	84
2.4.2 <i>Critères de sélection et mise en œuvre des essais dans l'étude</i>	84
2.5 LA MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT À LA LIXIVIATION	86
2.5.1 <i>Méthodologie</i>	86
2.5.2 <i>Simulation numérique et logiciel utilisé</i>	88
2.5.3 <i>Formalisme mathématique utilisé sous PHREEQC</i>	89
2.5.4 <i>Compilation d'une base de données dédiée aux matrices RMPC</i>	92
CHAPITRE 3 MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC CEMENTED PASTE BACKFILL CONTAMINATED WITH ARSENIC.....	93
3.1 RÉSUMÉ	93
3.2 ABSTRACT	94
3.3 INTRODUCTION	95
3.4 EXPERIMENTAL.....	97
3.4.1 <i>Synthetic contaminated mixing waters</i>	97
3.4.2 <i>Cemented paste backfill preparation</i>	98
3.4.3 <i>Isolation of the cementitious fraction</i>	99

3.4.4 Analytical apparatus	100
3.5 RESULTS	102
3.5.1 X-Ray diffraction results.....	102
3.5.2 Fourier Transform Infrared results.....	105
3.5.3 SEM observations and EDS microanalysis	109
3.5.4 X-Ray absorption fine structure analysis.....	117
3.6 DISCUSSION	119
3.6.1 Mineralogy of CPB and its evolution regarding contamination levels.....	119
3.6.2 Speciation of arsenic in CPB cementitious systems.....	120
3.7 CONCLUSION.....	122
3.8 ACKNOWLEDGEMENT	123
CHAPITRE 4 STABILIZATION/SOLIDIFICATION OF ARSENIC IN CEMENTED PASTE BACKFILL: GEOCHEMICAL MODELING AS A MINERALOGICAL CHARACTERIZATION TOOL	124
4.1 RÉSUMÉ	124
4.2 ABSTRACT	125
4.3 INTRODUCTION	126
4.4 MATERIAL AND METHODS	127
4.4.1 Paste backfill preparation	127
4.4.2 Analytical apparatus for mineralogical investigations.....	130
4.4.3 Differential acid neutralization analysis	130
4.4.4 Numerical modeling	132
4.5 RESULTS	134
4.5.1 Mineral characterization.....	134
4.5.2 Mineral assemblage and quantification of the mineral phases	135
4.5.3 Arsenic compounds.....	140
4.6 CONCLUSIONS	143
4.7 ACKNOWLEDGMENTS.....	144
CHAPITRE 5 ASSESSMENT OF ARSENIC IMMOBILIZATION IN SYNTHETICALLY PREPARED CEMENTED PASTE BACKFILL SPECIMENS	145
5.1 RÉSUMÉ	145
5.2 ABSTRACT	146
5.3 INTRODUCTION	147

5.4 MATERIALS AND METHODS	149
5.4.1 <i>Paste backfill preparation</i>	149
5.4.2 <i>Leaching tests</i>	152
5.5 EXPERIMENTAL RESULTS	155
5.5.1 <i>Mechanical behaviour</i>	155
5.5.2 <i>Bulk composition of CPB samples</i>	156
5.5.3 <i>TLT results</i>	158
5.5.4 <i>Differential acid neutralization analysis results</i>	165
5.5.5 <i>Weathering cell test results</i>	170
5.6 DISCUSSION	174
5.7 CONCLUSION	177
5.8 ACKNOWLEDGMENT	177
CHAPITRE 6 ARSENIC STABILITY IN ARSENOPYRITE-RICH CEMENTED PASTE BACKFILLS: A LEACHING TEST-BASED ASSESSMENT	178
6.1 RÉSUMÉ	178
6.2 ABSTRACT	179
6.3 INTRODUCTION	179
6.4 MATERIAL AND METHODS	182
6.4.1 <i>Tailings characteristics</i>	182
6.4.2 <i>Paste backfill samples preparation and mechanical strengths</i>	183
6.4.3 <i>Leaching tests</i>	185
6.4.4 <i>Mineralogical characterization of cemented paste backfill samples</i>	187
6.5 RESULTS	188
6.5.1 <i>Mineralogical characteristics of the tailings</i>	188
6.5.2 <i>Mechanical behaviour</i>	191
6.5.3 <i>TLT results</i>	192
6.5.4 <i>Kinetic test results: weathering cells tests</i>	195
6.5.5 <i>pH-dependent leaching tests: ANC</i>	201
6.6 DISCUSSION: COMPARISON OF THE DIFFERENT LEACHING TESTS RESULTS	203
6.6.1 <i>Retention capacity of the three matrices and release mechanisms</i>	203
6.6.2 <i>Relationship between arsenic release and sulphide oxidation</i>	203
6.6.3 <i>Solubility and nature of arsenic phases</i>	205
6.7 CONCLUSIONS	208
6.8 ACKNOWLEDGMENTS	208

CHAPITRE 7 ARSENIC SPECIATION IN CEMENTED PASTE BACKFILLS AND SYNTHETICALLY PREPARED CALCIUM-SILICATE-HYDRATES: A XAFS STUDY.....	210
7.1 RÉSUMÉ	210
7.2 ABSTRACT	211
7.3 INTRODUCTION	212
7.4 MATERIAL AND METHODS	215
7.4.1 <i>Paste backfill preparation</i>	215
7.4.2 <i>Synthesis of C-S-H gels and adsorption/co-precipitation experiments</i>	217
7.4.3 <i>X-ray absorption fine structure experiments</i>	219
7.5 RESULTS	224
7.5.1 <i>Arsenic behavior in synthetically prepared CPB</i>	224
7.5.2 <i>Arsenic speciation in synthetic C-S-H</i>	232
7.6 DISCUSSION	236
7.6.1 <i>Arsenic speciation in synthetically prepared cemented paste backfill</i>	236
7.6.2 <i>Arsenic speciation in C-S-H</i>	237
7.7 CONCLUSIONS	239
7.8 AKNOWLEDGMENT	239
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE.....	241
8.1 COMPORTEMENT GÉNÉRAL DE L'ARSENIC DANS LES RMPC.....	241
8.1.1 <i>L'arsenic dans les remblais dont le rejet provient de la mine Casa Berardi</i>	241
8.1.2 <i>Le comportement de l'arsenic dans les RMPC synthétiques (à base de silice)</i>	242
8.2 NATURE DES PHASES ARSÉNIÉES EN CONDITIONS DE S/S PAR RMPC	243
8.2.1 <i>Résultats des investigations minéralogiques</i>	243
8.2.2 <i>Résultats des tests d'adsorption sur des spécimens synthétiques de RMPC</i>	246
8.3 LA SOLUBILITÉ DES PHASES ARSÉNIÉES DANS LES RMPC.....	253
8.3.1 <i>Influence du pH sur la solubilité des composés arséniés</i>	253
8.3.2 <i>L'influence des conditions climatiques</i>	259
8.4 ÉVALUATION DU RISQUE DE RELARGAGE DE L'AS DANS L'ENVIRONNEMENT	260
8.4.1 <i>Microstructure des RMPC synthétiques</i>	260
8.4.2 <i>Résultats des essais triaxiaux de perméabilité</i>	264
8.4.3 <i>Les mécanismes de transfert de l'As dans l'environnement</i>	267
CONCLUSION GÉNÉRALE	269
RÉSUMÉ DES CHAPITRES	270

<i>Chapitre 3</i>	270
<i>Chapitre 4</i>	271
<i>Chapitre 5</i>	271
<i>Chapitre 6</i>	272
<i>Chapitre 7</i>	273
<i>Chapitre 8</i>	273
DERNIÈRES REMARQUES.....	275
RÉFÉRENCES.....	277
APPENDICE A SCRIPTS PHREEQC.....	297
APPENDICE B RÉSULTATS DES TESTS DE LIXIVIATIONS SUR LE REMLAI SYNTHÉTIQUE ET SUR LE REMLAI À BASE DE REJET MINIER (VALEURS NUMÉRIQUES).....	302
APPENDICE C COMBINAISON LINAIRES DE MINÉRAUX DE RÉFÉRENCES POUR LES ÉCHANTILLONS DE REMLAI À BASE DE REJET MINIER EN MODE XANES.....	338
APPENDICE D DIFFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS DE C-S-H SYNTHÉTIQUES ARTIFICIELLEMENT ENRICHIS EN AS.....	342

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma récapitulant les principaux mécanismes de drainage minier contaminé.	12
Figure 1.2 Diagramme Eh-pH des espèces aqueuses de l'arsenic dans le système As-O ₂ -H ₂ O, à 25° C et 1 bar. La zone grisée représente les conditions de pH du DMA. (Modifié d'après Smedley et Kinniburgh, 2002).	20
Figure 1.3 Schéma des composantes d'une galerie remblayée par un remblai minier en pâte cimenté (d'après Belem et Benzaazoua, 2008).	27
Figure 1.4 Diagramme ternaire CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ indiquant la composition de plusieurs types de liants hydrauliques et pouzzolaniques (modifié d'après Glasser, 1997).	31
Figure 1.5 Schéma illustrant l'importance relative au cours du temps des réactions de dissolution et de précipitation du liant dans la prise du remblai en pâte (d'après Benzaazoua <i>et al.</i> , 2004a).	39
Figure 1.6 Diagramme de solubilité des arsénates de calcium à 23 °C ([Ca ²⁺] = 0,1 mol.l ⁻¹). D'après les constantes de solubilités données par Bothe et Brown, 1999a. A : Guérinite – Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O ; B : CaHAsO ₄ ·H ₂ O ; C : Ferrarisite – Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O ; D : Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·3 ² / ₃ H ₂ O ; E : Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4 ¹ / ₄ H ₂ O.	44
Figure 1.7 Diagramme de solubilité des composés arséniés en fonction du pH. Compilation réalisée par Benzaazoua <i>et al.</i> (2004b) d'après des données de Robins (1984), Mirza <i>et al.</i> (1988) et Vircikova <i>et al.</i> (1995).	46
Figure 1.8 Structure cristalline de l'ettringite projetée sur le plan (0001). Les atomes Ca sont représentés en bleu foncé, les atomes O en rouge, les atomes Al en bleu clair, les tétraèdres de sulfate en jaune et les atomes H en gris (d'après Clark <i>et al.</i> , 2008).	48
Figure 2.1 Organigramme du protocole expérimental.	59
Figure 2.2 Localisation de la mine Casa Berardi au Québec.	64
Figure 2.3 La diffraction des rayons X selon des plans réticulaires séparés par une même distance <i>d</i> (d'après Mason et Berry, 1968).	71
Figure 2.4 Schéma simplifié des interactions faisceau primaire – échantillon (e _A : électrons Auger ; e _s : électrons secondaires ; e, électrons rétrodiffusés ; RX : rayons X ; Cath : cathodoluminescence ; F : fluorescence X secondaire). D'après Mermillod-Blondin, 2005.	74
Figure 2.5 Vue aérienne du synchrotron Advanced Photon Source (Argonne, USA).	76
Figure 2.6 Dispositif expérimental au niveau d'une ligne de lumière (PNCSRF, Advanced Photon Source).	77
Figure 2.7 Trajet des rayons X dans une ligne de lumière (d'après Newville, 2004).	77

Figure 2.8 Illustration de l'effet photo-électrique, et de l'éjection d'un électron de cœur dans le continuum (d'après Newville, 2004).	78
Figure 2.9 Illustration schématique de l'absorption au seuil K du manganèse. Les phénomènes d'interférence sont représentés sur la figure (<i>cf.</i> texte). D'après Penner-Hahn, 1999.	80
Figure 2.10 Illustration des informations contenues dans un spectre EXAFS. D'après Penner-Hahn, 1999.	81
Figure 3.1 Diffraction patterns corresponding to Portland cement based CPB (QC samples). C: calcite, E: ettringite, G: gypsum, P: portlandite, Q: quartz.	102
Figure 3.2 Diffraction patterns corresponding to fly ash based CPB (QF samples). C: calcite, E: ettringite, G: gypsum, M: mullite, P: portlandite, Q: quartz.	104
Figure 3.3 A. FT-IR spectra of Portland cement based CPB samples. B. 3350-3750 cm^{-1} zone of the FT-IR spectra.	106
Figure 3.4 A. FT-IR spectra of fly ash based CPB samples. B. 3350-3750 cm^{-1} zone of the FT-IR spectra.	107
Figure 3.5 SEM-SE image of porous calcium silicate hydrate (C-S-H) in QC0 cementitious fraction. The black square denotes punctual EDS analysis location.	109
Figure 3.6 SEM-SE image of gypsum in QC2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location.	110
Figure 3.7 SEM-SE image of amorphous cenosphere in QF0 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location.	111
Figure 3.8 A. SEM-SE image of an As-rich aggregate in QF2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum of this compound.	112
Figure 3.9 A. SEM-BSE image (polished section) of a grain of Ca-Fe-As-S compound (center) in QC2 sample. The black point denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum of this compound.	113
Figure 3.10 A. SEM-BSE image (polished section) of a diffuse C-S-H aggregate containing As in the QC2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum.	114
Figure 3.11 A. SEM-BSE image (polished section) of apatite-like mineral containing As in QF2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum.	116
Figure 3.12 As-K edge XANES spectra of QC2 and QF2 samples, with As-reference compounds for comparison. asd: arseniosiderite, caas: synthetic calcium arsenate, fa: synthetic ferric arsenate,	

fh: Arsenical ferrihydrite, naas: sodium arsenate, pp: picroparmacolite, sc: scorodite, yuk: yukonite.	118
Figure 4.1 Differential analysis and titration curves of the experimental and simulation results.	136
Figure 4.2 Experimental and simulated leaching curves for QC1 sample.	139
Figure 4.3 Evolution of the saturation indices of the various calcium arsenates tested for QC1 as a function of pH.	140
Figure 4.4 Comparison of As release during the leaching test (A) and arsenate-apatite amounts (B) for QC1.	141
Figure 4.5 Evolution of the As released for QC2 with two different amounts of hydrogarnets: A. $C_3FH_6 + C_3AH_6 = 8.08 \times 10^{-4}$ mmol/g; B. $C_3FH_6 + C_3AH_6 = 8.08 \times 10^{-2}$ mmol/g.	142
Figure 5.1 Mechanical behaviour of the CPB as a function of curing time.	156
Figure 5.2 Evolution of pH (a) and conductivity (b) during TLT for Portland cement based samples (QC) and fly ash based samples (QF).	158
Figure 5.3 Cumulative release of (a) calcium, (b) iron, (c) potassium, (d) sodium and (e) sulphates during TLT for Portland cement based samples (QC) and fly ash (QF) based samples.	160
Figure 5.4 As release and pH evolution after each extraction during TLT for Portland cement based samples (QC) and fly ash based samples (QF).	162
Figure 5.5 Flux of As during TLT for Portland cement and fly ash based contaminated samples (QC1, QC2, QF1 and QF2).	164
Figure 5.6 Cumulative release of arsenic during TLT for Portland cement and fly ash based contaminated samples (QC1, QC2, QF1 and QF2).	165
Figure 5.7 Acid neutralizing capacities of Portland cement based samples (QC) and fly ash based samples (QF).	166
Figure 5.8 Differential analysis curves of Portland cement based samples (QC) and identification of the assumed mineral assemblages.	167
Figure 5.9 Differential analysis curves of fly ash based samples (QF) and identification of the assumed mineral assemblages.	168
Figure 5.10 Variation in arsenic solubility with pH in differential acid neutralization analysis.	169
Figure 5.11 pH evolution during the weathering cell test for Portland cement based samples (a) and fly ash based samples (b).	171
Figure 5.12 Calcium (a and c) and sulphate (b and d) release during the weathering cell test for Portland cement (a and b) and fly ash (c and d) based materials.	172
Figure 5.13 Arsenic release during weathering cell test for Portland cement (a) and fly ash (b) based materials.	173

Figure 5.14 Pieces of transversal sections from Portland cement and fly ash based CPB monoliths after 64 days of TLT. a: QC0, b: QF0, c: QC1, d: QF1, e: QC2, f: QF2. Black and white arrows mark the leaching fronts.	175
Figure 6.1 Cumulative particle size distribution of Casa Berardi tailings.	189
Figure 6.2 SEM image of arsenopyrite in Casa Berardi tailings.	191
Figure 6.3 Mechanical behaviour of the three CPB as a function of curing time.	192
Figure 6.4 Cumulative arsenic release during TLT.	193
Figure 6.5 Arsenic and pH evolution during each TLT extraction.	194
Figure 6.6 Cumulative arsenic release for the weathering cells tests.	195
Figure 6.7 pH evolution and arsenic release for each extraction during the weathering cells tests. ...	197
Figure 6.8 Si release for each extraction during the weathering cells tests for OPC-S.	198
Figure 6.9 Evolution of redox potential during the weathering cells tests.	199
Figure 6.10 Calcium and sulphur release for each extraction during the weathering cells tests.	200
Figure 6.11 Acid neutralizing capacities of OPC, OPC-FA and OPC-S paste mixtures.	201
Figure 6.12 Arsenic solubility according to pH decrease during ANC test.	202
Figure 6.13 Oxidation-neutralization curves of the weathering cells tests.	204
Figure 6.14 As K-edge XANES spectra of the CPB samples. XANES spectra of arsenopyrite and Casa Berardi tailings were shown for comparison.	206
Figure 7.1 As K-edge XANES spectra of the CPB samples.	224
Figure 7.2 Comparison of white-line peaks of CPB samples in the first derivative of the XANES spectrum. An inflection point at 11869 eV is present for QC3-28, QF3-1-28 and QF3-2-28, indicating the presence of As(III) in those samples.	225
Figure 7.3 As K-edge k^3 -weighted extended X-ray absorption fine structure spectroscopy spectra of the CPB samples.	227
Figure 7.4 Fourier Transform magnitude of the k^3 -weighted EXAFS spectra of the CPB samples between 3 and 13 \AA^{-1} (uncorrected for phase shift).	228
Figure 7.5 Least squares fit of EXAFS spectra for CPB samples with a combination of one or two As references. A: QC2-66, B: QF2-66.	229
Figure 7.5 (continued) Least squares fit of EXAFS spectra for CPB samples with a combination of two or three As references. C: QC3-28, D: QF3-2-28.	230
Figure 7.5 (continued) Least squares fit of EXAFS spectra for CPB samples with a combination of two or three As references. E: QF3-1-28.	231

Figure 7.6 As K-edge k^3 -weighted EXAFS spectra of the C-S-H samples. Solid lines represent the experimental data and lines with circle represent fitted data. a. C-S-H 0.8-1, b. CoC-S-H 0.8-1, c. C-S-H 1.4-1, d. CoC-S-H 1.4-1.	233
Figure 7.7 Fourier Transform magnitude of the k^3 -weighted EXAFS spectra of the C-S-H samples between 3 and 13 \AA^{-1} (uncorrected for phase shift). Solid lines represent the experimental data and lines with circle represent fitted data. a. C-S-H 0.8-1, b. CoC-S-H 0.8-1, c. C-S-H 1.4-1, d. CoC-S-H 1.4-1.	234
Figure 8.1 Quantité d'arsenic adsorbé (q_e) en fonction de la concentration d'arsenic à l'équilibre (C_e) pour les échantillons QC0, QC2, QF0 et QF2, et modèles de Freundlich ou de Langmuir correspondants.	250
Figure 8.2 Résultats de la modélisation des essais de sorption pour l'échantillon QC0, avec : a. prise en compte de la sorption et de la précipitation de johnbaumite, et b. prise en compte de la sorption uniquement.	252
Figure 8.3 Évolution des indices de saturation en fonction du pH de plusieurs arséniate de calcium, modélisée dans le cas de l'analyse différentielle de neutralisation acide d'une matrice de type QC1 (teneur initiale = $1e^{-7}$ mol pour chaque arséniate).	254
Figure 8.4 Courbes d'analyse différentielle de neutralisation acide pour l'échantillon QF2.	256
Figure 8.5 Évolutions de la teneur en éléments simulée et expérimentale pour l'échantillon QF2.	258
Figure 8.6 Répartition de la porosité dans les échantillons QC0, QC1 et QF0.	262
Figure 8.7 Dispositif expérimental de l'essai triaxial de perméabilité (schéma tiré de ASTM, 1990).	265
Figure 8.8 Présentation schématique des mécanismes de transfert de l'As en RMPC (d'après Imyim, 2000). C_{As} : concentration de l'As sous forme mobile (soluble) dans l'eau des pores ; S_{As} : concentration de l'As sous forme immobile (précipité ou adsorbé).	268

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de l'arsenic (forme allotropique γ). Modifié d'après Laperche <i>et al.</i> , 2003; Lide, 2005.....	13
Tableau 1.2 Principaux minéraux porteurs d'arsenic (modifié d'après Chatain, 2004; Laperche <i>et al.</i> , 2003; Smedley et Kinniburgh, 2002).....	15
Tableau 1.3 Résumé des normes et recommandations concernant les teneurs maximales en arsenic admises dans les eaux.....	22
Tableau 1.4 Résumé des caractéristiques des trois types de remblai minier (d'après Landriault <i>et al.</i> , 1997; Henderson <i>et al.</i> , 1997).....	25
Tableau 1.5 Les minéraux du clinker Portland (d'après Taylor, 1990 et Stutzman, 2004).....	28
Tableau 1.6 Principales différences entre les bétons/mortiers et les remblais minier en pâte cimentés (d'après Benzaazoua <i>et al.</i> , 2004a).....	33
Tableau 1.7 Réactions d'hydratation simplifiées d'un ciment Portland (Source : Peyronnard, 2008; Emanuelson et Hansen, 1997).....	34
Tableau 1.8 Les principales phases du ciment Portland hydraté (d'après Glasser, 1997; Matschei <i>et al.</i> , 2007b).....	36
Tableau 1.9 Principales réactions pouzzolaniques pour les cendres volantes pauvres en calcium (Papadakis, 1999).....	37
Tableau 1.10 Les principaux essais statiques et cinétiques utilisés au Canada et aux États-Unis (d'après MEND, 1991).....	52
Tableau 2.1 Composition chimique des liants utilisés dans la fabrication de remblai synthétique.....	62
Tableau 2.2 Position des pics d'absorbance (en cm^{-1}) pour les minéraux cimentaires principaux (modifié d'après Fried, 2006).....	70
Tableau 2.3 Description des mots-clés PHREEQC utilisés dans cette étude.....	88
Table 3.1 Synthetic contaminated water compositions.....	98
Table 3.2 Paste backfill characteristics.....	99
Table 3.3 Reference As minerals used for XAFS investigation.....	101
Table 3.4 Relative proportion of QC crystalline minerals estimated by Rietveld analysis.....	103
Table 3.5 Relative proportion of QF crystalline minerals estimated by Rietveld analysis.....	105
Table 3.6 FT-IR characterization of the CPB samples.....	108

Table 3.7 Composition of some C-S-H aggregates in QC2 cementitious fraction determined by EDS analysis (wt.%) ^a	115
Table 3.8 Composition of some minerals in QF2 cementitious fraction (wt.%) ^a	117
Table 4.1 Synthetic AMD water compositions.....	128
Table 4.2 Paste backfills characteristics	129
Table 4.3 Reactions and solubility products of As-compounds used in the geochemical modeling ..	133
Table 4.4 Mineralogical investigation results.....	135
Table 4.5 Mineral assemblages and mineral amounts used in the models for the three CPB.....	137
Table 5.1 Synthetic AMD-type water compositions.....	150
Table 5.2 Paste backfill mixtures composition.....	151
Table 5.3 ICP-AES analysis of the main elements of CPB samples	157
Table 5.4 Total As depletion for the three leaching tests (in %)	176
Table 6.1 Oxide analyses of the binders.....	184
Table 6.2 Paste backfills characteristics	184
Table 6.3 ICP-AES analysis of the main elements of Casa Berardi tailings	190
Table 6.4 XRD results for Casa Berardi tailings	190
Table 7.1 Synthetic acid mine drainage (AMD)-type water compositions.....	216
Table 7.2 Paste backfill characteristics.....	217
Table 7.3 Arsenic uptake by adsorption on synthetic C-S-H gels	218
Table 7.4 Characteristics of the C-S-H samples obtained through co-precipitation.....	219
Table 7.5 CPB samples and references samples analyzed by XAFS.....	220
Table 7.6 Determination of the respective amounts of arsenate and arsenite in CPB samples cured at 28 days by least square fitting in XANES region.....	226
Table 7.7 EXAFS fitting results and local environment around central As atoms for C-S-H specimens	235
Table 7.8 Radial distribution up to 4Å of Ca atoms around the arsenic sites in sainfeldite, calculated from the crystal structure (Ferraris and Abbona, 1972).....	238
Tableau 8.1 Analyse par ICP-AES de la teneur en arsenic des solutions de gâchage et des solutions drainées pour les échantillons QC et QF	242
Tableau 8.2 Nature des composés arséniés formés dans les échantillons de RMPC synthétiques.....	244
Tableau 8.3 Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption et valeurs des coefficients de corrélation pour les échantillons QC0, QC2, QF0 et QF2.....	249
Tableau 8.4 Assemblage minéral et quantité de minéraux intégrés dans le modèle pour l'échantillon QF2.....	257

Tableau 8.5 Porosité ouverte à l'eau et porosité capillaire interconnectée pour les échantillons de RMPC synthétiques	263
---	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABA	Acid base accounting
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AFNOR	Agence française de normalisation
AMD	Acid mine drainage
ANC	Acid neutralization capacity
APS	Advanced Photon Source
ASTM	American Society for Testing and Materials
CANMET	Canada Centre for Mineral and Energy Technology
CEMI	Cement I
CND	Contaminated neutral drainage
CPB	Cemented paste backfill
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
CSA	Canadian Standards Association
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction des rayons X
DW	Debye-Waller
EDS	Energy dispersive spectroscopy
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
GU	General use
HDP	High density polyethylene
Hfo	Hydrous ferric oxide
HXMA	Hard X-ray micro-analysis
IAP	Ion activity product
ICP-AES	Inductively coupled plasma – Atomic emission spectrometry
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INSA	Institut national des sciences appliquées

LGCIÉ	Laboratoire de génie civil et d'ingénierie environnementale
MATEIS	Matériaux : ingénierie et science
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs
MEB	Microscope électronique à balayage
MEND	Mine environment neutral drainage program
MS	Multiple scattering
ND	Neutral drainage
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
OMS	Organisation mondiale de la santé
PA	Potentiel d'acidité
PN	Potentiel de neutralisation
PNCSTRF	Pacific Northwest Consortium Synchrotron Radiation Facility
PNC/XOR	Pacific Northwest Consortium/ X-ray Operations and Research
PNC/XSR	Pacific Northwest Consortium/ X-ray Science Division
RMPC	Remblai minier en pâte cimenté
SEM	Scanning electron microscope
SI	Saturation index
SPLP	Synthetic precipitation leaching procedure
SS	Single scattering
S/S	Stabilisation/solidification
TLM	Test de lixiviation sur monolithe
TLT	Tank leaching test
UCS	Unconfined compressive strength/ Uniaxial compressive strength
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VP-SEM	Variable pressure – Scanning electron microscope
WDS	Wavelength dispersive spectroscopy
XAFS	X-ray absorption fine structure
XANES	X-ray absorption near edge structure
XRD	X-Ray diffraction

LISTE DES SYMBOLES

a_i	Activité de l'espèce i (mg.l^{-1})
a	Aire de la section du tube de la colonne d'eau (cm^2)
A	Aire de la section de l'échantillon (cm^2)
A	Absorbance
A_T	Constante d'équilibre de l'isotherme de Temkin (l.mg^{-1})
b_T	Constante de l'isotherme de Temkin
$c_{m,i}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce m dans une réaction, ramené à une mole de l'espèce i (positif pour les réactifs, négatif pour les produits)
C	Concentration (mg.l^{-1})
d	Distance interréticulaire (Å)
d	Diamètre des pores (μm)
D_{10}	Diamètre correspondant à 10 % cumulé de la distribution granulométrique (μm)
e/c	Rapport massique eau sur ciment
E	Énergie du rayonnement (eV)
f	Fonction d'amplitude de diffusion (Å)
F	Constante de Faraday (C.mol^{-1})
G_s	Densité (g.cm^{-3})
h	Hauteur statique de colonne d'eau (cm)
h	Constante de Planck réduite (J.s)
I	Intensité du rayonnement (cd)
IAP	Ion activity product
k	Nombre d'onde du photo-électron (Å^{-1})
k	Conductivité hydraulique (cm.s^{-1})
K	Constante d'équilibre thermodynamique
K_c	Constante de Freundlich
L	Hauteur d'un échantillon (cm)
L/S	Rapport liquide/solide (g.g^{-1} , $\text{cm}^3.\text{cm}^{-2}$)
m	Masse de l'électron (g)
n	Ordre de diffraction

n	Constante d'affinité de l'isotherme de Freundlich
N	Nombre de coordination
N_{\max}	Nombre maximal de variables indépendantes
P	Pression (psi, MPa, kPa)
q_e	Quantité adsorbée (mg.g^{-1})
q_m	Quantité maximale adsorbée (mg.g^{-1})
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
R	Distance interatomique (Å)
SI	Saturation index
t	Temps écoulé entre deux mesures (s)
T	Température (K)
w/c	Water/cement ratio
z	Nombre de charge
γ	Tension superficielle (N.m^{-1})
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
δ	Fonction de décalage de phase
ε	Porosité (%)
θ	Angle de Bragg ($^\circ$)
θ	Angle de contact mercure/solide ($^\circ$)
λ	Longueur d'onde (nm, Å)
μ	Coefficient d'absorption
μ	Force ionique (mol.l^{-1})
σ^2	Coefficient de Debye-Waller (Å^2)
χ	Fonction EXAFS
Ψ_s	Potentiel de surface (V)

RÉSUMÉ

Les remblais miniers en pâte cimentés sont utilisés depuis une vingtaine d'années dans l'industrie minière. La technique consiste à acheminer les rejets de concentrateurs, mélangés à un liant hydraulique (3-7 %) et de l'eau (typiquement 25 %), jusque dans les galeries de mines exploitées. Cela assure une stabilisation mécanique des terrains, qui permet d'améliorer la sécurité des travailleurs et d'augmenter la proportion de minerai récupéré. Cette technique de remblayage est attrayante aussi d'un point de vue environnemental, car elle limite l'impact des rejets miniers en surface et entraîne une diminution de la réactivité des sulfures, à l'origine de drainage minier acide ou de drainage neutre contaminé. Mais le remblai minier peut être aussi envisagé comme une technique de stabilisation/solidification des contaminants contenus dans les rejets miniers, comme l'arsenic entre-autres. L'arsenic est un métalloïde récurrent dans certains rejets de mine exploitant des gisements sulfurés, car il est souvent associé aux sulfures dans des minéraux comme la pyrite ou l'arsénopyrite. L'arsenic possède une solubilité élevée dans une large gamme de conditions Eh-pH, et peut être à l'origine d'une contamination importante des cours d'eaux et des aquifères proches des aires d'entreposage des rejets miniers arséniés.

L'objectif de la thèse est de comprendre le comportement géochimique de l'As dans les remblais miniers en pâte cimentés, afin d'y évaluer la stabilisation/solidification potentielle de ce contaminant. Pour répondre à cette problématique très générale, deux types de remblais sont élaborés en laboratoire. En premier lieu, des échantillons de remblai minier en pâte synthétiques sont fabriqués à partir de silice en remplacement des rejets de concentrateur, et sont enrichis artificiellement en arsenic et en autres contaminants. La fabrication d'un matériau synthétique permet d'isoler la fraction cimentaire des matrices, qui peut alors être caractérisée sans interférences avec les rejets de concentrateurs. En parallèle, des remblais miniers en pâte sont élaborés à partir de rejets miniers arséniés issus d'une mine d'or québécoise en activité. Dans les deux cas, différents liants cimentaires sont testés : du ciment Portland, un mélange de cendres volantes et de ciment Portland, et un mélange de laitier de haut-fourneau et de ciment Portland. Plusieurs types d'investigations sont menés sur les échantillons de remblai en pâte cimentés. Une caractérisation minéralogique est effectuée à l'aide de divers outils comme la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou encore la diffraction des rayons X. Des informations particulières sur le degré d'oxydation et la spéciation de l'arsenic sont tirées d'investigations par spectroscopie d'absorption des rayons X. En parallèle, les échantillons de remblais sont soumis à différents tests de lixiviation complémentaires, afin d'évaluer la mobilité/rétention de l'arsenic dans ces matrices. Enfin, une modélisation géochimique est mise en œuvre à partir des résultats issus des deux études précédentes, afin d'affiner les connaissances sur la nature et la stabilité des composés arséniés dans la fraction cimentaire des remblais étudiés.

Les résultats obtenus indiquent que l'arsenic est mieux stabilisé dans les matrices à base de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau que dans les remblais à base de cendres volantes. Cependant, le relargage en arsenic demeure assez faible dans tous les cas, avec des valeurs qui ne dépassent pas 5 % du contenu en arsenic total initial des remblais. Le comportement à la lixiviation variable d'une matrice à l'autre s'explique par des spéciations et des mécanismes de piégeage de l'arsenic variés. L'arsenic peut précipiter sous forme de minéraux arséniés, principalement sous forme d'arséniates de calcium, mais aussi de divers autres composés secondaires variables d'une matrice à l'autre. Un piégeage physique des grains de rejets miniers arséniés par les hydrates cimentaires peut aussi avoir lieu, par formation d'un revêtement limitant l'oxydation des sulfures porteurs d'arsenic (passivation). Enfin, l'intervention de phénomènes d'adsorption au sein des remblais miniers en pâte cimentés semble aussi participer aux mécanismes de fixation de l'arsenic dans ces matrices.

La présente étude a permis d'évaluer le comportement de l'arsenic dans les remblais miniers en pâte cimentés en se basant sur une approche pluridisciplinaire, intégrant des domaines scientifiques aussi variés que la minéralogie, la cristallographie, la géochimie et la thermodynamique. Cette approche est nécessaire pour une étude détaillée de la stabilisation/solidification de l'arsenic dans les remblais miniers en pâte, et constitue un préalable à la mise en place de cette technique à l'échelle industrielle.

Mots-clés : arsenic, remblai minier en pâte cimenté (RMPC), rejet minier, stabilisation/solidification (S/S).

ABSTRACT

Cemented paste backfill is a method widely used in mining nowadays. This technique consists in transporting the tailings in the mine openings, as a mixture with hydraulic binders (3-7 %) and water (typically 25 %). Backfilling ensures higher ground stability, allowing improved mine workers' safety, and increases ore recovery. This technique can be viewed as an environmental management method, since it reduces the impacts of the tailings on surface and decreases the sulfide reactivity, which could lead to acid mine drainage or contaminated neutral drainage. Cemented paste backfill can be also considered as a solidification/stabilization technique of the tailings contaminants, such as arsenic. Arsenic is a metalloid occurring naturally in tailings from sulfide ore deposits, since it is commonly associated with sulfur in minerals such as pyrite or arsenopyrite. Its solubility is high in a large range of Eh-pH, and can be responsible for significant contamination of streams and aquifers in the neighbourhood of tailings ponds.

The objective of this study is to understand the geochemical behaviour of arsenic in cemented paste backfills, in order to investigate the possibilities of solidification/stabilization of this contaminant. To address this general purpose, two types of backfills are prepared in the laboratory. First, synthetic cemented paste backfills artificially spiked with arsenic and other contaminants are synthesized, using silica in replacement of the tailings. Preparation of a synthetic material allows focusing only on the cementitious fraction of the matrices, without any interference from the tailings. In parallel, other cemented paste backfill specimens are prepared with arsenic-rich tailings coming from an active gold mine. In the two cases, various types of hydraulic binders are tested: Portland cement, a mix of fly ash and Portland cement, and a mix of blast furnace slag and Portland cement. Several types of investigations are conducted on the cemented paste backfill specimens. A mineralogical characterization is carried out with the help of specific tools like scanning electron microscope coupled to X-ray microanalysis, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. Specific information on the oxidation state of arsenic and its speciation comes from X-ray absorption fine structure investigations. At the same time, cemented paste backfill samples are submitted to several complementary leaching tests, to assess the mobility/immobilization potential of arsenic in these matrices. Finally, geochemical modeling is implemented, based on the results of the two previous studies, in order to refine the understanding of the nature and stability of the arsenic compounds in the cementitious fraction of paste backfill samples.

The results show that arsenic is better immobilized in Portland cement and slag-based matrices, rather than in fly ash-based matrices. However, in all cases, arsenic release is low, with values that do not exceed 5 % of the initial arsenic content of paste backfill materials. The variable leaching behaviour from a given matrix to another is due to different arsenic trapping mechanisms. Arsenic can precipitate and form several arsenic minerals, mainly

calcium arsenates, but also various other secondary compounds, which are different from a matrix to another. Physical entrapment of the tailings grains by the cementitious minerals can also occur, by formation of a coating around the grains, limiting the oxidation and dissolution of arsenic-bearing sulfides (passivation). Finally, the occurrence of sorption phenomena in the cemented paste backfills seems to be included as one of the mechanisms of arsenic fixation within these matrices.

The present study allows assessing the arsenic behaviour in cemented paste backfills by a multidisciplinary approach integrating different scientific fields, such as mineralogy, crystallochemistry, geochemistry, and thermodynamics. This approach is necessary to address a detailed study of solidification/stabilization of arsenic in cemented paste backfills, before the industrial implementation of the technique.

Keywords: arsenic, cemented paste backfills (CPB), tailings, solidification/stabilization (S/S)

INTRODUCTION

L'activité minière est un domaine industriel stratégique pour de nombreux pays. Les méthodes d'exploitation et les procédés de traitement des minerais varient en fonction des espèces minérales et de la nature géologique du gisement considéré. Cependant, un point commun à toute l'industrie minière réside dans la production d'importantes quantités de rejets miniers solides et liquides en cours d'exploitation. Les rejets solides sont représentés essentiellement par deux catégories (Aubertin *et al.*, 2002) : (i) les stériles d'exploitation, représentant la roche mère qu'il faut extraire afin d'avoir accès au gisement (sous forme de roches de granulométrie variable) et (ii) des rejets plus fins issus des étapes du procédé de concentration (rejets de concentrateur).

Dans les mines exploitant des gisements sulfurés, les rejets miniers peuvent poser d'importants problèmes environnementaux à cause de la haute réactivité des minéraux sulfurés (comme la pyrite et la pyrrhotite). L'action conjointe de la percolation des eaux de pluie sur ces sulfures, associée à la diffusion du dioxygène de l'air, peut engendrer la libération dans les effluents d'importantes quantités de métaux lourds, accompagnées selon les cas d'une acidification du milieu (Aubertin *et al.*, 2002; Lowson, 1982; MEND, 2004). On parle de drainage minier acide (DMA) si l'acidification a lieu, et de drainage neutre contaminé (DNC) dans les cas où les eaux de drainage demeurent proches de la neutralité ($6 < \text{pH} < 9$). Dans les deux cas, les éléments polluants relargués sont variés : il peut s'agir de métaux comme l'aluminium, le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel ou le zinc, ou de métalloïdes comme le sélénium, le molybdène ou l'arsenic.

L'arsenic (As) est un métalloïde récurrent dans de nombreux gisements sulfurés, comme certains porphyres cuprifères, des gisements d'or épithermaux ou des gîtes volcanogènes de sulfures massifs (Arehart *et al.*, 1993; Çiftçi *et al.*, 2005; Kovalev *et al.*, 2009; Leybourne et Cameron, 2008; Morishita *et al.*, 2008). On le retrouve comme élément majeur dans divers minéraux sulfurés, comme l'arsénopyrite, l'orpiment, le réalgar, *etc.* On peut aussi le retrouver comme élément trace dans certains sulfures comme la pyrite. La présence d'As est

souvent associée à celle de l'or, si bien que l'As est fréquemment utilisé comme traceur géochimique lors de l'exploration des gisements aurifères.

L'utilisation commerciale de l'As a été maximale à la fin des années 60 (Gorby, 1988). Il était alors utilisé dans la fabrication de nombreux produits, essentiellement dans le secteur agricole (agent de protection du bois, pesticide, herbicide, fongicide, défoliant, *etc.*) et employé comme parasiticide pour le bétail (Fengxiang *et al.*, 2003). Il a aussi servi dans d'autres secteurs, pour la fabrication de colorants, d'additifs alimentaires et de médicaments notamment. Les secteurs de l'industrie électronique et de la métallurgie ont parfois utilisé l'As, dans la fabrication d'alliages et de semi-conducteurs (Gorby, 1988). Cependant, les besoins en As ont progressivement diminué, suite à l'interdiction des herbicides à base d'As dans la plupart des pays. L'As reste malgré tout encore beaucoup utilisé comme agent de protection du bois et dans la fabrication d'alliages. La demande en As n'a cependant jamais été très importante, si bien qu'il a toujours été exploité comme sous-produit dans les gisements de métaux de base ou de métaux précieux.

De nos jours, l'As constitue plutôt un problème pour les mines, car il n'est pas souvent valorisé et confère au déchet qui le contient une toxicité accrue. Les minéraux porteurs d'As sont généralement évacués dans les stériles miniers et les rejets de concentrateur, lors de l'exploitation minière et des opérations de traitement du minerai. L'As contenu dans ces rejets miniers est un des éléments susceptible de se retrouver dans les eaux de drainage, en cas de DMA ou DNC. En effet, l'As est un élément très soluble dans l'eau et il peut se retrouver sous plusieurs formes, anioniques ou neutres, en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction des eaux de drainage (Smedley et Kinniburgh, 2002).

La toxicité de l'As sur l'homme est bien connue, que ce soit une toxicité aiguë à forte dose, ou chronique à faible dose si l'exposition est de longue durée. Un contrôle efficace des quantités d'As libérés dans les effluents miniers doit donc être mis en place, pour éviter des contaminations importantes des aquifères situés à proximité. Ainsi, depuis quelques années, une législation plus stricte en matière d'opérations minières a conduit à l'abaissement des seuils de tolérance des concentrations en métaux lourds et métalloïdes dans les effluents miniers. C'est notamment le cas au Québec (Canada), avec la directive 019, dont les

fréquentes mises à jours incitent les compagnies minières à mieux contrôler leurs effluents (MDDEP, 2005). En parallèle, les seuils de potabilité en As ont aussi été revus à la baisse, suites aux recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), qui suggère une teneur de 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ comme maximum acceptable (OMS, 2000). Cette valeur est maintenant prise comme référence par plusieurs organismes officiels, en France comme au Canada (Journal Officiel, 2007; Santé Canada, 2006).

Une technique récente de gestion des rejets de concentrateur de plus en plus attractive consiste à les réacheminer dans les galeries minières, sous forme d'un mélange pâteux comportant une faible quantité de liant hydraulique et une proportion en eau importante. Cette technique nommée remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est devenue courante depuis plusieurs années, dans certaines mines de métaux de base et de métaux précieux (Benzaazoua *et al.*, 2005a). Le remblai en pâte est habituellement fabriqué en surface, dans une usine spécialisée, et acheminé par un réseau de tuyaux dans les galeries, en utilisant la gravité, et/ou un pompage hydraulique. Le remblai en pâte a pour intérêt d'apporter un support mécanique des terrains au niveau des galeries exploitées et de débarrasser une partie des rejets devant être entreposés en surface dans les parcs à résidus. Cette technique présente par ailleurs un avantage économique indéniable, en créant sous terre des piliers secondaires, qui permettent de récupérer le minerai des piliers primaires. Mais le remblai en pâte possède aussi des avantages d'un point de vue environnemental, car il permet de diminuer l'empreinte écologique de l'exploitation en surface (diminution du tonnage des rejets entreposés). Le RMPC peut par ailleurs servir de méthode de stabilisation/solidification des éléments polluants contenus dans les rejets de concentrateur (Benzaazoua, 1996; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Fried *et al.*, 2007; Picquet, 1995).

La stabilisation/solidification est un procédé qui permet d'immobiliser les métaux et les métalloïdes contenus dans un déchet industriel à l'aide de produits cimentaires (liants hydrauliques et/ou pouzzolaniques). Le pouvoir alcalin des matrices cimentaires conduit souvent à la formation d'hydroxydes insolubles dans le cas des métaux, mais le comportement des métalloïdes dans ces matrices peut être différent. Ainsi, pour l'As, la précipitation de composés ferro-calciques est le mécanisme de stabilisation le plus couramment admis dans les matrices cimentaires (*e.g.* Benzaazoua *et al.*, 2004b; Bothe et

Brown, 1999a; Dutré et Vandecasteele, 1995; Moon *et al.*, 2004; Vandecasteele *et al.*, 2002). Plusieurs études concernant le potentiel de stabilisation des RMPC sur des rejets sulfurés susceptibles d'être générateurs de DMA ont déjà été menées (Godbout *et al.*, 2004; Levens *et al.*, 1996; Ouellet *et al.*, 2006; Verburg, 2002). Les résultats indiquent que le maintien d'un haut degré de saturation en eau, en plus de l'apparition d'une fine couche d'oxydation à la surface des RMPC, permet de limiter la diffusion du dioxygène de l'air à travers le remblai. Ce phénomène limite ainsi l'oxydation des sulfures, à l'origine d'une diminution de la génération de DMA. De plus, il a été mis en évidence qu'en conditions de RMPC, un revêtement pouvait être formé à la surface de certains sulfures comme la pyrite. Ce revêtement, formé par la précipitation de minéraux secondaires, est peu perméable à l'oxygène et participe ainsi à la diminution de réactivité des sulfures. Cependant, le potentiel de stabilisation des métalloïdes, et en particulier de l'As, n'a pas été étudié en détail dans ces matrices. La spéciation de l'As est sans doute différente des méthodes de stabilisation/solidification classiques, à cause du fort rapport eau/ciment qui induit des mécanismes d'hydratation inhabituels dans les matrices de RMPC. Cette hydratation particulière favoriserait la précipitation d'hydrates secondaires (en parallèle avec l'hydratation directe), dont une précipitation importante de phases sulfatées (Benzazoua *et al.*, 2004a).

Le but de la présente étude sera donc de comprendre le comportement de l'As dans les RMPC, dans l'optique d'une stabilisation/solidification potentielle. Pour répondre à cette problématique très générale, plusieurs approches seront envisagées :

- Une approche géochimique, impliquant une série de tests de lixiviation sur des matrices RMPC contaminées à l'As. Cette évaluation environnementale sera utilisée pour estimer les flux d'As transférés de la matrice solide vers le milieu aqueux et pour connaître la solubilité de l'As en fonction du pH du milieu. Des informations en termes de mécanisme de transfert, ainsi que de stabilité géochimique de l'As pourront en être tirés ;

- Une approche minéralogique et cristallographique, en essayant, par diverses méthodes d'analyse, d'évaluer la spéciation de l'As dans les RMPC, en fonction notamment du type de liant utilisé. Cette approche devrait nous permettre d'acquérir des informations sur les

composés arséniés propres formés dans les RMPC, mais aussi sur les interactions entre l'As et les phases cimentaires qui peuvent être multiples et mettre en jeu plusieurs types de mécanismes physico-chimiques (adsorption, co-précipitation, *etc.*) ;

- Une approche basée sur la stabilité des minéraux et composés arséniés présents dans les RMPC. Cette approche plutôt thermodynamique fait la synthèse des approches géochimiques et minéralogiques, en apportant des informations sur les conditions de relargage de l'As en fonction des minéraux concernés. Cette approche s'appuie en partie sur une modélisation géochimique, dont l'objectif principal est de prédire le relargage potentiel à long terme de l'As dans les eaux de drainage. Cependant, cette modélisation peut être aussi utilisée comme un outil d'investigation minéralogique, comme nous le verrons par la suite.

Cette évaluation tripartite sera présente en toile de fond dans tout le document. Elle doit permettre d'estimer au mieux le comportement de l'As dans les RMPC, en recoupant et comparant les divers résultats.

L'étude expérimentale portera sur deux grands types d'échantillons de RMPC, fabriqués en laboratoire. D'une part, des échantillons de remblais synthétiques seront élaborés à partir d'une eau de drainage artificielle enrichie en As. Le rejet de concentrateur sera simulé dans ce cas par de la silice inerte, facilement séparable de la fraction cimentaire après la période de cure. Cette simplification du système permettra d'analyser la fraction cimentaire du remblai sans interférences avec les particules de rejet minier. D'autre part, des échantillons de remblai seront fabriqués à partir des rejets arsénifères d'une mine d'or en activité (remblai « réel »). L'élaboration de ce type de remblai servira à évaluer le comportement de l'As dans le cas d'une formulation de remblai réaliste, typique de celle retrouvée dans l'industrie minière.

Le premier chapitre de cette thèse fera une synthèse de la littérature consacrée aux rejets miniers et au drainage minier (acide ou neutre), ainsi qu'à la problématique de l'As dans

l'industrie minière, au remblai minier en pâte cimenté, et aux interactions connues entre As et phases cimentaires.

Ensuite, les méthodes expérimentales utilisées pour répondre aux différents objectifs, ainsi que les outils d'analyse et d'investigation employés seront passés en revue dans le chapitre 2. Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur des généralités puisque les méthodologies sont détaillées dans les chapitres suivants (sous forme d'articles). Le corps du document sera composé de cinq articles scientifiques, consacrés à l'étude elle-même. Plus spécifiquement, le chapitre 3 sera consacré à la caractérisation minéralogique conduite sur les remblais synthétiques. Les résultats obtenus grâce aux divers outils d'analyse nous permettront de cerner la minéralogie globale des RMPC, ainsi que les spéciations possible de l'As. Le chapitre 4 concerne la modélisation géochimique à partir de tests de lixiviation, conduite sur les remblais synthétiques. Les résultats issus de cette modélisation permettront d'estimer les minéraux en présence, et constitueront un complément - basé sur la thermodynamique - à la caractérisation minéralogique du chapitre 3. Le chapitre 5 sera dédié à l'évaluation environnementale menée sur des échantillons de remblai synthétique. Divers tests de lixiviation ont été mis en œuvre afin d'estimer pour plusieurs scénarios les mécanismes de relargage de l'As et les conditions de stabilité de l'As dans ces matrices (en fonction du pH notamment). Le chapitre 6 présente l'étude qui a été conduite sur le remblai en pâte fabriqué à partir de rejets issus d'une mine d'or québécoise (remblai « réel»). Cette étude est avant tout une évaluation environnementale à l'aide de tests de lixiviation, destinée à déterminer les quantités d'As relarguées dans les effluents au cours du temps, en fonction du type de liant utilisé et dans divers scénarios. Cependant, les résultats seront aussi interprétés en termes de spéciation de l'As. Pour aller plus loin dans cette interprétation, un article dédié à l'investigation XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, spectroscopie d'absorption des rayons X) sur les remblais synthétiques et réels sera présenté au chapitre 7. Les techniques XAFS sont utilisées pour connaître la spéciation précise d'un élément, en déterminant le nombre et la distance des atomes voisins de cet élément dans une sphère théorique. Les résultats apporteront des informations complémentaires sur les minéraux et les composés arséniés formés dans les RMPC, ainsi que sur l'état d'oxydation de l'As dans les RMPC.

Une discussion suivra le corps du document pour faire le lien entre les différents résultats des chapitres précédents. Des résultats complémentaires y seront aussi présentés, notamment concernant la modélisation géochimique, mais aussi sur des aspects plus structuraux et géotechniques, comme l'évaluation de la porosité des RMPC ou l'étude de la conductivité hydraulique. Cette discussion fera une synthèse de toutes les études réalisées, en soulignant les facteurs qui affectent le comportement de l'As dans les RMPC.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

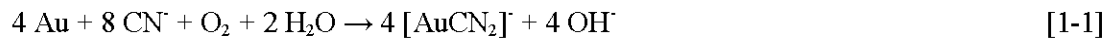
1.1 Les rejets miniers et le drainage minier contaminé

1.1.1 Généralités sur les étapes de la production minière

L'exploitation d'un gisement minier peut être effectuée soit à ciel ouvert, soit en galeries souterraines, en fonction de la typologie du gisement d'intérêt et de sa teneur. Dans les deux cas, après le stade de minage, des blocs de roches stériles (minerai jugé non économiquement rentable selon la teneur de coupure) sont séparés du minerai à valeur économique (Sracek *et al.*, 2004). Les stériles miniers sont généralement stockés en surface, et empilés sous forme de haldes à stérile (Ritcey, 2005). La deuxième étape de l'opération minière correspond aux procédés de traitement du minerai pour obtenir un concentré riche en espèces minérales de valeur (minéraux industriels, métaux de base ou métaux précieux, *etc.*). Ces procédés minéralurgiques se définissent comme un « traitement de matières minérales brutes ayant pour objet d'obtenir par voie physique, chimique ou thermique des produits directement utilisables par l'industriel ou transformables par le métallurgiste » (Blazy et Joussemet, 2005). En pratique, cette étape fait intervenir des phases de broyage et de classification granulométrique, pour atteindre la maille de libération du minerai, suivi par une étape de séparation. La séparation des espèces minérales entre elles peut être effectuée de diverses manières : la concentration par gravité permet par exemple de séparer les espèces minérales selon leur densité. À ces procédés de séparation physique peuvent se rajouter des traitements physicochimiques, comme la flottation, très utilisée pour la concentration des minerais polymétalliques. La flottation permet de séparer les minéraux en fonction de leurs propriétés de surface différentes dans une solution aqueuse et dans l'air (Blazy et Jdid, 2000; Wills, 2006).

Des procédés de séparation chimiques peuvent aussi être envisagés dans certains cas, mais on parle alors déjà ici de métallurgie (hydrométallurgie). Le traitement du minerai d'or

emploie ainsi parfois une étape de mise en solution. La cyanuration est le procédé le plus populaire et le plus utilisé (Blazy et Jdid, 2006). Les ions cyanures forment des complexes très stables avec l'or :



L'or est ensuite extrait des solutions mères par adsorption sur du charbon actif ou des résines échangeuses d'ions, par cémentation sur des poudres de zinc ou à l'aide de solvants. La fraction solide restante après cyanuration est soumise à des traitements de destruction des cyanures. Divers procédés peuvent être employés, comme le procédé SO_2 – air (Devuyst *et al.*, 1989) qui accélère l'oxydation des cyanures (procédé INCO).

Toutes ces techniques de séparation génèrent d'une part un concentré de l'espèce minérale ou du métal d'intérêt, et d'autre part un important tonnage de résidus minéraux, appelé rejet de concentrateur. Ce rejet, sous forme de pulpe (mélange d'eau de procédé et de matière solide fine), est conventionnellement entreposé en surface, dans des parcs à résidus (*e.g.* Bussière *et al.*, 2005). Une caractéristique commune à tous les résidus miniers (stériles et rejets de concentrateurs) est leur volume important, notamment à cause du foisonnement obtenu durant les opérations minières (Ritcey, 2005). Le stockage à l'air libre de ces résidus miniers peut générer plusieurs types de problèmes, selon le potentiel polluant de ceux-ci et les conditions climatiques spécifiques du site d'entreposage. Dans certains cas, les particules fines peuvent être dispersées par l'érosion et le vent (Nriagu *et al.*, 1998), dans d'autres cas les sites d'entreposage peuvent poser des problèmes de stabilité géotechnique (Vick, 1990). La teneur en eau élevée dans les rejets de concentrateur génère des pressions interstitielles importantes dans les digues de rétention et peuvent être à l'origine de leur rupture (Vick, 1990). Cependant, c'est véritablement l'interaction entre les rejets de concentrateur, l'eau météorique et l'oxygène atmosphérique qui pose les problèmes environnementaux les plus critiques, avec des impacts directs sur la faune et la flore du milieu environnant.

1.1.2 La formation du drainage minier

La composition minéralogique des résidus miniers (stériles et rejets de concentrateurs), ainsi que les transformations opérées au cours des procédés industriels (notamment durant le broyage des roches, et l'apparition de surfaces plus réactives) peuvent induire une réactivité plus ou moins élevée, à l'origine d'impacts négatifs importants sur l'environnement. La réaction des eaux météoriques et de l'air ambiant avec les sulfures contenus dans ces résidus génère, en effet, une diminution importante du pH des eaux de drainage (en l'absence de minéraux neutralisants), accompagnée par une libération des métaux lourds et métalloïdes (*e.g.* Lawson, 1982). Ce phénomène, souvent observé dans le cas de l'exploitation de gisements polymétalliques, est appelé drainage minier acide (DMA). Le DMA représente un problème environnemental majeur sur de nombreux sites miniers à travers la planète.

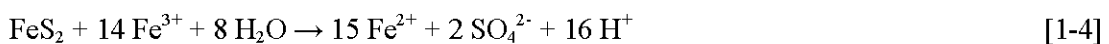
Le DMA fait intervenir l'oxydation des sulfures avec le dioxygène de l'air. Cette réaction est accompagnée par la libération de cations bivalents associés aux sulfures (comme Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}), d'oxyanions comme H_2AsO_4^- et SO_4^{2-} et de protons H^+ (Dold et Fontboté, 2001; Lawson, 1982). La pyrite [FeS_2] est en général le sulfure le plus commun dans les rejets miniers ; son oxydation est à l'origine des principaux phénomènes de DMA. La réaction principale d'oxydation de la pyrite débute comme suit:



Le Fe(II) est ensuite oxydé en Fe(III) selon la réaction :



La réaction [1-3] est considérée comme l'étape limitante de l'oxydation de la pyrite, et dépend du pH. En conditions acides (pH en dessous de 5), la réaction est catalysée par des bactéries oxydantes acidophiles, qui peuvent accélérer la cinétique de la réaction jusqu'à un facteur de 10^5 (Blowes *et al.*, 2007 ; Singer et Stumm, 1970). La dernière réaction fait intervenir l'oxydation de la pyrite par le Fe(III) généré au cours de la réaction [1-3] :



La libération des produits d'oxydation - notamment Fe^{3+} et SO_4^{2-} - conduit à la formation de minéraux secondaires variés en fonction des conditions Eh-pH et de la disponibilité de certains éléments (Blowes *et al.*, 2007; Hakkou *et al.*, 2008a). On peut citer la jarosite $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, formée en conditions très acides ($\text{pH} < 3$), ou des oxyhydroxydes de fer comme la goethite $[\text{FeOOH}]$, créés par déstabilisation des sulfates de fer.

Cependant le DMA n'est pas la seule forme possible de drainage minier contaminé. Il existe une autre forme qui ne génère pas d'acidité : le drainage neutre contaminé (DNC). Le DNC provient de plusieurs processus, mais il y a trois causes générales à l'apparition de ce phénomène (MEND, 2004; Plante, 2010). La première est l'oxydation des sulfures des résidus miniers, qui provoque un relargage de métaux et de métalloïdes, accompagné par une production d'acidité. Cependant, la présence d'une quantité suffisante de minéraux neutralisants dans le milieu permet au pH de rester proche de la neutralité. Certains métaux et métalloïdes peuvent rester en solution dans cette gamme de pH (Scharer *et al.*, 2000).

La seconde cause est la mise en solutions de métaux et métalloïdes sans génération d'acidité. Par exemple, l'oxydation de la sphalérite $[\text{ZnS}]$ à des pH proches de la neutralité relargue du zinc en solution, sans produire d'acidité (Villeneuve, 2004).

La troisième cause de génération de DNC est liée à la gestion environnementale des résidus miniers pour prévenir l'apparition de DMA (ennoisement des résidus ou recouvrement de type « couverture à effet de barrière capillaire » pour limiter la diffusion de l'oxygène par exemple). Certains métaux comme le zinc ou le nickel sont solubles à un pH proche de la neutralité. Ils pourront se retrouver dans les eaux de drainage, même si la réactivité des sulfures a été contrôlée.

Cependant, les réactions contrôlant le DMA et le DNC sont fondamentalement les mêmes. Un schéma récapitulant les principaux processus mis en œuvre durant le drainage minier contaminé (DMA et DNC) est présenté en Figure 1.1.

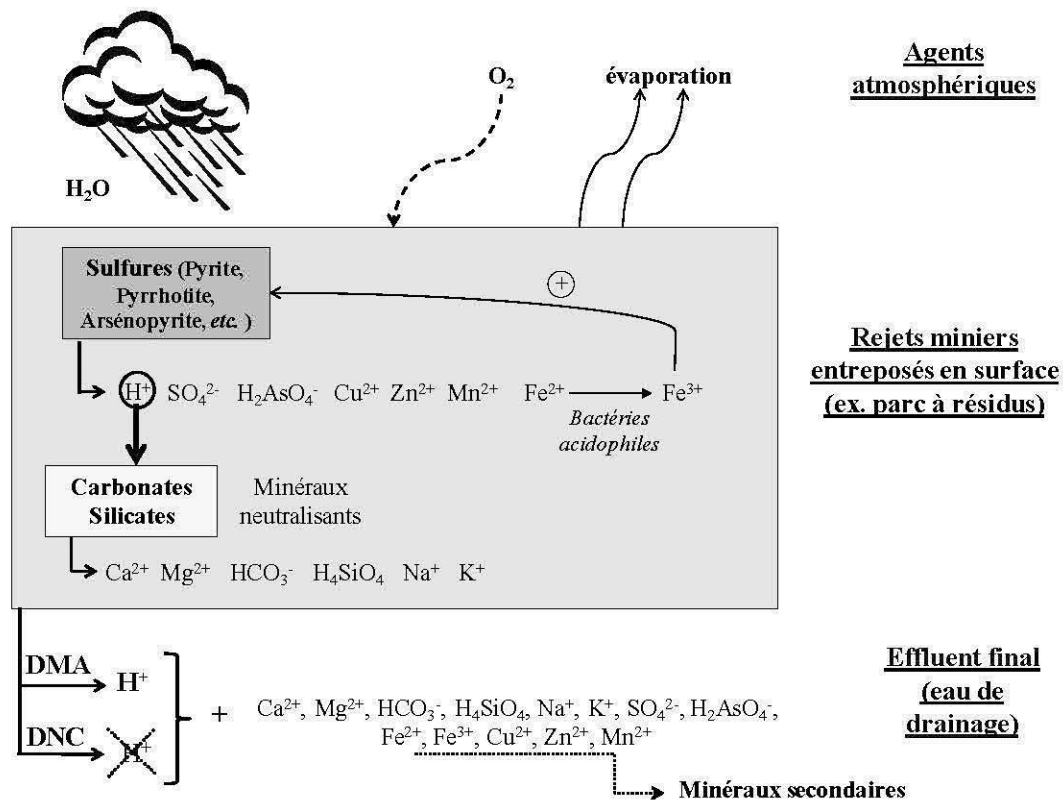


Figure 1.1 Schéma récapitulant les principaux mécanismes de drainage minier contaminé.

Parmi tous les métaux lourds et les métalloïdes qui sont libérés au cours du DMA ou du DNC, l'arsenic occupe une place importante à cause des problèmes éco-toxicologiques qu'il peut générer. Il s'agit d'un élément souvent très présent dans de nombreux gisements de métaux de base ou de métaux précieux.

1.2 L'arsenic dans l'industrie minière

1.2.1 Généralités sur l'arsenic

L'arsenic (As) est un élément chimique naturellement présent sur Terre. Il constitue le 20^{ème} élément de la croûte terrestre en terme d'abondance (Bissen et Frimmel, 2003; Cheng *et al.*, 2009). Il appartient au groupe Va de la classification périodique, et possède des propriétés

communes avec les éléments voisins : azote, phosphore, bismuth, antimoine. L'As est d'ailleurs fréquemment associé à l'antimoine dans plusieurs types de gisements sulfurés (Casiot *et al.*, 2007). L'As est un métalloïde car il est trop électronégatif pour avoir un caractère métallique (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de l'arsenic (forme allotropique γ). Modifié d'après Laperche *et al.*, 2003; Lide, 2005.

Numéro atomique	33
Masse atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	74,9216
Point de sublimation ($^{\circ}\text{C}$)	603
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5,727
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,18
Valences	(-III), (-I), (0), (+I), (+II), (+III), (+V)
Rayons ionique As^{3+} (Å)	0,58
Rayons ionique As^{5+} (Å)	0,46

Ses isotopes possèdent des masses atomiques variant de 69 à 86, mais seul ^{75}As est stable et représente la totalité de l'As dans la nature, en raison de la faible durée de demi-vie des autres isotopes (Laperche *et al.*, 2003).

L'As existe sous sept degrés d'oxydation : (-III), (-I), (0), (+I), (+II), (+III) et (+V). L'As(0) est très rare, et l'As(-III) n'existe qu'en milieu très réducteur (Chatain, 2004; Wang et Mulligan, 2006). La forme (-I) est présente dans certains sulfures d'arsenic ou arséniures (Kwong *et al.*, 2007). L'As(+I) a été détecté uniquement à la surface de certains minéraux comme l'arsénopyrite (Nesbitt *et al.*, 1995), et l'As(+II) est présent dans le réalgar (Trentelman *et al.*, 1996). Les espèces inorganiques (+III) et (+V) constituent les formes majoritaires présentes dans l'environnement (Bissen et Frimmel, 2003; Laperche *et al.*, 2003; Smedley et Kinniburgh, 2002).

L'As est présent dans plus de 200 minéraux (Laperche *et al.*, 2003; Smedley et Kinniburgh, 2002), voire plus de 245 d'après certains auteurs (Bissen et Frimmel, 2003).

L'As est connu comme étant un poison mortel. Cela est vrai pour la plupart de ses composés ; pourtant, il constitue un oligo-élément essentiel à la vie (Bissen et Frimmel, 2003; Jain et Ali, 2000; Laperche *et al.*, 2003). Les doses recommandées sont de 10 à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ pour l'homme (Laperche *et al.*, 2003). La toxicité de l'As dépend de sa forme chimique et de son degré d'oxydation (Jain et Ali, 2000; Wang et Mulligan, 2006). La gestion de l'As est un problème dans de nombreux pays, comme l'Argentine, le Bangladesh, le Chili, la Chine, la Hongrie, l'Inde, le Mexique, la Roumanie, le Vietnam et l'ouest des Etats-Unis (Smedley et Kinniburgh, 2002). Le cas du Bangladesh est le plus préoccupant, avec 35 à 77 millions de personnes affectées par un empoisonnement à l'As sur une population totale de plus de 125 millions d'habitants (Laperche *et al.*, 2003).

La pollution à l'As est souvent d'origine naturelle, mais les sources anthropiques peuvent représenter des facteurs importants dans certaines situations. Entre autres, l'industrie minière augmente le taux de libération de l'As dans l'environnement, notamment par les procédés de concassage, broyage, etc., qui accélèrent l'altération atmosphérique des minéraux porteurs d'As (Cheng *et al.*, 2009). La métallurgie représente une des plus grosses sources de pollution atmosphérique à l'As. Les fonderies de cuivre, nickel, plomb et zinc émettent en moyenne 62000 t d'As par an à l'échelle mondiale sous forme de poussières ou de gaz (Bissen et Frimmel, 2003).

1.2.2 Sources primaires des formes arséniées en exploitation minière

1.2.2.1 Les minéraux d'arsenic

L'As se retrouve sur Terre sous de nombreuses formes minérales : élémentaire, arsénates, sulfures et sulfosels, arséniures, arsénites, oxydes. Le Tableau 1.2 regroupe les principaux minéraux porteurs d'As.

Tableau 1.2 Principaux minéraux porteurs d'arsenic (modifié d'après Chatain, 2004; Laperche *et al.*, 2003; Smedley et Kinniburgh, 2002)

<i>Groupe</i>	<i>Valence</i>	<i>Origine</i>	<i>Minéraux</i>	<i>Composition</i>
Élémentaire	0	Dépôts hydrothermaux	Arsenic	As
Arséniures	-III, -I	Veines, produits de métallurgie, roches métamorphiques	Niccolite Skutterudite Löllingite	NiAs CoAs ₃ FeAs ₂
Sulfures et sulfosels	-I, 0, +I, +II	Veines hydrothermales, produits de sublimation volcanique, points chauds, argiles et boues	Arsénopyrite Réalgar Orpiment Tennantite Enargite Cobaltite	FeAsS AsS As ₂ S ₃ (Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃ Cu ₃ AsS ₄ CoAsS
Oxydes	+III	Minéraux secondaires	Arsénolite Claudetite	As ₂ O ₃ (cubique) As ₂ O ₃ (monoclinique)
Arséniates	+V	Minéraux secondaires	Scorodite Annabergite Hoernesite Haematolite Conichalcite Pharmacosidérite Pharmacolite	FeAsO ₄ ·2H ₂ O (Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O (Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈ CaCu(AsO ₄)(OH) Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ ·5H ₂ O CaHAsO ₄
Arsénites	+III	Minéraux secondaires	Armangite Finnemanite	Mn ₃ (AsO ₃) ₂ Pb ₅ (AsO ₃) ₃ Cl

La plus grande partie de ces minéraux se retrouvent dans les zones minéralisées en étroite association avec les métaux de transition comme Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W et Mo. L'As natif est rare et se présente sous trois formes allotropiques : (α) jaune, (β) noire et (γ) grise. La forme la plus stable est la grise, qui cristallise dans le système rhomboédrique. On la

rencontre principalement dans les veines minéralisées riches en sulfures (Laperche *et al.*, 2003).

L'As est chalcophile, c'est-à-dire qu'il se combine facilement au soufre pour former divers sulfures et sulfosels. L'As est aussi présent à l'état de trace dans certains sulfures comme la galène [PbS], la chalcopyrite [CuFeS₂], et parfois un peu dans la sphalérite [ZnS]. Mais c'est la pyrite [FeS₂], très commune dans certains gisements sulfurés, qui constitue une des sources majeure d'As (pyrite arsénifère). Certains auteurs ont mis en évidence des substitutions entre l'As et les atomes soufre dans la pyrite, pouvant conduire à des teneurs en As de 2 à 5 % p/p. Mais dans quelques rares cas, la teneur en As dans la pyrite peut dépasser 10 % p/p (Abratis *et al.*, 2004; Blanchard *et al.*, 2007).

Les gisements susceptibles de contenir des teneurs importantes en As sont variés, car ils proviennent de contextes géologiques différents. Ainsi, le processus de mise en place des dépôts riches en As est un paramètre important à prendre en compte dans notre étude, afin de connaître les minéraux porteurs d'As qui peuvent se retrouver dans les rejets de concentrateur et les stériles miniers. La connaissance du contexte géologique permet aussi de déterminer les associations minérales les plus probables.

1.2.2.2 La répartition des gisements arséniés sur Terre

Les principales sources d'As naturel sont les émissions volcaniques (Bissen et Frimmel, 2003; Jain et Ali, 2000; Wang et Mulligan, 2006). L'apport en As par ce biais est estimé à 2800-8000 t.an⁻¹ (Laperche *et al.*, 2003). Mais la teneur en As dans les roches ignées est faible en général (Smedley et Kinniburgh, 2002). Cependant, des auteurs ont mis en évidence la présence d'As dans des roches felsiques, en environnement de gîte volcanogène de sulfure massif, présentant des teneurs de plus de 60 ppm (Çiftçi *et al.*, 2005).

Il est possible de distinguer quatre types d'environnements géologiques différents riches en As (Laperche *et al.*, 2003) :

- les franges externes de certains granites intrusifs ;

- certaines grandes structures tectoniques de plusieurs dizaines de km d'extension ;
- les niveaux sédimentaires du début du paléozoïque ;
- les marges sédimentaires de certains massifs cristallins.

Cette classification est cependant discutable car elle ne met pas clairement en évidence les occurrences d'As en contexte de volcanisme ou d'hydrothermalisme, qui représente l'apport majeur en As dans les exploitations minières. De plus, il existe des niveaux enrichis en As dans des sédiments du crétacé tardif associés à du charbon, qui ne sont pas répertoriés dans cette liste (Black et Craw, 2001).

Dans le cadre de l'exploitation minière, on retrouve l'As essentiellement dans les gisements sulfurés. C'est le cas notamment de certains porphyres cuprifères (Leybourne et Cameron, 2008), de gisements d'or épithermaux (Arehart *et al.*, 1993; Kovalev *et al.*, 2009; Morishita *et al.*, 2008) ou de gîtes volcanogènes de sulfures massifs (Çiftçi *et al.*, 2005).

1.2.2.3 Les processus de mise en place des minéraux arséniés

L'hydrothermalisme (processus de circulation d'eaux minérales chaudes) est un vecteur important de précipitation des minéraux d'As dans les gisements sulfurés. L'arsénopyrite est le minéral qui est formé le plus tôt dans les processus hydrothermaux. Il est typiquement formé à des températures de 100 °C ou plus. Les étapes suivantes sont la précipitation d'As natif (rarement) et de pyrite arsénifère. Le réalgar et l'orpiment ne précipitent qu'au cours des phases tardives de minéralisation.

Des phases d'altération conduisent à la formation d'oxydes d'As (Arehart *et al.*, 1993; Howell *et al.*, 1999; Smedley et Kinniburgh, 2002). De plus, des processus de métamorphisme thermique peuvent remobiliser l'As, qui peut s'intégrer à la pyrite en place ou reprécipiter sous d'autres formes, par exemple associé au nickel dans la niccolite (Kovalev *et al.*, 2009).

La formation de ces minéraux à haute température selon des processus hydrothermaux est le principal mode de dépôt de l'As sous forme de sulfures. Cependant, certains auteurs ont mis en évidence la présence d'arsénopyrite authigène (formée *in situ* par d'autres processus) dans des niveaux sédimentaires. De plus, l'orpiment n'est pas toujours d'origine hydrothermale, mais peut être aussi précipité par des bactéries en milieu de dépôt réducteur (Rittle *et al.*, 1995). La pyrite arsénifère est parfois aussi formée de manière authigène, dans des environnements sédimentaires réducteurs de basse température. Elle est notamment présente dans les sédiments de lacs, rivières et aquifères, et se forme dans les zones de très forte réduction, comme autour des racines ou dans les zones de décomposition de matière organique. Dans de nombreux niveaux à charbon, de l'As peut se trouver en association avec de la pyrite formée en cours de diagenèse (Spears *et al.*, 1999). Les teneurs peuvent atteindre plus de 130 ppm dans ces niveaux à charbon (He *et al.*, 2002). Dans ces conditions, la pyrite se présente sous forme framboïdale ou de ciment pyriteux, mais rarement sous forme cubique (Black et Craw, 2001; Smedley et Kinniburgh, 2002).

1.3 La libération et la mobilisation de l'arsenic au cours du DMA ou DNC

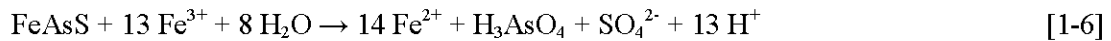
En conditions de DMA ou de DNC, l'As contenu dans les rejets miniers sous forme minérale peut être libéré dans les eaux de drainage. Ces processus doivent être pris en compte dans notre étude pour comprendre les mécanismes de transfert de l'As, avant d'envisager l'étude de la stabilisation/solidification de l'As en RMPC.

1.3.1 La libération de l'arsenic

En conditions de DMA, l'As contenu dans les sulfures peut être libéré par oxydation. L'arsénopyrite, un des sulfure d'As les plus fréquents, s'oxyde ainsi selon la réaction (Salzsauler *et al.*, 2005):

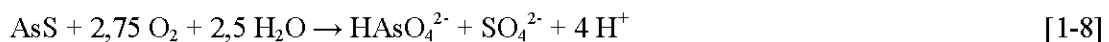
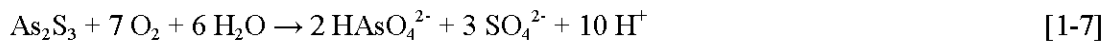


L'As est relargué en solution sous forme trivalente, mais selon le potentiel redox, il peut s'oxyder en As(V). Si le pH est inférieur à 2, le Fe(III) peut oxyder l'arsénopyrite comme dans le cas de la pyrite (Picquet, 1995):



C'est cependant la pyrite arsénifère qui libère le plus d'As dans les eaux de drainage. En effet, la pyrite est en général le sulfure le plus abondant dans les rejets miniers sulfurés. La substitution d'un atome de soufre par un atome d'As dans le réseau cristallin de la pyrite crée des régions semi-conductrices de type p qui piègent les électrons (Abraitis *et al.*, 2004; Savage *et al.*, 2000). La conductivité électrique et ionique de la pyrite s'en trouve améliorée, et sa cinétique d'oxydation accélérée. De plus, en conditions oxydantes, il peut se former des lacunes de soufre dans le réseau cristallin de la pyrite qui augmente son altérabilité (Blanchard *et al.*, 2007).

Les sulfures présents dans certains rejets correspondant à d'autres gisements, sous forme d'orpiment (As_2S_3) ou de réalgar (AsS), peuvent s'oxyder selon les équations suivantes (Lengke et Tempel, 2005) :



La dissolution de ces minéraux est un peu différente des autres sulfures d'As, avec une solubilité qui augmente quand le pH du milieu augmente (Bowell, 2001; Lengke et Tempel, 2005). À pH acide ou neutre, ces minéraux sont peu réactifs et, en général, le taux d'oxydation de la pyrite est quatre fois plus élevé que celui de l'orpiment ou du réalgar. Mais dans certains cas, notamment en présence de AsS et As_2S_3 amorphes, leur réactivité peut s'en trouver améliorée (Lengke et Tempel, 2005).

1.3.2 La mobilité de l'arsenic dans les effluents miniers

L'As en solution dans l'eau se présente sous plusieurs formes en fonction du pH et des conditions oxydo-réductrices (Baeyens *et al.*, 2007; Sadiq, 1997; Smedley et Kinniburgh,

2002). Il se trouve en majorité sous forme trivalente ou pentavalente inorganique, mais des formes méthylées peuvent se former dans les eaux de surface, si une activité bactérienne est présente. Les espèces majoritaires en conditions de DMA sont H_3AsO_4 et H_2AsO_4^- pour l'As(V) et H_3AsO_3 pour l'As(III) (cf. Figure 1.2).

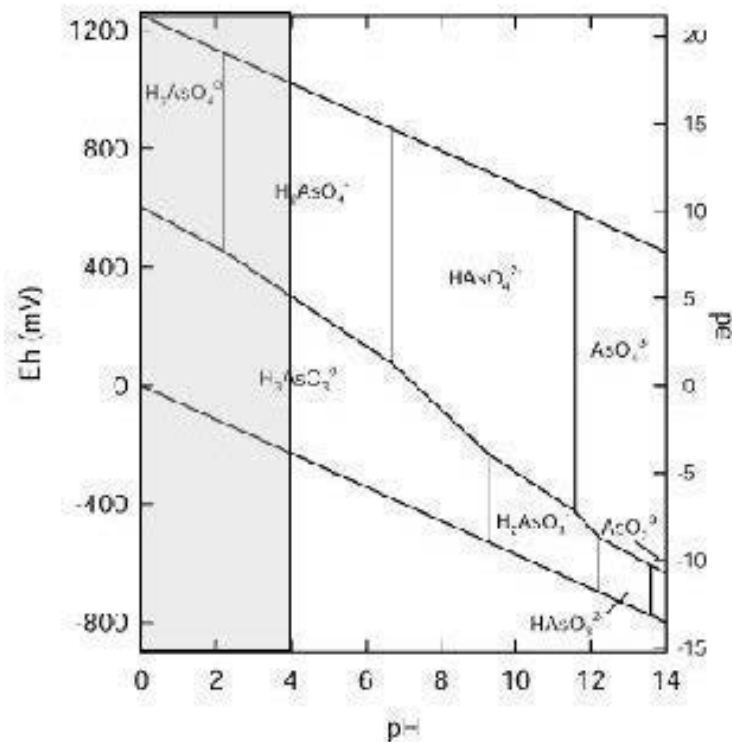


Figure 1.2 Diagramme Eh-pH des espèces aqueuses de l'arsenic dans le système As-O₂-H₂O, à 25° C et 1 bar. La zone grisée représente les conditions de pH du DMA. (Modifié d'après Smedley et Kinniburgh, 2002).

La spéciation de l'As dans l'eau dépend étroitement des conditions Eh-pH du milieu. Ainsi, l'As(V) sera majoritaire en conditions oxydantes tandis que l'As(III) est caractéristique des milieux réducteurs (certains aquifères souterrains par exemple). Cependant, les cinétiques d'oxydo-réduction sont très lentes (Baeyens *et al.*, 2007; Johnson et Pilson, 1975; Smedley et Kinniburgh, 2002). Par exemple, l'oxydation de l'As(III) dans l'eau

de mer peut prendre plusieurs mois (Johnson et Pilson, 1975). La présence d'espèces oxydantes dans les milieux aqueux peut par contre augmenter les cinétiques de réaction. Ainsi, il a été prouvé que la présence d'oxydes de manganèse ramenait la demi-vie de l'As(III) à 10-20 min. Certains micro-organismes peuvent aussi catalyser les réactions d'oxydo-réduction de l'As (Casiot *et al.*, 2003).

1.3.3 Normes concernant les seuils d'arsenic dans les effluents

Dans de nombreux pays, les normes concernant les teneurs maximales en As admises dans les eaux de consommation ont été revues à la baisse au cours des vingt dernières années (Smedley et Kinniburgh, 2002). En effet, des preuves concernant la toxicité chronique de l'As à faible dose ont été fournies par plusieurs études toxicologiques (*e.g.* Hughes, 2002). Certaines formes d'As peuvent induire des effets néfastes sur l'ADN du vivant et sont considérées comme cancérogènes (Nesnow *et al.*, 2002; Yamanaka *et al.*, 1993).

Le seuil de potabilité d'une eau destinée à la consommation est passé de 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour l'As dans les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2000). Cette valeur a été admise par de nombreuses autorités, comme au Canada, avec les nouvelles recommandations sur les eaux potables qui changent de 25 $\mu\text{g.l}^{-1}$ à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ la teneur en As dans les eaux de consommation (Santé Canada, 2006). En France, la norme concernant le seuil d'As dans les eaux destinées à la consommation est aussi établie à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, en vertu de l'article R1321-2 du Code de la Santé Publique, modifié par le décret du 11 janvier 2007 (Journal Officiel, 2007). Cette valeur est la même que celle fixée par la communauté européenne (directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine).

Les normes concernant les seuils d'As dans les effluents industriels ont aussi été revues à la baisse au cours des dernières années. Dans l'industrie minière, les normes de rejet en métaux lourds et en métalloïdes dans les effluents sont de plus en plus strictes. Au Québec, la dernière version de la directive 019, en vigueur depuis 2005, définit une concentration moyenne acceptable en As de 0,2 mg.l^{-1} dans l'effluent final (MDDEP, 2005). Mais si les

eaux souterraines destinées à la consommation sont affectées, les normes sont plus strictes. Ainsi, les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines définissent au Québec une teneur maximale en As dans les eaux souterraines à des fins de consommation de $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ (MDDEP, 2002), et rejoint ainsi l'ancienne recommandation de Santé Canada. Les industries minières sont donc maintenant contraintes de trouver des solutions pour dépolluer sur place leurs effluents. Cependant, il faut bien noter que pour des eaux souterraines non destinées à la consommation, il n'existe aucune réglementation au Québec concernant des valeurs seuils en contaminants.

En France, il n'existe pas de norme concernant les effluents miniers. Les eaux sont classées en fonction de leurs utilisations finales (INERIS, 2007). Cependant, une valeur de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a été provisoirement définie comme teneur maximale en As admise dans les eaux souterraines, dans le cas où le contexte géochimique n'influence pas cette valeur.

Le Tableau 1.3 résume les différentes normes et recommandation concernant les seuils d'As dans différents milieux aqueux.

Tableau 1.3 Résumé des normes et recommandations concernant les teneurs maximales en arsenic admises dans les eaux

	<i>Norme québécoise</i>	<i>Recommandation canadienne</i>	<i>Norme française et européenne</i>
Eaux destinées à la consommation	$25 \mu\text{g.l}^{-1}$	$10 \mu\text{g.l}^{-1}$	$10 \mu\text{g.l}^{-1}$
Eaux souterraines	Aucune	-	$10 \mu\text{g.l}^{-1*}$
Effluent minier	$0,2 \text{ mg.l}^{-1}$	-	-

*Valeur seuil applicable uniquement aux aquifères non influencés pour ce paramètre par le contexte géologique.

1.4 Le remblai minier en pâte cimenté : une technique de gestion des rejets de concentrateur

Une technique courante pour gérer les déchets industriels arséniés et empêcher le relargage de l'As dans les milieux aqueux est la stabilisation/solidification à l'aide de produits cimentaires (*e.g.* Akhter *et al.*, 1997; Dutré et Vandecasteele, 1995; Vandecasteele *et al.*, 2002). Dans le secteur des mines, une méthode utilise les rejets miniers mélangés avec du ciment pour remblayer les galeries : le remblai minier en pâte cimenté (RMPC). Certaines études ont montré que le RMPC pouvait constituer une méthode de stabilisation/solidification, avec cependant des différences (nature des hydrates, porosité, *etc.*) par rapport aux techniques classiques (*e.g.* Benzaazoua *et al.*, 2004b). Nous avons vu dans la partie 1.3.3 que les normes concernant les polluants relargués dans les eaux souterraines sont inexistantes au Québec. Cependant, ce vide dans la législation devrait être comblé au cours des prochaines années, avec la mise en place de normes adaptées, qui existent déjà concernant les eaux souterraines destinées à la consommation. L'étude de la stabilité de l'As dans des rejets miniers intégrés en RMPC s'avère donc nécessaire, mais il faut avant cela connaître quelles sont les caractéristiques (mécaniques, chimiques, *etc.*) de cette technique de remblayage.

1.4.1 Généralités

Dans le domaine minier, un procédé particulier développé depuis quelques décennies consiste à remblayer les galeries souterraines à partir des rejets miniers cimentés ou non. L'intérêt est multiple : en premier lieu, les supports de terrains sont améliorés (stabilité mécanique), ce qui assure la sécurité des travailleurs et permet une exploration plus complète du gisement (Belem et Benzaazoua, 2008; Hassani et Archibald, 1998; Landriault *et al.*, 1997). De plus, cette technique permet un stockage optimal des rejets miniers (potentiellement problématiques en termes de gestion et de réhabilitation) à l'intérieur des galeries minières, ce qui libère les sites d'entreposage des résidus en surface.

Le remblai minier est un mélange de rejets miniers, d'eau et de liants hydrauliques (ce dernier étant facultatif dans certains cas). Il existe trois types de méthode de remblayage couramment employées (Cooke, 2001; Hassani et Archibald, 1998) :

- Le remblai rocheux, qui utilise les stériles miniers, cimentés ou non.

- Le remblai hydraulique, qui utilise les rejets de concentrateur déschlämmés (débarrassés d'une portion de la fraction fine), mélangés avec de l'eau et un liant hydraulique. Le pourcentage solide est situé entre 60 et 75 %, et le liant présent à hauteur de 3 à 11 % p/p du rejet sec.

- Le remblai minier en pâte cimenté, qui emploie un mélange de rejets de concentrateur non déschlämmés, d'eau et de liant hydraulique, avec un pourcentage solide entre 75 et 85 %, et une proportion de liant entre 3 et 7 % p/p du résidu sec.

Ces trois techniques de remblayage ont des caractéristiques différentes. Par exemple, le remblai rocheux permet l'acquisition de résistances mécaniques plus importantes que dans le cas du remblai en pâte ou du remblai hydraulique. Par contre, les coûts d'opération sont plus élevés dans le cas du remblai rocheux. Un résumé comparatif des caractéristiques de ces trois techniques est donné à titre indicatif dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 Résumé des caractéristiques des trois types de remblai minier (d'après Landriault *et al.*, 1997; Henderson *et al.*, 1997)

<i>Propriétés</i>	<i>Remblai hydraulique</i>	<i>Remblai en pâte</i>	<i>Remblai rocheux</i>
État du remblai avant mise en place	60 à 75 % solide (en masse)	75 à 85 % solide (en masse)	Sec
Système de distribution	Par gravité par un réseau de trous et de tuyaux	Par gravité ou pompé par un réseau de trous et de tuyaux	Cheminée à stérile et équipements mobiles
Liant	Cimenté ou non cimenté	Cimenté uniquement	Cimenté ou non cimenté
Rapport eau/ciment	Élevé	Faible à élevé	Faible
Rythme de placement	100 à 200 t/h	50 à 200 t/h	100 à 400 t/h
Ségrégation des particules	Ségrégation	Pas de ségrégation	Ségrégation lors de la mise en place
Résistance	Faible	Faible à élevée	Élevée
Quantité de liant	Importante pour avoir de bonnes résistances (3 à 11 %)	Moins de liant requis pour une même résistance (3 à 7 %)	Modéré (1 à 10 %)
Barricade	Hydrostatique	Minimale	Non requise
Drainage	Quantité d'eau importante	Négligeable	Aucun
Coût de capital	Faible	Élevé	Modéré
Coût d'opération	Faible	Modéré à élevé	Élevé

Les techniques de remblayage de mines souterraines sont utilisées depuis environ 50 ans dans plusieurs pays, et notamment au Canada (Udd, 1989). Le remblai hydraulique, très utilisé au début, perd du terrain au profit du remblai minier en pâte cimenté (RMPC) depuis

une dizaine d'années (Benzaazoua *et al.*, 2005a). Le RMPC a pour avantage d'être moins sujet au drainage une fois mis en place, et de ne pas subir de phénomène de ségrégation granulométrique habituellement observé dans le remblai hydraulique et le remblai rocheux. La quantité de liant hydraulique utilisée en RMPC est généralement plus faible que dans le cas du remblai hydraulique et rocheux. De plus, les RMPC restent souvent saturés en eau. Ils sont alors adaptés à des rejets sulfureux dotés d'une certaine réactivité, qui est en général nuisible à l'acquisition des propriétés mécaniques recherchées par le remblayage. En effet, le maintien d'un degré de saturation élevé réduit la présence d'oxygène et l'oxydation des minéraux sulfureux (*cf. infra*).

La préparation du RMPC fait intervenir une étape d'épaississage des rejets de concentrateur (décantation), suivi d'une filtration, afin de réduire leur teneur en eau (Landriault *et al.*, 2000) et d'éliminer au mieux la contamination de l'eau interstitielle, souvent chargée en sulfates, métaux, *etc.* (Benzaazoua *et al.*, 2004a). Les liants hydrauliques et l'eau d'appoint sont ajoutés aux rejets au cours de l'étape de préparation proprement dite, suivi par une étape de malaxage, avant que le remblai soit acheminé dans les galeries. Le transport du RMPC s'effectue par gravité, avec l'aide d'un pompage si nécessaire, *via* des tuyaux ayant habituellement un diamètre de 100 à 300 mm (Landriault *et al.*, 2000). Une illustration de mise en place de remblai en pâte dans un chantier excavé est présentée en Figure 1.3.

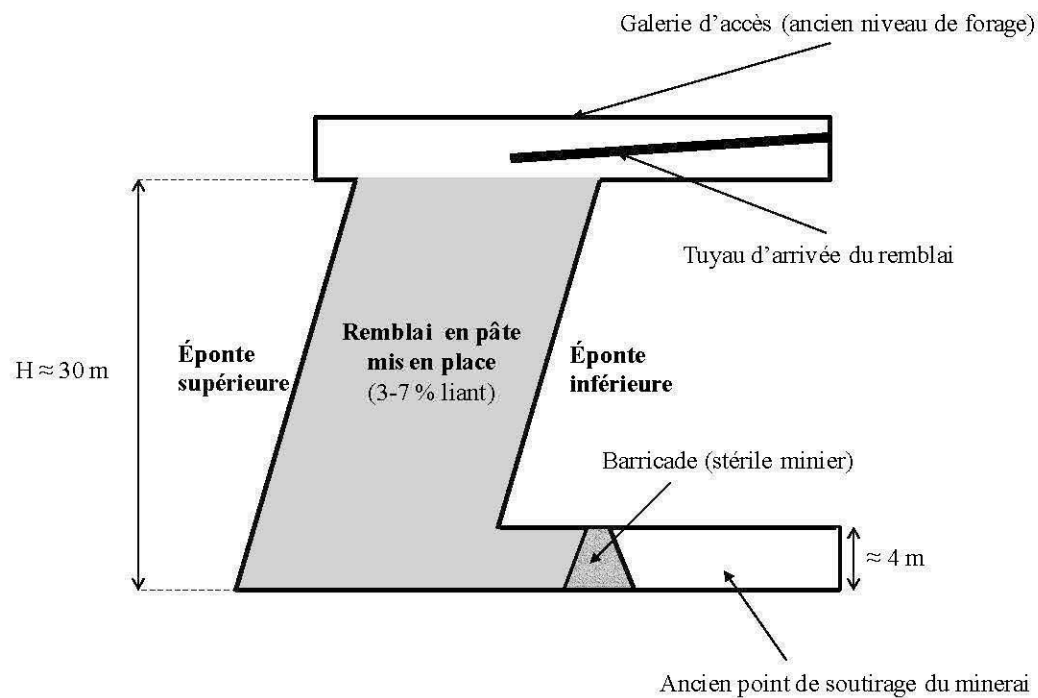


Figure 1.3 Schéma des composants d'une galerie remblayée par un remblai minier en pâte cimentée (d'après Belem et Benzaazoua, 2008).

Le RMPC est utilisé comme support de terrain : il permet un soutènement des épontes, et améliore la récupération des piliers tout en évitant la dilution des minerais extraits par un éventuel mélange avec du remblai (autoportance du remblai). Les rejets de concentrateurs renvoyés sous terre débarrassent les sites d'entreposage de surface jusqu'à 60 % en volume des rejets de concentrateur totaux (Fall et Benzaazoua, 2005).

Le RMPC est utilisé dans diverses configurations de chantiers miniers. Ainsi, dans le cas d'une exploitation de type « coupe et remblais », le RMPC sert de plancher durant la progression de l'exploitation, et doit pour cela développer des résistances importantes pour supporter les engins de chantier (Belem et Benzaazoua, 2008).

La stabilité géotechnique apportée par le RMPC est due au développement d'une certaine résistance mécanique (cohésion) dans le remblai. L'acquisition de cette résistance est

liée principalement à l'action des liants hydrauliques, qui vont servir d'agent de cohésion entre les particules constituant le rejet de concentrateur (Thomas *et al.*, 1979).

1.4.2 Les liants hydrauliques : composition et réactivité

1.4.2.1 Composition du ciment Portland

Le ciment Portland est le liant hydraulique le plus commun à l'échelle mondiale en termes de quantité de production. Il est composé d'environ 80 % de roches calcaires et de 20 % de roches argileuses, chauffées à 1450 °C puis broyées (0,2-100 µm). Le produit sortant du four (clinker) est composé en majorité par des silicates de calcium, des aluminates et des ferro-aluminates de calcium (Taylor, 1990). Le clinker Portland entre dans la composition de la majorité des ciments. Il est formé de différentes phases minérales, dont les principales sont détaillées dans le Tableau 1.5. Il peut rester d'autres phases dans le clinker, comme de la chaux [CaO], du périclase [MgO], des alkali-sulfates ou des sulfates de calcium, dans des proportions inférieures à 3 %.

Tableau 1.5 Les minéraux du clinker Portland (d'après Taylor, 1990 et Stutzman, 2004)

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Formes, polymorphes</i>	<i>Proportion massique dans le clinker</i>
Alite	C ₃ S	Cristaux hexagonaux < 150 µm	40-70 %
Bélite	C ₂ S	Forme arrondies de 5 à 40 µm, plusieurs polymorphes (β, α _H , α ₁)	15-45 %
Célite I (aluminat de calcium)	C ₃ A	Cristaux cubiques ou orthorhombiques de 1 à 60 µm	1-15 %
Célite ou ferrite	C ₄ AF	Dendritique, prismatique et massif	0-18 %

Le ciment Portland est formé par un mélange de clinker avec du gypse (CaSO₄·2H₂O) ou de l'anhydrite (CaSO₄), ajouté à hauteur de 3 à 7 %, afin de réguler la prise (*cf.* §1.4.2.4). Cependant, divers ajouts peuvent être réalisés pour améliorer certaines qualités du ciment.

D'autres types de ciments dits composites sont aussi commercialisés, avec en général une proportion de clinker variant entre 20 et 96 %. Le type de ciment utilisé est choisi en fonction des propriétés désirées (taux de durcissement, résistance à l'attaque sulfatique, *etc.*).

1.4.2.2 Les additifs de remplacement du ciment Portland

Les autres liants que l'on peut trouver en remplacement partiel du ciment Portland se répartissent en deux groupes : les liants pouzzolaniques, comme les cendres volantes de centrales thermiques à charbon ou à fuel, certaines cendres volcaniques et certaines fumées de silice ; et les liants hydrauliques latents, comme les laitiers de haut-fourneaux, qui possèdent des propriétés intermédiaires entre les liants hydrauliques et pouzzolaniques (Hill et Sharp, 2002). Ces liants de remplacement sont avantageux en raison de leur faible coût pour certains (il s'agit de déchets industriels la plupart du temps), de l'économie d'énergie réalisée et de la qualité des produits parfois supérieure au ciment Portland utilisé seul (Benzaazoua *et al.*, 2010; Hill et Sharp, 2002; Roy et Idorn, 1982). Deux exemples d'additifs seront développés ci-dessous, en raison de leur large utilisation en RMPC : les cendres volantes de centrale thermique à charbon, et les laitiers de haut-fourneaux granulés.

- Les cendres volantes de centrale thermique à charbon

Les cendres volantes sont des résidus de combustion issus des centrales thermiques à charbon ou à lignite. Ces cendres sont entraînées dans le gaz de combustion, et sont récupérées à l'aide de séparateurs mécaniques, de précipitateurs électrostatiques, ou bien des filtres à manches (Papadakis, 1999). Les cendres volantes sont essentiellement formées par une phase vitreuse silicatée, contenant aussi de l'aluminium et du fer. Deux classes de cendres volantes existent : les cendres volantes pauvres en calcium (habituellement moins de 10 % p/p de CaO), produites par la combustion d'antracite ou de charbon bitumineux, et les cendres volantes riches en calcium, produites par la combustion de lignite ou de charbon sub-bitumineux. Une nomenclature ASTM regroupe ces cendres en deux classes : la classe F pour les cendres pauvres en calcium, et la classe C pour les cendres riches en calcium (ASTM

C618-03, 2003). Cependant, même si elle est encore très utilisée, cette nomenclature ne regroupe pas tous les types de cendres volantes et est considérée comme obsolète par certains auteurs (Glasser, 1997). En France, les cendres volantes sont regroupées en trois catégories, en fonction de leur composition mais aussi de leur traitement (Pons *et al.*, 1999) :

- Les cendres sulfo-calciques, composées de chaux et de sulfates ;
- Les cendres silico-calciques, extraite des fumées après une désulfuration calcique ;
- Les cendres silico-alumineuses, riches en silice et en alumine, qui représentent la majeure partie de la production française.

La composition des cendres volantes est donc variable, mais une des caractéristique est la forte proportion de silice ou de composés alumino-siliceux amorphes (Massazza, 1993; Papadakis, 1999). Des oxydes de fer sont aussi présents, plutôt sous forme cristalline comme la magnétite ou l'hématite. A cela s'ajoute une petite proportion de phases cristallines variables, comme la mullite, le quartz ou des spinelles. Cependant, les phases cristallines ne représentent jamais plus de 35 % de la masse totale des cendres volantes (Massazza, 1993).

Des cendres volantes de composition très variables sont aussi générées par de nombreux procédés industriels (surtout des incinérateurs) producteurs d'énergie thermique à partir de divers déchets.

- Les laitiers de haut-fourneaux granulés

Les laitiers de haut-fourneaux sont issus du procédé de fabrication du fer de première fusion, à partir de minerai de fer, de résidu de coke et de calcaire. Le laitier se forme en surface du liquide en fusion, à une température de 1400-1600 °C (Shi et Qian, 2000). S'il est rapidement refroidi par une trempe, il forme un verre silicaté qui possède des propriétés hydrauliques latentes et parfois pouzzolaniques (Bilim *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2008; Roy et Idorn, 1982). La trempe peut faire intervenir des jets d'eau sous pression dirigés vers le laitier en fusion directement à la sortie du four, ou bien un refroidissement à l'eau suivi par un refroidissement à l'air (procédé de pelletisation). Les principaux constituants des laitiers de haut-fourneaux granulés sont la chaux [CaO], la silice [SiO₂], et l'alumine [Al₂O₃]. Ils

contiennent aussi de petites quantités de MgO , FeO et des sulfures comme CaS , MnS ou FeS (Kumar *et al.*, 2008; Roy et Idorn, 1982). Leur emploi en tant que liant nécessite un broyage préalable. Il existe d'autres types de laitiers possédant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques, comme les laitiers d'aciérie (deuxième fusion du fer), de phosphore ou de cuivre (Shi et Qian, 2000).

- Chimie des principaux liants hydrauliques

Les divers liants hydrauliques peuvent être représentés en fonction de leur composition dans le diagramme ternaire $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (Figure 1.4). Un tel diagramme est utile pour visualiser les propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques d'un liant. Cependant, il ne fait pas intervenir la nature des phases, cristallines ou vitreuses, qui joue un rôle capital dans l'hydratation ou les propriétés pouzzolaniques.

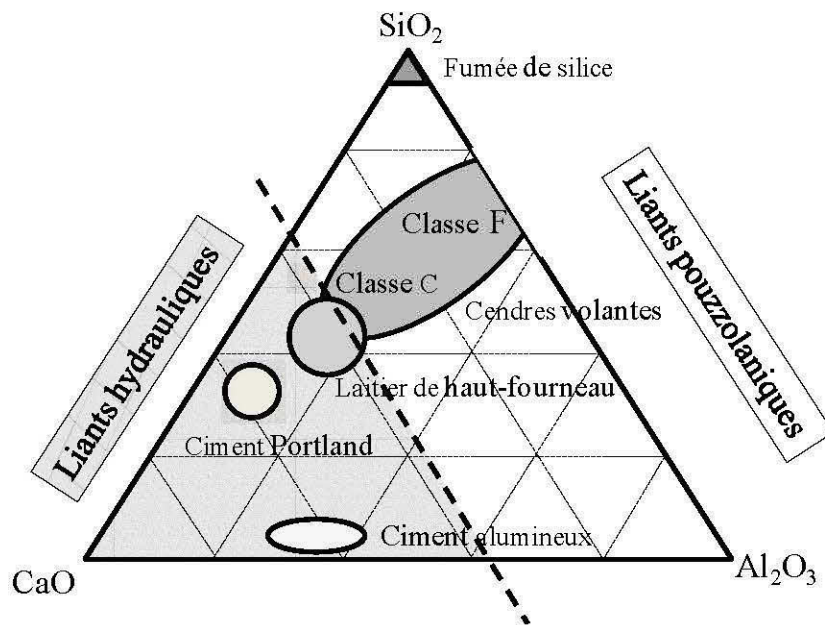


Figure 1.4 Diagramme ternaire $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ indiquant la composition de plusieurs types de liants hydrauliques et pouzzolaniques (modifié d'après Glasser, 1997).

1.4.2.3 La nomenclature des ciments

La nomenclature des ciments est en général normalisée, mais elle présente des variations en fonction des pays. Il existe notamment des différences entre l'Europe et l'Amérique du Nord (AFNOR, 2004; CSA, 2003; ASTM C1157, 2008). La classification européenne fait plutôt intervenir la proportion entre clinker et additifs, tandis que la classification Nord-Américaine est fondée sur les performances recherchées. Cependant, il y a des points de comparaison. Ainsi, un ciment Portland ordinaire de type 10, ou GU (General Use) dans la nouvelle nomenclature canadienne (CSA, 2003), correspond globalement au ciment Portland CEM I en Europe (AFNOR, 2004).

1.4.2.4 Les mécanismes d'hydratation

Les mécanismes d'hydratation dépendent de plusieurs paramètres, dont le rapport eau/ciment, la proportion de liant utilisée, la quantité et la nature des additifs de remplacement, *etc.* Comme ces paramètres sont différents en génie civil traditionnel (mortiers et bétons) et en RMPC, les mécanismes d'hydratation ne seront pas identiques entre les deux techniques. Une comparaison entre les deux types de matériaux est présentée dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 Principales différences entre les bétons/mortiers et les remblais minier en pâte cimentés (d'après Benzaazoua *et al.*, 2004a)

<i>Paramètre</i>	<i>Mortier/Béton</i>	<i>Remblai minier</i>
Proportion de liant	>12 %	<7 %
e/c (rapport massique)	<0.5	>5
Taille des grains des agrégats	mm-cm	µm-mm
Degré de saturation	non saturé	saturé (>95 %)
Hydratation des particules de ciment solide	phénomène principal	phénomène important
Précipitation durant le durcissement	négligeable	phénomène important
Résistance	>5 MPa	< 2 MPa
Durcissement	quelques heures	plus d'un mois
Sulfures	présence accidentelle	souvent présents
Attaque sulfatique interne	rare	fréquente

Nous examinerons dans un premier temps l'étude de l'hydratation dans le cas des mortiers et bétons, avant de mettre l'emphase sur le cas particulier des RMPC.

- L'hydratation du ciment Portland en génie civil traditionnel

L'hydratation d'un ciment Portland provient de la réaction entre l'eau et les phases du ciment anhydre. L'hydratation se divise en plusieurs étapes (Glasser, 1997) :

- Solubilisation des éléments : le pH du milieu devient alcalin, suite à la libération des hydroxydes, et certains ions passent en solution, comme le calcium, la silice, l'alumine, les sulfates et les alcalins. Cette période dure quelques minutes, en libérant de la chaleur.

- Période d'induction (période dormante) : cette période est caractérisée par l'apparition d'un film de précipité quasi-amorphe à la surface des grains de ciment anhydre, qui ralentit l'accession à l'eau et retarde l'hydratation proprement dite. En quelques heures, ce film est rompu et l'hydratation débute.

- Hydratation : l'hydratation fait intervenir plusieurs types de réactions parfois interdépendantes. Les deux-tiers de l'hydratation sont achevés dans une échéance de 28 jours de cure.

Les réactions principales sont l'hydratation de l'alite, qui est assez rapide, et l'hydratation de la bélite, qui est plus lente (Tableau 1.7, équations 1 et 2). L'hydratation de la bélite est en grande partie responsable de la résistance mécanique acquise après 28 jours de cure dans les bétons et mortiers.

Tableau 1.7 Réactions d'hydratation simplifiées d'un ciment Portland (Source : Peyronnard, 2008; Emanuelson et Hansen, 1997)

$2 C_3S + 6 H \rightarrow C-S-H + 3 CH$ (1)
$2 C_2S + 4 H \rightarrow C-S-H + CH$ (2)
$2 C_3A + 21 H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_6 \rightarrow 2 C_3AH_6$ (hydrogrenat) + H (3)
$C_3A + C_3\bar{S}H_2$ (gypse) + $26 H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (ettringite) (4)
$C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4 H \rightarrow 3 C_4A\bar{S}H_{12}$ (monosulfoaluminate de calcium) (5)
$5 C_4AF + (63 + 2x) H \rightarrow 4 C_4AH_{13} + C_2FH_8 + AH_3 + 2 CF_2H_x$ (6)
$4 C_4AH_{13} + C_2FH_8 + AH_3 \rightarrow 6 C_3A_{5/6}F_{1/6}H_6 + 27 H$ (7)
$3 C_4AF + 9 C\bar{S}H_2 + (86 + x) H \rightarrow 3 C_6A\bar{S}_3H_{32} + C_2FH_8 + CF_2H_x$ (8)
$6 C_4AF + 3 C_6A\bar{S}_3H_{32} + (28 + 2x) H \rightarrow 9 C_4A\bar{S}H_{12} + 2 C_2FH_8 + 2 CF_2H_x$ (9)

Les réactions (1) et (2) sont responsables de l'apparition de silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ces phases sont les plus abondantes (*cf.* Tableau 1.8), et sont responsables de la prise en masse du ciment et des résistances mécaniques importantes acquises (Taylor, 1990). Ce sont des phases amorphes qui forment un gel, en enrobant et soudant entre eux les autres hydrates cimentaires.

L'excès de calcium libéré au cours des réactions (1) et (2) provoque la précipitation d'une phase cristalline, la portlandite $[Ca(OH)_2]$, habituellement sous forme de plaquettes

hexagonales. Cette phase est présente à hauteur de 20 à 30 % dans le ciment Portland (Tableau 1.8).

Les aluminates tricalciques (C_3A) sont les phases les plus réactives et sont rapidement hydratés en absence de gypse, ce qui crée un durcissement rapide du ciment qui reste cependant dépourvu de résistance mécanique. Cette « fausse prise » est produite par la formation d'un hydroxy-AFm (C_4AH_{13}), qui peut se transformer en hydrogrenat (Tableau 1.7, équation 3). Pour éviter ce phénomène, l'ajout de gypse va permettre aux aluminates tricalciques de former des cristaux d'ettringite qui enrobent les grains de C_3A non hydratés et empêchent l'eau d'y parvenir (Tableau 1.7, équation 4). Le gypse retarde l'hydratation de quelques heures, en fonction de sa quantité (Glasser, 1997). Les C_3A en excès peuvent alors réagir avec l'ettringite pour former des monosulfoaluminates de calcium hydratés (Tableau 1.7, équation 5).

L'hydratation de la ferrite C_4AF présente des similarités avec celles des C_3A (Emanuelson et Hansen, 1997). Elle produit des composés différents, en fonction de la présence ou de l'absence de gypse durant l'hydratation. En l'absence de gypse, il se produit une formation de phases AFm de type C_4AH_{13} (Tableau 1.7, équation 6), tandis qu'en présence de gypse, il y a plutôt formation de phases AFt, similaires à l'ettringite (Tableau 1.7, équation 8). Ces phases intermédiaires se transforment rapidement en hydrogrenat et en AFm respectivement, par réaction avec les produits formés dans les réactions (6) et (8) et/ou avec la ferrite en excès (Tableau 1.7, équations 7 et 9). D'après Rose *et al.* (2006), le fer contenu dans la ferrite pourrait se substituer à l'aluminium des hydrogrenats C_3AH_6 , mais une phase amorphe $FeOOH$ peut aussi précipiter.

Ces réactions sont les principales ; en fait, l'hydratation peut être plus complexe et faire intervenir d'autres mécanismes pour former toute une variété d'hydrates et de précipités - comme des phases carbonatées (monocarbonates, hemicarbonates, *etc.*) - en fonction des conditions du milieu de cure (Matschei *et al.*, 2007a).

Tableau 1.8 Les principales phases du ciment Portland hydraté (d'après Glasser, 1997; Matschei *et al.*, 2007b)

<i>Noms</i>	<i>Formule simplifiée</i>	<i>Variations</i>	<i>Quantité</i>
C-S-H	$\text{Ca}_{1,7}\text{SiO}_{3,7} \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$	$1,2 < \text{Ca}/\text{Si} < 2,3$	50-60 %
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	20-30 %
AFm ^a	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Al^{3+} peut être substitué par Fe^{3+} et Si^{4+} , et SO_4^{2-} peut être substitué par OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- ou [AlSi(OH) ₈]	0-10 %
Aft ^b	$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	mêmes substitutions que pour les AFm	0-10 %
Hydrogrenat	$\text{Ca}_3\text{Al}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{SiO}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	peut être une solution solide entre C_3AH_6 et C_3FH_6	fonction de l'évolution des AFm et Aft

^aAFm : famille d'aluminates de calcium hydratés, reliés structurellement à l'hydrocalumite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot X \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

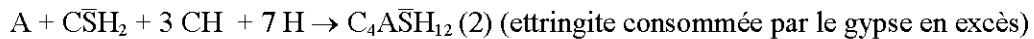
^bAft : famille d'aluminates de calcium hydratés, reliés structurellement à l'ettringite.

- Les autres liants

Les cendres volantes nécessitent un apport en hydroxyde de calcium (portlandite) pour acquérir une résistance : c'est ce qu'on appelle l'activité pouzzolanique (Massazza, 1993; Papadakis, 2000). Habituellement, on emploie donc les cendres volantes avec du ciment Portland, qui produit suffisamment de portlandite durant son hydratation. Les cendres volantes riches en calcium peuvent néanmoins posséder elles-mêmes des propriétés hydrauliques si leur contenu en chaux dépasse 20 % et peuvent ainsi s'utiliser sans ajout de ciment Portland. Cependant, le contenu en chaux varie généralement entre 10 et 20 % dans les cendres volantes, et on utilise habituellement ce produit en mélange avec du ciment Portland (Papadakis, 2000).

La principale réaction pouzzolanique est la consommation de portlandite qui forme divers composés d'hydratation aluminosilico-calciques, dont notamment des gels de C-S-H (Girão *et al.*, 2010; Massazza, 1993; Papadakis, 1999; Sakai *et al.*, 2005). Ces C-S-H sont formés par réaction entre la portlandite et la silice active issue de la fraction vitreuse des cendres volantes (Tableau 1.9, équation 1). Ils peuvent intégrer un peu d'aluminium dans leur chaîne silicatée (Girão *et al.*, 2010; Papadakis, 1999). Par ailleurs, la réaction de la portlandite avec l'alumine Al_2O_3 contenue dans les cendres volantes conduit à la formation de phases de type AFm et AFt (Tableau 1.9, équations 2 et 3).

Tableau 1.9 Principales réactions pouzzolaniques pour les cendres volantes pauvres en calcium (Papadakis, 1999)



Pour les cendres volantes riches en calcium, les réactions sont plus compliquées, à cause des réactions cimentaires et pouzzolaniques simultanées dans ces matrices (Papadakis, 2000).

Dans le cas des liants à base de laitier de haut-fourneau, les réactions pouzzolaniques sont dominantes. Les produits formés sont essentiellement des C-S-H, mais il y aura aussi des composés de type C-A- \overline{S} -H (ettringite ou monosulfoaluminate) et de l'hydrotalcite $[Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O]$ (Hill et Sharp, 2002). Les C-S-H formés présentent la particularité de pouvoir intégrer de l'aluminium par substitution partielle du silicium (Richardson, 1999). Les fortes résistances mécaniques observées dans les ciments à base de laitier de haut-fourneau sont causés par un changement de morphologie des C-S-H externes, qui acquièrent une morphologie foliaire au lieu d'être fibreux.

1.4.2.5 Hydratation des liants dans le cas du RMPC

Afin de pouvoir acheminer facilement le remblai dans les galeries, la quantité d'eau ajoutée est assez élevée dans le RMPC (autour de 25 % p/p). À cause de la faible quantité de ciment ajouté (entre 3 et 7 %), le rapport massique eau/ciment (e/c) se retrouve très élevé (généralement supérieur à 5 – cf. Benzaazoua *et al.*, 2004a) par rapport aux conditions de mélanges cimentaire en génie civil traditionnel (e/c entre 0,4 et 1 d'après Glasser, 1997 et Taylor, 1990). De plus, les eaux de gâchage sont en général des eaux de procédé, qui contiennent de fortes teneurs en sulfates dissous (cf. Tableau 1.6). Ces différences par rapport aux techniques de génie civil classiques, expliquent un mode d'hydratation légèrement différent (Benzaazoua *et al.*, 2004a). L'hydratation du liant hydraulique dans les RMPC peut se diviser en deux étapes, en fonction du temps de cure (Figure 1.5) :

- Première étape (phase I) : dissolution rapide (inférieure à 2 min) et importante des phases cimentaires, dans l'excès d'eau ajouté. L'hydratation directe des phases cimentaires débute ;

- Deuxième étape (phase II) : précipitation d'hydrates secondaires, en raison de la sursaturation des eaux de gâchage. La consolidation du remblai dans les galeries, pendant la cure (sous l'effet de son propre poids) est en partie responsable de ce phénomène. En effet, la consolidation entraîne une réduction du volume des pores et un drainage d'une partie de l'eau des pores, créant une sursaturation vis-à-vis de certains ions (Benzaazoua *et al.*, 2010; Yilmaz *et al.*, 2009). Parallèlement à cette précipitation par sursaturation, l'hydratation directe du liant se poursuit. La consommation d'eau pendant ce phénomène va entretenir la sursaturation et la précipitation d'hydrates secondaires. L'hydratation directe peut se poursuivre sur de longues périodes de cure, de l'ordre de plusieurs mois (Benzaazoua *et al.*, 2010).

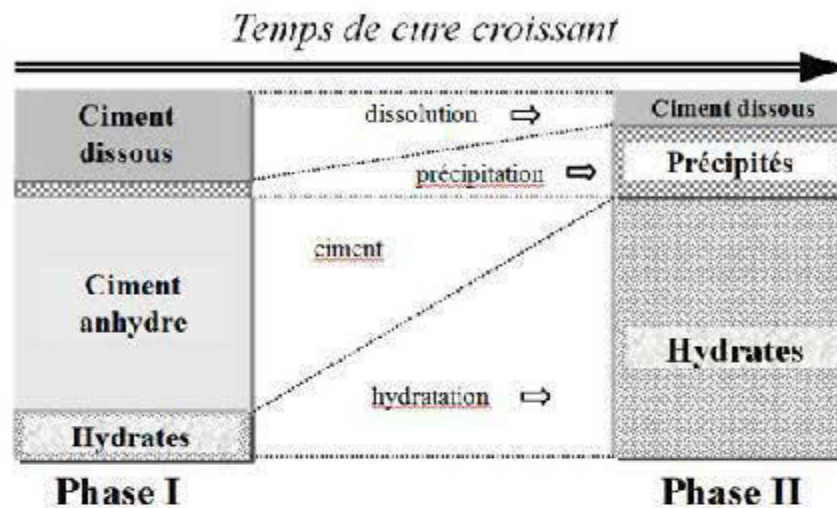


Figure 1.5 Schéma illustrant l'importance relative au cours du temps des réactions de dissolution et de précipitation du liant dans la prise du remblai en pâte (d'après Benzaazoua *et al.*, 2004a).

L'hydratation directe conduit à l'apparition de C-S-H, qui contribuent à l'acquisition de la résistance mécanique des remblais. La précipitation de portlandite est en général limitée, à cause des pH souvent trop faibles des eaux de gâchage (<12). Les sulfates en solution jouent par contre un rôle prépondérant, car ils peuvent être présents à des teneurs importantes dans les eaux de procédés. C'est par exemple le cas dans les exploitations aurifères, si les rejets sont traités par le procédé SO_2 - air (*cf.* §1.1.1), ou bien dans les exploitations polymétalliques, avec les sulfates libérés à cause de la réactivité des sulfures acquise durant les étapes du traitement des minerais (notamment durant le broyage et durant la flottation). Les sulfates peuvent inhiber l'hydratation (rôle bien connu comme retardateur de prise), mais ils peuvent surtout précipiter sous forme de monosulfoaluminate, d'ettringite et/ou de gypse durant l'hydratation et les différentes étapes de durcissement des RMPC. Si ces phases expansives sont formées en abondance au sein d'un remblai déjà durci, alors elles peuvent être à l'origine d'une altération du remblai par fracturation : c'est ce que l'on appelle l'attaque sulfatique (Benzaazoua, 1996; Benzaazoua *et al.*, 1999).

Les travaux de Fried (2006), de Ouellet (2006) et de Benzaazoua *et al.* (2010) ont permis d'apporter des résultats complémentaires sur l'influence de la teneur en sulfates dans les eaux de gâchage. Fried (2006) a mis en évidence une diminution de la quantité de portlandite formée lorsque la teneur en sulfate augmente dans les eaux de gâchage, en faveur d'une précipitation plus importante d'ettringite. Il a été démontré en outre que cette présence importante d'ettringite dans les RMPC n'était pas forcément délétère comme dans le cas de l'attaque sulfatique, mais pouvait contribuer dans certains cas à l'acquisition de résistances mécaniques plus importantes. En effet, une étude a montré que l'utilisation d'un liant composé d'un mélange de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau permettait une augmentation des résistances mécaniques du remblai, lorsque les eaux de gâchage étaient de plus en plus concentrées en sulfates (jusqu'à 5000 mg.l⁻¹ de sulfates en solution). Cependant, la résistance mécanique n'a pas évolué dans le cas où du ciment Portland était employé sans ajout (Benzaazoua *et al.*, 2010).

1.4.2.6 Intérêt du RMPC d'un point de vue environnemental

Plusieurs aspects peuvent être discutés sur l'intérêt du RMPC d'un point de vue environnemental. Les principales conséquences environnementales sont développées ci-dessous.

- Réduction des volumes à stocker en surface

Le RMPC est avant tout une technique de stockage des rejets de concentrateur, permettant de libérer les sites d'entreposage de surface d'une part importante de ces rejets (*cf.* §1.4.1).

- Diminution de la réactivité des sulfures

Le RMPC peut être intéressant d'un point de vue environnemental pour limiter le DMA. Ainsi, la saturation importante en eau du remblai, qui est préservée sur une longue période,

entraîne une diminution de la réactivité des sulfures due au faible coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau (Godbout *et al.*, 2004; Levens *et al.*, 2005; Ouellet *et al.*, 2006; Verburg, 2002). Cependant, des études ont montré que l'oxydation des sulfures pouvait se poursuivre dans les RMPC (Levens *et al.*, 1996). Cela est valable dans le cas d'études de laboratoire, mais en conditions de terrain, cette oxydation n'a lieu en général qu'en surface du remblai (Fried, 2006). De plus, l'apparition sur ces faces exposées d'une mince couche d'oxydation peu perméable à l'oxygène contribue à la diminution de la réactivité des sulfures dans les RMPC (Ouellet *et al.*, 2006).

En outre, les liants utilisés dans la conception des RMPC possèdent souvent un pouvoir alcalin élevé ; ils permettent ainsi une neutralisation partielle de l'acidité générée par l'oxydation des sulfures (Levens *et al.*, 1996).

- Diminution de la conductivité hydraulique

L'emploi d'un liant hydraulique dans les RMPC entraîne une diminution importante de la conductivité hydraulique saturée, par rapport à un remblai non cimenté (Godbout *et al.*, 2004). Par exemple, une étude a montré que dans un remblai fabriqué avec 4,5 % de liant, la conductivité hydraulique saturée chutait de plus d'un ordre de grandeur entre 0 et 28 jours de cure (Godbout, 2005). Ce phénomène entraîne une diminution de la migration de l'eau à travers le RMPC, et limite ainsi la mobilisation des contaminants (Benzaazoua *et al.*, 2005b; Levens *et al.*, 1996).

- Stabilisation/solidification des contaminants

Le RMPC peut aussi être envisagée comme une technique potentiellement intéressante pour immobiliser certains contaminants. Le pouvoir alcalin des matrices cimentaires peut entraîner une diminution de la mobilité de certains métaux (Levens *et al.*, 1996). Une étude sur la stabilité chimique des RMPC, dans des conditions visant à simuler leur disposition sous terre, a montré que peu de métaux étaient mobilisés en solution (Benzaazoua *et al.*, 2005c). Seul le zinc semblait rester assez soluble, mais cette solubilité diminuait si le liant utilisé était un mélange ciment Portland - laitier de haut-fourneau. Fried (2006) a aussi montré que le cuivre pouvait être immobilisé en RMPC. Les mécanismes d'immobilisation des métaux sont

encore assez mal compris, mais il semble que les C-S-H interviennent, pour le moins dans le cas du zinc (Fried, 2006). En ce qui concerne l'As, deux études ont déjà été conduites sur des remblais contenant des rejets miniers arséniés (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Kwong, 2004). Dans un cas, les minéraux porteurs d'As étaient principalement des oxydes de fer amorphes (Kwong, 2004). Dans ce cas, il a été prouvé que l'As pouvait être immobilisé initialement, pour des temps de cure ne dépassant pas 49 jours. L'As était par contre moins stable pour des temps de cure supérieurs. Dans la seconde étude, les rejets miniers contenaient essentiellement de l'arsénopyrite. Les résultats ont montré que la réactivité de l'arsénopyrite était inhibée au sein des remblais, et que l'As pouvait former des précipités, en parallèle avec la dissolution de la portlandite. Cependant, aucune étude de grande envergure n'a été encore conduite sur l'immobilisation de l'As en RMPC. Des études complémentaires sont donc nécessaires afin de bien comprendre la spéciation de l'As dans le RMPC, ainsi que sa rétention potentielle, en fonction du type de liant utilisé.

La technique de RMPC constituerait ainsi une méthode de stabilisation/solidification (S/S). La S/S est employée depuis plusieurs années dans la gestion des déchets dangereux avant entreposage, afin de réduire leur potentiel polluant (Dutré et Vandecasteele, 1995). Plusieurs procédés existent (intégration dans une matrice vitreuse à haute température par exemple), mais ce sont les techniques à base de liant hydraulique ou pouzzolanique qui sont les plus employées, car moins coûteuses, pour réduire le potentiel polluant (lixiviabilité) des métaux lourds et des métalloïdes. La stabilisation utilise les propriétés chimiques des liants hydrauliques ou pouzzolaniques afin de diminuer la solubilité des contaminants d'un déchet donné. Par exemple, l'alcalinité des ciments provoque la précipitation de nombreux contaminants inorganiques, et peut inhiber certains processus microbiens (Glasser, 1997). La solidification provoque la prise en masse des déchets mélangés aux liants minéraux, formant une structure solide de faible porosité et peu perméable, ce qui limite l'accession des déchets aux eaux de ruissellement, et donc leur dissolution potentielle (Dermatas et Meng, 2003; Dutré et Vandecasteele, 1995; Roy *et al.*, 1992). Les mécanismes de S/S de l'As dans des matrices cimentaires ont été bien étudiés depuis plusieurs années (Akhter *et al.*, 1997; Bothe et Brown, 1999a; Dutré et Vandecasteele, 1995; Dutré *et al.*, 1998; Leist *et al.*, 2003; Mollah *et al.*, 1998; Moon *et al.*, 2004; Vandecasteele *et al.*, 2002). Cependant, les conditions de

préparation du RMPC diffèrent par rapport aux techniques de S/S standard (*e.g.* As sous forme de minéraux variés en RMPC, teneur en eau plus importante et quantité de liant réduite), impliquant ainsi probablement des mécanismes de S/S de l'As différents.

1.5 Interaction des phases cimentaires avec l'arsenic

Plusieurs mécanismes d'immobilisation de l'As peuvent être mis en jeu au cours des procédés de S/S. Nous nous intéresserons dans un premier temps à détailler des mécanismes connus en conditions de S/S classiques, dans le cas de déchets industriels arséniés variés, avant d'évaluer la nature de ces phénomènes en condition de RMPC.

1.5.1 Les divers modes d'interaction

La mise en contact d'un déchet arsénié avec un matériau cimentaire conduit à plusieurs phénomènes physico-chimiques. L'As peut rester contenu dans les constituants du déchet (par exemple dans les minéraux d'un rejet de concentrateur), ces constituants étant enrobés par les phases cimentaires. C'est un piégeage mécanique qui ne modifie pas la spéciation de l'As (Roy *et al.*, 1992). Les phases cimentaires mises en cause dans ce phénomène sont principalement les C-S-H, qui peuvent former un revêtement protecteur autour des grains de déchets et les isoler de la percolation des eaux de ruissellement (Dermatas et Meng, 2003 ; Roy *et al.*, 1992).

L'As peut aussi réagir chimiquement avec les liants, pour former de nouvelles phases, notamment par interaction avec le calcium des liants hydrauliques. De nombreuses études ont été menées sur des procédés de S/S avec de la chaux ou avec des mélanges de liants hydrauliques et de chaux (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Bothe et Brown, 1999a; Dutré et Vandecasteele, 1995; Moon *et al.*, 2004; Picquet, 1995; Vandecasteele *et al.*, 2002). D'autres études ont été conduites sans chaux, avec un liant hydraulique ou pouzzolanique (Akhter *et al.*, 1997; Dutré *et al.*, 1998; Leist *et al.*, 2003; Mollah *et al.*, 1998). L'ajout de chaux semble être un facteur déterminant dans la précipitation d'une grande variété de composés calciques

arséniés peu solubles, mais l'utilisation du ciment Portland sans chaux contribue aussi significativement à la diminution de la quantité d'As potentiellement lixiviable (Dutré *et al.*, 1998). Dans ce type de procédé de S/S, l'As pentavalent va précipiter principalement sous forme d'arséniates de calcium dont les compositions chimiques varient en fonction du pH du milieu (Bothe et Brown, 1999a; Bothe et Brown, 1999b). Ces composés sont regroupés dans le diagramme de solubilité du système As-Ca-H₂O présenté en Figure 1.6. La nature des arséniates de calcium varie aussi en fonction du rapport Ca/As, au sein d'une gamme allant de 1 à 2,5 (Bothe et Brown, 1999b; Moon *et al.*, 2004).

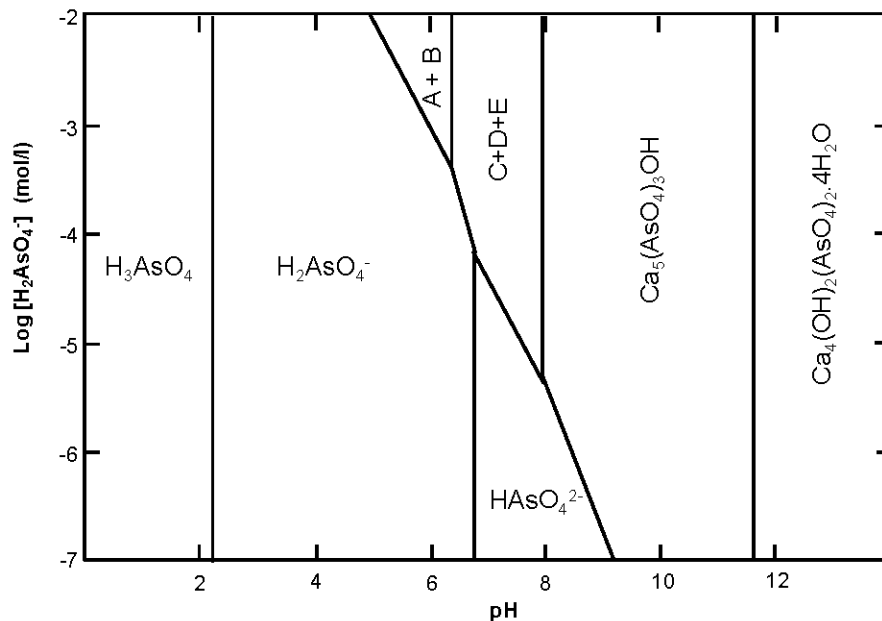


Figure 1.6 Diagramme de solubilité des arséniates de calcium à 23 °C ($[Ca^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). D'après les constantes de solubilités données par Bothe et Brown, 1999a. A : Guérinite – $Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot 9H_2O$; B : $CaHAsO_4 \cdot H_2O$; C : Ferrarisite – $Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot 9H_2O$; D : $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 3^{2/3}H_2O$; E : $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4^{1/4}H_2O$.

Ce diagramme présente des différences importantes à prendre en compte par rapport à des études précédentes (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995 – *cf.* Figure 1.7 pour comparaison). En effet, en conditions de S/S par liants hydrauliques et/ou par chaulage, certains auteurs ne considèrent qu'un seul type de précipité, désigné par $Ca_3(AsO_4)_2$ (Halim

et al., 2005; Mollah *et al.*, 1998; Vandecasteele *et al.*, 2002). Cette approximation ne prend pas en compte l'hydratation de ce composé, ni ses variations de cristallisation (voir composés $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3^{2/3}\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4^{1/4}\text{H}_2\text{O}$ dans la Figure 1.6). De plus, la présence de johnbaumite [$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$] n'a souvent pas été prise en compte dans ces études (*cf.* diagramme de solubilité en Figure 1.7), alors que sa précipitation à pH alcalin et pour des rapports Ca/As autour de 1:1 a été mise en évidence par des études récentes (*e.g.* Moon *et al.*, 2004).

En plus de ces composés, un autre type de précipité a été mis en évidence dans la littérature. C'est le composé sodique, de formule $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, qui précipite à des rapports Ca/As supérieurs à 1,5 (Akhter *et al.*, 1997; Moon *et al.*, 2004).

De nombreux déchets industriels peuvent contenir de l'As(III) (Dutré et Vandecasteele, 1995). En présence de cet As trivalent et en fonction des conditions d'entreposage (faible taux d'oxydation de l'As trivalent en As pentavalent), des composés calciques peuvent être formés, sous forme d'arsénites de calcium de stœchiométrie indéterminée Ca-As-O (Moon *et al.*, 2004) ou d'arsénites alcalins $\text{Ca}(\text{AsO}_2) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ (Benzaazoua *et al.*, 2004b). Les études menées par Dutré *et al.* ont montré qu'à pH supérieur à 10, un composé CaHAsO_3 pouvait aussi précipiter (Dutré *et al.*, 1998) en présence d'un large excès de chaux ou de portlandite. Enfin, certains liants comme les cendres volantes pourraient oxyder l'As(III) en As(V), favorisant ainsi la précipitation d'arséniates de calcium (Moon *et al.*, 2004).

1.5.2 Évolution des arséniates de calcium en fonction de facteurs externes

La stabilité des arséniates de calcium sera favorisée à pH élevé (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995 – *cf.* Figure 1.7). Cependant, l'excès d'ions OH^- dans le milieu peut précipiter avec le calcium sous forme de portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] au détriment des formes arséniés. La présence de CO_2 dans le milieu provoque par ailleurs des réactions de carbonatation et influence par conséquent la solubilité de l'As. Ainsi, au-dessus de pH 8,3, les arséniates de calcium sont dissous et le Ca^{2+} reprécipite sous forme de carbonate de calcium [CaCO_3]. De nouvelles formes d'arséniates de calcium plus solubles sont créées et

une partie de l'As est relarguée en solution (*cf.* Figure 1.7). Cependant, cette forme d'altération se limite souvent uniquement aux surfaces exposées du monolithe stabilisé/solidifié (Benzaazoua, 1996).

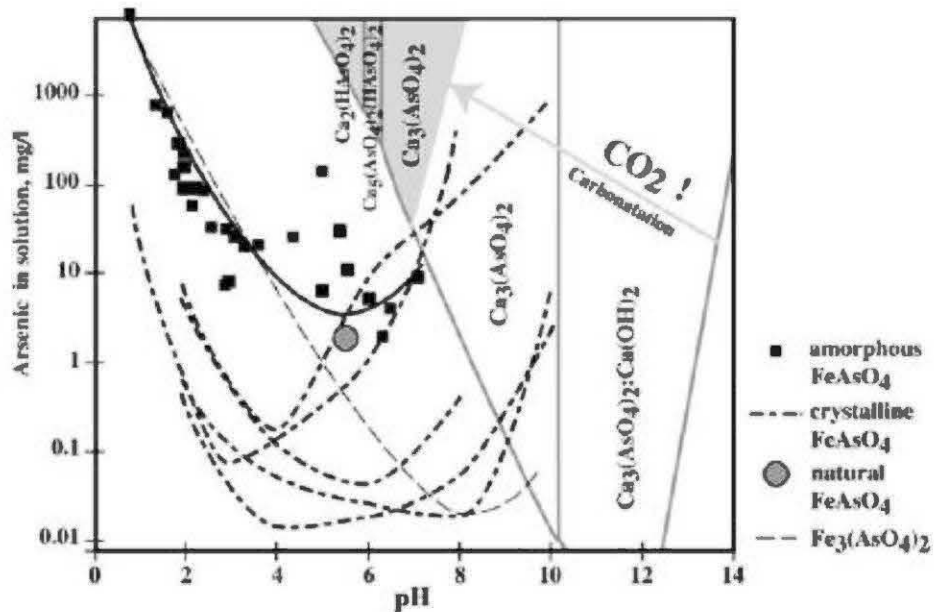


Figure 1.7 Diagramme de solubilité des composés arséniés en fonction du pH. Compilation réalisée par Benzaazoua *et al.* (2004b) d'après des données de Robins (1984), Mirza *et al.* (1988) et Vircikova *et al.* (1995).

1.5.3 Le rôle des oxyhydroxides de fer

Les oxyhydroxides de fer jouent un rôle important dans l'immobilisation de l'As à des pH plus faibles que ceux habituellement observés dans les ciments, principalement par des mécanismes d'adsorption mais aussi de précipitation d'arséniates de fer FeAsO_4 ou $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ (*cf.* Figure 1.7). Cependant, il est possible d'obtenir des composés de fer et d'As peu solubles à des pH plus élevés, notamment si le rapport molaire Fe/As est supérieur à 4 (Picquet, 1995). Par contre, certaines études ont prouvé qu'un ajout de fer dans du ciment Portland destiné à stabiliser des déchets arséniés n'était pas forcément favorable à l'immobilisation de l'As (Leist *et al.*, 2003).

1.5.4 Interactions entre arsenic soluble et hydrates cimentaires

En dehors de ces arsénates de calcium, une partie de l'As pentavalent (arséniate) peut se retrouver disséminée dans les C-S-H, avec un rapport Ca/As de 9,5 en moyenne (Halim *et al.*, 2004). Certaines inclusions dans ces C-S-H sont en réalité des composés de type $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Les interactions entre l'As pentavalent et l'ettringite sont aussi bien connues (Mollah *et al.*, 1998; Myneni, 1995; Myneni *et al.*, 1998). Deux types de phénomènes peuvent être mis en œuvre : soit une interaction entre l'As soluble et les minéraux d'ettringite déjà précipités (adsorption), soit une précipitation d'ettringite (pendant l'hydratation) en même temps que la précipitation de l'As soluble (co-précipitation). Les réactions d'adsorption mettent en œuvre des complexes, le tétraèdre AsO_4 étant lié par ses sommets aux polyèdres Al et Ca exposés à la surface du minéral (voir Figure 1.8). Les tétraèdres SO_4 situés entre les colonnes $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ peuvent aussi être substitués par les arsénates, mais cette réaction n'est pas majoritaire (Myneni *et al.*, 1998). Si la concentration en arséniate atteint une valeur critique, l'ettringite pourra être disjointe et l'As précipitera sous forme d'arséniate de calcium (Myneni, 1995). La co-précipitation entraîne la formation d'un complexe qui lie les tétraèdres AsO_4 aux sommets des polyèdres Ca de surface uniquement. Mais dans ce cas, c'est véritablement la substitution des tétraèdres SO_4 par les arsénates qui est le mécanisme dominant (Myneni *et al.*, 1998).

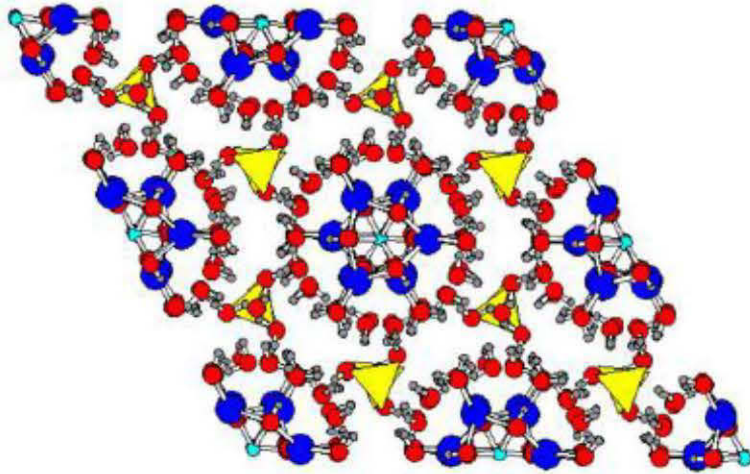


Figure 1.8 Structure cristalline de l'ettringite projetée sur le plan (0001). Les atomes Ca sont représentés en bleu foncé, les atomes O en rouge, les atomes Al en bleu clair, les tétraèdres de sulfate en jaune et les atomes H en gris (d'après Clark *et al.*, 2008).

1.5.5 Le cas particulier du remblai minier en pâte cimenté

Dans le cas particulier des résidus miniers stabilisés par liant hydraulique et/ou chaux, le vieillissement et l'altération de la matrice peut faire apparaître des composés ferro-calciques arséniés de type Fe-Ca-As-S, qui peuvent être amorphes (sous forme de couronnes autour des macropores) ou dendritiques (Benzaazoua, 1996; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995). A l'origine de ces phases, l'acidité produite par l'oxydation des sulfures dissout les arsénates de calcium. Si la solution est suffisamment concentrée en fer, l'As est précipité sous forme d'arséniate de fer ou de co-précipité intégré dans les hydroxydes de fer. Les ions Ca^{2+} libérés par dissolution des phases calciques sont ensuite incorporés à ces composés. Mais cette étude n'a pas pu donner la stœchiométrie précise de ce composé, ni mettre en évidence sa structure atomique. De plus, tous les liants classiquement utilisés en RMPC n'ont pas été testés (notamment les mélanges ciment Portland – cendres volantes et ciment Portland – laitier de haut-fourneau). Ainsi, les données restent très partielles en ce qui concerne la spéciation de l'As en conditions de RMPC, et un des objectifs de notre projet sera de compléter ces résultats.

1.6 Les outils d'évaluation environnementale

Dans la présente étude, le potentiel de mobilisation de l'As, qui dépend de la stabilité des phases arséniées formées dans le RMPC, sera un paramètre majeur à prendre en compte. La détermination de ce paramètre repose sur le choix d'outils d'évaluation environnementale adaptés.

1.6.1 Les outils généraux d'évaluation environnementale

Depuis plusieurs années, divers outils méthodologiques ont été développés afin de caractériser les déchets solides (stabilisé/solidifié, granulaire, *etc.*) et d'évaluer leur potentiel polluant sur le long terme (ADEME, 2002; AFNOR, 2006). Cette évaluation environnementale permet de comprendre l'impact sur l'environnement d'un déchet en condition de stockage. Plusieurs méthodologies existent, dont la méthode d'éco-compatibilité de l'ADEME (2002) et la norme NF EN 12-920 (AFNOR, 2006). La méthode d'éco-compatibilité fait intervenir trois « systèmes », qui sont désignés sous l'appellation « termes » (Mayeux et Perrodin, 1996):

- Le flux de polluants émis par le dépôt ou l'ouvrage contenant le déchet (terme source) ;
- Le transport des ces flux vers chacun des milieux récepteurs sollicités (terme transport) ;
- L'impact des flux de polluants qui atteignent les milieux récepteurs (terme impact).

La description précise du scénario d'entreposage ou de mise en œuvre des déchets va permettre de sélectionner des essais appropriés à la caractérisation du comportement de chacun des termes. Ces essais se distinguent selon qu'ils ont pour objectif soit la caractérisation intrinsèque des milieux (composition, minéralogie, perméabilité, porosité, *etc.*), soit l'évaluation du comportement en scénario. Ces derniers sont eux-mêmes classés en deux grandes familles regroupant : (i) les essais paramétriques, destinés à mesurer un paramètre nécessaire à l'évaluation du comportement du terme étudié (influence du pH par

exemple), et (ii) les essais intégraux destinés à simuler le comportement des termes sources ou transport dans des conditions proches du terrain.

Une méthodologie d'évaluation environnementale spécifique a été développée par Barna *et al.* (2000) et a été reprise dans la norme NF EN 12920 (AFNOR, 2006), afin d'évaluer le potentiel polluant de déchets stabilisés/solidifiés au contact avec des solutions aqueuses. La méthodologie ne concerne que le terme source, qui peut être étudié par divers essais physico-chimiques, biologique et éco-toxicologiques. La méthodologie proposée inclut cinq étapes :

- Une caractérisation physico-chimique en laboratoire du terme source (composition, caractéristiques physiques, solubilisation des polluants en fonction du pH et comportement à la lixiviation);
- Une identification des principaux mécanismes de transfert et une modélisation prédictive comportementale;
- Des tests de simulation en laboratoire (des essais intégraux qui simulent les conditions de terrain en prenant en compte plusieurs paramètres);
- Un test à l'échelle pilote sur le terrain;
- Une comparaison du modèle de laboratoire avec les données de terrain.

Dans la seconde étape, un modèle prédictif comportemental est élaboré à partir des résultats expérimentaux. Cette étape est importante pour estimer le flux de polluants relargués sur la période de temps envisagée dans le scénario. La validation de ce modèle a lieu au cours des étapes suivantes, par une comparaison des résultats de modélisation avec les résultats de laboratoire (essais intégraux) et des résultats recueillis sur le terrain.

1.6.2 Les outils d'évaluation environnementale dans le cas des rejets miniers

Dans le cas particulier des rejets miniers, des méthodes spécifiques ont été développées, qui prennent en compte le caractère particulier de ces rejets, notamment concernant la réactivité de certains minéraux et la génération potentielle de DMA (Lapakko, 2002; MEND, 1991; Paktunc *et al.*, 1999; White *et al.*, 1999). Les approches proposées incluent en général une étape de caractérisation du rejet (description physico-chimique et minéralogique) et une étape de prédiction de la qualité du drainage (Lapakko, 2002; MEND, 1991). Les outils de prédiction sont variés et sont sélectionnés en fonction des objectifs recherchés et du rejet considéré. Une étape de modélisation hydro-géochimique pourra être élaborée afin de comprendre les mécanismes de drainage en fonction du contexte de stockage des rejets (Molson *et al.*, 2005). Les outils de prédiction les plus communs sont les essais statiques (Tableau 1.10), simples à mettre en place et peu coûteux (comme les essais Acid Base Accounting, ABA, par exemple). Ces essais mettent souvent en œuvre la détermination du potentiel de neutralisation d'un rejet (PN) par titration acido-basique, et du potentiel d'acidité (PA) par analyse chimique de la teneur en soufre et en sulfates des rejets (Sobek *et al.*, 1978; MEND, 1991; Lawrence et Wang, 1997). Des essais cinétiques plus fiables sont souvent recommandés quand les tests statiques ne permettent pas de trancher sur le potentiel générateur de DMA d'un rejet donné (Benzaazoua *et al.*, 2004c; MEND, 1991; Morin et Hutt, 1997; Villeneuve, 2004). Ces essais sont aussi utilisés pour évaluer l'évolution de la qualité du drainage dans le temps, et pour obtenir des informations sur les vitesses d'oxydation et de neutralisation (taux de génération d'acidité). Les essais disponibles prennent en compte certains phénomènes géochimiques spécifiques, comme les réactions de précipitation-dissolution, la compétition entre minéraux, *etc.* Parmi ces tests, on peut citer les essais en colonnes, les cellules humides, les mini-cellules d'altération, *etc.* (Tableau 1.10). En ce qui concerne la prédiction du DNC, les outils d'évaluation environnementale ne sont pas encore adaptés (Plante *et al.*, 2011a).

Tableau 1.10 Les principaux essais statiques et cinétiques utilisés au Canada et aux États-Unis (d'après MEND, 1991)

<i>Nom</i>	<i>Principe</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Essais statiques			
pH de la pâte	Mesure du pH d'une pâte composée de l'échantillon de rejet broyé finement et d'eau	- Rapide et simple - Utilisable sur le terrain	- Pas de prédiction des taux de génération d'acidité ou d'alcalinité
ABA standard	Détermination du PN, calcul du PA, et calcul du potentiel net de neutralisation (PN-PA)	- Rapide et simple - Faible coût	- Pas de détermination des taux de génération d'acidité ou de neutralisation - Les PA et PN peuvent être surestimés - Pas de distinction entre espèces minérales neutralisantes
ABA modifié	Détermination du PN, calcul du PA, et calcul du potentiel net de neutralisation (PN-PA), selon une méthode différente du test ABA standard	- Rapide et simple - Faible coût - Calcul du PA plus réaliste que la méthode standard - Évaluation du PN plus fiable que la méthode standard	- Pas de détermination des taux de génération d'acidité ou de neutralisation

Tableau 1.10 (suite)

B.C. Research Initial test	Détermination du PN, calcul du PA, et comparaison des deux valeurs	- Rapide et simple - Évaluation plus fiable du PN que le test ABA	- Pas de détermination des taux de génération d'acidité ou de neutralisation - Le PA peut être surestimé - Plus long et coûteux qu'un test ABA
Essais cinétiques			
Cellules humides et mini-cellules d'altération	Accélération des conditions d'altération météorique d'un rejet	- Simulation des cycles humidité/sécheresse de terrain - Détermination des taux de génération d'acidité et d'oxydation des sulfures - Évaluation possible des effets des bactéries - Les mini-cellules sont plus simples à mettre en œuvre que les cellules humides	- Complexité de l'interprétation des résultats - Longue durée du test et coût assez important (coût moins important pour les mini-cellules) - Prédiction du DMA parfois délicate (épuisement souvent incomplet des minéraux neutralisants) - Difficulté d'une comparaison aux conditions de terrain

Tableau 1.10 (suite)

Colonnes et lysimètres	Simulation de l'altération météorique des rejets, à plus grande échelle que les cellules humides	<ul style="list-style-type: none"> - La taille des particules de rejet peut être plus élevée que pour les cellules humides - Conditions saturées ou non - Détermination des taux de génération d'acidité et d'oxydation des sulfures - Évaluation possible des effets des bactéries 	<ul style="list-style-type: none"> - Complexité de l'interprétation des résultats - Longue durée du test (par rapport aux cellules humides) et coût important - Prédiction du DMA parfois délicate (épuisement souvent incomplet des minéraux neutralisants) - Problèmes d'écoulement préférentiel - Peu pratique pour un grand nombre d'échantillons
B.C. Research Confirmation test	Oxydation biologique des rejets en milieu acide (bactéries sulfo-oxydantes)	<ul style="list-style-type: none"> - Assez faible coût - Cinétique rapide - Évaluation de l'oxydation biochimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Délicat à mettre en œuvre - Pas de prise en compte du potentiel de neutralisation - Taux de génération d'acidité non corrigé de l'acidification initiale - Oxydation incomplète pour les rejets à forte teneur en sulfures

L'outil de lixiviation occupe une place importante dans l'évaluation environnementale, que ce soit dans le cadre d'une méthodologie traditionnelle (essais paramétriques) ou spécifique aux rejets miniers (la plupart des essais cinétiques sont des tests de lixiviation). Il permet de caractériser un déchet granulaire ou stabilisé/solidifié, et d'identifier les paramètres contrôlant le relargage des contaminants dans l'environnement (Imyim, 2000). Les informations apportées par les tests de lixiviation constituent la base d'une connaissance du comportement géochimique d'un contaminant dans un déchet solide.

1.6.3 Les tests de lixiviation

La lixiviation est un procédé qui consiste à mettre en contact un déchet solide avec une solution aqueuse, en milieu ouvert ou fermé et en conditions de saturation totale ou partielle. L'analyse de la solution après lixiviation (lixiviat ou percolat) apporte des informations sur le transfert de certains contaminants en phase aqueuse. Il existe plusieurs types de tests de lixiviation, dont des tests de « conformité » ou de « vérification sur site », qui sont des outils industriels et réglementaires, mais qui n'apportent pas d'interprétation géochimique précise. Par contre, les tests de « caractérisation de base » permettent de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui contrôlent le relargage des contaminants (Imyim, 2000). Ils peuvent être regroupés en trois ensembles :

- Les tests qui permettent d'étudier les mécanismes de relargage des espèces (test de lixiviation sur monolithe, essais en colonnes, *etc.*)
- Les tests qui mesurent la sensibilité d'un déchet au pH (capacité de neutralisation acide);
- Les tests d'extraction qui permettent de déterminer le maximum extractible pour un composant.

D'autres auteurs divisent les tests de lixiviations en deux groupes : ceux basés sur l'équilibre et ceux basés sur les taux de transfert de masse (Sanchez *et al.*, 2000; Sanchez *et al.*, 2003). Cette classification fait la distinction entre les mécanismes de relargage (*e.g.* le taux

de relargage d'un contaminant) et l'influence de la chimie sur ce relargage (*e.g.* l'influence du pH).

A ces tests, on peut rajouter ceux qui permettent d'évaluer la réactivité de certaines espèces minérales et qui sont utilisés dans le cas spécifique des rejets miniers (mini-cellules d'altération ou cellules humides par exemple).

Enfin, des tests spécifiques ont été développés ayant pour principal objectif l'obtention de la spéciation d'un élément ou la minéralogie d'une matrice solide, à partir du comportement à la lixiviation. Ce sont parfois des tests d'extraction, comme les méthodes d'extraction séquentielle (*e.g.* Tessier *et al.*, 1979). Cependant, un test particulier a été développé dans le cas des matrices cimentaires (Glass et Buenfeld, 1999): l'analyse différentielle de neutralisation acide (parfois appelée dissolution sélective). Il s'agit d'un test dépendant du pH mais dont l'interprétation donne accès à des informations minéralogiques (Fried, 2006; Fried *et al.*, 2007; Peyronnard *et al.*, 2009a).

1.6.4 Les procédés d'évaluation environnementale dans le cas des RMPC

Dans le cas particulier des RMPC, plusieurs études mettant en œuvre une évaluation environnementale pour déterminer le comportement de certains contaminants ont d'ores et déjà été réalisées. Les méthodologies employées et les tests de lixiviation mis en place étaient variés en fonction des objectifs recherchés.

Des tests de lixiviation effectués sur des monolithes de RMPC ont été mis en œuvre dans plusieurs études de laboratoire (Levens *et al.*, 1996; Kwong, 2004; Picquet, 1995), avec cependant des paramètres de lixiviation très différents entre chaque étude (lixiviant utilisé, durée du test, dimension du monolithe). Picquet (1995) et Benzaazoua (1996) ont mis en place un test d'extraction Soxhlet, sur une durée de 10 jours. Le test consiste à faire subir à un échantillon monolithique un cycle d'imprégnation du lixiviant (eau distillé) et de vidange, par chauffage et condensation dans un extracteur Soxhlet. Les solutions recueillies sont de plus en plus concentrées en contaminants au cours de l'essai.

D'autres tests ont aussi été mis en place sur des échantillons de RMPC non plus monolithiques, mais désagrégés. Les tests effectués étaient variés : colonnes percolées, dissolution sélective (Fried, 2006), ou test SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) en flacons agités (Benzaazoua *et al.*, 2005c). Là encore, la mise en œuvre était différente, en fonction des objectifs recherchés : analyse minéralogique avec le test de dissolution sélective, quantité de contaminants relargués avec le test SPLP. Cependant, dans la plupart de ces études, l'utilisation des tests de lixiviation visait uniquement à évaluer la quantité d'un contaminant relargué et à conclure quant au risque potentiel de pollution des milieux aqueux. Seules quelques études ont été mises en œuvre pour aller plus loin dans la description des phénomènes, et comprendre les mécanismes de stabilisation (spéciation) et de relargage des contaminants (*e.g.* Fried, 2006). C'est une démarche de ce type qui sera envisagée dans cette étude, pour élaborer une compréhension précise des mécanismes mis en jeu lors de la mobilisation de l'As à partir des RMPC.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Méthodologie générale

Le protocole expérimental a été élaboré pour étudier deux types de RMPC : l'un dont le rejet de concentrateur a été simulé par du quartz (silice) de granulométrie calibrée, et l'autre fabriqué à partir d'un rejet minier issu d'une mine d'or en activité (*cf.* organigramme en Figure 2.1). Plusieurs liants hydrauliques ou pouzzolaniques ont été utilisés dans la préparation de ces deux types de RMPC. Pour les spécimens de RMPC synthétisés à base de quartz, le remplacement du rejet de concentrateur par une matrice monominérale a permis de caractériser sans interférences les matrices cimentaires, après élimination de la fraction de quartz par tamisage (*cf.* Chap. 3, Chap. 4 et Chap. 7).

Tous les échantillons ont été soumis à des essais de résistance à la compression uniaxiale, à différents temps de cure. Les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques de ces échantillons ont ensuite été évaluées par des techniques d'investigation complémentaires (*cf.* Chap. 3, Chap. 4, Chap. 6 et Chap. 7). Enfin, les spécimens de RMPC (synthétiques et réels) ont été soumis à trois types de tests de lixiviation, afin de déterminer les paramètres influençant la mobilisation de l'As et de comprendre les mécanismes de son relargage (*cf.* Chap. 4, Chap. 5 et Chap. 6). Une modélisation géochimique permettant de représenter certains résultats de lixiviation a aussi été mise en œuvre. Cette modélisation a pour objectif principal d'affiner la caractérisation minéralogique des diverses matrices RMPC et d'aider à l'identification des composés arséniés potentiels (*cf.* Chap. 4).

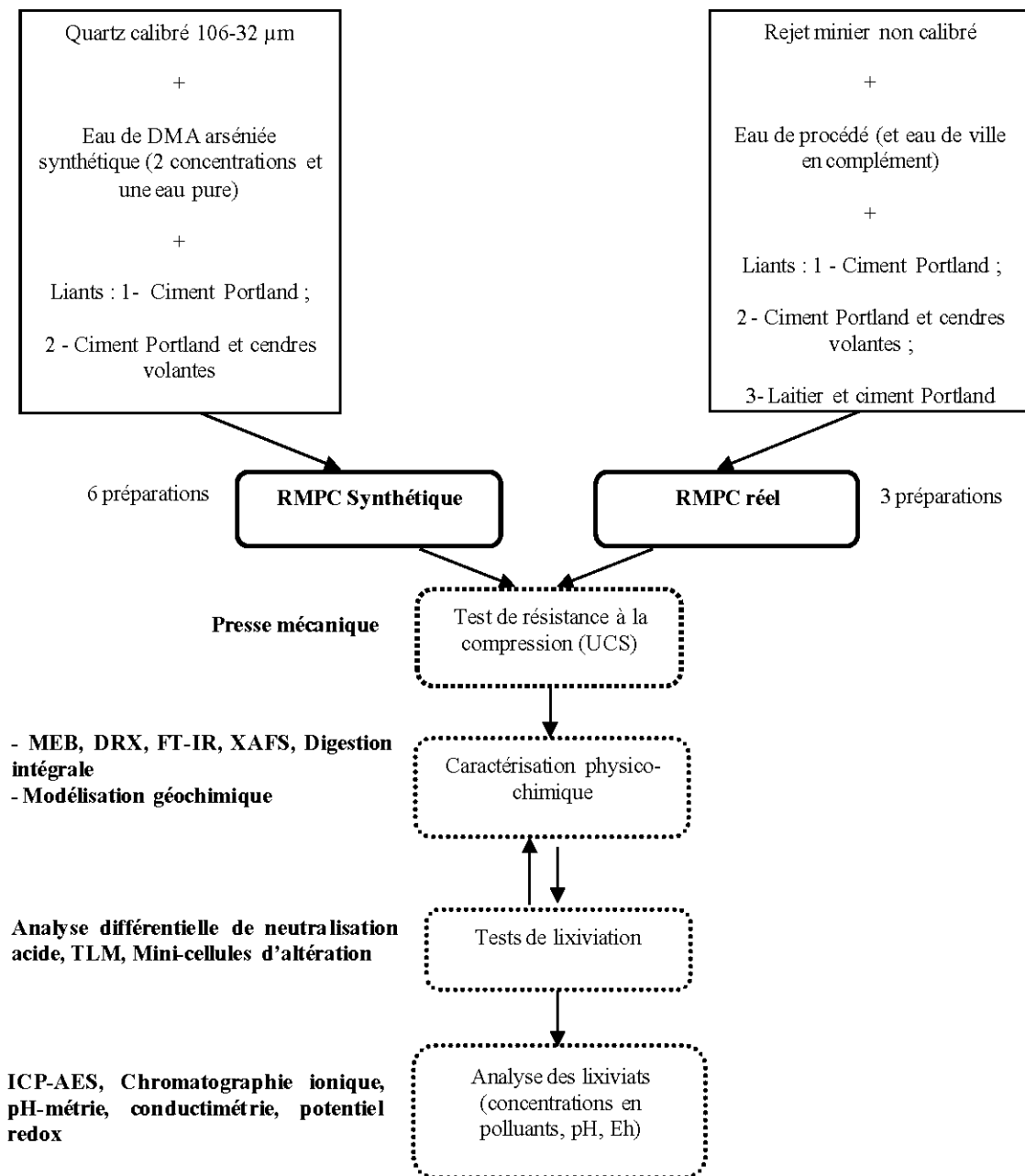


Figure 2.1 Organigramme du protocole expérimental.

2.2 Élaboration des spécimens de RMPC et tests de résistance à la compression

2.2.1 Remblai en pâte synthétique enrichi en arsenic

2.2.1.1 But de l'utilisation d'un remblai synthétique

Le projet vise à étudier la stabilité de l'As en RMPC, en s'intéressant principalement aux composés arséniés formés dans la fraction cimentaire du RMPC uniquement. En effet, l'As, sous forme de sulfures dans les rejets miniers, est stable dans les conditions observées en RMPC (milieu saturé en eau). Dans le cas d'un RMPC fabriqué à partir de rejets de concentrateur, il est parfois difficile de caractériser précisément la fraction cimentaire, du fait de la faible quantité de liant hydraulique employée et de la prépondérance des rejets. L'analyse minéralogique standard de la fraction cimentaire par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique à balayage peut être ainsi fortement perturbée par l'abondance de particules fines de rejet, qui masquent la fraction cimentaire. Pour s'affranchir de l'influence des grains de rejets, et s'intéresser uniquement à la fraction cimentaire des RMPC, il a été donc nécessaire d'employer une matrice inerte qui simule la présence des rejets durant la cure sans réagir avec les liants hydrauliques, et qui peut être facilement séparée de la fraction cimentaire après la période de cure (Fried, 2006; Ouellet *et al.*, 2007). Habituellement, c'est de la silice broyée, dont la taille des grains a été calibrée, qui est utilisée. Les contaminants, et en particulier l'As, sont apportés au mélange par voie aqueuse, dans l'eau de gâchage.

2.2.1.2 Les constituants du remblai minier en pâte synthétique

- La silice de remplacement des rejets de concentrateur.

La silice utilisée dans l'étude est du quartz pur à 97,5 %, fourni par les carrières Dousselin (Couzon au Mont D'or, France). Les impuretés sont principalement constituées d'oxydes d'aluminium, de fer et de potassium (proportion totale inférieure à 1,6 %). Cette silice broyée a été tamisée à sec entre 106 et 32 μm . Cette distribution granulométrique a été choisie par rapport à une moyenne sur 11 mines canadiennes de la tailles des particules de leur rejets de concentrateur. La fraction inférieure à 32 μm , normalement présente dans les

rejets, a été ici volontairement éliminée. Cette opération a permis de séparer, après la période de cure et après désagrégation des échantillons, la silice de la fraction cimentaire par un tamisage à sec à 25 μm (les particules de liant étant très fines et de dimension inférieure à 25 μm).

- L'eau de gâchage contaminée et enrichie en arsenic.

La composition de l'eau de gâchage est basée sur les caractéristiques d'un effluent de DMA typique, renfermant de fortes teneurs en As. L'objectif était d'apporter l'As dans les matrices RMPC, via une solution acide contenant d'autres éléments potentiellement associés.

La fabrication des eaux de gâchage de type effluent de DMA est inspirée des travaux de Zagury *et al.* (2006). Tous les réactifs chimiques ont été choisis en fonction de leur forte solubilité dans l'eau. Ces composés ont été mélangés ensemble, puis l'acide sulfurique et l'eau déionisée ont ensuite été ajoutés. L'As a été ajouté sous forme pentavalente par l'intermédiaire d'arséniate de sodium heptahydraté, et sous forme trivalente par l'intermédiaire d'arsénite de sodium. Ces deux composés ont déjà été employés en raison de leur forte solubilité dans des études antérieures (Leist *et al.*, 2003; Mollah *et al.*, 1998). L'As(V) et l'As(III) ont été ajoutés à hauteur de 50 % p/p chacun, de manière arbitraire, car ces deux formes peuvent se retrouver dans les eaux de DMA en proportions variables (Bodénan *et al.*, 2004; Casiot *et al.*, 2007; Cheng *et al.*, 2009; Salzsauler *et al.*, 2005). La composition chimique de ces eaux de gâchage a été analysée par ICP-AES et par chromatographie ionique (*cf.* Chap. 5, Tableau 5.1 et Chap. 7, Tableau 7.1).

- Les liants hydrauliques

Un ciment Portland de type CEM I fourni par Lafarge (France) a été utilisé seul, et en association avec des cendres volantes silico-alumineuses fournies par la compagnie Surschiste (France). Dans cette deuxième préparation, les proportions de cendres volantes et de ciment Portland employés ont été de 50/50 %, 60/40 % et 70/30 % respectivement (*cf.*

Chap. 5, Tableau 5.2 et Chap.7, Tableau 7.2). La composition du ciment Portland et des cendres volantes utilisées dans le remblai synthétique sont répertoriées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Composition chimique des liants utilisés dans la fabrication de remblai synthétique

<i>Oxyde (% p/p)</i>	<i>Ciment Portland CEM I</i>	<i>Cendres volantes (silicoline)</i>
Al ₂ O ₃	3,3	29
CaO	71,1	3,2
Fe ₂ O ₃	2,3	8,5
K ₂ O	0,2	4,5
MgO	0,7	3
Na ₂ O	0,2	0,7
P ₂ O ₅	N/D	0,3
SO ₃	1,8	0,6
SiO ₂	20,2	50
TiO ₂	0.1	1

N/D : non déterminé

2.2.1.3 La préparation du remblai synthétique

La silice et les liants hydrauliques ont été mélangés ensemble, puis l'eau de gâchage a été ajoutée progressivement durant le malaxage. La durée totale de malaxage a été fixée à 2 minutes. La proportion de liant par rapport à la masse sèche totale est la même pour tous les mélanges et fixée à 5,63 % p/p (*cf.* Chap. 5, Tableau 5.2). Le rapport *e/c* (masse d'eau/masse de liant) est de 6,2 pour toutes les formulations. Il a été fixé à la suite d'essais préliminaires, réalisés à des rapports *e/c* de 5 à 7, pour déterminer la consistance optimale des mélanges (inspection visuelle). Une fois le malaxage terminé, des moules cylindriques de 4 cm de diamètre et 10 cm de hauteur ont été remplis avec les mélanges de RMPC. Une feuille de géotextile (bidim) a été préalablement placée au fond des moules et un trou a été foré à travers le plastique pour permettre à l'excès d'eau d'être évacué. Ceci permet de simuler le drainage qu'un remblai réel connaîtrait une fois placé dans un chantier excavé. Après 24h de

drainage, les échantillons ont été fermés puis placés sur une grille, dans un bac fermé contenant en permanence un fond d'eau. La durée de cure des échantillons a été fixée à 38, 66 et 122 jours (ou uniquement 28 jours pour certains échantillons).

2.2.1.4 Les essais en compression uniaxiale

Après la cure, les surfaces des échantillons ont été égalisées de manière à avoir un rapport hauteur/diamètre situé autour de 2. La résistance mécanique des échantillons de RMPC a été évaluée en utilisant le test de compression uniaxiale (Unconfined Compressive Strength, UCS). Les essais UCS ont été réalisés à l'aide d'une presse mécanique avec une capacité normale de charge de 1 kN et une vitesse de déplacement de 5 mm/min. La valeur de l'UCS correspond à la valeur de la compression maximale exercée sur l'échantillon avant la rupture.

L'objectif des essais UCS dans le projet vise à relier les propriétés mécaniques des échantillons de remblai avec la chimie et la minéralogie de la fraction cimentaire, en fonction du degré de contamination notamment.

2.2.2 Remblai minier en pâte à base de rejet minier issu d'une mine d'or

2.2.2.1 Les constituants du remblai

- Le rejet de concentrateur

Le remblai minier a été fabriqué à partir d'un rejet de concentrateur provenant de la mine d'or Casa Berardi (Aurizon Mines Ltd.), située au Québec (Figure 2.2). Le rejet a été prélevé suite au procédé de cyanuration, en sortie du circuit de destruction des cyanures par procédé SO₂-Air.



Figure 2.2 Localisation de la mine Casa Berardi au Québec

Le rejet sous forme de pulpe a été stocké en barils d'environ 150 l. Au laboratoire, l'eau de surface des barils a été éliminée, et le rejet a été homogénéisé durant environ une heure. Les échantillons prélevés par quartage ont été conditionnés à l'abri de l'air, pour prévenir tout

risque potentiel d'oxydation des sulfures. Une partie des rejets a été analysée pour avoir des informations sur la granulométrie, la densité, la chimie et la minéralogie de ces rejets (*cf.* Chap. 6). Le reste des rejets a servi à l'élaboration des échantillons de RMPC. Les rejets n'ont pas été séchés, sauf pour la mesure de densité, afin de limiter le risque d'oxydation des sulfures.

- L'eau de gâchage

Une partie de l'eau de gâchage était déjà comprise dans le rejet de concentrateur sous forme d'eau interstitielle (eau de procédé). Afin d'arriver à un mélange d'une teneur en eau autour de 76 % p/p, de l'eau de ville (robinet) a été ajoutée pour atteindre la consistance désirée.

- Les liants hydrauliques

Trois types de liants hydrauliques ont été testés dans cette étude en raison de leur utilisation courante par l'industrie minière. Il s'agit du ciment Portland GU (type 10 dans l'ancienne classification CSA), de cendres volantes de classe C et de laitier de haut-fourneau. Tous les liants ont été fournis par Lafarge (Canada). Trois recettes de liants ont été réalisées : un mélange à 50 % de ciment Portland et 50 % de cendres volantes, un mélange à 20 % de ciment Portland et 80 % de laitier, et un ciment Portland seul. Les liants ont été ajoutés au mélange à hauteur de 5 % p/p de la masse sèche totale (*cf.* Chap. 6, Tableau 6.2). Le lecteur pourra se référer au chapitre 6, Tableau 6.1 pour la composition chimique des liants utilisés dans ce type de remblai.

2.2.2.2 La préparation du remblai

Le rejet de concentrateur et les liants hydrauliques ont été dans un premier temps mélangés dans un malaxeur Hobart, puis l'eau d'appoint a été ajoutée progressivement. La

durée totale de malaxage a été fixée à 2 minutes. Un test d'affaissement au cône a ensuite été réalisé, dont les détails de mise en œuvre sont donnés dans le chapitre 6, §6.2.2. Les échantillons de remblai ont ensuite été placés dans des moules en plastique (5,08 cm de diamètre sur 10,16 cm de hauteur), fermés, et placés dans une chambre humide à une température de 22° C, dans des conditions proches de celles observées dans les galeries de mine. Le temps de cure des échantillons a été fixé respectivement à 14, 28, 56 et 120 jours.

2.2.2.3 Les essais en compression uniaxiale

Une fois la cure terminée, les échantillons ont été démoulés, le surplus d'eau surnageante (provenant de la consolidation du mélange) étant éliminé, puis les surfaces ont été égalisées de manière à ce qu'elles soient parallèles entre elles. Le rapport hauteur/diamètre a été fixé à 2 pour tous les échantillons. Les essais UCS ont été réalisés à l'aide d'une presse mécanique MTS 10/GL de 50 kN de capacité maximale, avec une vitesse d'application de la charge de 1 mm/min jusqu'au point de rupture. La valeur de l'UCS correspond à la valeur de la compression maximale exercée sur l'échantillon avant la rupture.

2.3 Techniques de caractérisation minéralogique des solides

Plusieurs techniques d'analyse minéralogique complémentaires ont été utilisées dans cette étude, pour caractériser à la fois la minéralogie des rejets de Casa Berardi, de la matrice des RMPC réels, et de la fraction cimentaire des échantillons de remblais synthétiques.

2.3.1 *Digestion intégrale des solides et analyse chimique des digestats*

Le principe de la digestion solide repose sur une mise en solution d'échantillons solides, suivi par une analyse des liquides par ICP-AES. Cette méthode apporte des informations sur la chimie globale d'un échantillon solide.

La technique consiste à mettre en contact un échantillon solide finement broyé et homogénéisé avec successivement de l'acide nitrique concentré (HNO_3), du brome liquide (Br_2), de l'acide fluorhydrique (HF) et finalement de l'acide chlorhydrique concentré (HCl). Ces réactifs ont chacun leur fonction précise dans la dissolution des solides (Pottis, 1987). L'acide nitrique est un oxydant très fort qui attaque tous les métaux à différents degrés sauf l'or et le platine. Le brome est un liquide volatil rouge et un oxydant puissant, plus encore que l'acide nitrique. Il oxyde les métaux et vient compléter l'oxydation du soufre solide (S) en soufre sulfate (SO_4^{2-}), forme la plus soluble de cet élément. L'acide fluorhydrique est un acide qui attaque et décompose principalement les silicates et les oxydes métalliques. L'analyse du silicium est donc impossible suite à la digestion, puisque ce dernier se volatilise en partie. L'acide chlorhydrique s'attaque à la plupart des métaux et les solubilise.

Pour compléter la digestion des silicates par l'acide fluorhydrique et pour éliminer les réactifs de digestion de la matrice finale, les solutions sont évaporées en totalité (avant une redissolution des sels précipités dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique). Or, dans ces conditions, il peut se produire des pertes en métaux légers et métalloïdes (Be, As, Se) car ceux-ci ont tendance à se sublimer à haute température. Il devient donc difficile par cette méthode de quantifier ces métaux et métalloïdes lorsqu'ils sont à l'état de traces. C'est pourquoi un autre protocole est utilisé lorsque la quantification de ces éléments est importante, où l'échantillon considéré ne séchera pas durant le processus de digestion.

2.3.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

2.3.2.1 Présentation du dispositif

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FT-IR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un échantillon. Elle permet d'analyser certaines fonctions chimiques d'une molécule, en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques (Skoog *et al.*, 1997). Cette technique est essentiellement utilisée en chimie organique, mais plusieurs études ont montré que la FT-IR pouvait apporter des informations dans l'analyse des ciments (*e.g.* Bensted, 1982; Farcas et Touzé, 2001; Mollah *et al.*, 1998). Dans notre étude, la FT-IR est utilisée

uniquement dans la caractérisation des minéraux de la fraction cimentaire des RMPC synthétiques.

La technique repose sur le fait qu'un faisceau infrarouge focalisé sur un échantillon est absorbé si la longueur d'onde du faisceau est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule de l'échantillon. La vibration des molécules se produit selon plusieurs modes en fonction de leurs géométries, mais se regroupent en deux grand types : les élongations ν (variation de la distance interatomique) et les déformations angulaires δ (variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes). Un matériau de composition chimique et de structure donnée sera caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques.

La mesure peut être effectuée en réflexion ou en transmission, selon que le faisceau incident traverse ou est réfléchi par l'échantillon. Dans notre étude, nous nous intéresserons uniquement à des mesures réalisées en transmission, avec des échantillons réduits en poudre fine (<25 μm) et mélangé avec du bromure de potassium (KBr), pour assurer une répartition homogène de l'échantillon et limiter les phénomènes de diffusion sur les gros cristaux. Le KBr n'influence pas le spectre infrarouge dans un domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . La poudre est ensuite comprimée dans une presse pour fournir une pastille translucide au travers de laquelle le faisceau infrarouge pourra passer.

Le signal détecté est un interférogramme, qui correspond à la somme de toutes les fréquences du faisceau. Le spectre est recalculé pour chaque fréquence, par une opération mathématique qui fait intervenir des transformées de Fourier. Un spectre infrarouge se présente généralement avec en abscisse le nombre d'onde ν , et en ordonnée l'absorbance A , qui est la comparaison de l'intensité du rayonnement issu de l'échantillon I_{ech} avec celui de la référence I_{ref} (en général, la référence consiste à refaire la mesure sans échantillon) :

$$A(\nu) = -\log\left(\frac{I_{ech}(\nu)}{I_{ref}(\nu)}\right) \quad [2-1]$$

Le spectromètre infrarouge utilisé dans l'étude est présenté aux chapitres 3 et 4.

2.3.2.2 Interprétation des pics d'absorbance dans le cas d'un matériau cimentaire

Dans le cas des matériaux cimentaires, il existe dans la littérature des données sur la position des pics d'absorbance correspondant aux vibrations caractéristiques des molécules de certains minéraux cimentaires. Ces données ont été regroupées dans le Tableau 2.2, principalement inspiré des travaux de Fried (2006), mais qui rajoute quelques références complémentaires.

Tableau 2.2 Position des pics d'absorbance (en cm^{-1}) pour les minéraux cimentaires principaux (modifié d'après Fried, 2006)

<i>Constituants</i>	<i>Mode de vibration</i>	<i>Farcas et Touzé (2001)</i>	<i>Taylor (1990)</i>	<i>Farmer et al. (1974)</i>	<i>Mollah et al. (1998)</i>	<i>Bensted (1982)</i>
Clinker anhydre	v Si-O	925	925	940	930	
	v Si-O	520	525	523	525	
	v Si-O				460	
Gypse	v S-O	1145-1120	1145-1120	1150-1120		
	δ S-O	670-600		673-605		
	v O-H	3540-3400		3640-3247		
	δ O-H	1685-1620		1690-1629		
Calcite	v C-O	1460			1480-1430	
	v C-O	875			875	
	v C-O	710			720	
Portlandite	v O-H	3640	3640	3644	3640	
	v O-H (eau)	3415			3440	
	v O-H (eau)	1638			1660	
	v O-H (eau)	1477				
Ettringite	v S-O	1100	1120		1138 ^a	1120 ^b
	δ S-O	610			639-610 ^a	
	v O-H		3420		3550-3300 ^a	3421 ^b
	v O-H		3635		1630 ^a	3654 ^b
	δ Al-OH				872 ^a	855 ^b
	δ O-H					1686 ^b
C-S-H	v Si-O	970	970		975	
Monosulfoaluminate	S-O		1100-1170			1070
	v O-H		3675			3670
C ₄ AH ₁₃	v C-O			1377		
	v C-O			1426		
	v O-H			3552		
	v O-H			3636		
				3686		3684
Hydrogrenat				805		
C ₃ AH ₆				3668		

^a Myneni *et al.* (1998)

^b Trezza et Lavat (2001)

2.3.3 La diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est couramment utilisée pour déterminer la nature -et parfois quantifier- les minéraux cristallins contenus dans un solide. Elle peut aussi être utilisée pour déterminer le degré de cristallinité dans certaines phases, comme les C-S-H. Cette technique est utilisée dans le projet pour caractériser les minéraux cristallins présents dans le rejet de Casa Berardi, ainsi que ceux de la fraction cimentaire des RMPC synthétiques.

La méthode de diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg (Mason et Berry, 1968) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [2-2]$$

Tout minéral ayant une structure cristalline possède des plans réticulaires composés d'atomes et séparés par une distance inter-réticulaire d (Figure 2.3). Si un faisceau incident de rayons X d'une longueur d'onde λ est dirigé sur le réseau de plans réticulaires d'un minéral donné, il va être réfléchi selon ces plans inter-réticulaires.

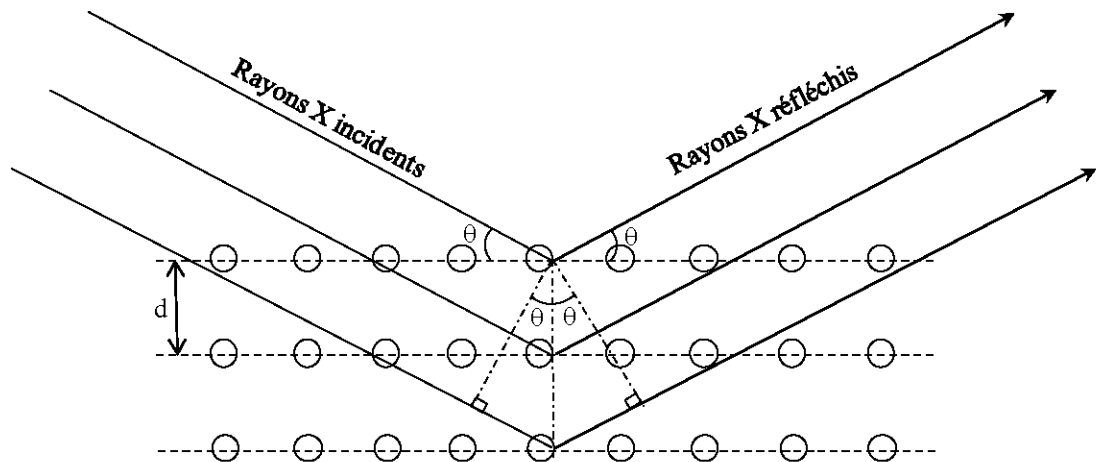


Figure 2.3 La diffraction des rayons X selon des plans réticulaires séparés par une même distance d (d'après Mason et Berry, 1968).

L'onde réfléchi sera la résultante de toutes les réflexions successives. Des interférences constructives seront produites (intensité maximale des rayons X réfléchis) si la différence de marche entre les réflexions selon des plans inter-réticulaires adjacents est égale à un nombre entier de la longueur d'onde des rayons X. Ainsi, pour un réseau de plans réticulaires spécifiques, ces interférences constructives se produiront seulement à des angles θ_1 , θ_2 , θ_3 pour lesquels $\lambda=2d\sin\theta_1$, $2\lambda=2d\sin\theta_2$, $3\lambda=2d\sin\theta_3$, etc., d'après l'équation [2-2]. Dans un minéral donné, il y a plusieurs réseaux de plans différents, avec plusieurs valeurs de d , et en conséquence plusieurs valeurs de θ spécifiques. Ainsi, les valeurs de θ pour lesquelles on observera un pic d'intensité des rayons X réfléchis sera caractéristique d'un minéral particulier.

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre consiste à focaliser un faisceau de rayons X (raie $K\alpha$ du Cu ou du Co en général) sur un échantillon cristallin, en parcourant une gamme d'angle de réflexion θ (ou 2θ) grâce à un goniomètre. L'intensité du rayonnement incident est mesurée à l'aide d'un détecteur positionné dans l'alignement du faisceau de rayons X réfléchis. Les caractéristiques techniques des différents diffractomètres employés dans notre étude sont présentées dans les chapitres 3, 4 (§4.2.2) et 6 (§6.2.1).

2.3.4 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est essentiellement une technique d'imagerie, qui peut cependant être couplée à une méthode de microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) ou à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy). C'est une des techniques les plus utilisées en minéralogie ; dans notre étude elle sera employée pour caractériser aussi bien le rejet de Casa Berardi que la fraction cimentaire issue du remblai synthétique.

La technique consiste à bombarder un échantillon solide avec un faisceau primaire d'électrons dont l'énergie d'accélération varie de 1 à 30 keV, et qui va balayer la surface de l'objet observé (Chomel et Rocher, 1989).

Le faisceau primaire d'électrons va pénétrer en surface de l'échantillon, et cette interaction est à l'origine de l'émission de plusieurs types de signaux (Figure 2.4). Les principaux signaux habituellement analysés sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés, qui sont les électrons primaires réfléchis par la matière (interaction quasi-élastique), qui vont générer essentiellement un contraste basé sur la composition chimique (numéro atomique moyen de la zone analysée) ;

- Des électrons secondaires, qui sont les électrons des atomes de l'échantillon excités par le faisceau primaire et arrachés par ionisation, et qui vont générer un contraste surtout basé sur la topographie de la zone analysée (microstructure) ;

- Des photons X émis suite à l'excitation des couches électroniques profondes des atomes de l'échantillon, suivis par une désexcitation radiative ; ces photons sont exploités par la micro-analyse, le plus souvent en spectroscopie à dispersion d'énergie.

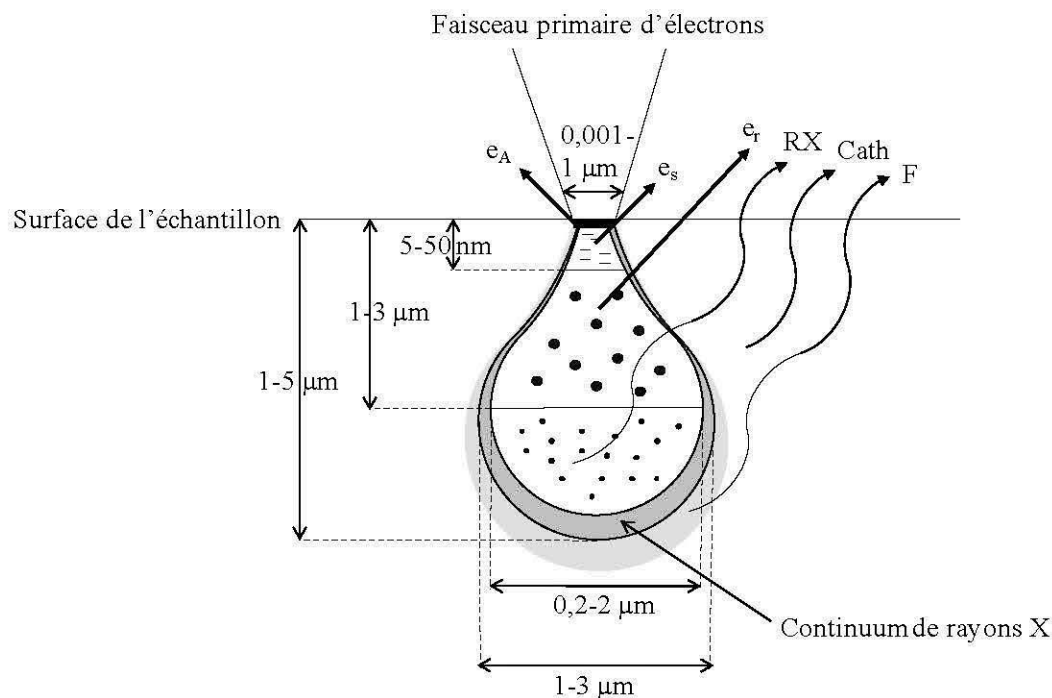


Figure 2.4 Schéma simplifié des interactions faisceau primaire – échantillon (e_A : électrons Auger ; e_s : électrons secondaires ; e_r électrons rétrodiffusés ; RX : rayons X ; Cath : cathodoluminescence ; F : fluorescence X secondaire). D'après Mermillod-Blondin, 2005.

Ces phénomènes physiques ont lieu au sein de l'échantillon à une profondeur et à une résolution latérale variable (la poire d'excitation), selon les conditions d'analyse et selon la matrice analysée (Figure 2.4). Cette poire d'excitation est importante à prendre en compte lors de l'analyse, car plusieurs phases minérales peuvent être analysées en même temps dans le cas où des chevauchements sont présents.

Ces différents signaux sont détectés par des dispositifs associés au microscope et sont convertis en image. Les photons X émis sont collectés par un détecteur EDS et classés en fonction de leur énergie. L'analyse quantitative est basée sur la comparaison de l'intensité élémentaire de l'échantillon avec celle d'un échantillon témoin. Une correction est cependant nécessaire pour éliminer les effets de matrice (cathodoluminescence et fluorescence X

secondaire). Plusieurs méthodes de correction existent, dont la méthode ZAF, qui permet l'estimation indépendante des effets du numéro atomique (Z), de l'absorption (A) et de la fluorescence (F).

2.3.5 La spectroscopie d'absorption des rayons X

Les techniques de spectroscopie par absorption des rayons X (X-ray absorption fine structure en anglais, XAFS) sont des techniques de pointe utilisées non seulement en minéralogie, mais dans d'autres domaines comme la biologie. Elles consistent à focaliser un faisceau de rayons X de brillance¹ élevée, dans une gamme d'énergie variable, sur un échantillon. Certains atomes de l'échantillon vont interagir avec les rayons X à une énergie donnée et absorber une partie du rayonnement par effet photo-électrique. L'analyse du spectre d'absorption apporte des informations sur l'état d'oxydation de l'atome ciblé, ainsi que sur son environnement local (nombre de coordination et distance des atomes proches voisins). Dans notre étude, cette technique sera très utile pour analyser la spéciation de l'As dans les matrices RMPC.

2.3.5.1 Appareillage et collection des spectres

Les techniques XAFS mettent en œuvre un rayonnement X d'énergie accordable entre 200 eV et 100 keV, possédant une brillance élevée. En pratique, un tel rayonnement est uniquement observable au sein de synchrotrons (Briois *et al.*, 2000; Newville, 2004). Ces dispositifs en forme d'anneau (plusieurs centaines de mètres à 1-2 km de circonférence), dans lesquels circulent des électrons à des vitesses quasi-relativistes, sont la source d'un puissant rayonnement X appelé rayonnement synchrotron (Figure 2.5).

¹ Brillance : nombre de photons émis par seconde, à une certaine longueur d'onde et dans une bande spectrale déterminée, par unité de surface de source et par unité d'angle solide



Figure 2.5 Vue aérienne du synchrotron Advanced Photon Source (Argonne, USA).

Ce rayonnement est collecté dans des modules situés en périphérie de l'anneau de stockage. Ces modules sont composés de lignes de lumière, où se déroulent les expérimentations propres à la XAFS (Figure 2.6).

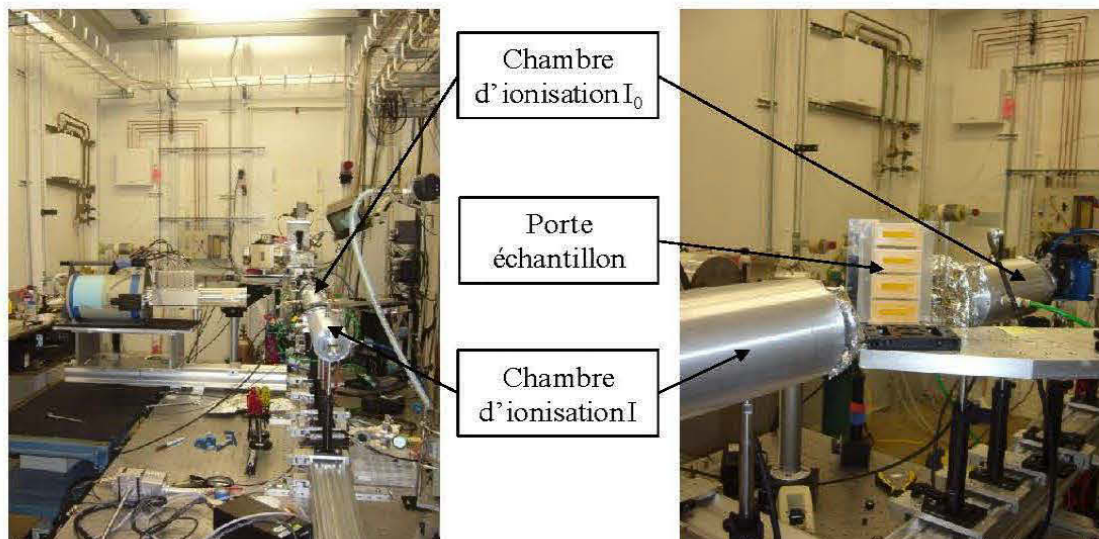


Figure 2.6 Dispositif expérimental au niveau d'une ligne de lumière (PNCSTRF, Advanced Photon Source).

Le rayonnement va d'abord rencontrer un monochromateur, pour sélectionner une gamme d'énergie spécifique, avant que ce rayonnement ne soit focalisé sur l'échantillon (Figure 2.7).

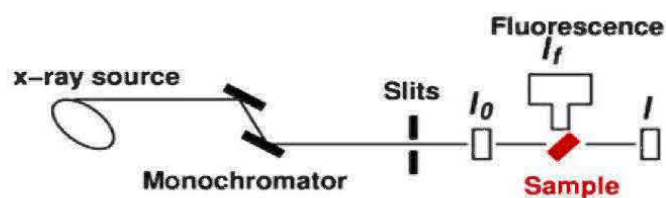


Figure 2.7 Trajet des rayons X dans une ligne de lumière (d'après Newville, 2004).

Un spectre d'absorption peut être collecté de plusieurs manières. Si la mesure est effectuée en transmission, le faisceau de rayons X traverse l'échantillon et son intensité est

mesurée à l'entrée (I_0) et à la sortie (I) de l'échantillon, au niveau de détecteurs spécifiques (chambres d'ionisation). Le coefficient d'absorption est déduit par la relation :

$$\mu(E)t = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [2-3]$$

avec : $\mu(E)$ le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement et t l'épaisseur de l'échantillon.

La mesure de l'absorption peut aussi être effectuée en fluorescence, à l'aide d'un détecteur qui capte le rayonnement X de fluorescence issu de l'échantillon (Figure 2.7). Dans ce cas, $\mu(E)$ sera proportionnel à I_f / I_0 (I_f correspond à l'intensité mesurée au niveau du détecteur de fluorescence). La détection par fluorescence est plus adaptée dans le cas où l'échantillon est dilué par rapport à l'élément ciblé (<1000 ppm pour l'As). Dans les deux cas (transmission ou fluorescence), le spectre d'absorption collecté correspond au tracé de μ en fonction de E (Newville, 2004).

2.3.5.2 Approche théorique et détail des spectres d'absorption

Les techniques XAFS reposent sur l'excitation des électrons de cœur (couche K) d'un atome par un photon X d'énergie spécifique (Figure 2.8).

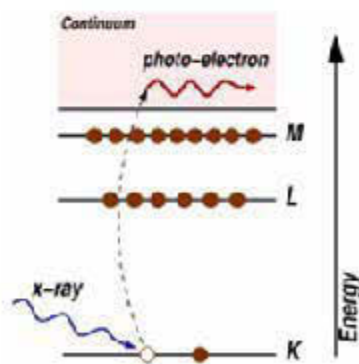


Figure 2.8 Illustration de l'effet photo-électrique, et de l'éjection d'un électron de cœur dans le continuum (d'après Newville, 2004).

Lorsque l'énergie du photon X devient suffisante pour éjecter les électrons de cœur, on assiste à une augmentation rapide du coefficient d'absorption correspondant au seuil d'absorption : il s'agit de l'effet photo-électrique (Penner-Hahn, 1999).

Le spectre d'absorption se divise en deux parties, en fonction de l'énergie du rayonnement incident. La région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) correspond à la plage d'énergie débutant juste avant le seuil d'absorption et se terminant 50 eV après (Figure 2.9). Les données XANES apportent des informations concernant des paramètres intrinsèques à l'élément considéré, comme son degré d'oxydation et son ordre local. La région EXAFS s'étend environ 1000 eV au-delà du seuil d'adsorption et correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le photo-électron émis va interagir avec les atomes voisins par des phénomènes de diffusion simple (Briois *et al.*, 2000). Cette interaction se traduit au niveau ondulatoire par des phénomènes d'interférences. En effet, les ondes du photo-électron émis par l'atome cible (A) interfèrent avec les ondes réfléchies par les atomes voisins (S). Des interférences constructives ou destructives se produisent, se traduisant respectivement par une oscillation positive ou négative au niveau du spectre d'absorption (*cf.* Figure 2.9). Le régime EXAFS permet donc d'analyser la nature des proches voisins de chaque espèce atomique, les distances interatomiques et le désordre au sein d'un matériau (*e.g.* Foster *et al.*, 1998; Paktunc *et al.*, 2004; Penner-Hahn, 1999).

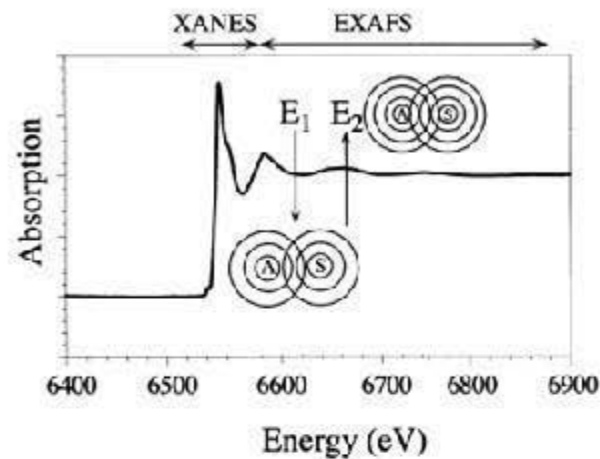


Figure 2.9 Illustration schématique de l'absorption au seuil K du manganèse. Les phénomènes d'interférence sont représentés sur la figure (*cf* texte). D'après Penner-Hahn, 1999.

Le spectre EXAFS est en général représenté différemment du spectre d'absorption classique, pour amplifier les oscillations. La fonction EXAFS est définie par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad [2-4]$$

dans laquelle $\mu(E)$ correspond au coefficient d'absorption mesuré, $\mu_0(E)$ est une fonction de bruit de fond lissée, représentant l'absorption d'un seul atome, et $\Delta\mu_0(E)$ représente le saut d'absorption mesuré au seuil d'énergie E_0 . Dans les spectres EXAFS, il est courant de convertir l'énergie des photons X en nombre d'onde du photo-électron émis, k , qu'on exprime comme suit :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad [2-5]$$

E_0 correspondant à l'énergie de seuil d'absorption, m à la masse de l'électron, et \hbar étant la constante de Planck réduite. Le spectre EXAFS devient alors ainsi $\chi(k)$; un exemple de

spectre EXAFS est présenté en Figure 2.10. Pour accentuer les oscillations du spectre, la fonction EXAFS χ est souvent multipliée par k^2 ou k^3 , comme montré à la Figure 2.10.

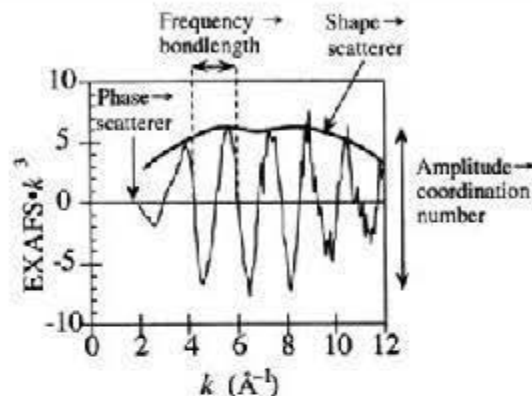


Figure 2.10 Illustration des informations contenues dans un spectre EXAFS. D'après Penner-Hahn, 1999.

En première approximation, les différentes fréquences visibles sur un spectre EXAFS sont reliées aux distances entre chaque sphère de coordination, tandis que l'amplitude du spectre correspond au nombre de coordination (*cf* Figure 2.10). La forme de l'enveloppe, ainsi que sa phase, donnent des informations sur la nature des atomes impliqués dans les processus de diffusion (Penner-Hahn, 1999).

Le spectre EXAFS peut être décrit et modélisé par l'équation EXAFS (Newville, 2004), définie telle que :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad [2-6]$$

$f(k)$ et $\delta(k)$ sont des fonctions représentant les propriétés diffusionnelles des atomes au voisinage de l'atome excité, N le nombre d'atomes dans le voisinage, R la distance à l'atome voisin et σ^2 (coefficient de Debye-Waller) le désordre au niveau de cette distance (désordre structural et/ou agitation thermique). L'indice j correspond ici à la $j^{\text{ème}}$ sphère de

coordination, composée d'atomes semblables situés à une même distance (ou presque) de l'atome central. L'équation EXAFS est utile pour déterminer les paramètres N , R et σ^2 , pour peu que l'amplitude de la diffusion $f(k)$ et le décalage de phase $\delta(k)$ soient connus.

2.3.5.3 Traitement des données XAFS

Le traitement des données XAFS et leur interprétation n'est pas trivial et demande beaucoup de temps et de réflexion. Dans un premier temps, les données brutes doivent être réduites et corrigées des éventuelles erreurs systématiques de mesures, afin d'obtenir un spectre d'absorption normalisé $\mu(E)$ pour travailler en régime XANES, et un spectre $\chi(k)$ pour travailler en régime EXAFS (Newville, 2004).

En régime XANES, la position du seuil d'absorption dépend de l'état d'oxydation de l'élément. Si plusieurs pics sont présents, l'élément en question se présente alors sous divers degrés d'oxydation dans l'échantillon analysé. Une quantification de ces divers composés est réalisable, par comparaison avec des spectres de référence correspondant à des composés purs, naturels ou de synthèse (un seul état de valence).

L'exploitation des données en régime EXAFS est différente. Le spectre EXAFS peut être dans un premier temps déconvolué par une transformée de Fourier, afin de décomposer les fréquences du spectre EXAFS dans l'espace R des distances interatomiques. C'est un moyen pour visualiser rapidement la distance des atomes voisins. Cependant, il faut être prudent quant à l'utilisation de la transformée de Fourier car la déconvolution peut faire apparaître un bruit de fond, qui peut biaiser l'interprétation. De plus, les distances interatomiques obtenues par ce traitement mathématique sont décalées par rapport aux distances interatomiques réelles (e.g. Paktunc *et al.*, 2004).

Si l'échantillon analysé est un mélange de plusieurs composés contenant l'élément ciblé (molécules ou minéraux), le spectre EXAFS sera la somme de tous ces composés pris séparément. Il est donc intéressant d'analyser des échantillons de référence constitués par ces

composés purs. Une modélisation basée sur la combinaison linéaire des spectres de référence permettra de reconstruire le spectre de l'échantillon composite. Lorsque la modélisation aboutit à un bon ajustement avec le spectre de l'échantillon, il est possible d'obtenir une quantification probable de la proportion en divers composés (Isaure *et al.*, 2002; Manceau *et al.*, 2000).

Un des intérêts majeurs de l'EXAFS est de pouvoir acquérir des informations sur la spéciation de l'élément ciblé, à savoir le nombre de coordination, la distance interatomique des atomes proches voisins et l'ampleur du désordre structural et/ou de l'agitation thermique (coefficient de Debye-Waller). Ces paramètres, nous l'avons vu précédemment, interviennent dans l'équation EXAFS [2-6], qui reste une équation théorique. Pour avoir accès à ces paramètres, il faudra donc modéliser un spectre EXAFS à partir de cette équation, en essayant de l'ajuster au plus près du spectre EXAFS expérimental. Des programmes ont été développés pour calculer les fonctions d'amplitude de diffusion $f(k)$ et de décalage de phase $\delta(k)$: FEFF, GNXAS, EXCURVE (Newville, 2004).

Toute la difficulté de l'EXAFS réside dans cette modélisation, car il faudra :

- Définir une structure cristalline ou moléculaire supposé être proche du ou des composés présents dans l'échantillon ;
- Regrouper les atomes voisins identiques, possédant une distance à l'atome cible proche, par sphères distinctes ;
- Définir les paramètres recherchés (*i.e.* N , R , σ^2) pour chaque sphère de coordination et les intégrer comme variables flottantes (paramètres recherchés) ou avec des valeurs fixes (paramètres connus), sachant que le nombre de variables flottantes ne peut pas dépasser le nombre de points indépendants N_{max} obtenus par la relation :

$$N_{max} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} \quad [2-7]$$

où Δk et ΔR sont les gammes de valeurs de k et de R du spectre EXAFS expérimental, définies pour réaliser l'ajustement.

- Réaliser l'ajustement entre spectre EXAFS théorique et spectre expérimental, avec des programmes informatiques adaptés (ARTEMIS, EXAFSPACK, SIXPACK, *etc.*), afin d'obtenir les paramètres recherchés.

A noter aussi que dans le cas où l'échantillon correspond à un mélange de composés, la modélisation devient délicate du fait qu'il faudra faire intervenir plusieurs sphères de coordination parfois situées à des distances interatomiques très faibles les unes des autres.

2.4 Méthodologie d'évaluation environnementale et choix des tests de lixiviation

2.4.1 Contexte de l'étude

Notre étude vise d'une part à comprendre les mécanismes d'interactions de l'As avec les matrices cimentaires dans les RMPC, afin de savoir quels types de composés seront formés, et d'autre part, à évaluer la stabilité de ces composés pour déterminer les mécanismes de transfert de l'As dans les milieux aqueux, en condition d'entreposage dans les galeries minières. En effet, les RMPC coulés en galeries pourront entrer en contact avec les eaux souterraines, notamment après la fin de l'exploitation de la mine et de la remontée de la nappe phréatique par arrêt du pompage (galeries ennoyées). Il est donc essentiel de comprendre si l'As contenu dans les RMPC est mobilisable et, le cas échéant, quels sont les mécanismes de transfert pour cet élément. Une meilleure connaissance de ces mécanismes, notamment enrichie par la modélisation du comportement à la lixiviation des RMPC, pourra permettre de prévoir la stabilité de ces matrices sur le long terme.

2.4.2 Critères de sélection et mise en œuvre des essais dans l'étude

Dans ce travail, le déchet caractérisé est très particulier : il s'agit d'un rejet minier - qui est donc susceptible de générer du DMA ou du DNC - mais qui est stabilisé/solidifié avec un liant hydraulique et qui forme alors une structure monolithique en condition d'entreposage.

La description du scénario d'entreposage en « galeries minières ennoyées » conduit à sélectionner : (i) des essais de prédiction de l'évolution de la qualité des eaux de drainage, (ii) des essais pour étudier le transfert de l'As à travers le bloc monolithique et (iii) des essais pour étudier l'influence de la chimie des eaux (pH) sur le relargage de l'As. Les résultats de ces trois types d'essais permettent de connaître les concentrations en As relarguées, en fonction des matrices RMPC utilisées et des conditions de lixiviation. Cependant, notre étude n'est pas uniquement basée sur la description de l'impact d'un scénario d'entreposage sur les aquifères. L'objectif est de tenter de comprendre quels sont les mécanismes qui gouvernent le relargage (et donc la rétention) de l'As en RMPC. C'est pour cela que les tests de lixiviation mis en œuvre doivent aussi pouvoir être interprétés en termes de stabilité des phases arséniées (minéralogie) et de mécanisme de transfert de l'As à travers les matrices. Pour cela, des essais paramétriques précis sont mis en œuvre. Certains de ces essais sont les mêmes que ceux utilisés dans la description du scénario (mêmes conditions de réalisation que les essais descriptifs), mais l'interprétation des résultats est basée sur les mécanismes au niveau du terme source (dissolution/précipitation de phases, diffusion à travers la matrice, stabilité des diverses phases en fonction du pH) et non pas sur l'impact sur les aquifères (concentration d'As dans les lixiviats).

Les trois tests de lixiviation finalement retenus par rapport à leur intérêt en RMPC diffèrent par leurs objectifs :

- L'analyse différentielle de neutralisation acide (dissolution sélective) est adapté aux matériaux cimentaires (Fried, 2006; Peyronnard *et al.*, 2009a). Elle permet de comprendre la stabilité des phases cimentaires en fonction du pH. Ce test sera donc utilisé ici comme test de caractérisation minéralogique, mais aussi comme un test de capacité de neutralisation acide classique (acid neutralization capacity en anglais, ANC), pour mesurer l'influence du pH sur le relargage de l'As ;

- Le test de lixiviation sur monolithe (TLM) permet d'analyser les mécanismes de relargage de l'As dans un bloc de RMPC (dissolution/précipitation, diffusion, front de lixiviation) ;

- Le test en mini-cellule d'altération permet d'évaluer les taux de réactivité du rejet dans le temps et de déterminer le potentiel neutralisant de la matrice cimentaire, dans le cas du remblai à base de rejet de Casa Berardi. Dans le cas du remblai synthétique, ce test ne sera employé que pour déterminer les mécanismes de relargage de l'As dans le cas d'une altération poussée. Ce test a été retenu car il est plus simple à mettre en œuvre que les cellules humides et parce qu'il apporte des informations plus précises que des essais statiques ABA, notamment sur la réactivité, la génération d'acidité et la passivation de certains minéraux au cours du temps (*cf.* Tableau 1.10).

La mise en œuvre expérimentale de ces tests est abondamment décrite dans les chapitres de cette thèse qui correspondent aux études de lixiviation. Le lecteur pourra se référer aux chapitres 5 (§5.2.2.1) et 6 (§6.2.3.1) pour la description du TLM, aux chapitres 4 (§4.2.3), 5 (§5.2.2.2) et 6 (§6.2.3.3) pour l'analyse différentielle de neutralisation acide et l'ANC, et aux chapitres 5 (§5.2.2.3) et 6 (§6.2.3.2) pour les mini-cellules d'altération.

2.5 La modélisation géochimique du comportement à la lixiviation

2.5.1 Méthodologie

L'outil de modélisation géochimique utilisé dans cette étude vise à caractériser les matrices cimentaires en termes de quantité d'hydrates et de composés arséniés. La modélisation ne sera donc pas employée pour déterminer le comportement à long terme de l'As, mais bien pour affiner la caractérisation minéralogique globale obtenue par les techniques classiques d'analyse. Une méthodologie a été développée pour se servir de la modélisation géochimique comme un outil d'aide à l'identification des phases minérales réactives (Peyronnard *et al.*, 2009b). Cette approche consiste à simuler les réactions

intervenant lorsqu'une matrice de type RMPC est placée en condition d'analyse différentielle de neutralisation acide (test de dissolution sélective). Une comparaison des résultats issus de la simulation avec les résultats expérimentaux permet d'élaborer un modèle d'assemblage minéral caractéristique de ces matrices. Les grandes étapes de la méthodologie utilisée sont les suivantes :

- 1) Estimation de la nature des hydrates à l'aide d'une caractérisation générale des matrices cimentaires, à l'aide de techniques classiques d'analyse (MEB, DRX, FT-IR).
- 2) Élaboration d'un modèle d'assemblage minéral simple.
- 3) Simulation du comportement à la lixiviation (analyse différentielle de neutralisation acide) de cet assemblage minéral simple.
- 4) Comparaison des résultats de simulation avec les résultats de lixiviation expérimentaux.
- 5) Modification du modèle d'assemblage minéral et itération des étapes 2 à 5 jusqu'à l'obtention d'une comparaison simulation-expérience satisfaisante.

La méthodologie fait normalement intervenir une dernière étape de validation du modèle, en simulant les réactions de l'assemblage minéral obtenu dans d'autres conditions de lixiviation. Cependant, la validation d'un modèle est indispensable uniquement lorsque ce modèle est employé comme un outil de prédiction. Elle ne l'est pas lorsque le modèle est utilisé comme un outil de caractérisation minéralogique, au même titre que les outils d'analyse du solide (Peyronnard *et al.*, 2009c). Dans notre étude, cette étape n'a donc pas été prise en compte (*cf.* Chap. 4).

2.5.2 Simulation numérique et logiciel utilisé

Le logiciel de calcul géochimique PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) a été utilisé pour toutes les simulations, en raison de sa facilité d'utilisation et de sa compatibilité avec de nombreuses bases de données thermodynamiques existantes. Ce logiciel est basé sur l'équilibre chimique de solutions aqueuses qui interagissent avec des phases minérales, des gaz, des échangeurs d'ions et des sites d'adsorption de surface.

Pour démarrer une simulation sous PHREEQC, l'utilisateur doit renseigner deux types de fichiers : un fichier d'entrée, contenant toutes les informations correspondant au scénario à simuler, et une base de données chimique et thermodynamique sur les constituants solides, liquides ou gazeux utilisés dans la simulation. Les données d'entrée doivent être organisées sous forme de rubriques, qui décrivent la situation à simuler par mots-clés : SOLUTION, EQUILIBRIUM_PHASES, *etc.* (*cf.* Tableau 2.3 pour les mots-clés utilisés dans le projet).

Tableau 2.3 Description des mots-clés PHREEQC utilisés dans cette étude

<i>Mot-clé</i>	<i>Description</i>
SOLUTION	Composition chimique et autres paramètres intrinsèques aux solutions aqueuses initiales (température, pH, Eh, <i>etc.</i>)
REACTION	Réactions irréversibles de transfert d'un composé spécifié vers les solutions aqueuses (réactions séquentielles notamment)
EQUILIBRIUM_PHASES	Teneurs en phases solides pures susceptibles de réagir de manière réversible avec les solutions aqueuses
SOLID_SOLUTIONS	Teneurs des composantes d'une solution solide idéale ou non-idéale
SURFACE	Teneur et composition des surfaces réactives, et description des sites de surfaces
SELECTED_OUTPUT	Sélection des informations de sortie sous forme d'un fichier manipulable
KNOBS	Ajustement des paramètres affectant la convergence de la méthode numérique

L'exécution de PHREEQC retourne un fichier de sortie, avec toutes les données demandées par l'utilisateur.

2.5.3 Formalisme mathématique utilisé sous PHREEQC

Les espèces solides réactionnelles susceptibles d'intervenir dans un assemblage minéral peuvent intervenir sous plusieurs formes : phases minérales pures, espèces adsorbées, et minéraux formant des solutions solides. Les réactions de dissolution/précipitation des espèces solides en milieu aqueux font intervenir la loi d'action de masse :

$$K_i = a_i \prod_m^M a_m^{-c_{m,i}} \quad [2-8]$$

où : a_i et a_m sont les activités des espèces, $c_{m,i}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce m dans la réaction (positif pour les réactifs et négatif pour les produits), ramené pour une molécule de l'espèce i , M est le nombre d'espèces intervenant dans la réaction et K_i la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction.

Pour les phases pures, l'activité vaut 1 (pas d'interactions entre les différentes phases solides d'un mélange) et pour les solutions solides, l'activité de chaque composé est définie par sa fraction molaire dans la solution solide. Les phénomènes de sorption sont divisés en deux types sous PHREEQC : les échanges ioniques et la complexation de surface. Dans cette étude, seule la complexation de surface est prise en compte, car ce phénomène intervient souvent lors de la sorption de l'As sur divers composés, comme des oxyhydroxydes de fer (*e.g.* Randall *et al.*, 2001; Sherman et Randall, 2003). Par ailleurs, certains phénomènes de surface ont été mis en évidence par des tests de sorption sur des matériaux cimentaires au cours de cette étude (*cf.* Chap. 8). Le modèle de complexation de surface utilisée dans PHREEQC est celui développé par Dzombak et Morel (1990). La théorie suppose que le nombre de sites d'adsorption actifs, la surface spécifique et la masse des espèces adsorbantes soient connues. L'activité des espèces adsorbées sera définie par rapport à l'occupation des sites : cette activité vaut 1 quand une espèce de surface couvre complètement un site de

surface. Dans ce cas, la loi d'action de masse va inclure un terme de potentiel électrostatique et va devenir :

$$K_{i(s_k)}^{int} = \left(a_{i(s_k)} \prod_m^M a_m^{-c_{m,i(s_k)}} \right) e^{\frac{F\psi_s \Delta z_{i(s_k)}}{RT}} \quad [2-9]$$

avec :

$K_{i(s_k)}^{int}$ la constante d'équilibre intrinsèque ;

$i(s_k)$ la $i^{\text{ème}}$ espèce de surface pour un site de surface de type k (k « faible » ou « fort ») de la surface s ;

M le nombre d'espèces de la réaction (dont les espèces de surfaces) ;

$c_{m,i(s_k)}$ le coefficient stœchiométrique des espèces m ;

$\Delta z_{i(s_k)}$ le changement net de charge de surface dû à la formation d'espèces de surfaces ;

$e^{\frac{F\psi_s}{RT}}$ le terme électrostatique qui prend en compte le travail fourni pour enlever une espèce chargée d'un site de surface chargé. Ce terme peut être pris en compte ou non dans une simulation PHREEQC.

Dans le cas des solutions aqueuses, le modèle relie les activités des éléments en solution à leur concentration par une loi de type :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad [2-10]$$

où a_i est l'activité de l'espèce i , γ_i le coefficient d'activité et C_i la concentration de l'espèce i en solution.

Le coefficient d'activité est calculé par la loi de Debye-Hückel (équation [2-11]) pour de faibles forces ioniques ($\mu < 0,1$), ou celle de Davis (équation [2-12]) pour des forces ioniques plus importantes.

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad [2-11]$$

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad [2-12]$$

Dans ces deux relations, A et B sont des constantes qui dépendent de la température, z_i est la charge ionique de l'espèce considérée, et μ la force ionique. a_i^0 et b_i sont des paramètres spécifiques à chacun des ions. Ils sont ajustés en fonction des coefficients d'activité moyens des sels correspondants.

Les calculs lors de la simulation font intervenir l'ensemble des lois d'action de masse et des bilans de masse. PHREEQC considère que chaque espèce est à l'équilibre thermodynamique, ce qui permet au modèle de « distribuer » la quantité de chacune des espèces dans les différentes formes et phases physiques. L'ensemble de lois et bilans forment un système d'équation non-linéaire, que PHREEQC va résoudre en utilisant un algorithme de type Newton-Raphson (Parkhurst et Appelo, 1999).

NB : PHREEQC possède d'autres potentialités, comme la prise en compte des phénomènes de transport, ou de cinétiques de réaction, mais ces fonctions ne seront pas utilisées dans ce projet.

2.5.4 *Compilation d'une base de données dédiée aux matrices RMPC*

La base de données qu'utilise PHREEQC lors de la simulation contient tous les renseignements sur les caractéristiques chimiques et thermodynamiques de composés solides, liquides ou gazeux, ainsi que de leurs réactions. Dans cette étude, la base de données THERMODDEM (Blanc *et al.*, 2007) a été utilisée, car elle contient des données détaillées sur les hydrates cimentaires usuels (portlandite, C-S-H, phases AFm et AFt, *etc.*). Cependant, certains ajouts ont été réalisés, à partir d'autres bases de données ou de données issues de la littérature, pour notamment prendre en compte les composés arséniés (*cf.* Chap. 4).

CHAPITRE 3

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC CEMENTED PASTE BACKFILL CONTAMINATED WITH ARSENIC

Préambule : cet article a été soumis à la revue *Cement and Concrete Research* au mois de juin 2011: Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Bussière, B. *Mineralogical characterization of synthetic cemented paste backfill contaminated with arsenic.*

3.1 Résumé

Le remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est devenu une technique très utilisée dans la gestion des rejets miniers pour une majorité de mines souterraines à travers le monde. Cette méthode est utilisée en premier lieu à des fins de stabilisation des terrains au niveau des galeries exploitées, et permet de libérer les sites d'entreposage de surface des rejets miniers potentiellement problématiques. Les rejets miniers peuvent en effet devenir réactifs s'ils contiennent des minéraux sulfureux, et générer du drainage minier (drainage minier acide (DMA) ou drainage neutre contaminé (DNC)), avec un relargage de métaux et de métalloïdes. Le RMPC a aussi été envisagé comme une technique de stabilisation/solidification, mais les mécanismes de stabilisation de contaminants comme l'arsenic (As) ne sont pas encore bien connus. La présente étude porte sur l'investigation de l'évolution de la minéralogie dans des matrices de RMPC fabriquées en employant des eaux de gâchage contaminées. Deux sortes de liants hydrauliques ont été utilisés : du ciment Portland et un mélange de ciment Portland et de cendres volantes de centrale thermique. La fraction cimentaire a été isolée et caractérisée en utilisant des techniques d'investigations minéralogiques complémentaires : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAFS). Les résultats indiquent une évolution significative dans la proportion relative des hydrates cimentaires, en fonction du degré de contamination des échantillons de RMPC. La teneur élevée en sulfates dans les eaux

de gâchage contaminées favorise l'apparition d'ettringite et diminue la quantité de portlandite et de phases de type AFm. L'As est présent sous différentes formes. L'As est dispersé dans la matrice cimentaire, avec une association probable avec les C-S-H ou l'ettringite. Au niveau de ces phases, l'As pourrait être adsorbé, et/ou former des micro-précipités d'arséniates de calcium, identifiés par XAFS. Dans les échantillons de cendres volantes seulement, de l'As a été détecté en association avec des minéraux similaires à l'apatite. Des précipités d'As ont aussi été détectés dans les RMPC à base de ciment Portland, sous la forme de minéraux de composition (non stoechiométrique) Ca-As-Fe-S.

3.2 Abstract

Cemented Paste Backfill (CPB) becomes a technique of tailings management widely used in most of the hard rock mines around the world. It was first used to provide ground support to mine openings, and to clear surface sites from potentially problematic tailings. Tailings could become reactive if they contain sulphide mineral, and generate mine drainage (acid mine drainage (AMD) or contaminated neutral drainage (CND)), with a release of metals and metalloids. CPB has been also considered as a stabilization/solidification technique, but the mechanisms of stabilization for contaminants such as arsenic (As) are not still well understood. The current study focuses on the investigation of the mineralogical evolution of CPB cementitious matrices synthesized using contaminated waters. Two kinds of hydraulic binders were used: Portland cement, and a mix of Portland cement and fly ash from thermal power plant. The cementitious fraction was separated and characterized by using complementary mineralogical techniques: scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS). The results show a significant evolution in the relative proportion of the cementitious hydrates according to the contamination levels of the CPB samples. The high sulphate content in contaminated waters promotes the development of important amounts of ettringite, and a decrease of portlandite and AFm compounds. Arsenic occurrences are multiple in the CPB samples. Arsenic is dispersed throughout the cementitious system, with a probable association with Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) and ettringite. Arsenic interaction with these phases could be adsorption, and/or calcium arsenate

micro-precipitates intergrowths, identified by XAFS. In fly ash based samples only, As amounts were found in apatite-like minerals. Arsenic precipitates were also detected, under the form of a Ca-As-Fe-S mineral in Portland cement based samples.

3.3 Introduction

In most of the modern hard-rock mines around the world, mining operations and ore processing generate important volumes of solid wastes, usually dumped in piles (waste rocks) or deposited into ponds (tailings). Cemented paste backfill (CPB) is a method widely used in many underground mines to manage mining wastes. It consists in filling mine openings with tailings mixed with low amounts of hydraulic binder (3-7 wt.%) and a certain proportion of water (typically 25%). Paste backfill material is usually manufactured in a CPB plant at the surface, and then transported in pipes by a combination of pumping and gravity to mine stopes. CPB is a way to improve ground support during mining exploitation, and allows consequently to reduce the amount of tailings that have to be stored at the surface (Belem and Benzaazoua, 2008; Benzaazoua *et al.*, 2004a). Moreover, CPB can be considered as an efficient method of stabilization – solidification of the common pollutants of tailings, in particular when tailings contain sulphide minerals. Indeed, sulphides can be oxidized under natural atmospheric conditions (air oxygen and meteoric waters), and release contaminants (metals) in the surrounding environment. This contaminated mine drainage is called contaminated neutral drainage (CND) if the pH of the drained waters remains neutral, or acid mine drainage (AMD) if the pH becomes acidic (Aubertin *et al.*, 2002; Lowson, 1982; MEND, 2004; Plante *et al.*, 2011a). Recent studies show that CPB can be a way to face (at least in part) the problem of pollutants' release (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Fried *et al.*, 2007). CPB reduces sulphide exposure to air oxygen, because of the low permeability and high water saturation degree of the paste, as well as by formation of an oxidative crust (chemical coating) at the exposed surface of the CPB (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Ouellet *et al.*, 2006). Moreover, the hydraulic binders used in CPB, as Portland cement, increase the pH of the matrix and consequently the stability of some soluble pollutants. This is the case of most of the metallic cations (Zn, Cu, Fe, *etc.*), which precipitate as hydroxides when the pH increases (Andrès *et al.*, 2007). However, several pollutants such as metalloids can show different

behaviour in the cementitious matrices (Bothe and Brown, 1999a; Leist *et al.*, 2003; Mollah *et al.*, 1998). Arsenic (As) is one of the common pollutants encountered in sulphide mine wastes. Arsenic occurs in sulphide and sulfosalt minerals like arsenopyrite, enargite or tennantite, or in the form of trace elements within others sulphides like pyrite (Abraitis *et al.*, 2004; Benzaazoua *et al.*, 2007; Blanchard *et al.*, 2007). Arsenic is highly mobile in AMD and CND conditions, and can be released in the drained waters and aquifers. When oxidized, As occurs under two oxidation states: As(III) and As(V). Trivalent arsenic is the most labile and toxic form, and is often released in reducing environments. Pentavalent arsenic is usually dominant in oxic waters. Both As(III) and As(V) can be present at various amounts in AMD waters under anionic or uncharged form (Smedley and Kinniburgh, 2002). As(V) is most of the time the major As specie in AMD waters, but As(III) can also be present at high concentration levels in some specific cases (*e.g.* Bodénan *et al.*, 2004). Stabilization/solidification (S/S) solutions for As contaminated wastes with various hydraulic binders or lime have already been proposed by several authors (Choi *et al.*, 2009; Dutré *et al.*, 1998; Halim *et al.*, 2004; Moon *et al.*, 2004; Vandecasteele *et al.*, 2002). But conditions of preparation of CPB - high proportion of water and a low content of cement – are different from other S/S methods, and lead to unusual hydration reaction processes (Benzaazoua *et al.*, 2004a). One study on As behaviour in CPB shows that As precipitates as calcium iron arsenates, and not well defined amorphous Fe-Ca-As-S products can be formed in case of intense weathering of the CPB (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995). But several authors investigated As speciation in cementitious materials, and their results show that other chemical ways of fixation occur. The stoichiometry of calcium arsenates depends on pH conditions and various compounds have been identified (Bothe and Brown, 1999a). Moreover, As can be sorbed or co-precipitated with amorphous cement phases as calcium silicium hydrates (C-S-H) (Halim *et al.*, 2004), or adsorbed on ettringite surface sites by substitution of arsenate for sulphates (Mollah *et al.*, 1998; Myneni *et al.*, 1998). If trivalent As reacts in cementitious matrices, various calcium arsenites and other alkali arsenites can be formed (Dutré *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Moon *et al.*, 2004).

This study focused on mineralogical investigations of CPB matrices artificially spiked with As (both trivalent and pentavalent As) using contaminated mixing waters. Two sets of

CPB samples were synthesized, using two types of hydraulic binders: Portland cement, and a mix of Portland cement and silico-aluminous fly ash coming from thermal power plant. After 66 days of curing, the cementitious fraction was isolated to avoid complex interferences during mineralogical characterization (Fried, 2006). Investigations were carried out using complementary methods, such as X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS). These techniques provided important information on: (i) the global mineralogy in CPB matrices, (ii) the influence of a contamination on the evolution of the main cementitious compounds and (iii) the speciation of As in CPB cementitious fraction.

3.4 Experimental

3.4.1 Synthetic contaminated mixing waters

All chemicals were provided by Sigma-Aldrich Company and were chosen for their high solubility. They were mixed together, and then sulphuric acid (reagent grade) and deionized water were added to obtain the targeted synthetic contaminated mixing water solutions following a protocol proposed by Zagury *et al.* (2006). Aliquots of the obtained solutions were analyzed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) on a Jobin Yvon ULTIMA 2 spectrometer, and by ion chromatography (Dionex IC25). The synthetic water compositions are shown in Table 3.1.

Table 3.1 Synthetic contaminated water compositions

<i>Component</i>	<i>Solution 0</i>	<i>Solution 1</i>	<i>Solution 2</i>	<i>Source</i>
	<i>(mg.l⁻¹)</i>	<i>(mg.l⁻¹)^a</i>	<i>(mg.l⁻¹)^a</i>	
As _{tot}	0 (<DL)	78	360	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O, NaAsO ₂
Fe ²⁺	0 (<DL)	1090	4400	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Cu ²⁺	0 (<DL)	39	260	CuSO ₄
Zn ²⁺	0 (<DL)	44	190	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
Ca ²⁺	0 (<DL)	250	190	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Na ⁺	0 (<DL)	38	160	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O, NaAsO ₂
SO ₄ ²⁻	0 (<DL)	3060	13200	H ₂ SO ₄ (complement)
pH	-	2.09	1.28	-

^a Uncertainty on these results is $\pm 5\%$

<DL: below detection limit

Arsenic was added as both As+III and As+V oxidation states, in a 50:50 weight ratio, but no warranty can be given on the stability of the As+III known as being unstable in oxidizing conditions. The blank solution (reference) was deionized water (solution 0).

3.4.2 Cemented paste backfill preparation

Two binders were used in this study: CEM I - Type 10 Ordinary Portland Cement (also called GU) provided by Lafarge (France), and a mix of Portland cement and type F silico-aluminous fly ash (Silicoline) provided by Surschiste company. A silica powder (quartz) was used as a filler to simulate the tailings since it is relatively non reactive but brings similar geotechnical properties as tailings. The silica powder (97.5% purity) was provided by Dousselin quarries (Lyon, France). Silica powder size was calibrated by dry sieving between 106 and 32 μm . Particle size distribution was chosen with respect to the mean of the typical particle size of tailings from Canadian polymetallic mines (Fried, 2006; Ouellet *et al.*, 2007). The fine fraction was removed voluntarily, to separate silica fraction from the cementitious

matrix after curing (see part 3.4.3). Silica powder and hydraulic binders were mixed together, and contaminated waters were progressively added to the mixture at a fixed water solution/binder weight ratio. The characteristics of the mixtures are summarized in Table 3.2. They are typical of CPB, with binder content between 3 and 7 wt.% and a high water/cement ratio (Benzaazoua *et al.*, 2002). Cylindrical moulds of 4 cm diameter and 10 cm height were filled with the mixture, drained and stored in humid atmosphere at ambient temperature for curing.

Table 3.2 Paste backfill characteristics

<i>Names</i>	<i>Portland cement (wt%)</i>	<i>Fly ash (wt%)</i>	<i>Total binder/dry weight (%)</i>	<i>Mixing solution</i>	<i>Mixing solution/binder weight ratio</i>
QC0	100	0	5.63	0 (blank)	6.2
QC1	100	0	5.63	1	6.2
QC2	100	0	5.63	2	6.2
QF0	60	40	5.63	0 (blank)	6.2
QF1	60	40	5.63	1	6.2
QF2	60	40	5.63	2	6.2

3.4.3 Isolation of the cementitious fraction

Samples were taken out of the moulds after a curing period of 66 days. Pieces taken from each sample were dried and disaggregated using a mortar. The powder was dried and sieved at 25 μm to remove the calibrated silica and to collect a concentrated cementitious material. This method is designed to avoid the problems related to interference of the cement matrix phases with the silica fraction during the mineralogical investigations. Indeed, it was shown that a high quantity of filler (tailings or silica) in CPB prevents the precise mineralogical analysis of the cementitious phases (Fried, 2006). The obtained cementitious fraction was preserved in plastic bags before analysis.

3.4.4 Analytical apparatus

3.4.4.1 X-ray diffraction

X-ray diffraction (XRD) analyses were conducted on a Brücker D8 Advance diffractometer with ceramic X-ray tube and Cu anode (CuK α radiation). Acceleration voltage was set at 33 kV. Samples were scanned with steps of 0.02°, between $2\theta = 4.5$ and 70°, with a counting time of 13s per step. XRD data refinements were performed by the software *Eva* for mineral identification and *Topas* for mineral quantification using the Rietveld analysis (Young, 1995).

3.4.4.2 Fourier transform infrared spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analyses were conducted on a Nicolet Magna 550 spectrometer. Each sample was mixed thoroughly with potassium bromide and pressed to create pellets for analysis. The spectra were recorded in the range of 400 to 4000 cm⁻¹, with 2 cm⁻¹ resolution.

3.4.4.3 Scanning Electron Microscope and X-ray microanalysis

Scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) investigations were conducted using two different analytical equipments. The first study was a qualitative investigation of the cementitious minerals, conducted on JEOL 840 A LGS microscope coupled to a PGT's EDS system. Sieved cementitious powder was sprinkled on a carbon disc, stuck on a brass pin and coated with vaporized gold. Acceleration voltage was set at 20 kV and images were recorded in secondary electron mode. The second study was a quantitative investigation, conducted on a HITACHI S-3500N VP-SEM coupled to an X-Max Silicon Drift Detector EDS system (*Oxford instruments*). The EDS quantification method included standard analysis, matrix correction by ZAF and oxygen calculation by stoichiometry. Resolution of EDS analysis is about 0.1 wt.%. Observations were performed on polished surfaces of the sieved cementitious powder dispersed in an epoxy resin and

coated with carbon. Acceleration voltage was set at 30 kV and images were recorded in backscattered electron mode.

3.4.4.4 X-Ray absorption fine structure

X-Ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy experiments were carried out at the Pacific Northwest Consortium Synchrotron Radiation Facility (PNCSTRF) bending magnet beamline of the Advanced Photon Source (Argonne, IL, USA). Several As reference minerals were analyzed to compare their spectra with the CPB cementitious samples. They are listed in Table 3.3.

Table 3.3 Reference As minerals used for XAFS investigation

<i>Name</i>	<i>Formula</i>	<i>Origin</i>
Arseniosiderite	$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Synthetic
Yukonite	$\text{Ca}_7\text{Fe}_{11}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{10} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Synthetic
Picroparmacolite	$\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Natural (Vosges, France)
Calcium arsenate	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Synthetic
Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synthetic
Ferric arsenate	$\text{FeAsO}_4 \cdot 4\text{-}7\text{H}_2\text{O}$	Synthetic
Arsenical ferrihydrite	As adsorbed onto ferrihydrite ^a	Synthetic
Sodium arsenate	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Chemical

^aFe/As ratio = 8

The reference minerals were provided by CANMET (Canada) and LEM (France). These minerals were mixed with boron nitride to dilute As concentration to about 1 wt.% (Coussy *et al.*, 2011). Synthetic CPB samples (cementitious fraction of QC2 and QF2 samples) were used as is, because of their low As content. The XAFS spectra were collected at room temperature in both the transmission and fluorescence modes. A gold foil was placed between the second and third ionization chamber for energy calibration. Each sample was

scanned 4 times. Data reduction, linear combinations with reference minerals, and least square fitting were accomplished by ATHENA (Ravel and Newville, 2005). The statistical parameter used in the study was the residual factor, misfit between data and linear combination fit: $R\text{-factor} = \frac{\sum(\text{data-fit})^2}{\sum(\text{data})^2}$.

3.5 Results

3.5.1 X-Ray diffraction results

For Portland cement based samples (QC0, QC1 and QC2), the diffractograms show that high amounts of calcium carbonate occur in the three samples (Figure 3.1).

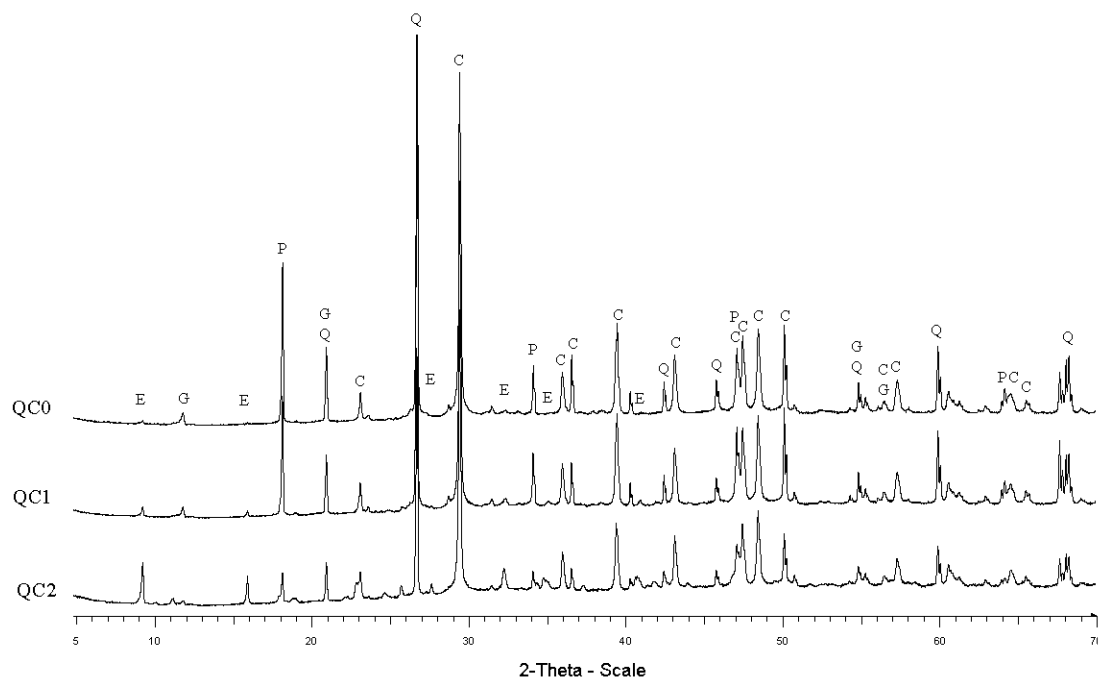


Figure 3.1 Diffraction patterns corresponding to Portland cement based CPB (QC samples). C: calcite, E: ettringite, G: gypsum, P: portlandite, Q: quartz.

Those minerals are the result of carbonation phenomena, reaction of cement calcium with atmospheric CO_2 during samples curing. The pattern of quartz is also dominating in all

the samples, and corresponds to the residual silica which passed during sieving. The other important minerals are portlandite, gypsum and ettringite. The background deformation starting at about $2\theta = 28^\circ$ (2.7 Å) is likely due to ill crystallized C-S-H as observed by others authors in the literature (*e.g.* Lothenbach *et al.*, 2002). A quantification of the cementitious mineral proportions was done by Rietveld analysis (Table 3.4). Because of the evidence of amorphous phases present in cement matrices (C-S-H, amorphous AFm, *etc.*), these results must be interpreted with caution. However, they give reliable indications of the amounts of the main crystalline phases, on a comparison basis. Results presented in Table 3.4 do not take into account the residual quartz.

Table 3.4 Relative proportion of QC crystalline minerals estimated by Rietveld analysis

	QC0	QC1	QC2
Calcite (wt%)	73.7	71.3	69.7
Aragonite (wt%)	10.2	8.2	0.5
Gypsum (wt%)	1.5	0.8	0.5
Portlandite (wt%)	8.6	8.9	3.4
Ettringite (wt%)	0.5	3.7	17.5
Anhydrous phases (C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A, C ₄ AF) (wt%)	5.5	7	8.4

Quantification results indicate that calcium carbonate is crystallized under both calcite (main polymorph) and aragonite forms, but might be considered predominantly as portlandite or C-S-H before carbonation. The amounts of carbonates decrease with the contamination levels of the samples, from 83.9 to 70.2 wt.%. A fraction of anhydrous Portland cement still remains within the analyzed products (5.5 to 8.4 wt.%), with the presence of alite (C₃S), belite (C₂S) and aluminoferrite (C₄AF).

For the samples prepared with contaminated mixing waters (QC1 and QC2 samples), ettringite appears in significant proportions, especially for the samples prepared with sulphate-rich mixing waters (17.5 wt.% for QC2 sample). The proportion of other sulphate minerals such as gypsum seems to decrease when contamination increases. The amounts of

portlandite decrease with the contamination, whereas anhydrous phase amounts seem to increase. In QC2 samples, the peak at $\sim 8 \text{ \AA}$ ($2\theta = 11.1^\circ$) could be related to Friedel's salt (Goni and Guerrero, 2003). This peak was not taken into account in the Rietveld modeling because of the lack of structure files.

For fly ash based samples, the diffractograms show globally the same patterns as the QC samples, with high amounts of calcite and quartz (Figure 3.2).

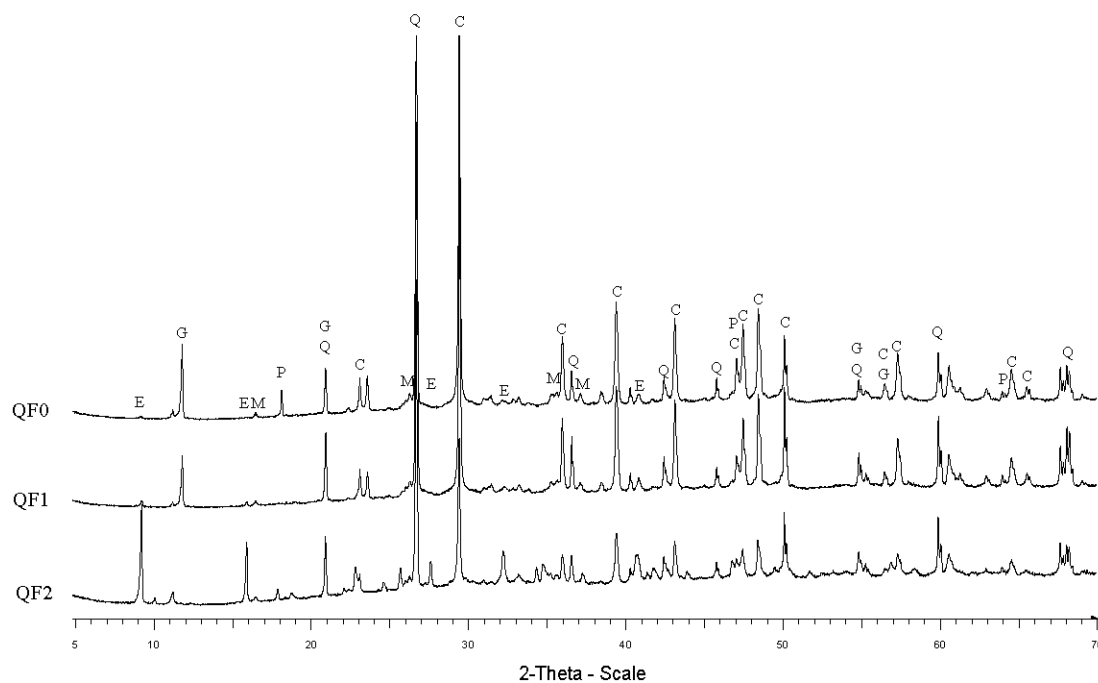


Figure 3.2 Diffraction patterns corresponding to fly ash based CPB (QF samples). C: calcite, E: ettringite, G: gypsum, M: mullite, P: portlandite, Q: quartz.

However, some peaks (at 5.40 \AA , 3.40 \AA , 2.53 \AA and 2.42 \AA) indicate the presence of mullite, a silico-aluminous mineral. The Rietveld analysis shows that the relative proportion between each phase (without residual quartz) is different from QC samples (Table 3.5).

Table 3.5 Relative proportion of QF crystalline minerals estimated by Rietveld analysis

	<i>QF0</i>	<i>QF1</i>	<i>QF2</i>
Calcite (wt%)	77.4	74.8	38.5
Aragonite (wt%)	6.6	5.3	0.8
Mullite (wt%)	9.9	11.9	17.3
Gypsum (wt%)	1.6	1.2	0.2
Portlandite (wt%)	0.4	-	0.3
Ettringite (wt%)	-	1.8	32.5
Anhydrous phases (C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A, C ₄ AF) (wt%)	4.1	5.0	10.4

Indeed, portlandite is present at very low amounts in QF matrices (0 to 0.4 wt.%). The ettringite proportion drastically increases with contamination levels (from ~0 to 32.5 wt.%), as well as the anhydrous phase amount (4.1 to 10.4 wt.%). Friedel's salt seems present in all QF samples (peak at 8 Å), with higher amounts for QF2 (not taken into account in the Rietveld quantification).

3.5.2 Fourier Transform Infrared results

FT-IR spectra are presented in Figure 3.3 for Portland cement based samples and Figure 3.4 for fly ash based samples. They show globally the same trend, indicating a similar mineralogy in both matrices. The identification of the major bands shows that the typical cementitious compounds are present in all the CPB samples (Table 3.6).

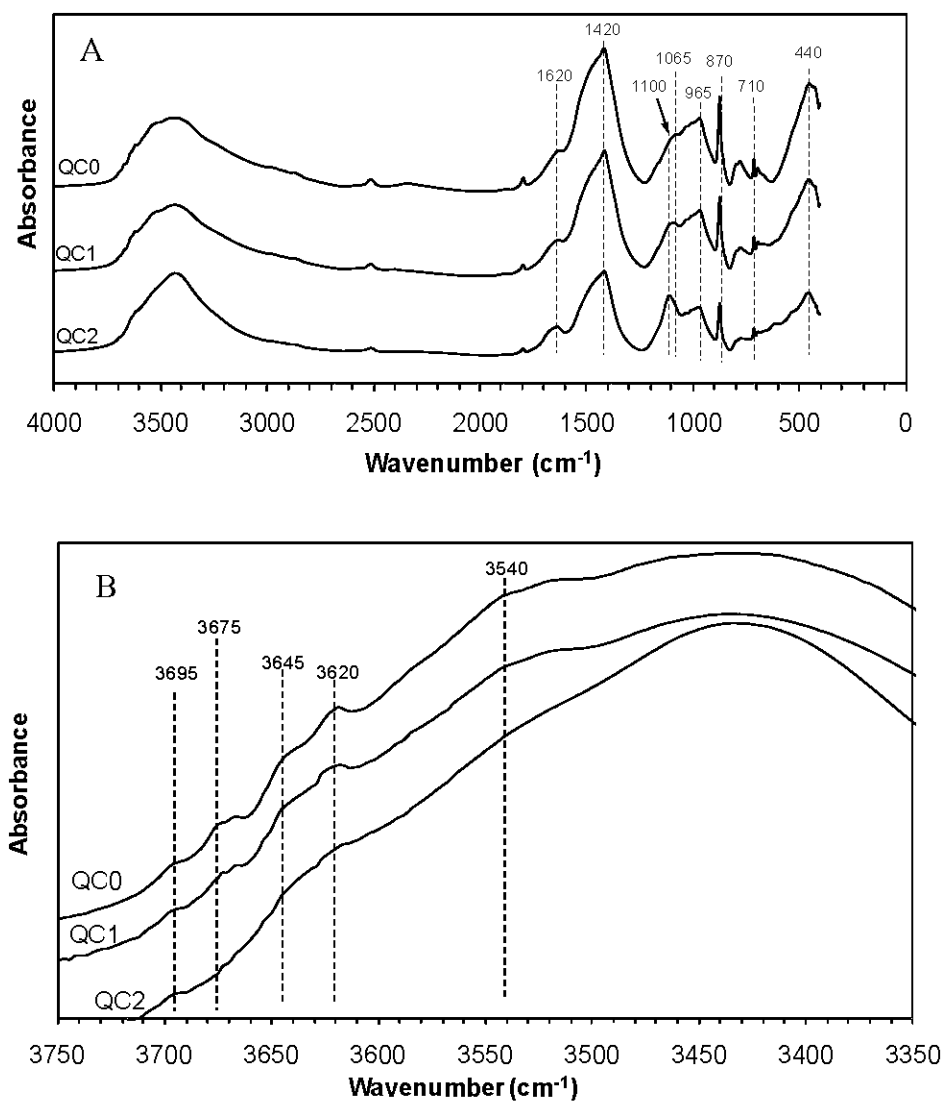


Figure 3.3 A. FT-IR spectra of Portland cement based CPB samples. B. 3350-3750 cm^{-1} zone of the FT-IR spectra.

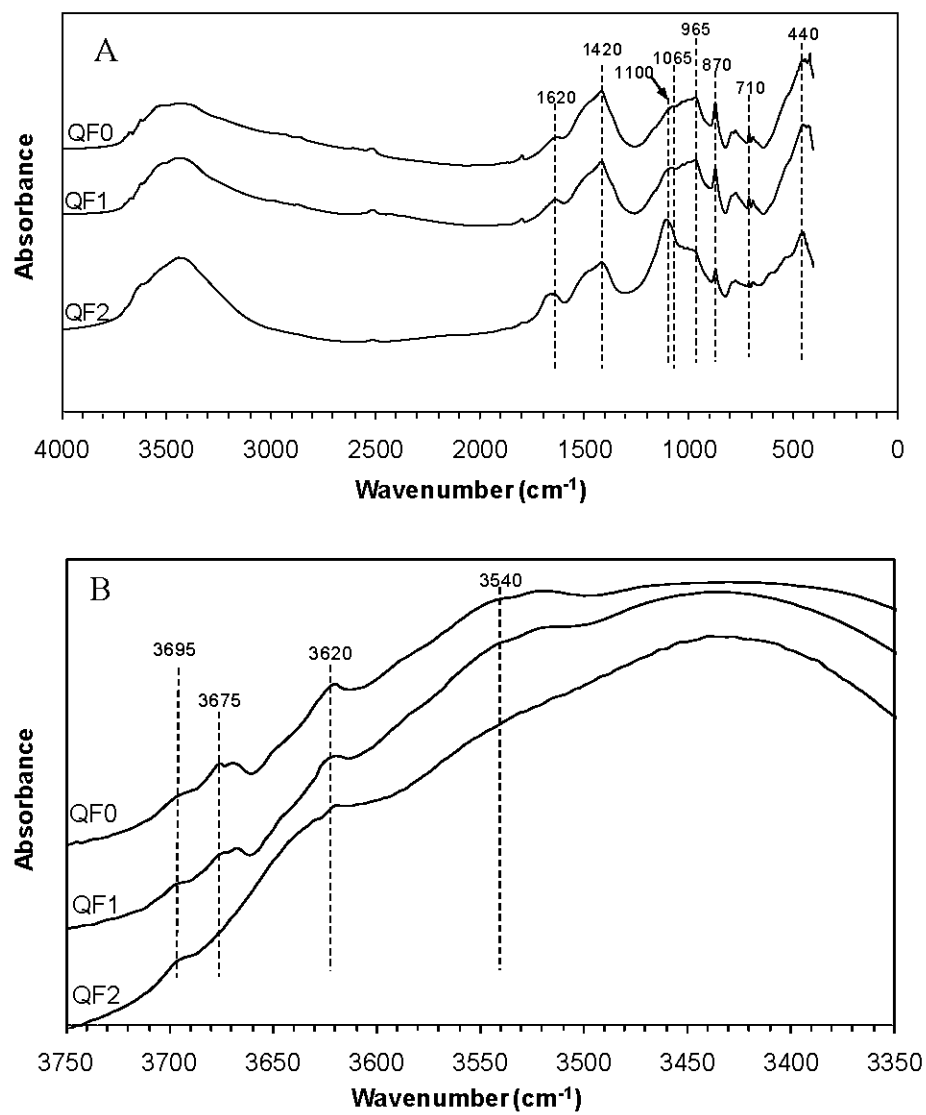


Figure 3.4 A. FT-IR spectra of fly ash based CPB samples. B. 3350-3750 cm^{-1} zone of the FT-IR spectra

Table 3.6 FT-IR characterization of the CPB samples

<i>Component</i>	<i>Band assignments</i>	<i>Band position (cm⁻¹)</i>
C-S-H	$\nu_3 \text{SiO}_4^{4-}$	970-975 ^{a,b}
	$\nu_2 \text{SiO}_4^{4-}$	680 ^a
	$\nu_2 \text{SiO}_4^{4-}$	450 ^a
Carbonate	$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$	1430-1480 ^b
	$\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$	875 ^{b,c}
	$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$	710-720 ^{b,c}
Ettringite	$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$	1630 ^d
	$\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$	1100-1120 ^{e,f}
Monosulfoaluminate	$\nu \text{H}_2\text{O}$	3670 ^e
	S-O vibration	1070 ^e
Portlandite	νOH^-	3645 ^a
Gypsum	$\nu \text{H}_2\text{O}$	3540-3400 ^f
Hydrogarnet (C_3AH_6)	$\nu \text{H}_2\text{O}$	3670-3690 ^a
C_4AH_{13}	$\nu \text{H}_2\text{O}$	3635 ^a
	$\nu \text{H}_2\text{O}$	3550 ^a

^aFarmer, 1974^bMollah *et al.*, 1998^cFried, 2006^dMyneni *et al.*, 1998^eBensted, 1982^fFarcas and Touzé, 2001

The bands attributed to C-S-H and carbonates are present in all the FT-IR spectra. However, the carbonate amounts are lower in the case of fly ash based samples (Figure 3.4), likely because of the lower content in calcium of the fly ash matrices. The bands corresponding to ettringite become gradually more intense when the contamination levels of the CPB samples increase. Monosulfoaluminate minerals likely occur in the non contaminated samples (QC0 and QF0). The window spectra recorded between 3000 and 4000 cm⁻¹ (Figure 3.3B and Figure 3.4B) show some weak bands attributed to portlandite,

gypsum, hydrogarnet (C_3AH_6) and AFm (C_4AH_{13}). The band attributed to portlandite at $\sim 3645\text{ cm}^{-1}$ is visible only in Portland cement based samples with low contamination levels. The shoulder at $\sim 3540\text{ cm}^{-1}$ corresponding to gypsum and/or C_4AH_{13} is less pronounced when the contamination levels in the CPB samples increase. Moreover, the band at $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$ attributed to monosulfoaluminate and/or C_3AH_6 is not present in the highly contaminated samples (QC2 or QF2).

3.5.3 SEM observations and EDS microanalysis

3.5.3.1 Qualitative investigation of the cementitious minerals

The main compounds observed in the isolated QC0 cementitious fraction were calcium silicate hydrates (C-S-H). These phases were detected by EDS, and show a porous texture in secondary electron image SEM mode (Figure 3.5).

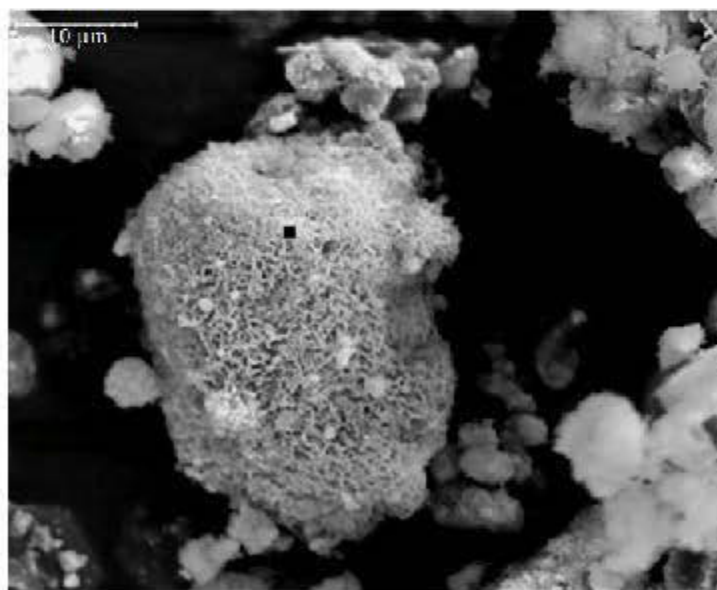


Figure 3.5 SEM-SE image of porous calcium silicate hydrate (C-S-H) in QC0 cementitious fraction. The black square denotes punctual EDS analysis location.

Other cementitious compounds were detected, such as calcium aluminum hydrates, portlandite and calcite. Sulphate minerals are present and their amounts increase when contamination levels in the mixing waters increase (QC1 and QC2 samples). Gypsum was detected (Figure 3.6), but ettringite was more difficult to find, likely because of its small size and its aggregation.

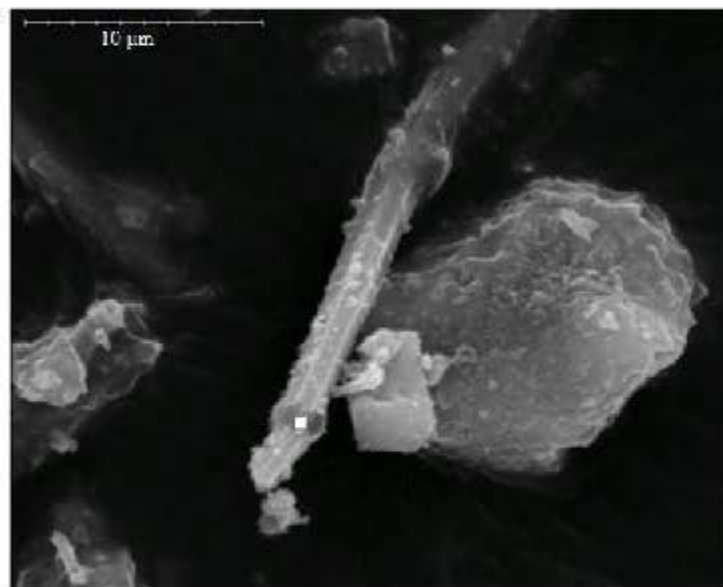


Figure 3.6 SEM-SE image of gypsum in QC2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location.

The cementitious minerals for fly ash based samples seem to be the same than those encountered within the QC samples, with an additional compound: amorphous Si-Al bearing spheres, typical of anhydrous fly ash components (Figure 3.7).



Figure 3.7 SEM-SE image of amorphous cenosphere in QF0 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location.

The amounts of sulphate minerals increase with the contamination of the mixing water (QF1 and QF2 samples), and needles of ettringite or gypsum are visible in this case. An As-rich compound was detected in an aggregate of several phases containing in majority Ca (Figure 3.8).

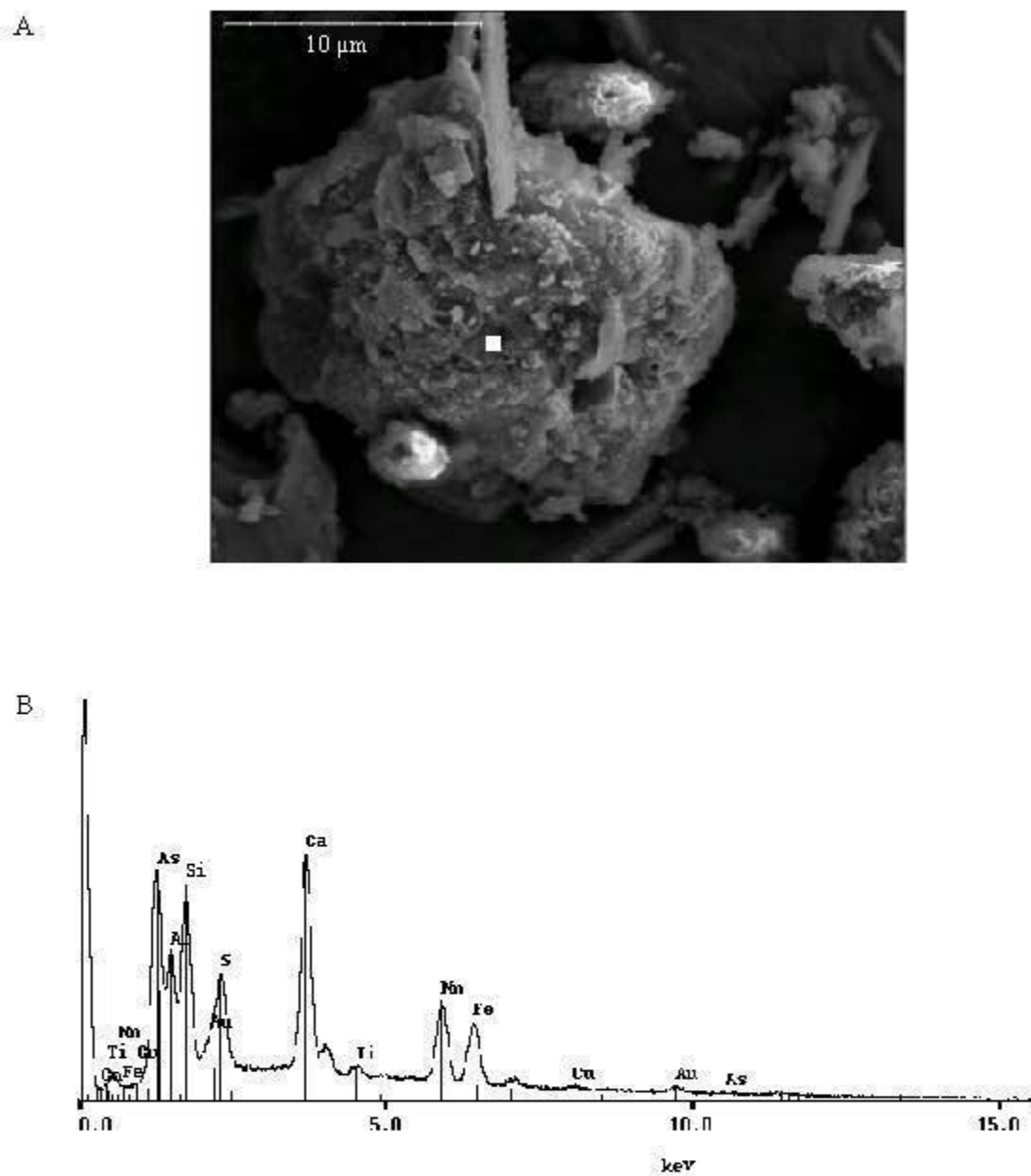


Figure 3.8 A. SEM-SE image of an As-rich aggregate in QF2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum of this compound.

3.5.3.2 Quantification of the main elements in each phase and As-bearing minerals detection

Arsenic is difficult to detect in the cementitious fraction of QC2 due to the insufficient EDS resolution. However, EDS investigations allow us to find a Ca-Fe-As-S compound (Benzaazoua *et al.*, 2004b had similar observation), under the form of a grain of a few μm in length (Figure 3.9).

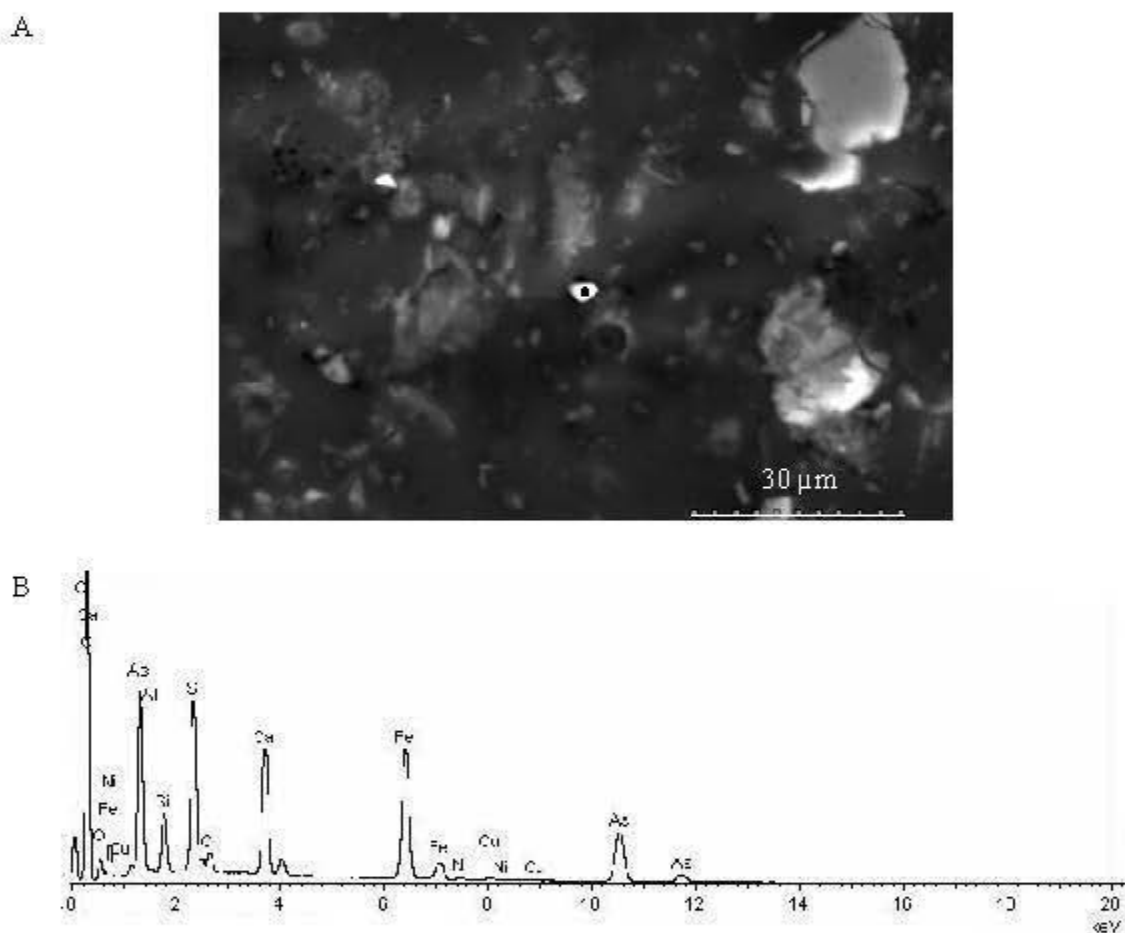


Figure 3.9 A. SEM-BSE image (polished section) of a grain of Ca-Fe-As-S compound (center) in QC2 sample. The black point denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum of this compound.

Moreover, As seems to be dispersed in other cementitious phases, particularly in aggregates of minerals that contains C-S-H (Figure 3.10).

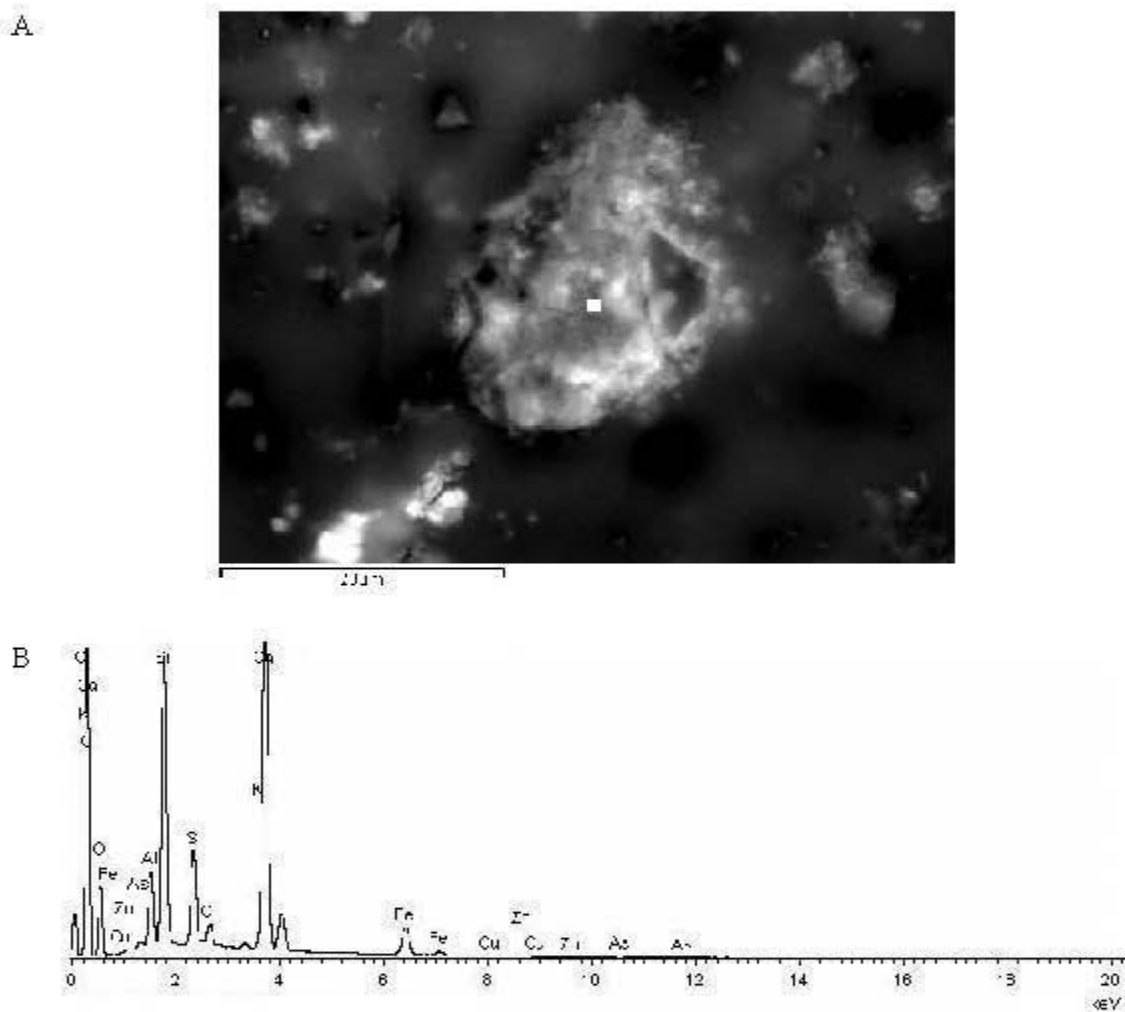


Figure 3.10 A. SEM-BSE image (polished section) of a diffuse C-S-H aggregate containing As in the QC2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum.

Table 3.7 indicates the proportion of the main elements in several C-S-H aggregates from QC2 cementitious fraction, as well as their As content.

Table 3.7 Composition of some C-S-H aggregates in QC2 cementitious fraction determined by EDS analysis (wt.%)^a

<i>Aggregate number</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>
1	3.6	11	10.3	1.6	0.2	23.4	2.5	-	-	0.4
2	3.2	11.7	8.6	3.2	-	20.2	3.2	-	-	0.4
3	3	15.4	9.1	1.6	0.2	22.3	3.4	0.2	0.2	0.3
4	1.2	10.8	2.6	1.1	-	26.0	1.8	0.2	-	-
5	3.4	7.5	2.2	3.7	0.2	14.8	7.5	-	-	0.3
6	1.3	10.8	2.4	2	-	23.8	1.7	-	-	-
7	1.8	10.3	3.6	1.7	-	24.9	3.3	-	-	0.3
8	4.4	16.9	6.1	1.4	0.2	19.4	3.5	0.2	0.2	0.5

^aOxygen was taken into account in the total (quantified by stoichiometry).

Elements such as sulphur and aluminum are detectable and quantifiable in various proportions. This is likely due to the presence of sulphate minerals as ettringite into the C-S-H aggregates, and likely because of the interaction of other neighbour minerals during the EDS acquisition spectra. Arsenic content in these aggregates is low and vary between 0 and 0.5 wt.%. Other metals (Cu and Zn) have been detected at low amounts (max 0.2 wt.%). Iron is always present at concentrations varying from 2 to 8 wt.%. *Ca/Si* ratio varies between 0.8 and 1.7.

The SEM-EDS investigations performed on a polished section corresponding to the QC2 cementitious fraction indicate that As could be contained in various minerals. First, As is present in low amounts in compounds that contain phosphorus and calcium (Figure 3.11).

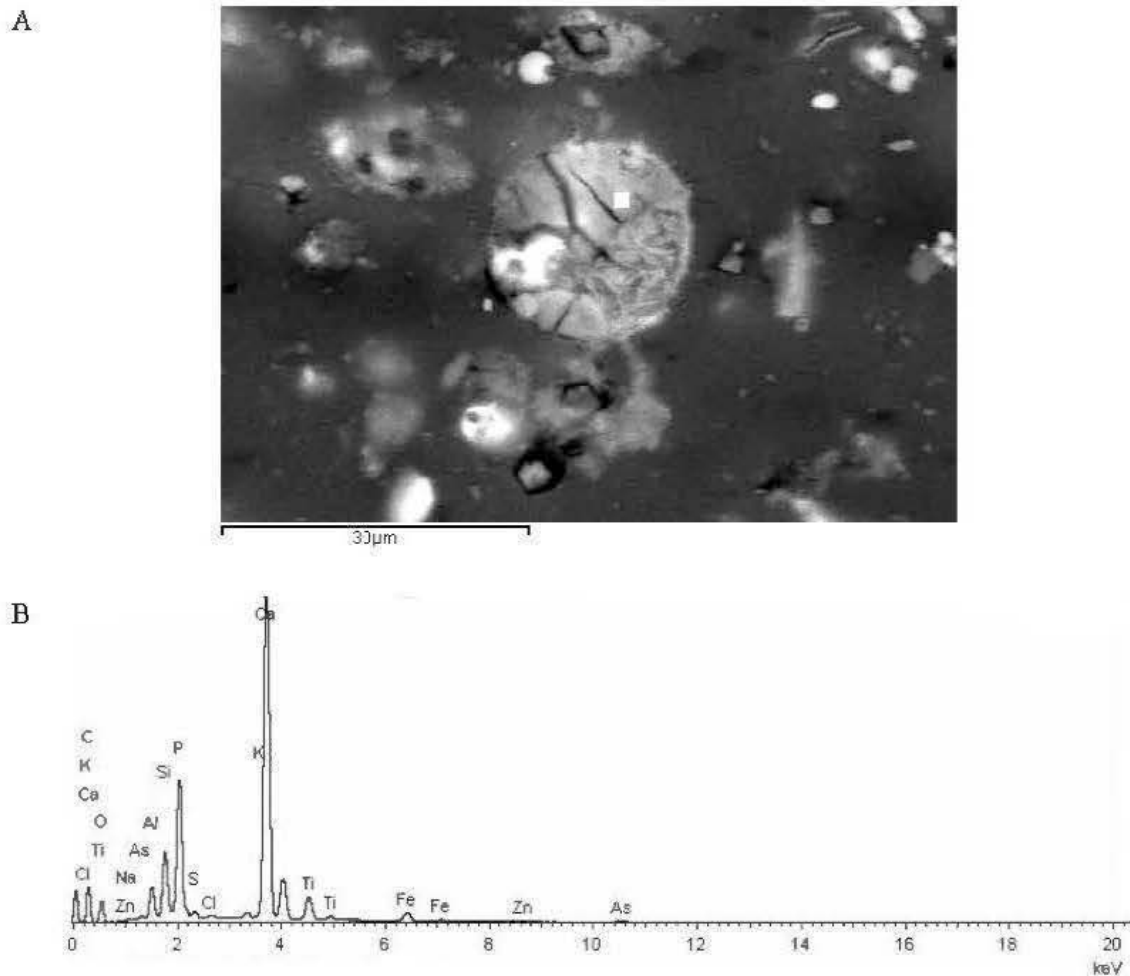


Figure 3.11 A. SEM-BSE image (polished section) of apatite-like mineral containing As in QF2 cementitious fraction. The white square denotes punctual EDS analysis location. B. EDS spectrum.

Quantification of this mineral is indicative of apatite (Table 3.8). Secondly, As seems to be sometimes bound to sulphate minerals that could be ettringite, because of the aluminum and iron content in the analyzed phases (Table 3.8). Finally, it seems that As can be dispersed throughout the C-S-H aggregates as for QC2 samples (Table 3.8). In all cases, the As amount in each phase is low (about 0.2-0.5 wt.%).

Table 3.8 Composition of some minerals in QF2 cementitious fraction (wt.%)^a

<i>Mineral</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>
Ettringite	2.6	4.5	1.6	13.6	2.3	0.6	20.5	14.6	-	-	0.4
Apatite	3.1	6.1	14.9	0.7	0.2	0.5	32.9	1.6	-	0.2	0.5
C-S-H 1	3.7	20.4	0.3	2.7	1.3	0.5	14.9	3.5	0.3	0.3	0.2
C-S-H 2	4.3	20.3	-	1.9	1.1	0.9	16.1	4.7	0.3	0.2	0.2
C-S-H 3	3.9	18.3	-	2.3	1.2	0.7	18.4	4.7	0.2	0.3	0.3
C-S-H 4	4.8	21.4	0.2	1.7	2.1	0.9	11.4	4	0.3	0.4	0.3
C-S-H 5	5.2	26.2	0.2	2	1.7	1.6	12.3	4	0.2	0.3	0.3

^aOxygen was taken into account in the total (quantified by stoichiometry).

C-S-H aggregates of QF2 samples contain a higher Si content than those encountered within the QC2 cementitious fraction. Calculated *Ca/Si* ratios vary between 0.3 and 0.7 in QF2 C-S-H aggregates.

3.5.4 X-Ray absorption fine structure analysis

The XANES spectra of the cementitious fractions (Figure 3.12) show an As-K edge at 11874 eV for QF2 and QC2 samples, *i.e.* that As occurs only in +V oxidation state.

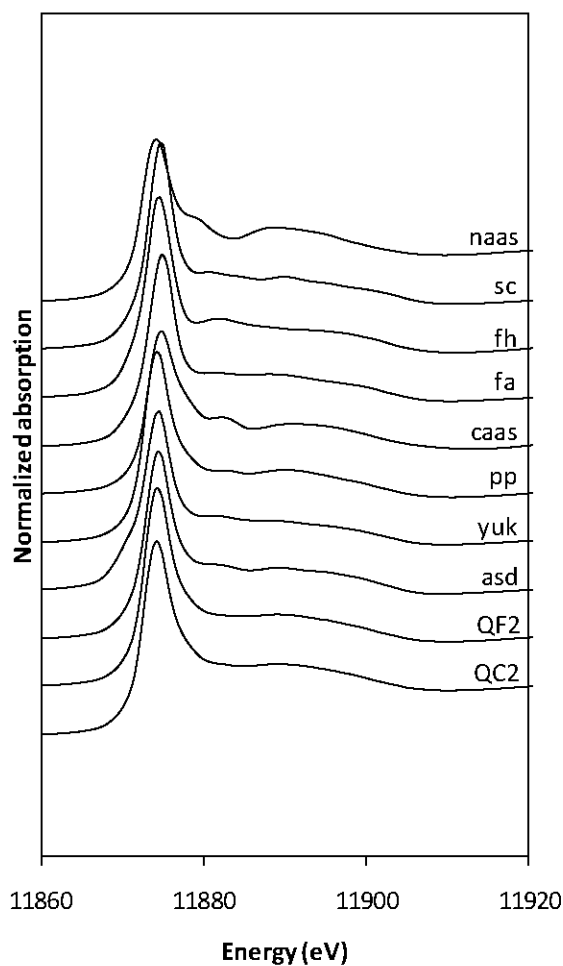


Figure 3.12 As-K edge XANES spectra of QC2 and QF2 samples, with As-reference compounds for comparison. asd: arseniosiderite, caas: synthetic calcium arsenate, fa: synthetic ferric arsenate, fh: Arsenical ferrihydrite, naas: sodium arsenate, pp: picropharmacolite, sc: scorodite, yuk: yukonite.

The comparison between samples and reference minerals indicate that As speciation in CPB is not far from Ca-Fe arsenates (yukonite, arseniosiderite) and Ca-arsenates (picropharmacolite, synthetic Ca-arsenate). A least-square fitting using linear combination of the reference minerals in XANES regime was done between -20 eV pre-edge and +30 eV post-edge for Portland cement based samples. The combination of picropharmacolite and

ferrihydrate data show the optimal fit with QC2 XANES data, with reliable statistical parameters (R-factor = 0.0012). These results are confirmed by a detailed XAFS study published elsewhere (Coussy *et al.*, to be published).

3.6 Discussion

3.6.1 Mineralogy of CPB and its evolution regarding contamination levels

The mineralogy of the cementitious fraction of synthetic CPB shows some differences with other classical cementitious systems. Only small amounts of portlandite were detected (especially for QF samples), but not in proportion observed in classical cementitious materials. Moreover, portlandite amount decreases in the contaminated CPB samples. Portlandite is stable at alkaline conditions, usually for a pH greater than 12.4 (Benzaazoua *et al.*, 2004a). The pH of CPB pore water is lower than 12, because of the low content of hydraulic binder and the high water/cement ratio. Moreover, pH decreases with addition of the acidic contaminated waters in CPB samples. Available heavy metals such as Zn can also act as inhibitors of C₃S hydration and retard portlandite formation (Chen *et al.*, 2009). This assumption is corroborated by the higher amounts of anhydrous Portland cement minerals observed in the highly contaminated CPB.

C-S-H characterized by both SEM and FT-IR seem to be the most abundant phases in the system. *Ca/Si* atomic ratios are variable, since SEM-EDS semi-quantifications indicate variation between 0.8 and 1.7 for Portland cement based samples. This ratio is generally lower for fly ash based samples, with values between 0.3 and 0.7. However these results are not statistically representative since the investigation was conducted on few aggregates containing C-S-H and other cementitious minerals.

AFm calcium aluminates (C₄AH₁₃) and hydrogarnets are present in the non contaminated samples. Sulphate minerals occur as both gypsum and sulfo-aluminate compounds such as monosulfoaluminates (AFm) and/or ettringite (AFt). Their relative proportion depends on the degree of sulphate contamination in the mixing waters.

In the case of fly ash based samples, the hydration products are similar to those of Portland cement based samples, with little differences in terms of proportion. In fact, portlandite is less abundant because of the pozzolanic reaction that consumes the calcium of portlandite to create C-S-H compounds (Sakai *et al.*, 2005). Silico-aluminous compounds are often present in the fly ash based CPB, under the form of cenospheres or as crystalline mullite. Other compounds, as AFm, Aft and gypsum are also detectable in QF samples.

The amounts of AFm phases, both monosulfoaluminates and C_4AH_{13} , decreases with the contamination level for all CPB studied, while ettringite amount increases. This phenomenon can be attributed to sulphate attack coming from the high amounts of sulphates added in the contaminated mixing waters. In this case, AFm phases (monosulfoaluminates or calcium aluminates) can react with sulphates to form ettringite (Gollop and Taylor, 1992).

3.6.2 Speciation of arsenic in CPB cementitious systems

Arsenic speciation within CPB matrices is complex and difficult to investigate because of the low As grades, disseminated in the whole cementitious fraction, and because of the probable mixture of several As compounds. Indeed, As compounds are difficult to detect directly by XRD or FT-IR. However, some information could be more easily interpreted from XAFS and SEM/EDS investigations. First, XAFS results show that As is only present as arsenate form (As^{+V}). All trivalent As added in the mixing waters was rapidly oxidized during mixing and curing time. Secondly, SEM observations indicate that As can be dispersed in various cementitious compounds. Thus, As seems to be disseminated in aggregates containing mainly C-S-H, at low amounts. Such observation has been already reported in the literature (Halim *et al.*, 2004). This dissemination could be due to both adsorption of As onto C-S-H or precipitation of specific calcium arsenates.

SEM investigation of QF2 samples indicates that sulphate minerals could bear a part of the added As. It could be ettringite, as indicated by the high proportions of this mineral found by XRD and FT-IR in the contaminated matrices. Moreover, according to the literature, As

could be sorbed under its anionic form AsO_4^{3-} at the surface sites of ettringite crystals and substituted in the crystalline lattice of ettringite through a co-precipitation phenomenon (Myneni *et al.*, 1998).

As seems also to be bound to apatite minerals in QF2 samples. Minor amounts of apatite are generally present in fly ash before hydration (*e.g.* Vassilev *et al.*, 2003). The interaction of apatite minerals with As from the mixing solutions can lead to sorption and/or co-precipitation phenomena, according to previous studies (*e.g.* Czerniczyniec *et al.*, 2007).

Finally, As forms also a specific compound present in the QC2 sample (as a grain of a few μm in length) in which As is associated with iron, calcium and sulphur (see Benzaazoua *et al.*, 2004b for similar results).

According to XAFS results, As compounds in CPB samples are similar to Ca-(Fe)-arsenates. The least-squares refinement indicates that a micropharmacolite-like compound would be the main As-bearing phase. This mineral shows a crystal-structure close to more classical calcium arsenates, the dimorphs ferrarisite and guerinite $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Catti *et al.*, 1981). Indeed, several literature data indicate that the main As compounds in conditions of S/S with cementitious products are calcium arsenates or similar phases (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Bothe and Brown, 1999a; Dutré *et al.*, 1998; Moon *et al.*, 2004; Vandecasteele *et al.*, 2002). However, these compounds were not detected by common methods, like SEM or XRD. It is likely due to the low As content and the poor crystallinity of the As-phases in CPB samples. But another explanation could be that Ca-(Fe)-arsenates precipitate under micro-crystalline form, inside the C-S-H aggregates, that contain high calcium content. XANES least-squares refinement indicates that iron arsenate compounds could be also present at lower amounts in the cementitious CPB system. This interaction between iron and arsenic could occur because of the high iron content in mixing waters.

3.7 Conclusion

The speciation of contaminants in cemented paste backfill matrices is usually difficult to investigate with classical mineralogical techniques, because of the high amounts of tailings and their fineness which could hide the cementitious fraction. The method employed in this study (synthetic CPB contaminated with As-rich mixing waters) allows isolating the cementitious fraction, to provide a more reliable characterization. The study of synthetic samples can provide information on As behaviour in CPB cementitious system, even if stabilization mechanisms are sometimes different from real CPB (absence of tailings As-minerals).

The following conclusions can be drawn from the synthetic CPB samples studied: i) the typical mineralogy of a CPB cementitious system vary with contamination levels, raising the amounts of ettringite and reducing the other crystalline minerals; ii) the speciation of As is multiple and consists mainly in As spread into C-S-H aggregates. Arsenic could be adsorbed or precipitated as Ca-(Fe)-arsenates in these aggregates. Arsenic could also occur as specific precipitates, under the form of Ca-Fe-S-As micrometric minerals. Finally, sorption of As likely occurs within ettringite and/or apatite-like minerals.

The differences between the hydraulic binders used are sometimes difficult to underline in terms of mineralogy and As-speciation. However, As-bearing apatite was only detected in fly ash based samples whereas Ca-Fe-As-S precipitate was identified in Portland cement based CPB.

All the As compounds found in this study have various stability fields, depending on the pH, redox state and chemical environment of the storage mine opening. Further investigations on the mineral stability are required to be able to understand the long-term stability of As in CPB matrices. This work was conducted along with environmental assessment studies about the mobility of As in CPB using numerical modelling to determine the stability of the As species.

3.8 Acknowledgement

The authors would like to acknowledge Annie Malchère and the MATEIS team for their help in SEM observations and EDS analysis, the diffractometry center “Henri Longchambon” for the XRD analysis, and the “Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires” for the FT-IR investigations. The XAFS experiments were performed at the Pacific Northwest Consortium–Collaborative Access Team’s (PNC/XOR) beamline at the Advanced Photon Source (APS) at the Argonne facility. PNC/XSD facilities at the Advanced Photon Source, and research at these facilities, are supported by the US Department of Energy - Basic Energy Sciences, a Major Resources Support grant from NSERC, the University of Washington, Simon Fraser University and the Advanced Photon Source. Use of the Advanced Photon Source is also supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract DE-AC02-06CH11357. Special thanks to Dogan Paktunc (CANMET) and Robert Gordon (PNC/XOR), who helped with the experiments at the beamline. Dogan Paktunc (CANMET) and Philippe Marion (LEM) provide As-reference compounds. ÉGIDE, Canada Research Chair on Integrated mine waste management of UQAT and the industrial chair NSERC-Polytechnique-UQAT gave an important contribution with financial support.

CHAPITRE 4

STABILIZATION/SOLIDIFICATION OF ARSENIC IN CEMENTED PASTE BACKFILL: GEOCHEMICAL MODELING AS A MINERALOGICAL CHARACTERIZATION TOOL

Préambule : cet article a été présenté au premier congrès international sur la technologie de solidification-stabilisation, et a été publié dans les actes du congrès sous la référence : Coussy, S., Benzaazoua, M., Bussière, B., Peyronnard, O., Blanc, D., Moszkowicz, P., Malchère, A.², 2010. *Stabilization/solidification of arsenic in cemented paste backfill: geochemical modeling as a mineralogical characterization tool. Proceedings of the first International Stabilization/Solidification Technology forum, Sydney (NS), Canada, 161-170.*

4.1 Résumé

L'arsenic (As) est un polluant majeur dans de nombreux rejets miniers issus de gisements sulfureux, et peut représenter un risque environnemental important du fait de sa solubilité élevée. De nos jours, une nouvelle méthode de gestion des rejets miniers est largement employée dans les mines modernes : le remblai minier en pâte cimentée (RMPC). Il s'agit d'un mélange des rejets miniers avec de l'eau (25 % environ) et une faible proportion de liant hydraulique (3-7 %) pour former un remblai en pâte qui peut être stocké dans les galeries minières. Le RMPC est avant tout une technique employée pour compléter l'extraction minière et pour assurer un stockage des rejets, mais il peut aussi apporter des avantages d'un point de vue environnemental, en assurant une stabilisation des éléments polluants comme l'As. Dans cette étude, une caractérisation minéralogique d'échantillons de RMPC artificiellement dopés à l'As a été effectuée après 66 jours de cure. Les échantillons de RMPC ont ensuite été soumis à une lixiviation par analyse différentielle de neutralisation acide. La caractérisation minéralogique effectuée sur ces RMPC a permis de déterminer la nature de certains minéraux cimentaires. Mais afin d'approfondir la spéciation de l'As, l'étude minéralogique a été complétée en couplant les résultats du test de lixiviation avec une modélisation géochimique. Cette étape a apporté des informations sur les composés arséniés

² Annie Malchère, MATEIS, France. Contribution à l'article : aide lors des investigations MEB.

formés pendant l'hydratation. Le principal composé arsénié formé se révèle être un arséniate de calcium particulier, l'arséniate-apatite $[\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}]$. Cependant, d'autres mécanismes de stabilisation peuvent intervenir, et l'arsenic peut réagir avec certaines phases cimentaires par adsorption ou co-précipitation.

4.2 Abstract

Arsenic (As) is a major pollutant in many mine tailings from sulphur deposits, and it can potentially represent an environmental risk because of its high solubility. A new tailings' management method has become widely used in modern mines: the cemented paste backfill (CPB). It consists of mixing tailings with water (typically 25%) and a low proportion of hydraulic binder (3-7%) to produce a paste that can be stored in underground mine openings. Even if CPB is mainly used for mine ore extraction and tailings storage purposes, it could also provide environmental advantages by stabilizing contaminants such as As. In the present study, mineralogical investigations were conducted on CPB samples artificially spiked with As, after 66 days of curing. The CPB samples were then submitted to leaching by differential acid neutralization analysis. The mineralogical investigations conducted on these CPB allowed determining the nature of some cementitious minerals. The mineralogical investigations were completed by coupling the leaching test results with geochemical modeling to obtain the As solid speciation. This step provided information of the As-compounds formed during hydration. The main As-compound formed seems to be a particular calcium arsenate, arsenate-apatite $[\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}]$. However, other mechanisms of stabilization can occur, and arsenic can react with some cementitious phases by sorption or co-precipitation.

4.3 Introduction

Arsenic (As) is a common element occurring in several types of geological deposits. It is generally associated with precious metals (such as gold) in sulphides (Arehart *et al.*, 1993). Most of the time, this metalloid is economically not exploitable, and the minerals that contain As are concentrated in the tailings. When mine tailings stored at the surface are subjected to atmospheric conditions, oxidation of As-sulphide minerals can occur, and As is released in solution. This contaminated mine drainage is called neutral mine drainage if the pH remains circum-neutral (6-8), or acid mine drainage (AMD) if it becomes acidic (Lowson, 1982; Aubertin *et al.*, 2002; MEND, 2004).

A relatively recent tailings management technique, called cemented paste backfill (CPB), became widely employed in hard rock underground mines for ground support purposes (Benzaazoua *et al.*, 2004a; Belem and Benzaazoua, 2008). CPB operation consists of mixing tailings with a low proportion of hydraulic binders (3-7 wt%) and a relatively high proportion of water (typically 25% water). The produced paste is then transported to the mine openings. CPB also provides environmental advantages by allowing to free mine site surfaces from important amounts of tailings, by reducing the sulphides reactivity potential (Ouellet *et al.*, 2006), and by stabilizing pollutants. Indeed, hydraulic binders used in CPB could react during hydration with metals and metalloids to form stable compounds by precipitation (Picquet, 1995; Benzaazoua, 1996; Benzaazoua *et al.*, 2004b). Other stabilization mechanisms can fixate As, such as sorption onto calcium silicate hydrates (C-S-H), or substitution mechanisms within the crystalline lattice of ettringite (Halim *et al.*, 2004; Myneni *et al.*, 1998). However, the long-term behaviour and stability of these compounds are still unclear.

In this study, CPB samples were prepared using a silica powder to simulate tailings and a synthetic AMD solution that was spiked with As. The objective was to determine the nature of the arsenical compounds that can form in CPB, and then to study their chemical stability. The investigation techniques such as scanning electron microscopy and X-ray diffraction analyses are not sufficient to provide information on both the nature and the amounts of all

cementitious minerals, because of the complexity of the cementitious matrix and of the high proportion of amorphous phases. Hence, another approach consisted of using a chemical indirect method, such as the differential acid neutralization analysis (Glass and Buenfeld, 1999; Peyronnard *et al.*, 2009a), in order to complete mineralogical characterization. The results obtained from these tests, associated with geochemical modeling, allowed providing information on the cementitious phases and particularly on the composition and amounts of the As-compounds formed during hydration and hardening processes that happened within the studied CPBs.

The methodology used in this study aims to suggest a simplified model of cementitious matrix for the CPB samples, using the qualitative results obtained from the mineralogical investigations. This simplified model of mineral assemblage is integrated into the geochemical code PHREEQC, and simulations were done to adjust the model with differential acid neutralization analysis results. This approach allows adding to the model As-compounds, and to quantify some of the cementitious phases.

4.4 Material and Methods

4.4.1 *Paste backfill preparation*

4.4.1.1 Synthetic acid mine drainage waters

All chemicals were provided by Sigma-Aldrich Company and were chosen for their high solubility. They were mixed together, and then sulphuric acid and deionized water were added to obtain synthetic AMD solutions (Zagury *et al.*, 2006). Aliquots of solutions were analysed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) on a Jobin Yvon ULTIMA 2 spectrometer, and by ion chromatography (Dionex IC25). Synthetic water compositions are shown in Table 4.1.

Table 4.1 Synthetic AMD water compositions

<i>Element</i>	<i>Solution 0 (mg.l⁻¹)</i>	<i>Solution 1 (mg.l⁻¹)^a</i>	<i>Solution 2 (mg.l⁻¹)^a</i>
As _{tot}	0 (<DL)	80	360
Fe ²⁺	0 (<DL)	1090	4400
Cu ²⁺	0 (<DL)	39	260
Zn ²⁺	0 (<DL)	44	190
Ca ²⁺	0 (<DL)	250	190
Na ⁺	0 (<DL)	38	160
SO ₄ ²⁻	0 (<DL)	3060	13200
pH	-	2.09	1.28

<DL: below detection limit

^auncertainty on these results is $\pm 5\%$

Arsenic was added as both As+III and As+V oxidation states, in a 50:50 weight ratio. The blank solution (reference) was simply deionized water (solution 0).

4.4.1.2 Cemented paste backfill preparation

The binder employed was CEM I - Type 10 Ordinary Portland Cement (also called GU) provided by Lafarge (France). A silica powder (quartz) was used as a filler to simulate the tailings, since it is relatively non reactive but brings the same geotechnical properties as tailings. The silica powder (97.5% purity) was provided by Dousselin quarries (Lyon, France). Silica powder size was calibrated by dry sieving between 106 and 32 μm . Particle size distribution was chosen with respect to the mean of the particle size of tailings from 11 Canadian mines (Fried, 2006; Ouellet *et al.*, 2007). However, the fine fraction was removed voluntarily, to be able to separate the silica fraction from the cementitious matrix after curing (see part 4.2.1.3). Silica powder and hydraulic binders were mixed together, and AMD waters were progressively added to the mixture. The characteristics of the mixtures are summarized in Table 4.2.

Table 4.2 Paste backfills characteristics

<i>Names</i>	<i>Total binder/ total dry weight (%)</i>	<i>AMD solution</i>	<i>AMD solution/cement weight ratio</i>
QC0	5.63	0 (blank)	6.2
QC1	5.63	1	6.2
QC2	5.63	2	6.2

Plastic cylinder moulds of 4 cm diameter and 10 cm height were casted with the paste mixture, drained, and stored in humid atmosphere (~90% humidity) at room temperature for a curing duration of 66 days.

4.4.1.3 Isolation of the cementitious fraction

After 66 days of curing, samples were taken out of the moulds. Pieces taken from each samples were used for the leaching tests, the remaining parts were dried and disaggregated with a mortar. The powder was dry sieved at 25 μm to remove the calibrated silica and to collect a concentrated cementitious material. This method should allow avoiding problems in terms of analysis interference with the silica fraction during the mineralogical investigations. Indeed, it was shown that a high quantity of filler (tailings or silica) in CPB prevents the precise mineralogical analysis of the cementitious phases (Fried, 2006). The obtained cementitious fraction was preserved in plastic bags before analysis.

4.4.2 Analytical apparatus for mineralogical investigations

The first investigations on the CPB matrices were conducted on a JEOL 840 A LGS scanning electron microscope (SEM) coupled to an energy dispersive spectroscopy system (EDS). The data collected provided global information on the mineralogy of the cementitious phases.

X-Ray Diffraction (XRD) analyses were conducted using a Brücker D8 Advance diffractometer. It gave information on the well-crystallized phases of the cementitious fraction.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analyses were performed on a Nicolet Magna 550 spectrometer. FT-IR was particularly reliable to investigate the cement hydrates not identified by XRD.

4.4.3 Differential acid neutralization analysis

4.4.3.1 Principles

Differential acid neutralization analysis is based on the pH domain of stability of the mineral phases. When acid is added at increasing concentrations to a cementitious material,

mineral phases dissolve selectively following their buffering capacities. The pH remains stable until the whole mineral is consumed. At this stage, pH decreases and another phase can be dissolved. Measure of the pH versus the quantity of acid added (titration curve) reveals dissolution of successive phases, which corresponds to pH plateaus. Glass and Buenfeld (1999) developed a mathematical method to transform titration curves into a series of peaks at different pH values. It consists of determining the quantity of acid added corresponding to one unit pH variation. This quantity indicates when a resistance to acidification occurs (buffering effect). Values are calculated with the absolute value of the inverse of titration curve slope (dH^+/dpH). Slopes are calculated between two experimental points and differential values are plotted versus a mobile mean of each series of two points (Peyronnard *et al.*, 2009a). Finally, between each peak, leachates are analysed by ICP-AES to determine the concentration of the elements released during each cementitious phase dissolution, according to pH evolution. With this method, the differences observed in the leachates between each peak can help in the determination of the mineral phases responsible for the peak.

4.4.3.2 Experimental

The experimental protocol implemented for this study is based on previous work by Glass and Buenfeld (1999), Fried (2006), and Peyronnard *et al.* (2009a). Each CPB sample was crushed and divided in 20 sub-samples of 12.5 g, flooded by 50 ml of nitric acid solutions to reach a liquid/solid ratio (L/S) of 4. Nitric acid concentrations were adjusted between 0 to 0.2 mol.l^{-1} , with increments of 0.01 mol.l^{-1} . Acid amounts were based on preliminary tests that allowed determination of nitric acid concentrations corresponding to a range of pH from natural pH (pH of the solution of CPB flooded by deionized water, alkaline for cementitious sample) to approximately pH 7. In this range, most of the cementitious phases are dissolved. Duplicates were included for 3 nitric acid concentrations for each CPB sample to ensure the test reproducibility. Bottles were stirred using a rotary shaker over a period of 8 days to reach equilibrium, and then leachates were filtered with $0.45 \mu\text{m}$ polypropylene membranes on a Büchner filter. The pH and conductivity were measured, and aliquots were analysed by ICP-AES and ion chromatography.

4.4.4 Numerical modeling

The software PHREEQC chosen for this study is a computer program of aqueous geochemical calculation (Parkhurst and Appelo, 1999). The program is based on equilibrium chemistry of aqueous solutions interacting with minerals, gases, exchangers, and sorption surfaces. It presents the advantage to be compatible with several geochemical databases, and is easy to run. Several well-documented geochemical databases exist. The THERMODDEM database has been chosen for this study (Blanc *et al.*, 2007). It provides the solubility products of a wide variety of cementitious phases, including calcium silicate hydrates (C-S-H). Modifications and additions to the database were made to take into account the specific As species. Moreover, adsorption phenomena were taken into account by adsorption of arsenates or arsenites onto hydrous ferric oxides (Hfo), with two kinds of adsorption sites, one of high affinity (or strong site), another of low affinity (or weak site) named respectively Hfo_s and Hfo_w. Also, natural iron and calcium arsenates were integrated to the database. The As compounds employed for modeling are listed in Table 4.3, with their formula, reaction pathways, and solubility products given by literature references.

Table 4.3 Reactions and solubility products of As-compounds used in the geochemical modeling

<i>Mineral</i>	<i>Reaction</i>	<i>Log K</i>
CaHAsO ₃	$\text{CaHAsO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{HAsO}_3^{2-}$	-6.98 ^a
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{Ca}^{2+}$	17.816 ^b
Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ :4H ₂ O	$\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2:4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-29.2 ^c
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} = 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{AsO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	-38.04 ^c
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ :H ₂ O	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2:\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-21 ^c
CaHAsO ₄ :H ₂ O	$\text{CaHAsO}_4:\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-4.79 ^c
Pharmacolite	$\text{CaHAsO}_4:2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.68 ^d
Scorodite	$\text{FeAsO}_4:2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-20.249 ^e
Hfo_s	$\text{Hfo_sOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{Hfo_sH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5.41 ^f
	$\text{Hfo_sOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{Hfo_sH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.67 ^f
	$\text{Hfo_sOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{Hfo_sHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	2.99 ^f
	$\text{Hfo_sOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{Hfo_sAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-4.7 ^f
	$\text{Hfo_sOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{Hfo_sOHAsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	-10.15 ^f

^aDutr e and Vandecasteele (1995) ; ^bLLNL database supplied with PHREEQC ; ^cBothe and Brown (1999a) ; ^dDrahota and Filippi (2009) ; ^eWATEQ4F database supplied with PHREEQC ; ^fMINTEQ.V4 database supplied with PHREEQC.

The differential acid neutralization processes were simulated considering equilibrium of the minerals with an aqueous solution (SOLUTION). The minerals are integrated in PHREEQC as pure phases (EQUILIBRIUM_PHASES) or as solid solutions (SOLID_SOLUTIONS), for Aft and AFm phases which are known to form solid solutions,

and for C-S-H to smooth the transition from the C-S-H rich in calcium to the C-S-H poor in calcium. All calcium arsenates are integrated as pure phases. The surface phenomena (SURFACE) are considered using the Dzomback and Morel (1990) generalized two-layer model developed for Hfo. The total number of sites is arbitrarily set at 1×10^{-4} and 5×10^{-4} mol respectively for Hfo_s and Hfo_w binding sites in all the simulations. Nitric acid addition is simulated through a reaction with the solution and the solid phases (REACTION). The mineral phases reacting during the differential acid neutralization test were first determined by the semi-quantitative results of the mineralogical investigations, and especially the XRD results. Then, a more precise quantification of the minerals was done by adjusting the results of the differential acid neutralization analysis to the simulation results, as it was done previously by Peyronnard *et al.* (2009b). An example of PHEERQC script is given in appendix A.1, for QC2 sample.

4.5 Results

4.5.1 Mineral characterization

Well-crystallized minerals, as portlandite, gypsum, ettringite, and calcite, were identified by XRD. FT-IR allowed identifying other hydrates, such as Afm (monosulfoaluminates, C_4AH_{13}) or hydrogarnets (C_3AH_6). The SEM-EDS observations and analyses provided information on C-S-H phases, as well as the other hydrates. The methods of the mineralogical investigations are summarized in Table 4.4.

Table 4.4 Mineralogical investigation results

<i>Phase</i>	<i>Investigation method</i>
Portlandite	XRD, FT-IR
Gypsum	XRD, SEM, FT-IR
Ettringite	XRD, FT-IR
Calcite	XRD, FT-IR, SEM
C-S-H	SEM
Monosulfoaluminate	FT-IR
C ₃ AH ₆	FT-IR
C ₄ AH ₁₃	FT-IR

The results of these investigations will be presented in details in another publication.

4.5.2 Mineral assemblage and quantification of the mineral phases

The differential analysis and titration curves obtained by adjustment of the simulation to the experimental results for the three samples are shown in Figure 4.1. The final mineral assemblages observed for the three samples are given in Table 4.5. It should be noted that each calcium arsenate is tested one by one in the simulations, even if they are listed together in Table 4.5.

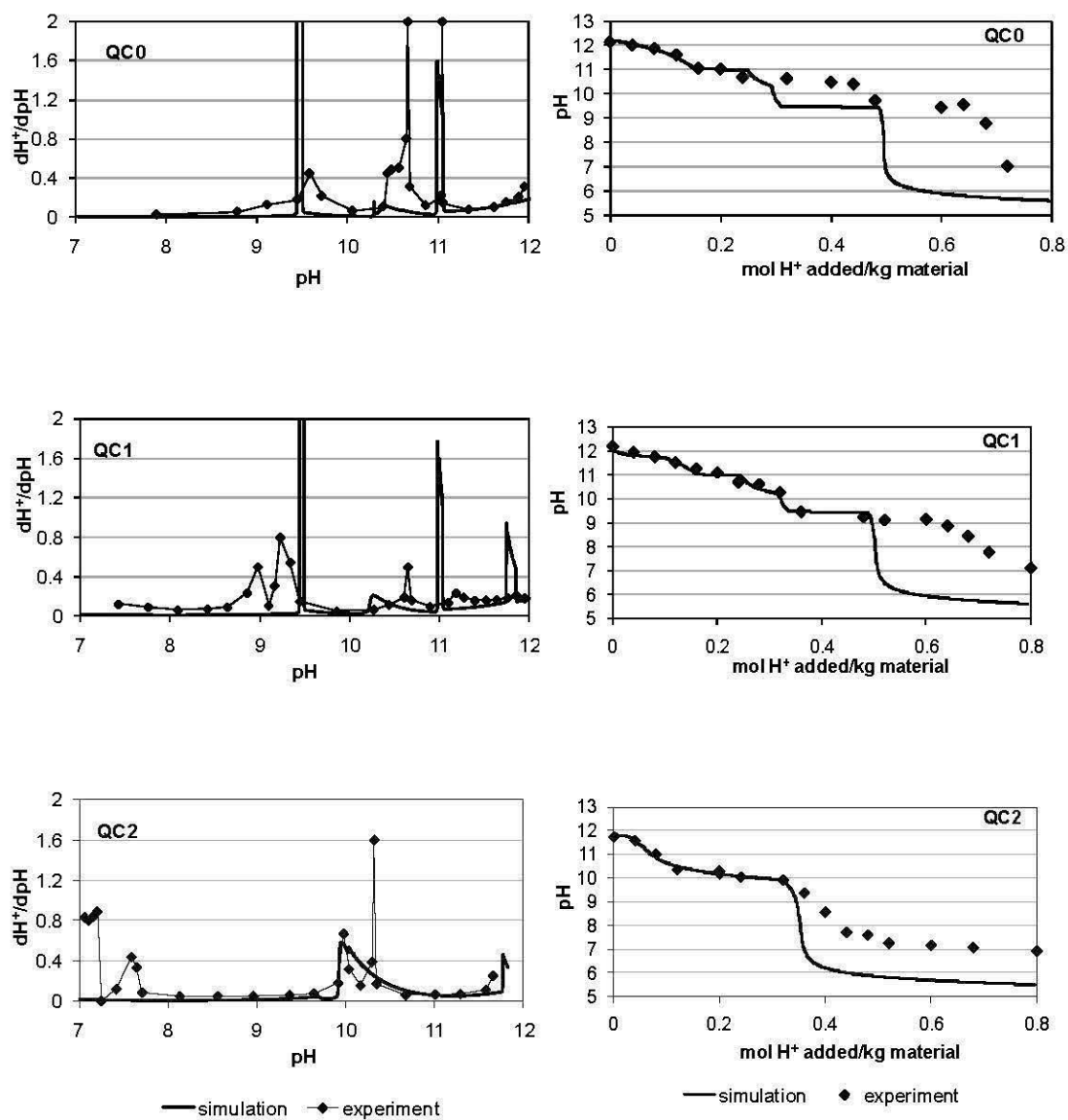


Figure 4.1 Differential analysis and titration curves of the experimental and simulation results.

Table 4.5 Mineral assemblages and mineral amounts used in the models for the three CPB

<i>Mineral (mmol/g)</i>	<i>QC0</i>	<i>QC1</i>	<i>QC2</i>
Portlandite	0.048 (EP)	0.032 (EP)	0.016 (EP)
Brucite	0.0008 (EP)	-	-
Gypsum	0.008 (EP)	0.004 (EP)	-
Calcite	0.24 (EP)	0.24 (EP)	0.24 (EP)
C ₂ ASH ₈	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)
SiO ₂ (am)	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)
Fe(OH) ₃	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)
Gibbsite	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)
C-S-H 1.8	0.04 (SS)	0.04 (SS)	8×10 ⁻⁵ (SS)
C-S-H 1.4	0.04 (SS)	0.032 (SS)	0.008 (SS)
C-S-H 1.1	0.04 (SS)	0.032 (SS)	0.008 (SS)
C-S-H 0.8	0.008 (EP)	0.008 (EP)	-
Al-monosulfate	8×10 ⁻⁵ (SS)	8×10 ⁻⁶ (SS)	-
Fe-monosulfate	0.0016 (SS)	0.004 (SS)	7.2×10 ⁻⁶ (SS)
Fe-monocarbonate	-	-	0.004 (SS)
Ettringite	8×10 ⁻⁶ (SS)	8×10 ⁻⁵ (SS)	3.2×10 ⁻⁵ (SS)
Fe-Ettringite	0.0032 (SS)	0.0064 (SS)	0.036 (SS)
C ₄ AH ₁₃	8×10 ⁻⁵ (SS)	8×10 ⁻⁶ (SS)	8×10 ⁻⁶ (SS)
C ₄ FH ₁₃	8×10 ⁻⁴ (SS)	0.0032 (SS)	8×10 ⁻⁴ (SS)
C ₃ AH ₆	8×10 ⁻⁵ (SS)	8×10 ⁻⁶ (SS)	8×10 ⁻⁶ (SS)
C ₃ FH ₆	8×10 ⁻⁴ (SS)	0.0056 (SS)	8×10 ⁻⁴ (SS)
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	-	8×10 ⁻⁶ (EP)	1.6×10 ⁻⁵ (EP)
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	-	8×10 ⁻⁶ (EP)	1.6×10 ⁻⁵ (EP)
Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	-	8×10 ⁻⁶ (EP)	1.6×10 ⁻⁵ (EP)
CaHAsO ₄ ·H ₂ O	-	8×10 ⁻⁶ (EP)	1.6×10 ⁻⁵ (EP)
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·H ₂ O	-	8×10 ⁻⁶ (EP)	1.6×10 ⁻⁵ (EP)
CaHAsO ₃	-	8×10 ⁻⁶ (EP)	1.6×10 ⁻⁵ (EP)
Scorodite	-	0 ^a (EP)	0 ^a (EP)
Pharmacolite	-	- ^b	- ^b

EP: equilibrium phases; SS: solid solutions

^a Phases precipitating during the leaching process^b Phase tested but not employed in the simulations (not reliable results for As release)

The main typical hydrates are the same in all studied CPB samples: portlandite, AFm, Aft, hydrogarnets, and C-S-H.

Some phases are not present in the initial assemblage, but precipitate during the leaching. This is the case of iron and aluminum hydroxides, of amorphous silica, and strätlingite (C_2ASH_8). High amounts of calcite are present in all the samples because carbonation reactions have occurred during curing, drying, and/or the leaching steps.

However, differences are observed between simulation and experimental results (Figure 4.1). For QC0 samples, the high peak at pH 10.6 is not accurately represented by simulation. This peak seems to be present, but slightly shifted, in QC1 and QC2 samples. It could be due to the C-S-H dissolution, and the simulation failed to represent the peak, because the model of C-S-H is not well represented in the database. Indeed, dissolution of these amorphous compounds is incongruent, and this behaviour is difficult to represent with single compounds, even if THERMODDEM database uses four different C-S-H with various Ca/Si ratio. For all samples, the first peak around pH 12 is due to portlandite and hydrogarnet dissolution (Peyronnard *et al.*, 2009b). The peak at pH 10 is due to ettringite, only visible in the experimental data in QC2 samples. Peaks between 8 and 10 are likely due the dissolution of most of the C-S-H phases, and the peaks around pH 7 are probably due to the dissolution of Al- or Fe- hydroxides precipitated during the leaching test. Calcite does not play a significant role at pH above 7, even if it is present in high amounts in all of the studied samples. Below pH 9.5, the model fails to follow the experimental data (Figure 4.1); this could be due to the dissolution of Al- and Fe- compounds, not accurately considered in the model.

For all samples, the concentrations of the major elements were plotted as a function of pH. The simulation results globally follow the trends of the experimental results. The leaching curves of QC1 are the only ones presented here, but they are representative of the entire results. For QC1, the trend of the simulations fits with the experimental data, except for silicon which is over dissolved in the simulation below pH 11 (Figure 4.2).

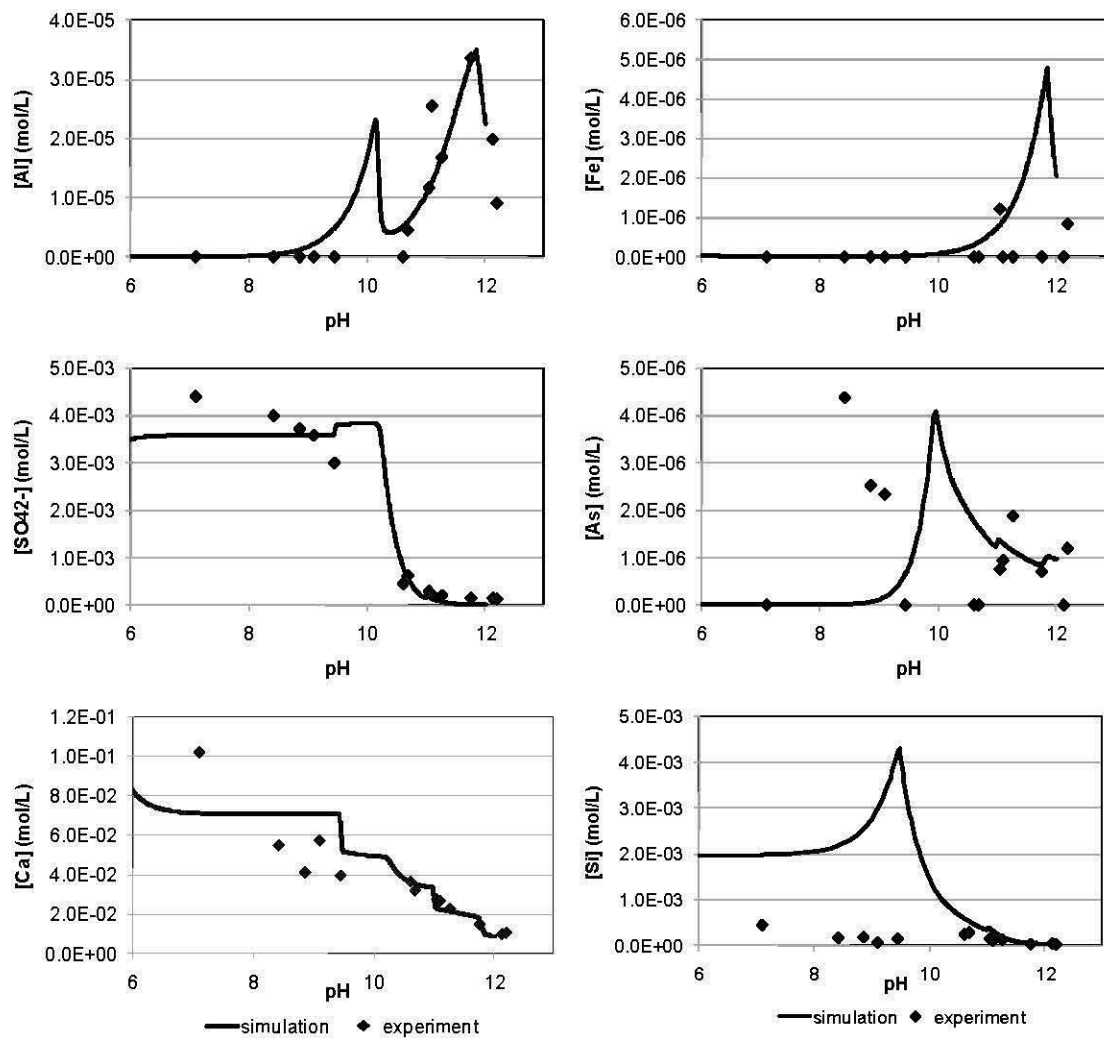


Figure 4.2 Experimental and simulated leaching curves for QC1 sample.

It is also the case for QC0 and QC2. Amorphous silica compound used in the model shows too high a solubility at pH below 10, as a result of a probably inaccurate $\log K$ value, a fact pointed elsewhere in the literature (Peyronnard *et al.*, 2009b). For Ca dissolution, the trend below pH 10 does not fit very well with the experimental data, because Ca released from C-S-H is not well represented in this range of pH.

4.5.3 Arsenic compounds

The simulations show that arsenic evolution for QC1 and QC2 samples depends on the dissolution of a calcium arsenate: $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, also named arsenate-apatite (Bothe and Brown, 1999a). In fact, all the calcium arsenates tested (Table 4.3) are totally dissolved after the first extraction in the modeling simulation, except the arsenate-apatite. Saturation indices were used to show the relative dissolution of the hydrates. Saturation index (*SI*) is a comparison between the solubility product of a solid compound, and the ionic activity product (*IAP*). For a solid/liquid reaction, $SI = \log(IAP/K_s)$, and *SI* becomes negative when a solid compound is dissolved (Parkhurst and Appelo, 1999). The saturation indices of the various As-compounds are illustrated according to the pH evolution in Figure 4.3.

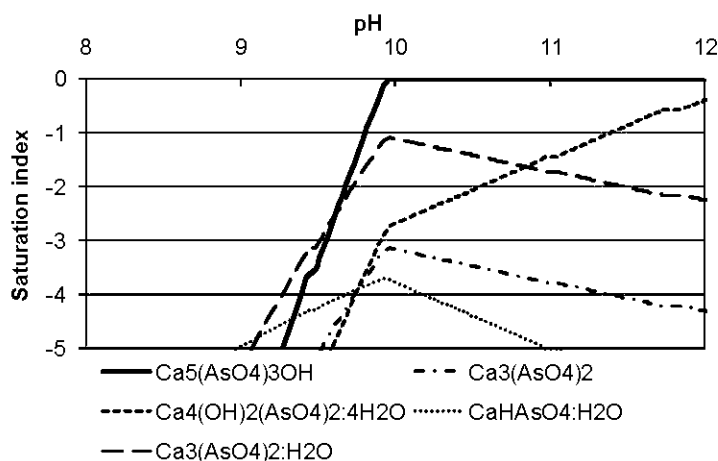


Figure 4.3 Evolution of the saturation indices of the various calcium arsenates tested for QC1 as a function of pH.

Arsenic release in the geochemical simulations shows a tendency close to the one observed in the experimental results (Figures 4.2 and 4.5). Arsenate-apatite is globally stable above pH 10, and dissolves afterward. The variation of the arsenate-apatite amount seems to

be directly related to the variation of As released during the leaching test, between pH 12 and 10 (Figure 4.4).

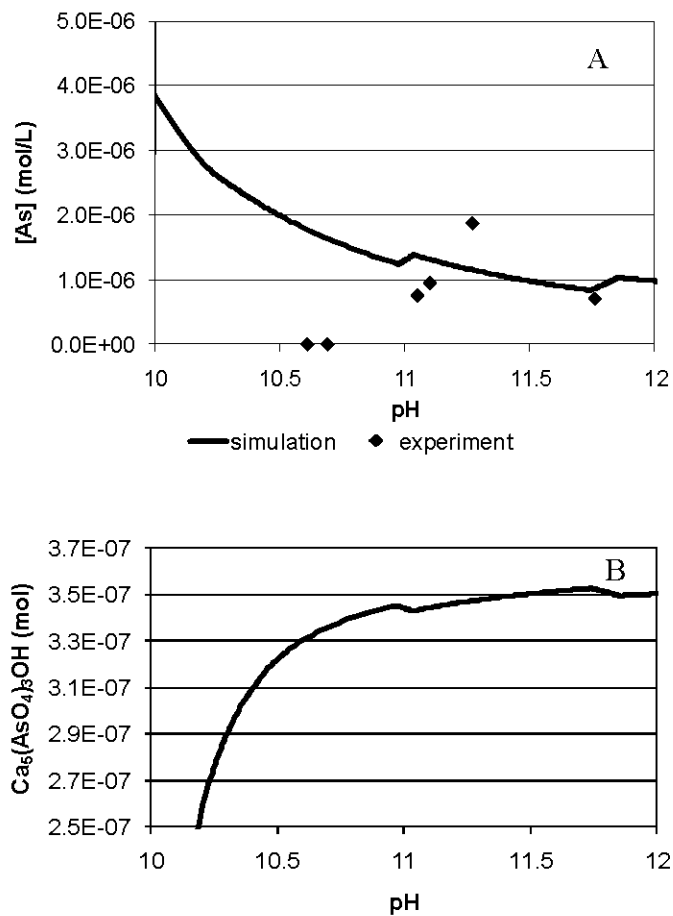


Figure 4.4 Comparison of As release during the leaching test (A) and arsenate-apatite amounts (B) for QC1.

The small upsets at pH 11.8 and 11 are consistent with the release of Ca measured in the solution sampled at these pHs (see Figure 4.2). The dissolution of Ca species in the cementitious matrix (C-S-H, AFm or hydrogarnets at these pHs) should contribute to the precipitation of arsenate-apatite by speciation of As with a part of the Ca released.

However, when arsenate-apatite is not present in the matrix, another mineral, $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, controls the As release. This compound was expected to dissolve below pH 10, as demonstrated in other studies (Picquet, 1995; Benzaazoua *et al.*, 2004b). However in this case the As evolution does not follow the trend observed in the experiment. Moreover, when the two compounds are present in the model, only arsenate-apatite controls the As release.

Arsenic release evolution is highly sensitive to the mineral assemblage, and to the relative proportion of the cementitious phases. For instance, an increase in the hydrogarnet amount promotes an arsenic precipitation around pH 12 (Figure 4.5).

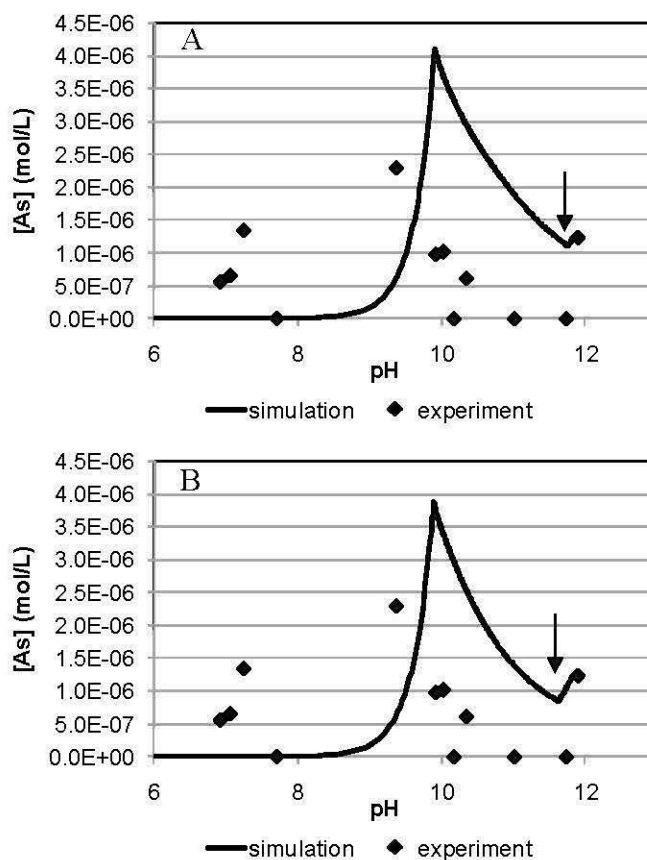


Figure 4.5 Evolution of the As released for QC2 with two different amounts of hydrogarnets: A. $\text{C}_3\text{FH}_6 + \text{C}_3\text{AH}_6 = 8.08 \times 10^{-4}$ mmol/g; B. $\text{C}_3\text{FH}_6 + \text{C}_3\text{AH}_6 = 8.08 \times 10^{-2}$ mmol/g.

Below pH 10, As release increases sharply in the simulation if no sorption phenomenon was taken into account. The surface phenomena integrated in the model involve Hfo surface sites. Adsorption of arsenic on iron oxy-hydroxides is well documented (Pierce and Moore, 1982; Sherman and Randall, 2003; Waychunas *et al.*, 1995), and the integration of Hfo in the model is consistent with the precipitation of iron hydroxides during the leaching test. However, surface phenomena could happen with other compounds. Indeed, arsenic could be adsorbed or co-precipitated in C-S-H (Halim *et al.*, 2004), or in ettringite surface sites by substitution of sulphates (Myneni *et al.*, 1998). These occurrences have not been taken into account in the model due to the lack of data on their solubility products, specific surface, and number of adsorption sites. In this case, integration of Hfo in the model is just a way to represent the sorption mechanisms on all the phases potentially involved.

The calcium arsenite compound tested in the study (CaHAsO_3) should not play any role in As release, since it is highly soluble at alkaline pHs (as within CPB). Similarly, natural As compounds, like scorodite or pharmacolite, tested in the model do not control As release. Scorodite has no effect on As release and pharmacolite precipitates more arsenic than in the experimental results.

4.6 Conclusions

Geochemical modeling can be an interesting and reliable tool to better understand the mineralogy in the case of complex assemblages as cemented paste backfill matrices. Indeed, investigations with classical mineralogical characterization tools are usually not sufficient to give accurate results. In this study, some As-compounds were identified as occurring in the leaching chain reactions. These compounds are calcium arsenates in majority (likely as arsenate-apatite), but surface phenomena could occur with adsorption of As onto some phases like C-S-H. However, there are some limitations to the use of geochemical modeling. First, it is difficult to simulate the behaviour of amorphous phases having an incongruent dissolution, like C-S-H. Also, during the leaching test, multiple precipitations occur and these compounds

are not always well known, and not easy to identify. The models used in this study have not been yet validated by other leaching tests. The validation of a model aims to know if a mineralogical assemblage is reliable under other conditions of exposure. Validation is necessary when a model is employed as a predictive tool, but not as a mineralogical investigation tool (Peyronnard *et al.*, 2009c). Further investigations are thus needed to complete the present work. The findings of this study are expected to be validated by X-ray absorption fine structure (XAFS) investigations, which will be conducted in a near future. Finally, the understanding of the As-compounds formed in CPB could allow predicting the stability of As in CPB, that would be useful for mining operators confronted with high levels of As in their tailings.

4.7 Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the MATEIS team for their help in SEM observations, the diffractometry center “Henri Longchambon” for the XRD analysis, and the “Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires” for the FT-IR investigations. ÉGIDE gave also an important contribution with financial support.

CHAPITRE 5

ASSESSMENT OF ARSENIC IMMOBILIZATION IN SYNTHETICALLY PREPARED CEMENTED PASTE BACKFILL SPECIMENS

Préambule : cet article a été accepté et publié dans la revue *Journal of Environmental Management* : Coussy, S, Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., Bussière, B., 2012. *Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. Journal of Environmental Management 93(1), 10-21.*

5.1 Résumé

Les rejets miniers provenant de l'exploitation de gisements sulfureux et/ou aurifères peuvent contenir des teneurs importantes en arsenic (As), un métalloïde fortement soluble en conditions d'altération météorique des rejets. Pour gérer ces rejets problématiques, les mines modernes utilisent de nos jours des techniques pour remblayer les galeries de mine exploitées. La plus commune de ces technique est le remblai minier en pâte cimenté (RMPC). La méthode consiste à acheminer les rejets dans les galeries minières, *via* un réseau de tuyaux, sous forme d'une pâte contenant une faible quantité de liants hydrauliques (3-5 %) et une forte proportion d'eau (autour de 25 % en général). Le RMPC apporte des avantages en termes de stockage des rejets et améliore les supports de terrain durant les opérations minières. De plus, cette technique peut aussi favoriser la stabilisation de contaminants, par immobilisation dans les matrices cimentaires (réaction des liants avec des polluants comme l'As). Des échantillons de RMPC dopés artificiellement à l'As ont été synthétisés en laboratoire, en employant deux types de liants hydrauliques : un ciment Portland, et un mélange de ciment Portland et de cendres volantes. Après une période de cure de 66 jours, les échantillons de RMPC ont été soumis à plusieurs tests de lixiviation dans des conditions expérimentales variées, afin de comprendre le comportement géochimique de l'As dans les RMPC. L'évaluation du relargage de l'As montre que cet élément est mieux stabilisé dans les matrices à base de ciment Portland que dans les matrices à base de cendres volantes. La mobilité de l'As n'est pas la même dans les deux matrices, principalement en raison de la

différence entre les phases arséniées formées durant les processus d'hydratation. Cependant, l'épuisement en As n'excède pas 5 % à la fin du test le plus agressif, ce qui suggère une bonne immobilisation de l'As dans les deux types de RMPC.

5.2 Abstract

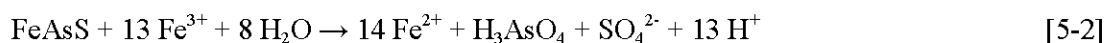
Mine tailings coming from the exploitation of sulphide and/or gold deposits can contain significant amounts of arsenic (As), highly soluble in conditions of weathering. Open mine voids backfilling techniques are now widely practiced by modern mining companies to manage the tailings. The most common one is called cemented paste backfill (CPB), and consists of tailings mixed with low amounts of hydraulic binders (3-5%) and a high proportion of water (typically 25%). The CPB is transported through a pipe network, to be placed in the mine openings. CPB provides storage benefits and underground support during mining operations. Moreover, this technique could also enhance contaminant stabilization, by fixing the contaminants in the binder matrix. CPB composites artificially spiked with As were synthesized in the laboratory, using two types of hydraulic binders: a Portland cement, and a mix of fly ash and Portland cement. After a curing duration of 66 days, the CPB samples were subjected to several leaching tests in various experimental conditions in order to better understand and then predict the As geochemical behaviour within CPBs. The assessment of the As release indicate that this element is better stabilized in Portland cement based matrices rather than fly ash based matrices. The As mobility differs in these two matrices, mainly because of the different As-bearing minerals formed during hydration processes. However, the total As depletion does not exceed 5% at the end of the most aggressive leaching test, indicating that As is well immobilized in the two types of CPB.

5.3 Introduction

Arsenic (As) contamination to the environment and its risk management remains an important concern for the mining industry. As is a toxicant currently encountered at high concentrations (hundreds to thousands ppm) in a lot of sulphide and/or gold deposits (Arehart *et al.*, 1993; Çiftçi *et al.*, 2005; Leybourne and Cameron, 2008). Many sulphide minerals contain As, arsenopyrite being the most common one. Trace levels of As can also be integrated in the crystalline lattice of pyrite (Abraitis *et al.*, 2004; Blanchard *et al.*, 2007). After mining and ore processing, As minerals are generally liberated and placed in the waste rocks and the tailings because of their low economic value. In the conditions of surface storage of the mine waste, As can be released in the drainage waters (*e.g.* Salzsauler *et al.*, 2005; Smedley and Kinniburgh, 2002). Indeed, atmospheric oxygen and meteoric waters (rain) react with sulphides which lead to the release of sulphates, metals, and metalloids in the drainage waters. It is called Acid Mine Drainage (AMD) if the pH is acidic, or Contaminated Neutral Drainage (CND, also called Neutral Drainage ND) if the pH remains circum-neutral (Aubertin *et al.*, 2002; Lowson, 1982; MEND, 2004). This phenomenon is well-known in the mining industry and remains one of the main concerns regarding the mine impacts on the environment. As release can occur in both AMD and CND conditions, in the form of various soluble species, depending on the storage conditions of the tailings and on the parameters of the drainage waters: temperature, oxidation state, pH, and presence of microorganisms (Smedley and Kinniburgh, 2002). Oxidation of arsenopyrite in mine tailings is often the main mechanism of As release. It begins by the reaction of arsenopyrite with atmospheric oxygen and water (Salzsauler *et al.*, 2005):



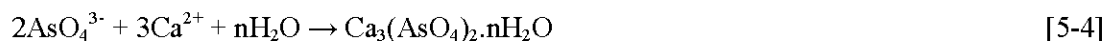
After their release into solution, Fe(II) and As(III) are oxidized in Fe(III) and As(V) respectively. Then, Fe(III) reacts with arsenopyrite at pH below 2 according to the reaction [5-2] (Picquet, 1995):



The As oxidation state in the drainage waters can be pentavalent (As^{+V}) or trivalent (As^{+III}), and As can be released under both ionic and neutral forms. Most of these forms are

harmful, and there is a concern in the implementation of As treatment techniques (USEPA, 2003).

Nowadays, an attractive waste management technique is used for tailings storage purposes: the Cemented Paste Backfill (CPB). This practice consists of driving a part of the tailings into the mine openings. Low amounts of hydraulic binders (3-7 wt%) are added to increase the strength of the mixture. CPB has a typical water content of 25%; this water is required for paste transportation through a pipe networking (Belem and Benzaazoua, 2008; Benzaazoua *et al.*, 2004a; Hassani and Archibald, 1998). Cemented Paste backfilling reduces the volume of tailings to be stored at the surface, and is economically attractive (increased ore recovery). CPB could also bring additional underground environmental benefits, by stabilizing the pollutants contained in the tailings. Indeed, the hydraulic binders used in CPB react with metals and metalloids to form more stable compounds. In the case of As, previous studies have shown that the reaction of As with calcium from the hydraulic binders creates calcium arsenates or sometimes calcium arsenites (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995; Vandecasteele *et al.*, 2002). In the alkaline conditions observed in the cementitious matrices, the two As(V) species present into solution are HAsO_4^{2-} and AsO_4^{3-} (Smedley and Kinniburgh, 2002). These anions react with the calcium from the pore-water according to reactions [5-3] and [5-4] (Ahn *et al.*, 2003):



However, the composition of calcium arsenates can change with respect to the Ca/As ratio (Bothe and Brown, 1999a).

Reactions between As and the products resulting from binders hydration, such as ettringite or Calcium Silicate Hydrates (C-S-H), are also likely to occur as demonstrated by several studies (Halim *et al.*, 2004; Mollah *et al.*, 1998; Myneni *et al.*, 1998). However, the long-term behaviour and stability of As within CPB is still unclear, mainly because of the atypical hydration mechanisms involved within CPB. CPB has a high water/cement ratio and aggressive mixing water (Benzaazoua *et al.*, 2004a).

The first step to better understand As behaviour is to carry out an environmental assessment, based on a series of distinct but complementary leaching testing. Several leaching tests used for the environmental assessment of stabilized/solidified matrices have been described in numerous studies (*e.g.* Barna *et al.*, 1997; Peyronnard *et al.*, 2009a; Sanchez, 1996; Van Der Sloot *et al.*, 1997). Pollutant release rates are usually determined with the help of dynamic leaching tests, while the chemical parameters controlling the release of such element are determined with static leaching tests. This approach consisting of using both dynamic and static leaching tests aims at describing the release mechanisms of a given contaminant.

The environmental assessment method used in this paper aims at studying As behaviour in CPB prepared in laboratory and spiked with As. The use of synthetic CPB specimens enables to assess the immobilization mechanisms of As in the cementitious fraction of a simplified CPB system. The objectives of the study consist of investigating the stability of the As-bearing compounds formed in the cementitious matrices, and to understand the general As release mechanisms occurring in CPB, depending on the binder type used and on the leaching conditions.

5.4 Materials and methods

5.4.1 Paste backfill preparation

5.4.1.1 Simulated tailings

The tailings were simulated using a silica powder (quartz), inert when exposed to the most aggressive leaching tests. The replacement of the tailings by silica will enable focusing on the cementitious fraction of CPB without interferences of tailings particles. The used silica powder (97.5% purity) is provided by Dousselin quarries (France). Silica powder was screened using dry sieving in order that all particles were between 106 and 32 μm (Fried, 2006). Particle size distribution was chosen with respect to typical particle size distribution of tailings generated by the treatment of hard rock polymetallic ores (Ouellet *et al.*, 2007; Wills, 2006). However, the fine fraction (below 32 μm) was removed in order to be able to separate

silica fraction from the cementitious matrix after curing and for mineralogical investigation purposes (results published elsewhere, see Coussy *et al.*, 2010).

5.4.1.2 Synthetic contaminated mine waters

The composition of the synthetic mixing waters was based on the characteristics of a typical AMD effluent, with high concentrations in As. The goal was to bring As in contact with the CPB, in an acidic solution containing other elements. Two synthetic solutions were prepared. All chemical reagents were provided by Sigma-Aldrich Company and were chosen for their high solubility. They were mixed together, and then sulphuric acid and deionized water were added to obtain two loading levels of synthetic AMD-type solutions (Zagury *et al.*, 2006). Aliquots of this solution were analyzed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Jobin Yvon ULTIMA 2 spectrometer, and by ion chromatography (Dionex IC25). Synthetic waters composition is shown in Table 5.1.

Table 5.1 Synthetic AMD-type water compositions

<i>Component</i>	<i>Solution 0</i> <i>(mg.l⁻¹)</i>	<i>Solution 1</i> <i>(mg.l⁻¹)^a</i>	<i>Solution 2</i> <i>(mg.l⁻¹)^a</i>	<i>Source</i>
As _{tot}	0 (<DL)	80	360	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O, NaAsO ₂
Fe ²⁺	0 (<DL)	1090	4400	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Cu ²⁺	0 (<DL)	39	260	CuSO ₄
Zn ²⁺	0 (<DL)	44	190	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
Ca ²⁺	0 (<DL)	250	190	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Na ⁺	0 (<DL)	38	160	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O, NaAsO ₂
SO ₄ ²⁻	0 (<DL)	3060	13200	H ₂ SO ₄ (complement)
pH	-	2.09	1.28	-

<DL: below detection limit

^a Uncertainty on these results is ± 5%

As consisted of As(III) and As(V) oxidation states, in a 50:50 ratio. The blank solution (reference) was deionized water (solution 0).

5.4.1.3 Hydraulic binders and paste backfill preparation

Two types of binders were tested: CEM I Portland cement provided by Lafarge France, and a mix of Portland cement and silico-aluminous fly ashes (Silicoline) provided by Surschiste company. Silica powder and hydraulic binders were mixed together before the progressive addition of contaminated water. The total mixing time was 2 minutes. The characteristics of the different mixtures prepared in this study are summarized in Table 5.2.

Table 5.2 Paste backfill mixtures composition

<i>Names</i>	<i>Portland cement (wt%)</i>	<i>Fly ash (wt%)</i>	<i>Binder/ silica weight ratio (%)</i>	<i>Contaminated solution</i>	<i>Water/binder weight ratio</i>
QC0	100	0	5.63	0 (blank)	6.2
QC1	100	0	5.63	1	6.2
QC2	100	0	5.63	2	6.2
QF0	60	40	5.63	0	6.2
QF1	60	40	5.63	1	6.2
QF2	60	40	5.63	2	6.2

Plastic cylinder moulds of 4 cm diameter and 10 cm height were casted with the paste mixtures. A geotextile was placed at the bottom of the moulds and a hole was drilled through the plastic to allow the excess water to be drained. After 24h of drainage, the cylinders were sealed and stored in a humid atmosphere at room temperature for 38, 66 and 122 days prior to testing.

5.4.1.4 Mechanical strength

The strength evolution of the pastes was evaluated using the Unconfined Compressive Strength testing (UCS) on three replicated samples at each curing time. UCS test was performed using a mechanical press with a normal loading capacity of 1 kN and a displacement rate of 5 mm/min. CPB samples were taken out of moulds after 38, 66 and 122 days of curing respectively. The specimen's height-to-diameter ratio was approximately 2. The bases of the cylinders were first rectified to get their surfaces parallel to the plates of the mechanical press prior to the UCS tests. The UCS parameter corresponds to the maximum stress value observed during the compression test.

5.4.1.5 Chemical analysis of the paste backfill samples

A solubilisation of the solid samples after 66 days of curing was done according to a standard procedure (Pottis, 1987). CPB samples were crushed and treated by HNO₃, Br₂, HF and HCl, with specific care between each step to avoid As volatilization (the samples were kept wet all the time). The solubilised samples were analysed by ICP-AES, on a Perkin Elmer Optima 3100 RL spectrometer. Two identical samples were prepared and tested separately, to verify the reproducibility. It should be noticed that silicon cannot be analysed by this procedure, due to its partial volatilization.

5.4.2 Leaching tests

5.4.2.1 Tank Leaching Test

CPB samples were taken out of moulds after 66 days of curing, and top and bottom surfaces were rectified to obtain cylinders with 8 cm height by 4 cm diameter. The tank leaching test (TLT) protocol was adapted from a Dutch standard test (EA NEN 7375, 2004). It consists of leaching a monolithic block of CPB using deionised water into a closed reactor, with sequential total renewal of the leachates (Barna *et al.*, 2005). After weighing, the

cylinders were placed on a plastic support at 2 cm from the bottom of HDP bottles, to ensure the whole cylinders to be leached.

The liquid/solid (L/S) ratio was the same for all samples and fixed at 10 cm³ leaching solution/cm² of exposed solid. Duplicates were performed for each CPB recipe, so a total of 12 cylinders were leached under the same conditions (QC0-1, QC0-2, QC1-1, QC1-2, QC2-1 and QC2-2 for Portland cement based samples, and QF0-1, QF0-2, QF1-1, QF1-2, QF2-1 and QF2-2 for fly ash based samples). During leaching, the solution was stirred in each bottle during the test with a magnetic stirrer. The leachates were renewed after 6 h, 1 day, 2.25 days, 4 days, 9 days, 16 days, 36 days, and 64 days from the beginning of the test. The pH and conductivity of the leachates were measured, followed by ion chromatography and ICP-AES analysis.

5.4.2.2 Differential acid neutralization analysis

- Principles

Differential acid neutralization analysis is based on the mineral phases pH domain of stability. When acid is added at increasing concentrations to a cementitious material, mineral phases dissolve selectively in respect with their buffering capacities. pH remains stable until a given buffering mineral is consumed. At this stage, pH decreases and stabilizes at the next buffering stage. The number of pH transitions corresponds to the number of buffering minerals. Consequently, the measure of the pH versus the quantity of acid added (titration curve) reveals dissolution of successive phases, which corresponds to the successive pH plateaus. Glass and Buenfeld (1999) developed a mathematical method to transform titration curves into a series of peaks at different pH values. It consists of determining the quantity of acid added to decrease the pH of one unit. This quantity indicates when a resistance to acidification occurs (buffering effect). Values are calculated with the absolute value of the inverse of titration curve slope (dH^+/dpH). In this study, a point was added between each two experimental points by linear interpolation, to smooth spectra. Slopes were calculated between each two points and differential values were plotted versus pH (Peyronnard *et al.*,

2009a). Fried *et al.* (2007) applied this method successfully to characterize the mineralogy of paste backfill materials. These authors suggested analyzing by ICP-AES the leachates corresponding to the selective dissolutions (*i.e.* before and after each peak), to determine the concentration of the elements released during the dissolution of the cementitious compounds. Using this method, the differences observed in the leachates obtained before and after each peak can help to determine the mineral phases responsible for the peak.

- Experimental

The protocol implemented in this study was inspired by the previous work of Glass and Buenfeld (1999), Fried (2006) and Peyronnard *et al.* (2009a). Each CPB sample prepared for this study was crushed after 66 days of curing and divided in 20 sub-samples of 12.5 g, flooded into 50 ml of nitric acid solution to have a liquid/solid ratio (*L/S*) of 4. Nitric acid concentrations were adjusted in the range from 0 to 0.2 mol.l⁻¹, with the increment step of 0.01 mol.l⁻¹. Acid amounts were based on preliminary tests that allowed correlating nitric acid addition and pH, from natural pH (alkaline for cementitious sample) to approximately pH 6. Within this pH range, most of the cementitious phases are dissolved. Duplicates were included for 3 nitric acid concentrations for each CPB recipe. Bottle flasks were stirred using a rotary shaker over a period of 8 days to reach equilibrium, and then leachates were filtered with 0.45 µm polypropylene membranes on a Büchner filter. The pH and conductivity were measured, and aliquots were analysed by ICP-AES and ion chromatography.

5.4.2.3 Weathering cells

This test is a simplified version of the well-known humidity cell test (ASTM, 1996). It has been first developed by Cruz *et al.* (2001), and has since been used as an environmental assessment tool for tailings (Benzaazoua *et al.*, 2008; Hakkou *et al.*, 2008b; Villeneuve *et al.*, 2003; Plante *et al.*, 2011b). This test uses less material than humidity cells, it is faster and its related experimental protocol is simpler. However, the principle remains the same, and aims to accelerate alteration processes within tailings and to evaluate their reaction rates. In the present study, the experiments were conducted on synthetic CPB, without real tailings. So,

the purpose of using weathering cells test in this experiment was not to evaluate the reactivity of the tailings, but to understand the behaviour of As-bearing cementitious species exposed to an accelerated weathering.

The CPB samples were crushed and homogenised after 66 days of curing, and 67 g of material was put on a paper filter placed in a Büchner-type funnel. The samples were exposed to weekly cycles consisting of one day of leaching, three days of ambient air exposure, one day of leaching and finally two days of air exposure. Leaching of the samples was conducted with 50 ml of deionised water over approximately two hours, and then the leachates were recovered with the help of vacuum. The pH and conductivity of the leachates were measured, and the leachates were analysed by ICP-AES after filtration and acidification. Six different CPB recipes were tested. Each test was duplicated to check the reproducibility of test results, which yields 12 tests in total. Each test was conducted for a period of 20 cycles (70 days), to reach a pseudo steady state in the geochemical evolution of the leachate.

5.5 Experimental results

5.5.1 Mechanical behaviour

The mechanical strength slightly decreases with curing time for Portland cement based samples, and increases for fly ash based samples (Figure 5.1).

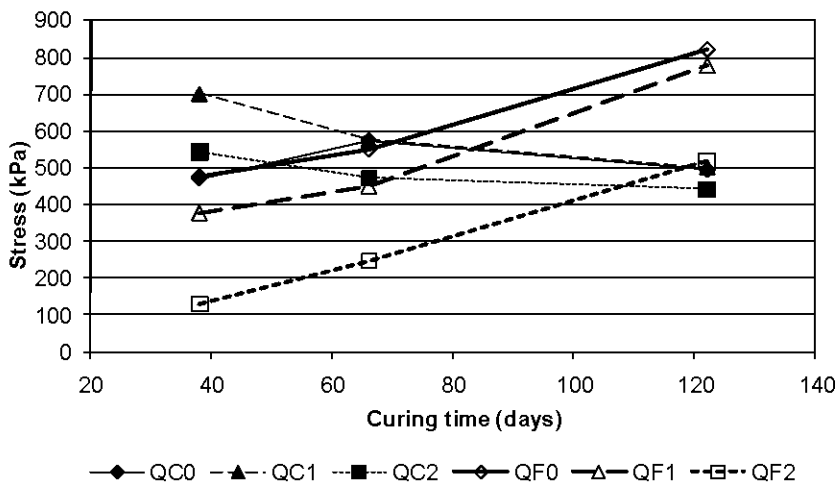


Figure 5.1 Mechanical behaviour of the CPB as a function of curing time.

The most contaminated samples show the lowest mechanical strength for both QC and QF samples (QC2 and QF2). This result could be explained by the harmful effect (inhibition) of zinc on hydration processes (*e.g.* Diet *et al.*, 1998). Indeed, zinc is one of the contaminants added in the AMD solutions. Another explanation comes from the large amounts of sulphate in the AMD solutions. It is well-known that sulphates could react with the calcium content of the binders to produce expansive sulphate minerals as ettringite or gypsum, and then decrease the mechanical strength of the CPB (Fu *et al.*, 1997; Irassar *et al.*, 2003). At 122 days, QF samples reach the highest UCS values, with a maximum of 800 kPa for QF0.

5.5.2 Bulk composition of CPB samples

The main element is calcium, contained in the hydraulic binders (Table 5.3). Silicon from the silica powder could not be analysed, due to its volatilization during the solubilisation procedure (see section 5.4.1.5). QF samples contain lower amounts of calcium than QC samples, and higher aluminum amounts. Iron is also a major element for all the

samples, and iron amounts are similar for both QC and QF samples. As content is significant as expected in QC2 and QF2 samples, with values close to 100 ppm.

Table 5.3 ICP-AES analysis of the main elements of CPB samples

<i>Elements</i>	<i>QC0</i>	<i>QC1</i>	<i>QC2</i>	<i>QF0</i>	<i>QF1</i>	<i>QF2</i>
	<i>(wt%)</i>	<i>(wt%)</i>	<i>(wt%)</i>	<i>(wt%)</i>	<i>(wt%)</i>	<i>(wt%)</i>
Al	0.253	0.249	0.265	0.510	0.516	0.479
Ca	2.75	2.49	2.49	1.60	1.63	1.50
Cu	<DL	0.001	0.007	<DL	0.002	0.002
Fe	0.516	0.501	0.719	0.555	0.561	0.601
Mg	0.028	0.027	0.035	0.065	0.055	0.051
Mn	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003
As	0.001	0.004	0.013	<DL	0.004	0.011
S _{tot}	0.044	0.079	0.186	0.030	0.066	0.121
Zn	<DL	0.001	0.005	<DL	0.003	0.004

<DL: below detection limit

5.5.3 TLT results

All pH and conductivity curves show a reliable reproducibility (Figure 5.2).

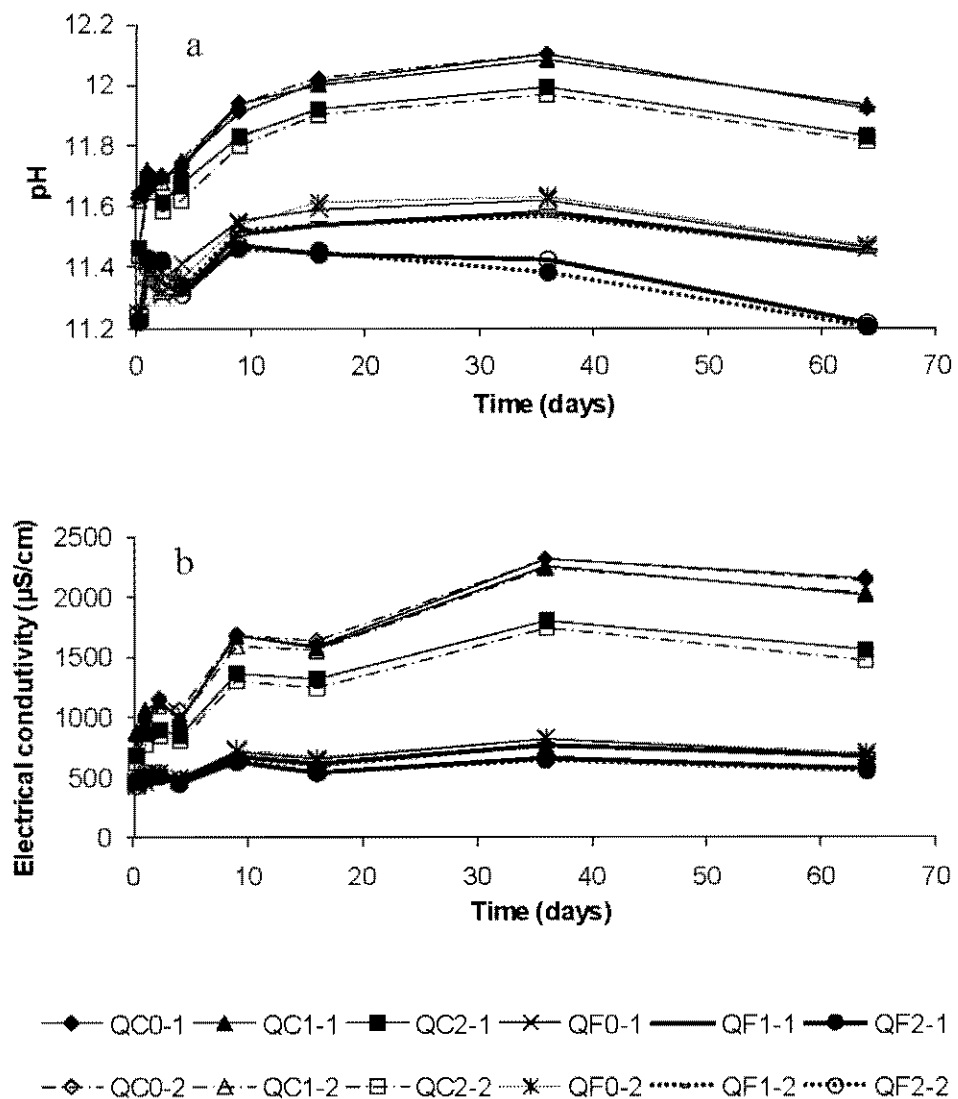


Figure 5.2 Evolution of pH (a) and conductivity (b) during TLT for Portland cement based samples (QC) and fly ash based samples (QF).

The evolutions of pH and conductivity show the same trend for Portland cement based samples and fly ash based samples. Hydroxide release occurs during the test, since the pH increases until a maximum at 36 days. At the end of the test, the pH decreases slightly.

The pH values are lower for the most contaminated samples, than for the blank samples. For instance, a difference of 0.2 pH units between QC0 and QC2 samples can be observed.

The pH and conductivity are lower in the case of fly ash based samples (Figure 5.2). However, the trend remains the same than for QC samples, and the pH values decreases when contamination levels increases in the matrices.

Results of the elements' release show a good reproducibility, so one curve per sample will be presented for a better clarity (Figure 5.3). The main specie released in the leachates is calcium (Ca), for both QC and QF samples (Figure 5.3a). The 2-order difference in the values is mainly due to the lower Ca content of fly ash (see Table 5.3). The Ca release is consistent with the pH and conductivity evolutions: pH and Ca concentrations are lower for QF samples than for QC samples.

The behaviour of iron (Fe) is the same for all samples: the maximum value reached does not exceed 10 mg/m², and Fe concentrations are in the same range for both contaminated and non contaminated matrices (Figures 5.3b). However, it should be noted that for QC2 and QF2, the initial iron content of the solid matrices is higher than the other samples (see Table 5.3), and yet iron is less released from these samples. The initial excess in iron could form stable compounds in those matrices.

For QC samples, potassium (K) and sodium (Na) release in the leachate is fast, but after 9 days of leaching, K and Na concentrations reach low values (Figure 5.3c and 5.3d). This behaviour is typical of highly soluble species (Sanchez *et al.*, 2003). For QF samples, a lot of K is leached, due to the higher content of fly ash in this element. In this case, the K release is influenced by the matrix, since no plateau is reached after 9 days (Figure 5.3c).

Sulphate behaviour is the same for QC and QF samples (Figures 5.3e). It continually increases with leaching time. The most contaminated samples show the highest sulphate release, and the sulphate release is 2 times higher for QF2 samples than for QC2 samples.

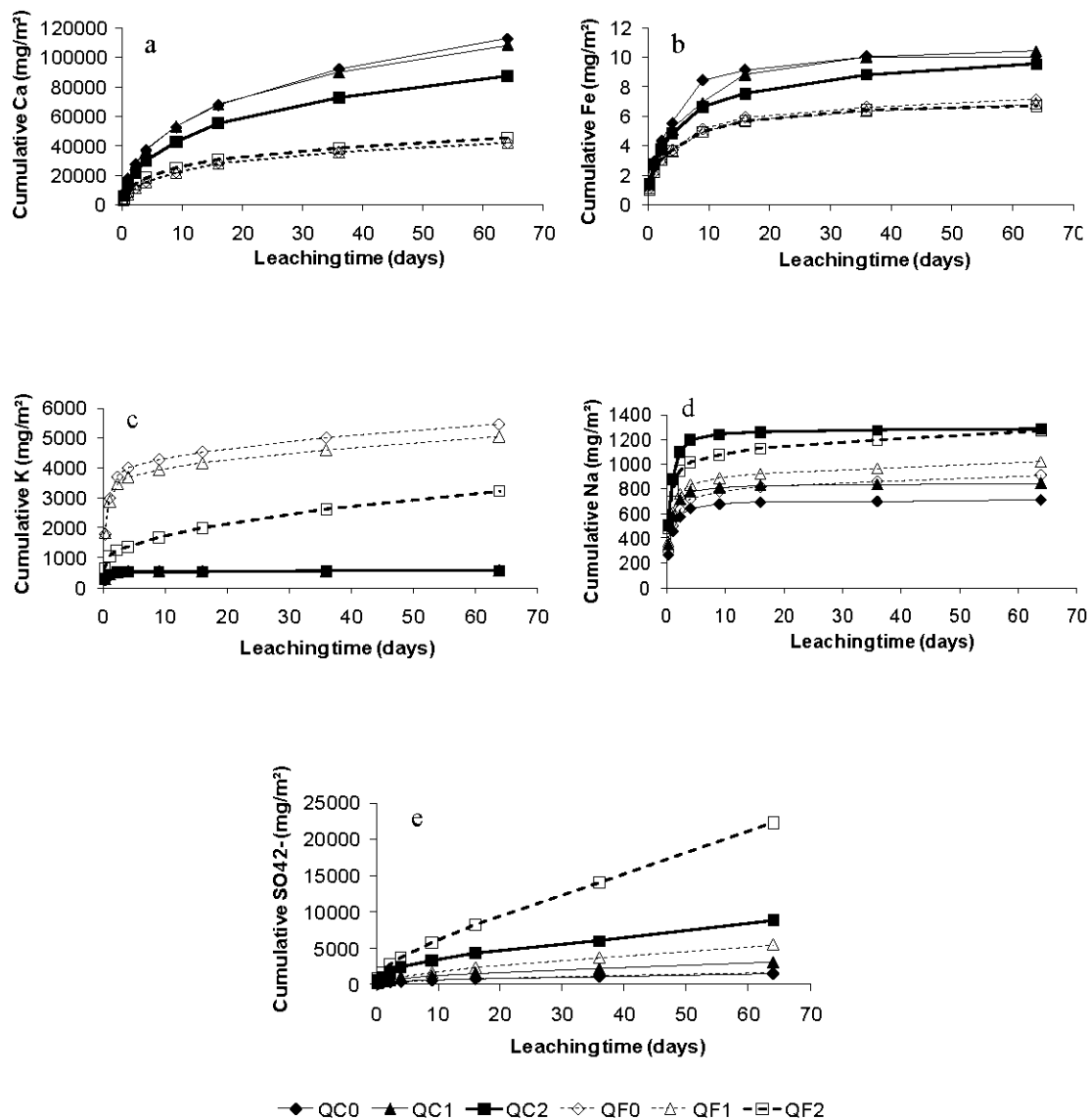


Figure 5.3 Cumulative release of (a) calcium, (b) iron, (c) potassium, (d) sodium and (e) sulphates during TLT for Portland cement based samples (QC) and fly ash (QF) based samples.

Figure 5.4 plots the As released after each leachate renewal, *i.e.* after each of the 8 successive extractions. As behaviour is different depending on the type of binders (QC and QF samples). For QF samples, As released increases continually with the TLT duration, while the As released is almost constant for QC samples. However, the results must be interpreted with caution because of the very low As concentrations detected (uncertainty of 10% on As concentration results by ICP-AES). For the two types of samples, As released does not follow the same trend as the pH (Figure 5.4).

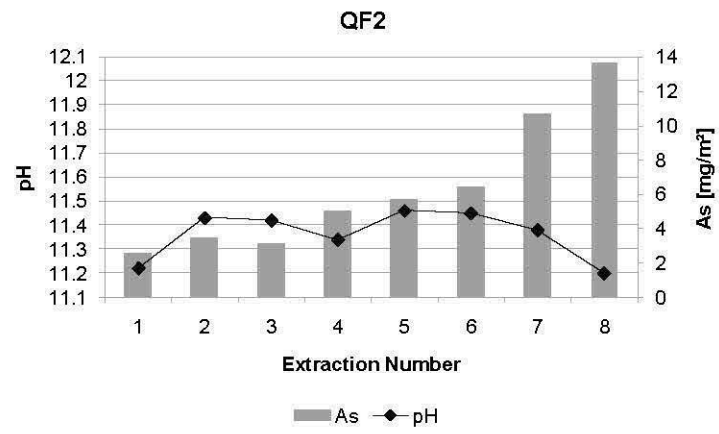
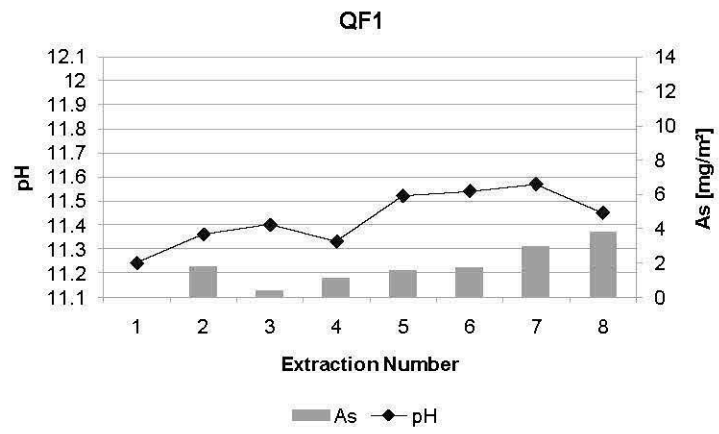
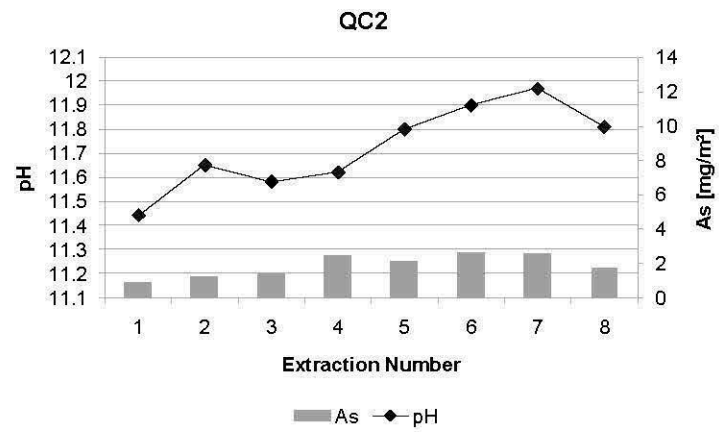
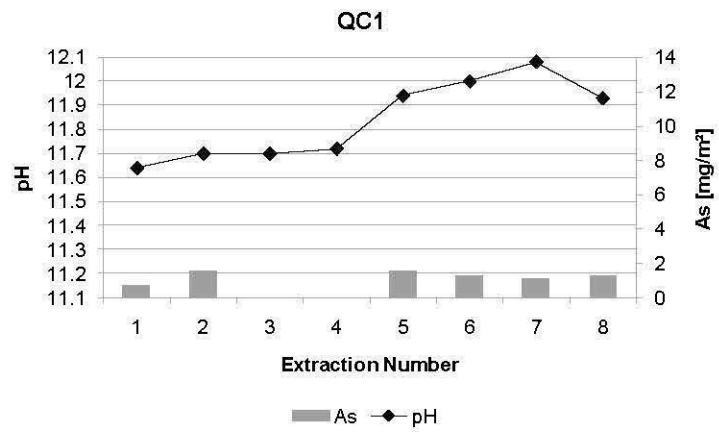


Figure 5.4 As release and pH evolution after each extraction during TLT for Portland cement based samples (QC) and fly ash based samples (QF).

The log-log plot of the As flux according to leaching time is presented in Figure 5.5. The average experimental flux is graphically represented by a point at the time T_i , where:

$$\sqrt{T_i} = \frac{1}{2}(\sqrt{t_{i+1}} + \sqrt{t_i}) \quad [5-5]$$

with t_i representing the leaching time at the i^{th} extraction (Barna *et al.*, 1997). The line with a slope -0.5 represents the case of an apparent diffusional release flux. For the samples QC2, QF1 and QF2, the slopes of the curves are close to -0.5, except for the first points. Thus, As release is apparently governed by diffusion in these matrices, except at the beginning of the TLT where an initial washing phenomenon likely dominates (Barna *et al.*, 1997). For QC1, the experimental points are below the line with a slope -0.5 at the end of the test, showing that As depletion may occur for this sample.

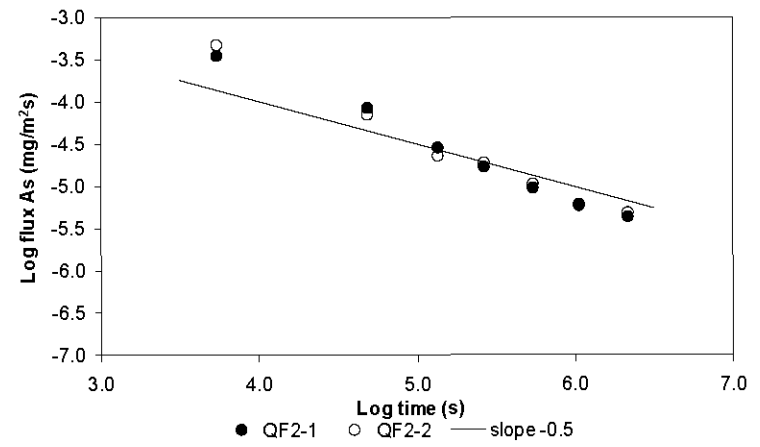
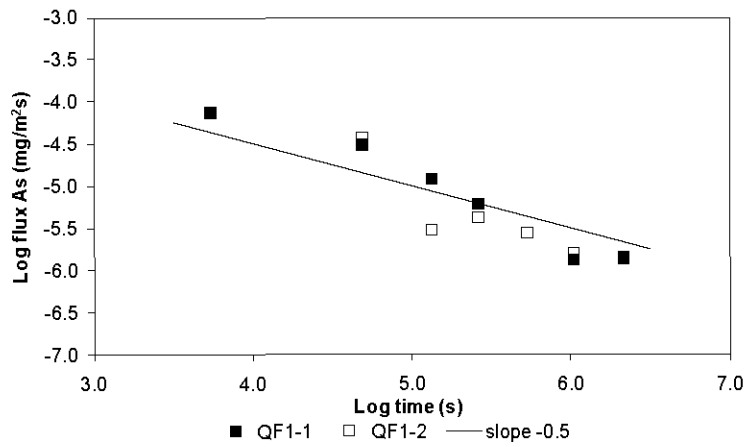
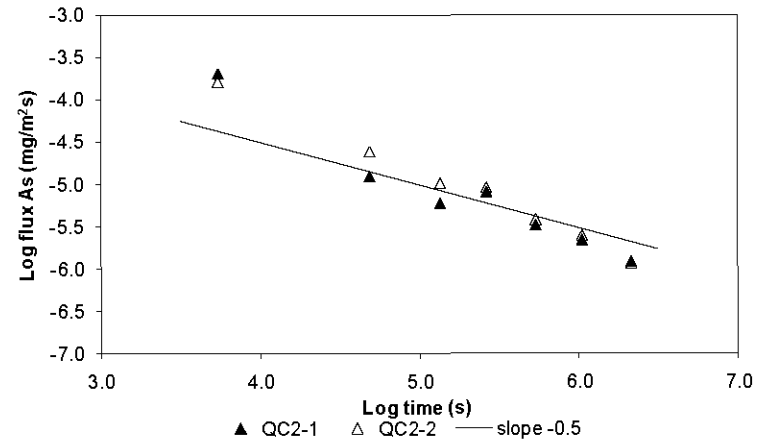
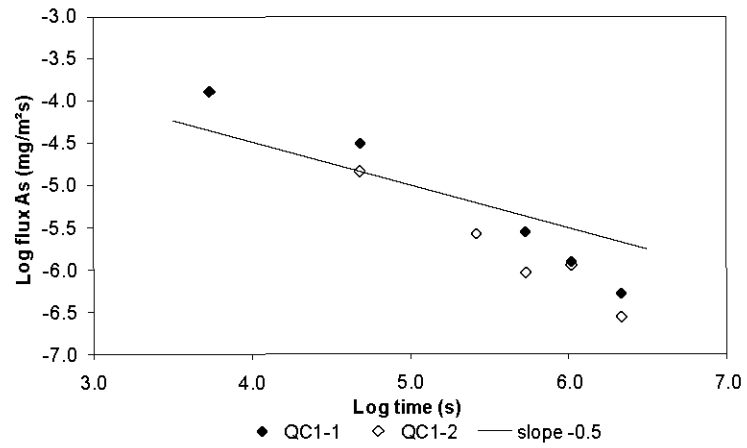


Figure 5.5 Flux of As during TLT for Portland cement and fly ash based contaminated samples (QC1, QC2, QF1 and QF2).

The cumulative curves indicate that more As is released during the leaching of QF samples, with a maximum of 50 mg/m² at the end of the test for QF samples and 14.8 mg/m² for QC samples (Figure 5.6). The curves indicate that the depletion of the available As is not complete by the end of the test, because no plateau was reached. So, As release could continue after 64 days.

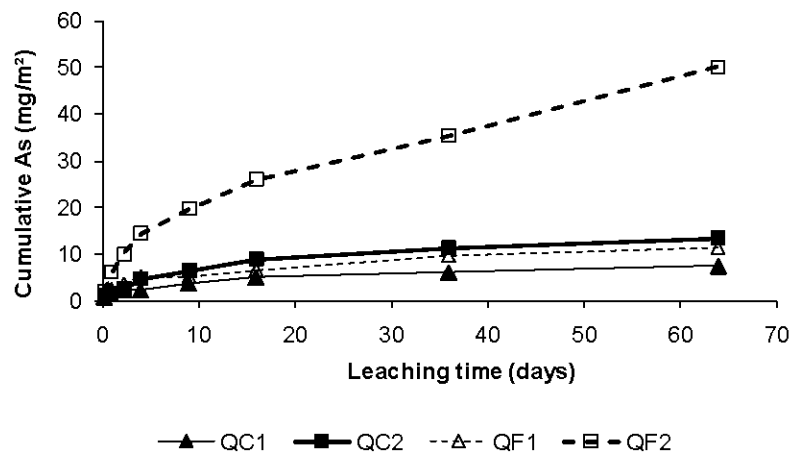


Figure 5.6 Cumulative release of arsenic during TLT for Portland cement and fly ash based contaminated samples (QC1, QC2, QF1 and QF2).

5.5.4 Differential acid neutralization analysis results

The various CPB recipes show different neutralizing capacities (Figure 5.7).

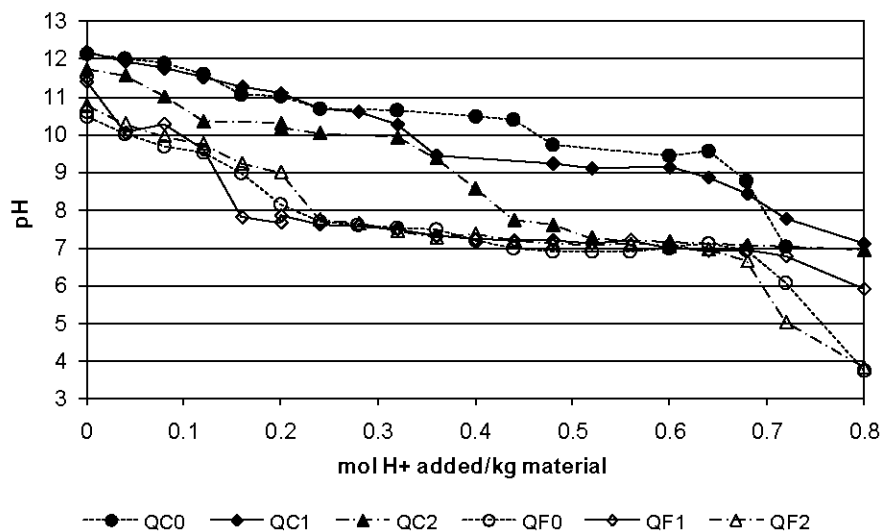


Figure 5.7 Acid neutralizing capacities of Portland cement based samples (QC) and fly ash based samples (QF).

QC samples have a higher neutralizing capacity than QF samples. The titration curves indicate also a variation of the neutralizing capacity depending on the contamination levels of the samples. These variations can be explained by a selective dissolution of different minerals at different amounts in the cementitious matrices, for each CPB recipe. To investigate the dissolution of each cementitious phase, the differential acid neutralization results are shown in Figure 5.8 for QC samples and Figure 5.9 for QF samples. The evolution in terms of mineralogy of the matrix is visible when observing the spectra corresponding to samples QC0, QC1 and QC2. The peak at pH 12 in QC0 may correspond to the dissolution of portlandite (Peyronnard *et al.*, 2009), which does not occur in the other samples. The mineral that dissolves at pH close to 10 within QC2 is likely ettringite, as predicted by numerical modelling results presented elsewhere (Coussy *et al.*, 2010). This peak is only visible in QC2. Ettringite could be formed in the contaminated CPB samples, as described in part 5.5.1. The other peaks between pH 11 and 10 are likely due to the dissolution of Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H), while peaks below pH 10 are difficult to interpret, because of the potential re-precipitations occurring at pH lower than 10 (Coussy *et al.*, 2010).

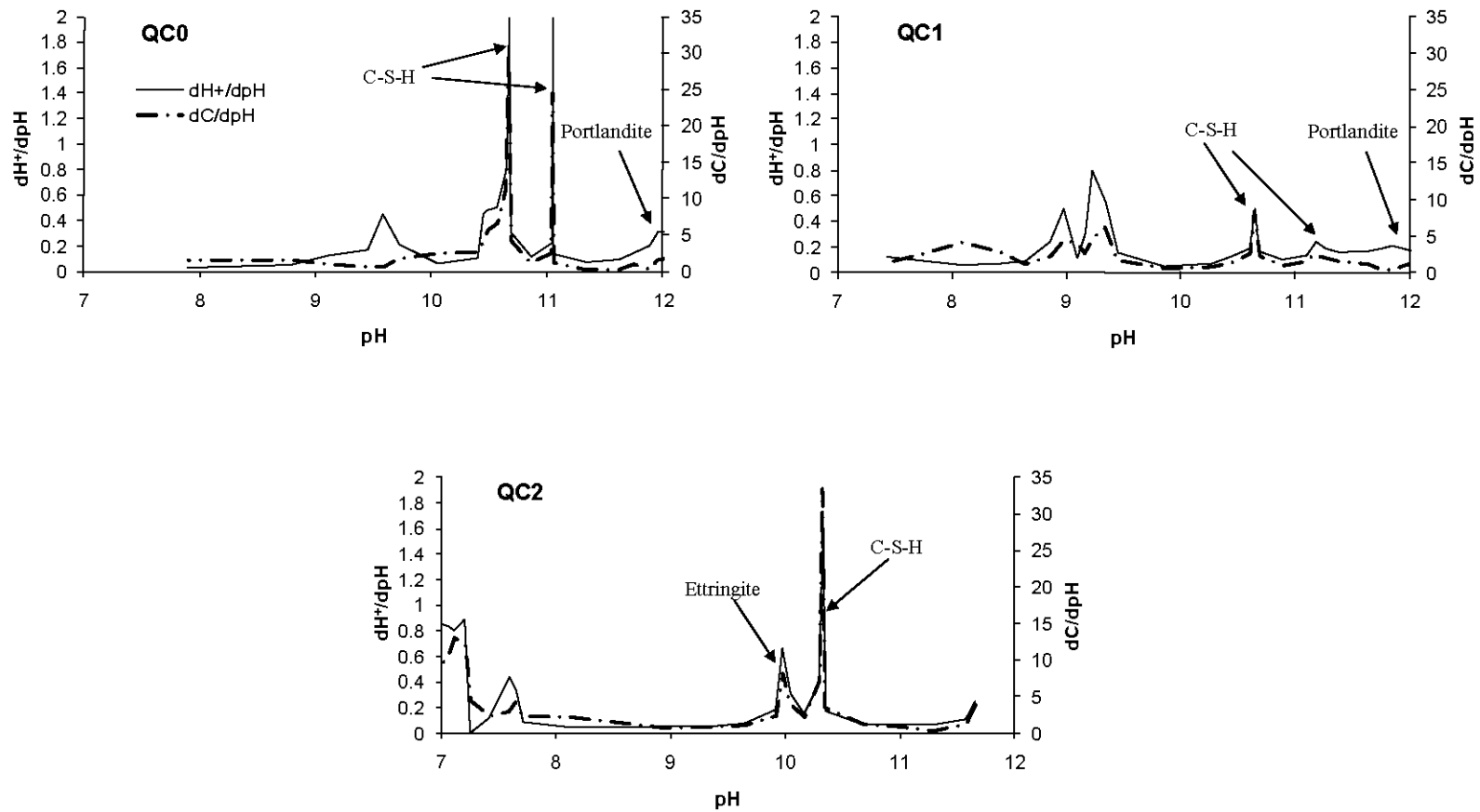


Figure 5.8 Differential analysis curves of Portland cement based samples (QC) and identification of the assumed mineral assemblages.

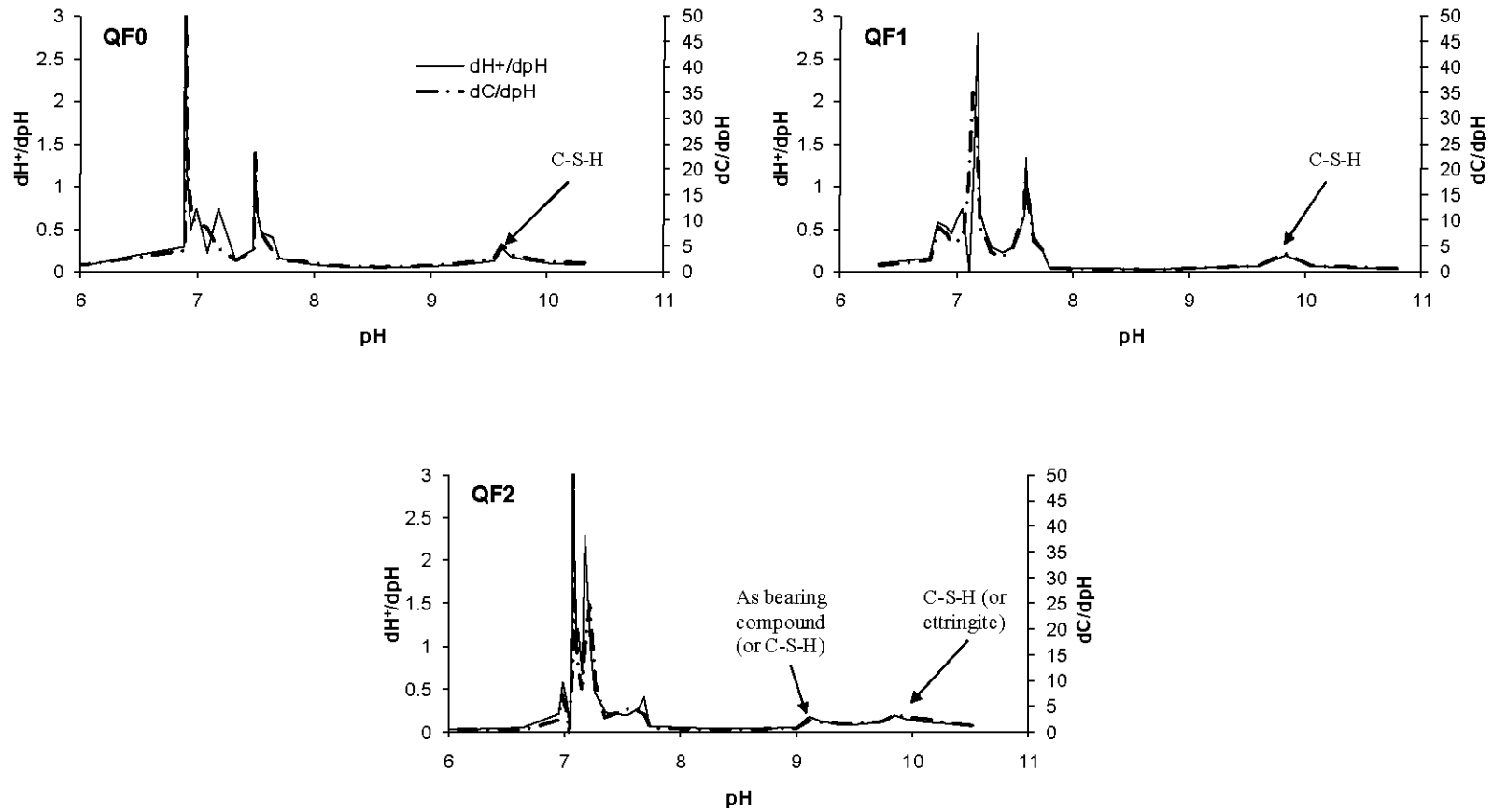


Figure 5.9 Differential analysis curves of fly ash based samples (QF) and identification of the assumed mineral assemblages.

For QF samples, the dissolution tests show some differences when compared to those of QC samples (Figure 5.9). Indeed, the initial pH are lower for these samples, so portlandite cannot precipitate in this range of pH. A dissolution occurs around pH 9.8 for all the QF CPB. It could correspond to the dissolution of C-S-H like-phases, as shown by Peyronnard *et al.* (2009). The other broad peaks are localized between pH 8 and pH 7, and can be attributed to both the re-precipitated minerals and calcite dissolution. For QF2 sample only, the differential spectrum shows a peak at pH 9.2. The variation in elements solubility with pH can bring complementary information about this peak. In particular, the curves of As release during the differential acid neutralization analysis indicate that the highest As release occurred at pH 9.2 for QF2 CPB (Figure 5.10).

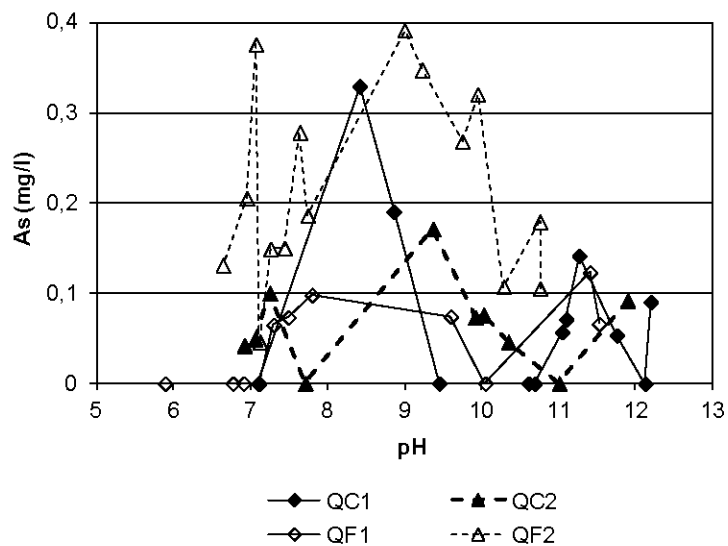


Figure 5.10 Variation in arsenic solubility with pH in differential acid neutralization analysis.

Thus, the mineral dissolving at this pH could be an As-bearing mineral. However, this peak could be also attributed to the dissolution of C-S-H (peak slightly shifted compared to QF0 and QF1). In this case, the first peak around pH 10 could be explained by the dissolution of ettringite, as for QC2 sample (see Figure 5.8 and 5.9).

As release in response to pH decrease shows differences between the CPB samples (Figure 5.10). Fly ash based samples release more As than Portland cement based samples at same contamination levels. The samples show globally the same trend, with a maximum of As released at a pH from 8 to 10.

5.5.5 Weathering cell test results

The pH decreases during the first three leaching cycles to reach a value slightly higher than 8 for all the samples, indicating that the hydroxide content of the matrices is rapidly depleted (Figure 5.11).

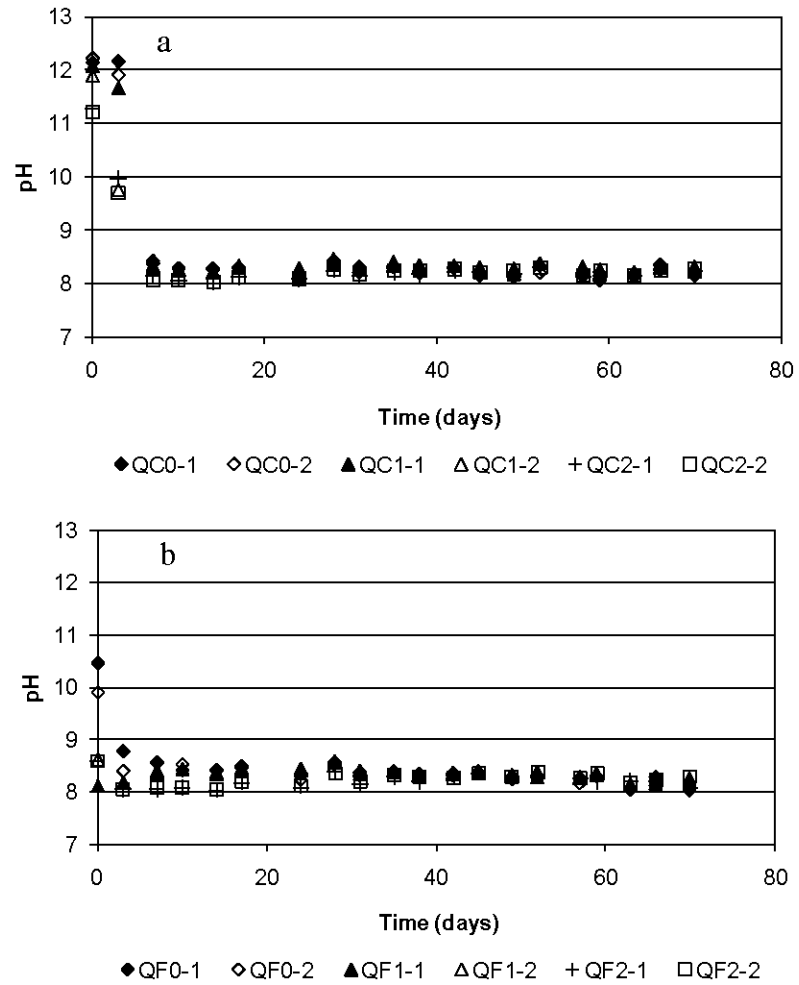
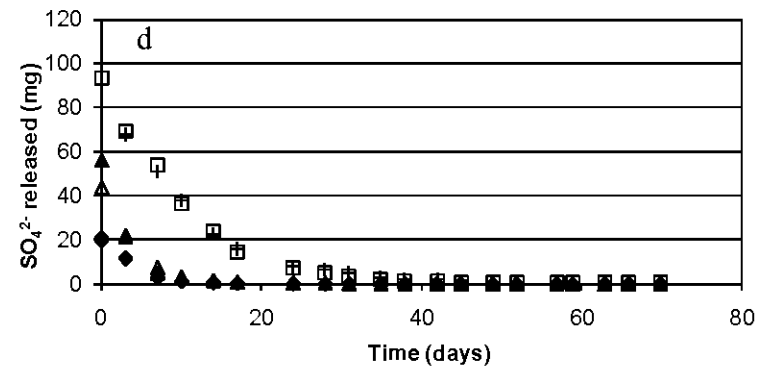
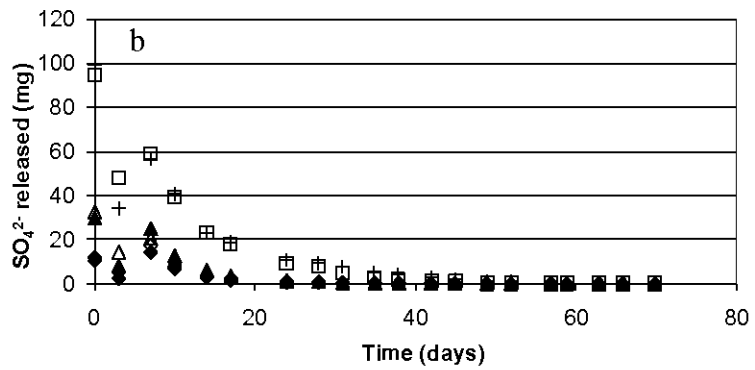
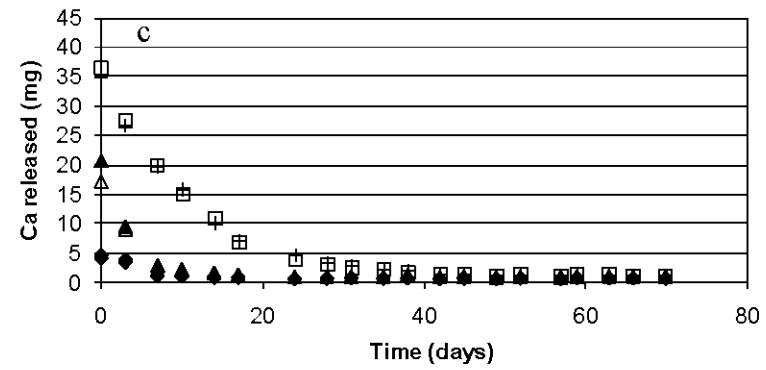
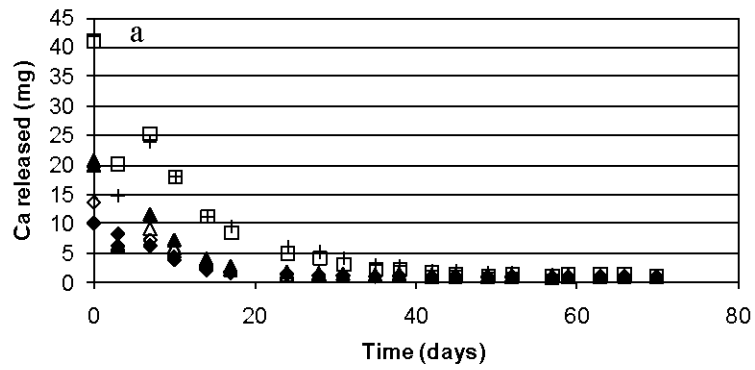


Figure 5.11 pH evolution during the weathering cell test for Portland cement based samples (a) and fly ash based samples (b).

Calcium and sulphate release shows the same behaviour, and is lowered in 4 to 6 cycles, depending on the CPB matrices (Figure 5.12).



◆QC0-1 ◇QC0-2 ▲QC1-1 △QC1-2 +QC2-1 □QC2-2

◆QF0-1 ◇QF0-2 ▲QF1-1 △QF1-2 +QF2-1 □QF2-2

Figure 5.12 Calcium (a and c) and sulphate (b and d) release during the weathering cell test for Portland cement (a and b) and fly ash (c and d) based materials.

The calcium and sulphate release seem to be related, and the dissolution of the calcium and sulphate-bearing minerals would take place at the beginning of the test. The As release behaviour is different compared to Ca and sulphate release (Figure 5.13).

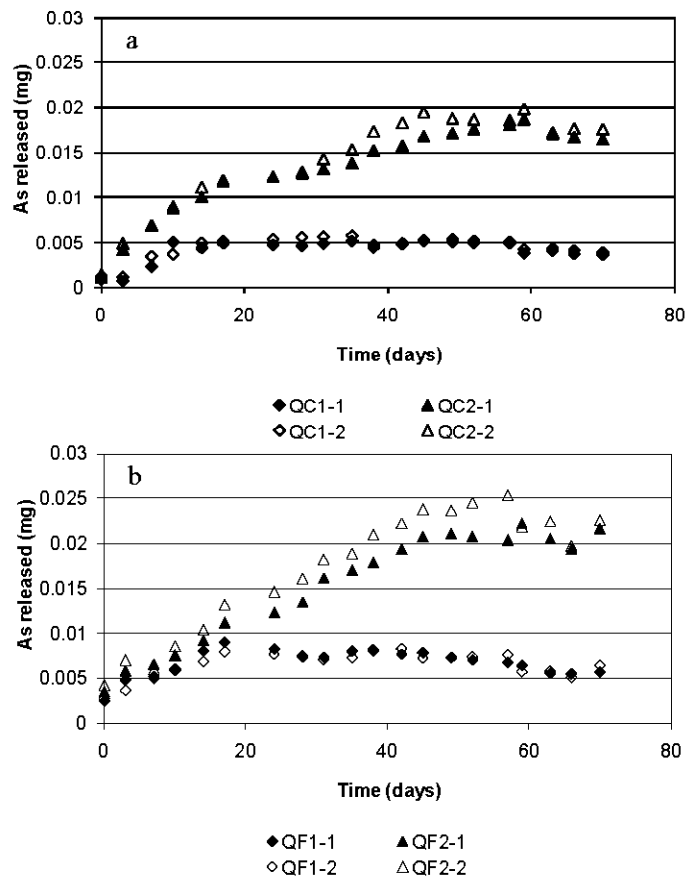


Figure 5.13 Arsenic release during weathering cell test for Portland cement (a) and fly ash (b) based materials.

As release increases progressively during the first days of leaching, and then the concentration of As released stabilizes. For QC1 and QF1, the stabilization occurs early around 10 days of leaching, while for QC2 and QF2 matrices this stabilization is reached in 45 days. So, the As bearing minerals were dissolved progressively during the test, with a stabilization at the end of the test. The As content released is slightly more important in the case of fly ash based matrices.

All the results show good reproducibility for elements' release and pH curves.

5.6 Discussion

To simplify the system, this study focuses only on synthetic CPB samples, but it should be noted that in a real case of CPB (*i.e.* CPB made of tailings instead of inert silica), chemical and mineralogical composition of the tailings could also affect the hydration process and the geochemical behaviour of As as demonstrated by a previous study (Coussy *et al.*, 2011). However, similarities can be observed between the two types of CPB specimens. For instance, in the present study, the environmental assessment indicates that As is less immobilized in fly ash based samples than in Portland cement based samples. This behaviour has already been observed in the case of CPB samples prepared with arsenopyrite-rich tailings (Coussy *et al.*, 2011).

One of the main differences between fly ash and Portland cement is the Ca content, which is lower in the fly ash binder. Thus, As fixation in a CPB matrix would be related to the Ca content as observed elsewhere (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995).

Differential acid neutralization analysis indicates that As-bearing minerals could be formed in QF samples. For QC samples, greater amounts of ettringite are formed for high contamination levels, because of the high sulphate content of the synthetic waters. Ettringite minerals could interact with As and act as a sorption trap, as suggested by several authors (Mollah *et al.*, 1998; Myneni *et al.*, 1998).

At the end of the TLT, pieces removed from the edges of the monoliths were collected. Macroscopic photographs are presented in Figure 5.14.

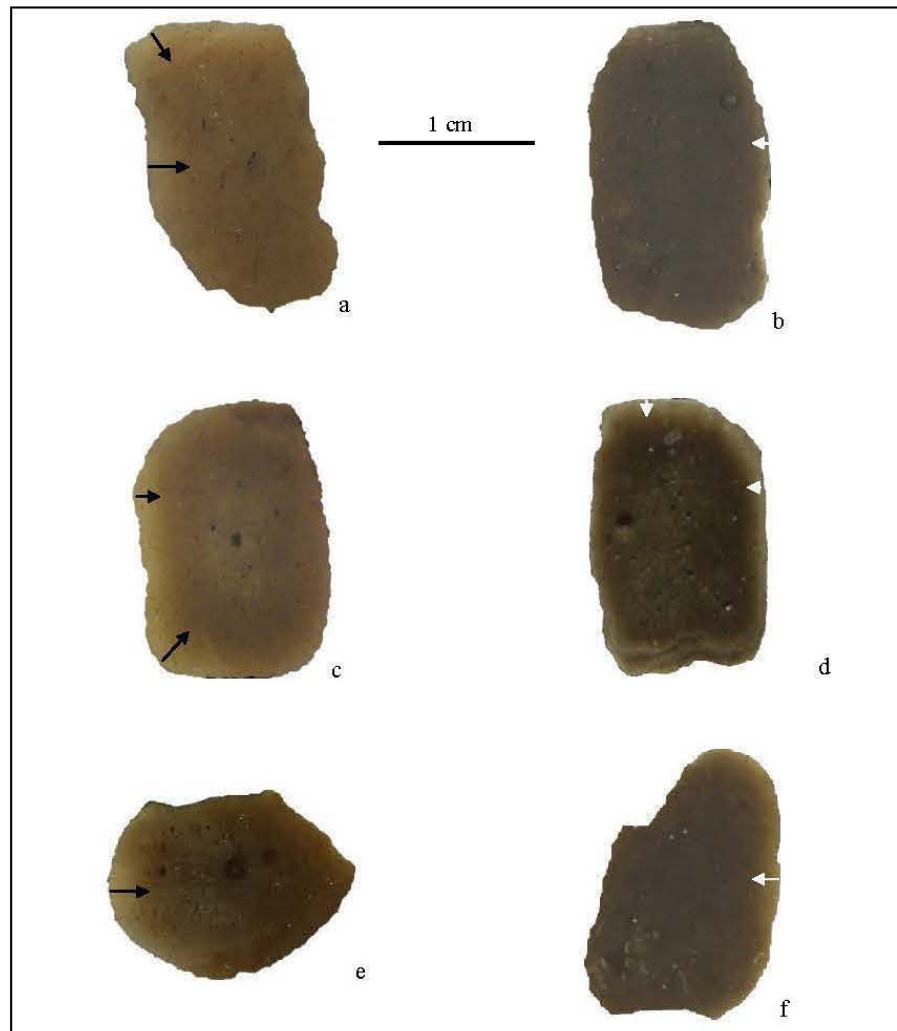


Figure 5.14 Pieces of transversal sections from Portland cement and fly ash based CPB monoliths after 64 days of TLT. a: QC0, b: QF0, c: QC1, d: QF1, e: QC2, f: QF2. Black and white arrows mark the leaching fronts.

One can see that a leaching rim is present, with a length of a few millimeters. The rims are wider than the leaching fronts observed in classical stabilization/solidification (about few hundred of micrometers as shown by Benzaazoua (1996) and Peyronnard (2008)). Indeed, the high porosity of the external exposed zone of CPB (about 44% according to Ouellet *et al.*, 2007) promotes enhanced matrix-leaching solution contact. Thus, the mobilization of As by

dissolution could occur in this contact zone. Reaction kinetics in TLT show that As release slows down at the end of the test, except for QF samples (Figure 5.6). However, the interpretation of the release kinetics of As is difficult because of the wide rim of leaching. The reactions occurring at the matrix-leaching solution interface include the dissolution of As-bearing minerals, followed by a slow dissolution/precipitation moving front of the phases controlling As solubilisation. The transport of As could be attributed to the diffusion of As from the pore water of the CPB to the leaching solution (Figure 5.5).

The percentage of As depletion for each leaching test was calculated, based on the total As content in the CPB samples (see Table 5.3). It corresponds to the ratio of the maximum content of As released during each leaching test versus the total As content in the CPB. The results are presented in Table 5.4 for all contaminated CPB.

Table 5.4 Total As depletion for the three leaching tests (in %)

<i>Samples</i>	<i>TLT (cumulative release at end of the test)</i>	<i>Differential acid neutralization analysis (maximum release)</i>	<i>Weathering cells test (cumulative release at end of the test)</i>
QC1	1.7	3.3	3.3
QC2	1.1	0.5	3.2
QF1	3.1	1.6	5.0
QF2	4.4	1.4	4.7

As is well stabilized in synthetic CPB, as demonstrated by the low depletion percentage for all the contaminated CPB. The maximum values of As released for the most aggressive tests (weathering cells test) are below 5 %. However, As is not totally depleted during the dynamic tests (TLT and weathering cells test), indicating that this contaminant can continue to be released over a long period in natural conditions.

5.7 Conclusions

The following conclusions can be drawn from this work:

- In CPB artificially spiked with As, the leaching behaviour of As depends on the binder used. As is less fixed in fly ash based samples than in Portland cement samples, likely because of their lower lime content of the matrix.

- The depletion percentages of As do not exceed 5% for the most aggressive leaching test, showing a reliable As immobilization. However, the depletion could continue over a long period in natural conditions.

- The depletion mechanisms may involve both diffusion of As from the pore-water and a dissolution/precipitation moving front, in the case of flooded CPB monoliths.

- Several As compounds are formed in the cementitious fraction, with different pH domains of stability. As can be associated with ettringite, and/or can be integrated in specific As minerals.

5.8 Acknowledgment

The authors would like to acknowledge Région Rhône-Alpes and EGIDE for their financial contributions. The “Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale”, the Canada Research Chair in “Integrated management of sulphidic mine tailings using backfill technology” and the NSERC Polytechnique-UQAT Chair in Environment and Mine Wastes Management gave also important financial and technical support. The authors also thank Jean Ambroise and LGCIE-site Tuset team for providing the mechanical press for UCS testing.

CHAPITRE 6

ARSENIC STABILITY IN ARSENOPYRITE-RICH CEMENTED PASTE BACKFILLS: A LEACHING TEST-BASED ASSESSMENT

Préambule : cet article a été accepté et publié en janvier 2011 dans la revue *Journal of Hazardous Materials* sous la référence : Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D. Moszkowicz, P., Bussière, B., 2011. Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: a leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials* 185(2-3), 1467-1476.

6.1 Résumé

L'arsenic (As) est un élément polluant contenu dans certains gisements sulfurés. Il présente un risque environnemental important, notamment à cause de sa solubilité élevée. Les rejets miniers peuvent être mélangés avec de l'eau (en général, autour de 25 %) et une faible quantité de liant hydraulique (3-7 %) pour former un remblai minier en pâte cimentée (RMPC), qui est stocké dans les galeries minières exploitées. Le RMPC est une technique de stockage, mais il peut aussi apporter des avantages environnementaux, en immobilisant certains éléments polluants comme l'As. Les rejets de la mine Casa Berardi (QC, Canada) contiennent de l'As (3800 ppm), majoritairement sous forme d'arsénopyrite. Dans cette étude, trois différents RMPC ont été fabriqués en laboratoire, en employant un rejet de Casa Berardi et trois liants différents. Ces pâtes ont été soumises à plusieurs tests de lixiviation après 28 jours de cure. Les résultats montrent que l'As est relargué à de plus fortes concentrations pour les échantillons de RMPC à base de cendres volantes, plutôt que pour les échantillons à base de ciment Portland. Cependant, à pH plus faible, l'As est mieux stabilisé dans les RMPC à base de cendres volantes. Ces différences peuvent s'expliquer par une variation de solubilité des composés arséniés dans chaque RMPC. Plusieurs mécanismes de relargage de l'As se produisent, comme une diffusion et/ou des phénomènes de dissolution/précipitation. Les résultats des mini-cellules d'altération montrent que la

réactivité des sulfures est tamponnée par les minéraux neutralisants contenus dans les RMPC, et influence le comportement de l'As en réduisant l'oxydation des sulfures porteurs d'As.

6.2 Abstract

Arsenic (As) is a toxicant in tailings from sulphur deposits. It represents an environmental risk because of its high solubility. Tailings can be mixed with water (typically 25%) and a low proportion of hydraulic binder (3-7%) to produce a cemented paste backfill (CPB), stored in underground mine openings. CPB is a tailings storage technique, but it could also provide environmental advantages by stabilization of polluting elements such as As. Tailings from Casa Berardi mine (QC, Canada) contain As (3800 ppm), mainly in arsenopyrite form. For this study, three different CPBs were synthesized in laboratory using Casa Berardi tailings and three different binders. These pastes were submitted to various leaching tests after 28 days of curing. The results indicate that As is released at higher concentration for a fly ash-based CPB than for slag- and Portland cement-based CPB. However, at lower pH, As is better stabilized in fly ash-based samples. These differences can be explained by a variation of solubility of As-compounds in each CPB. Several mechanisms of As release occur, as diffusion and/or dissolution/precipitation. The accelerated weathering test results show that sulphide reactivity is buffered by the neutralizing minerals contained in CPB, and influence the As release behaviour by decreasing the oxidation of As-bearing sulphides.

6.3 Introduction

Arsenic (As) is a common element occurring in several types of geological deposits, as volcanogenic massive sulphide, porphyry copper or epithermal gold deposits (Arehart *et al.*, 1993; Çifçi *et al.*, 2005; Leybourne and Cameron, 2008). It is generally associated with precious metals (such as gold) in sulphides. Arsenic is commonly found in minerals such as arsenopyrite, or present in substitution within the crystalline lattice of pyrite (Abraitis *et al.*, 2004; Blanchard *et al.*, 2007). Most of the time, this metalloid is economically not

exploitable, and the minerals that contain As are concentrated in the mine wastes as much as possible during mine ore processing. Oxidation of As-sulphide minerals in mine wastes stored at the surface and exposed to atmospheric conditions can release As in solution. This contaminated mine drainage is called neutral mine drainage if the pH remains neutral or acid mine drainage if it becomes acidic (Aubertin *et al.*, 2002; Lowson, 1982; MEND, 2004). Arsenic is highly soluble in a wide range of pH and can form various oxyanions in solution, depending on the pH and on the redox state of the drained waters (Smedley and Kinniburgh, 2002). Such effluent must be treated before its discharge into the environment to avoid environmental impacts on the surrounding ecosystems. A treatment of the tailings could be also planned before the transfer of As in the effluents.

A new tailings management technique, called cemented paste backfill (CPB), has become widely employed in hard rock underground mines for ground support purposes (Belem and Benzaazoua, 2008; Benzaazoua *et al.*, 2004a; Hassani and Archibald, 1998). CPB operation consists of mixing tailings with a low proportion of hydraulic binders (3-7 wt%) and a relatively high proportion of water (typically 25% water), and transporting the mixture into mine openings. CPB is mainly used to remove tailings from the surface, and to optimize the mine ore extraction by bringing a geotechnical support in mine stopes. But CPB could also provide environmental advantages by reducing the reactivity potential of sulphides (Ouellet *et al.*, 2006) and by stabilizing pollutants. The hydraulic binders react during hydration with metals and metalloids, and especially with As, to form stable compounds by precipitation (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995). Other stabilization mechanisms can fix As within particular cementitious species, such as sorption onto calcium silicate hydrates (C-S-H), or substitution mechanisms within the crystalline lattice of ettringite (Halim *et al.*, 2004; Mollah *et al.*, 1998; Myneni *et al.*, 1998). Several studies have already been conducted to understand the behaviour of As in conditions of classical stabilization/solidification, *i.e.* with a low water/cement (w/c) ratio, and a high hydraulic binder proportion. Conditions of stabilization of As in such matrices are efficient most of the time: As released levels are lowered, since As precipitates as stable phases like calcium arsenite or calcium arsenate (Mollah *et al.*, 1998; Vandecasteele *et al.*, 2002). However, the arsenic wastes used in these studies were different in comparison to typical mine tailings. Indeed, the arsenic wastes

involved in the cited studies were either industrial wastes containing arsenic trioxide, or chemical arsenic for laboratory experiment, but not As-bearing sulphides. A recent study conducted on stabilization/solidification of As-rich tailings indicates that the As release can reach low levels, depending on the quantity of hydraulic binder added (Choi *et al.*, 2009). However, in conditions of CPB (high *w/c* levels and low proportion of hydraulic binder), the conditions of hydration could be different from classical *w/c* ratio, since the high water volume promotes the formations of crystalline precipitates from the pore water in addition to direct hydration of the binder reagents (Benzaazoua *et al.*, 2004a). Thus, the long-term behaviour and stability of As-compounds in CPB are still unclear.

Leaching tests used for the environmental assessment of stabilized/solidified matrices have been well described by several authors (Barna *et al.*, 1997; Peyronnard *et al.*, 2009a; Sanchez *et al.*, 2003; Van Der Sloot *et al.*, 1997). Pollutant mobilization rates are usually determined with the help of dynamic leaching tests, while the chemical parameters controlling the release of such element are determined with static leaching tests. This framework of both dynamic and static leaching tests aims to describe the release mechanisms of a given contaminant, and is the first step to develop a long-term model that could predict leaching. The diffusion model was used during many years, and assumes that concentration gradient within the matrix is the only mass transfer mechanism. However, it was demonstrated that diffusion models usually fail to give reliable results for contaminants that could interact chemically with the stabilized matrix (Sanchez, 1996). Thus, more complex models are needed to take into account the dissolution and precipitation processes, as well as possible element depletion. Such coupled dissolution-diffusion models were proven to be more accurate for the description of leaching tests.

The environmental assessment method used in this paper aims at studying As behaviour in three different CPB made of an arsenopyrite-bearing tailings and three types of hydraulic binders. The classical dynamic and static leaching tests implemented were the tank leaching test (flooded CPB monoliths) and a test to determine the acid neutralization capacity (pH-dependent leaching test). Moreover, a test was added to simulate the accelerated weathering of the CPB in experimental cells. This test integrates the reactivity of some tailings minerals such as the oxidation of sulphides and the neutralization by carbonate minerals. This test does

not aim to simulate field conditions, but focuses on the reactivity rates of CPB minerals. Arsenic release is related in this case to the levels of dissolution of the As-bearing sulphides, but also more generally to the entire As-compounds, including As-cementitious phases. The comparison between these tests will provide information on: (i) As retention capacity in the CPB matrices and release mechanisms, (ii) relationship between As release and sulphide oxidation, and (iii) nature and solubility of the As-compounds.

6.4 Material and methods

6.4.1 Tailings characteristics

Tailings were provided by the Casa Berardi mine (Aurizon Mines Ltd.), a gold mine located in North-West Quebec (Canada). The tailings were sampled at the ore processing plant, precisely at the exit of the cyanidation mill, and placed into barrels under water. For sample preparation, the supernatant water was removed, and the barrels were thoroughly homogenized to avoid particle segregation. Several tailings samples were taken from the homogenized tailings for analysis. The samples were not dried - except for helium pycnometer analysis - to avoid sulphide oxidation.

The particle size distribution was evaluated with a Malvern Mastersizer. Four measures were recorded, with similar results. The specific gravity was analysed by helium pycnometer analysis, and the measure was duplicated. A solubilisation of the tailings was done according to a standard procedure (Pottis, 1987): the tailings were digested with HNO₃, Br₂, HF and HCl, with specific care between each step to avoid arsenic volatilization. The solutions were then analysed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), with a Perkin Elmer Optima 3100 RL spectrometer. An analytical sequence by ICP-AES includes a blank of reagents, a certified sulphide ore mill tailings reference (Smith and Bowman, 1990), and the samples, with one duplicate.

The mineralogical analysis was done on micronized tailings, by X-ray diffraction (XRD). This analysis was conducted on a Brücker D8 Advance diffractometer, with ceramic X-ray tube and Cu anode (CuK α radiation). Samples were scanned with steps of 0.005 $^{\circ}$,

between $2\theta = 5$ and 60° , with a counting time of 1 s per step. XRD data refinements were performed by Rietveld analysis, with the program TOPAS (Young, 1995).

To add further information, scanning electron microscope (SEM) observations were conducted on a HITACHI S-3500N VP-SEM coupled to an X-Max Silicon Drift Detector Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) system (Oxford instruments). EDS spectra were acquired by INCA Quant software. Observations were performed on polished surfaces of Casa Berardi tailings coated with carbon. Acceleration voltage was set at 20 kV, and images were recorded in backscattered electron mode.

6.4.2 Paste backfill samples preparation and mechanical strengths

Three types of binders were tested for the preparation of various paste mixtures: Portland cement Type 10 (Ordinary Portland Cement also named GU), class C fly ash, and blast furnace slag provided by Lafarge (Canada). The oxide composition of the binders is given in Table 6.1.

Table 6.1 Oxide analyses of the binders

<i>Oxide (wt.%)</i>	<i>Portland cement</i>	<i>Slag</i>	<i>Fly ash</i>
Al ₂ O ₃	4.86	10.24	17.40
B ₂ O ₃	0.03	0.48	0.58
BaO	0.01	0.09	0.94
CaO	65.76	31.41	21.27
Fe ₂ O ₃	2.44	0.55	6.12
K ₂ O	0.83	0.51	0.63
MgO	2.21	11.29	2.92
MnO	0.04	0.97	0.04
Na ₂ O	2.11	2.01	7.39
SO ₃	3.67	3.27	1.87
SiO ₂	19.51	36.22	44.54
TiO ₂	0.26	0.61	0.92
ZnO	0.03	0.00	0.01

These binders are currently employed in the preparation of existing CPB. Their relative weight dosages are shown in Table 6.2.

Table 6.2 Paste backfills characteristics

<i>Names</i>	<i>Portland cement</i> <i>(wt%)</i>	<i>Fly ash</i> <i>(wt%)</i>	<i>Slag</i> <i>(wt%)</i>	<i>Total binder/dry</i> <i>weight (%)</i>	<i>Slump</i> <i>(cm)</i>
OPC	100	0	0	5	15.3
OPC-FA	50	50	0	5	15.8
OPC-S	20	0	80	5	16.8

Tailings were mixed with the binders, and tap water was slowly added as a complement to imbibition water, to reach a solid percentage close to 76%. The paste slump consistency test was realized for each mixture (see Table 6.2). It consists in filling a conic cylinder

(Abraham cone) with a given paste. The final slump, corresponding to the height between the top of an initial state of the paste and its final state (after removing the cone), was measured using the standardized ASTM C 143-90 test (ASTM, 1991). The higher slump value was obtained with slag-based mixtures.

Paste backfills were then poured in plastic moulds with a diameter of 5.08 cm and a height of 10.16 cm. After sealing, samples were cured into a humidity chamber (approximately 90% humidity and 22°C temperature; conditions typical of underground mine storage) during 14, 28, 56 and 120 days. The mechanical behaviour of the pastes was evaluated using the Unconfined Compressive Strength testing (UCS) on three replicates at each curing time. UCS was done with a computer-controlled mechanical press (MTS 10/GL) with a normal loading capacity of 50 kN and a displacement rate of 1 mm/min. The specimen's height-to-diameter ratio was 2. The two ends of the samples were first rectified to get their surfaces normal to the plates of the mechanical press prior to the tests. The unconfined compressive strength corresponds to the maximum stress value observed during the compression test. The entire environmental assessment (leaching tests) was performed with the samples of 28 days of curing (intermediate between young and aged CPB).

6.4.3 Leaching tests

The leaching test results presented in this paper allow evaluating the behaviour of As in CPB in equilibrium (static or equilibrium-based leaching tests) and dynamic conditions (mass-transfer based leaching tests). These tests were selected to simulate scenarios of underground storage and acid alteration of CPB, as well as to provide complementary information on chemical stability of the As-compounds.

6.4.3.1 Tank Leaching Test (TLT)

The TLT protocol was adapted from a Dutch standard test (EA NEN 7375, 2004). It consists of leaching a monolithic block of CPB using deionised water in a closed reactor,

with sequential total renewal of the leachate. CPB samples were taken out of moulds and top and bottom surfaces were rectified to obtain cylinders with 8 cm height by 5.08 cm diameter. After weighing, the cylinders were put on a plastic support at 2 cm from the bottom of HDP bottles, to ensure leaching of the cylinders on all faces. The liquid/solid (L/S) ratio was the same for all samples and fixed at 10 cm³ solution/cm² of exposed solid. Duplicates were realized for each CPB samples, so a total 6 cylinders were leached under the same conditions (OPC 1, OPC 2, OPC-FA 1, OPC-FA 2, OPC-S 1, OPC-S 2). The leaching solution was stirred in each bottle during the test with a magnetic stirrer. The leachates were renewed after 6 h, 1 day, 2.25 days, 4 days, 9 days, 16 days, 36 days, and 64 days from the beginning of the test. The pH, Eh and conductivity of the leachates were measured, followed by ICP-AES analysis after filtration and acidification of the solutions.

6.4.3.2 Weathering cells

This test is a simplified version of the well-known humidity cell test (ASTM, 1996). It has been first developed by Cruz *et al.* (2001), and has since been used as an environmental assessment tool for tailings (Benzaazoua *et al.*, 2008; Hakkou *et al.*, 2008b; Villeneuve *et al.*, 2003). This test uses less material than humidity cells and the apparatus is easier to run. However, the principle remains the same, and aims to accelerate processes of alteration within tailings, to evaluate their reactivity. This test was also selected because it enhances evaporation and reduces the degree of saturation of the tested sample, avoiding reactivity inhibition due to the lack of oxygen availability.

The CPB samples were crushed and approximately 70 g of material was put on a paper filter placed in a Büchner-type funnel. The samples were exposed to weekly cycles of one day of leaching, three days of ambient air exposure, another day of leaching and finally two days of air exposure. Leaching of the samples was conducted with 50 ml of deionised water over approximately two hours, and then the leachates were recovered with the help of vacuum. The pH, Eh and conductivity of the leachates were measured, and the leachates were analysed by ICP-AES after filtration and acidification. Each CPB sample was duplicated, so 6 cells were implemented (OPC 1, OPC 2, OPC-FA 1, OPC-FA 2, OPC-S 1, OPC-S 2). The

test was conducted over a period of 20 cycles, to reach a pseudo steady state in the geochemical evolution of the leachate.

6.4.3.3 Acid Neutralizing Capacity (ANC) and selective dissolution

The determination of the ANC aims at studying the behaviour of a cementitious material when exposed to an acidic media. Selective dissolution focuses on the sequential digestion of cementitious minerals with increasing acid concentration (Glass and Buenfeld, 1999). The protocol implemented in this study was the same for the two tests, and is inspired by the previous work of Glass and Buenfeld (1999), Fried (2006), and Peyronnard *et al.* (2009a). Each CPB sample was crushed and divided in 20 sub-samples of 12.5 g placed into high-density polyethylene bottles. The bottles were filled with 50 ml of nitric acid solution to have a liquid/solid ratio (L/S) of 4. The test was also performed on tailings without cement (reference sample). Nitric acid concentrations were adjusted between 0 to 0.2 mol.l⁻¹, in steps of 0.01 mol.l⁻¹. Acid amounts were based on preliminary tests that allowed correlating nitric acid addition and pH, from natural pH (alkaline for cementitious sample) to approximately pH 6. In this range, most of the cementitious phases are dissolved. Duplicates were included for 3 nitric acid concentrations for each CPB recipe. Bottles were stirred using a rotary shaker over a period of 8 days to reach equilibrium, and then leachates were filtered with 0.45 µm polypropylene membranes on a Büchner filter. The pH, Eh and conductivity were measured, and aliquots were analysed by ICP-AES. In this paper, only the ANC results will be presented.

6.4.4 Mineralogical characterization of cemented paste backfill samples

Mineralogical characterization of the cementitious fraction of CPB is not accurate using standard methods as SEM-EDS. Indeed, the low binder content of the samples creates problems of interference with tailings. However, an X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) investigation has been conducted to provide additional information to the leaching tests. The experiment was carried out at the Pacific Northwest Consortium Synchrotron Radiation

Facility (PNCSRF) bending magnet beamline of the Advanced Photon Source (Argonne, IL, USA). The three CPB samples and one sample of Casa Berardi tailings were analyzed and recorded in As K-edge X-ray Near Edge Structure (XANES) regime. To compare the samples' spectra with specific As compounds, reference minerals has been analyzed. There were arsenopyrite, and a variety of calcium arsenates and ferric arsenates. These references were mixed with boron nitride to dilute the As concentrations to about 1 wt%. The XAFS spectra were collected at room temperature in both the transmission and fluorescence modes. A gold foil was placed between the second and third ionization chamber for energy calibration. Each sample was scanned 4 times. The speciation of As was determined by linear combination of the reference minerals in a least-squares fitting of CPB and tailings XANES spectra. Linear combinations were done between -20 eV (pre-edge) and +30 eV (post-edge). The statistical parameter used in the study was the residual, misfit between data and linear combination fit: $R\text{-factor} = \frac{\sum(\text{data}-\text{fit})^2}{\sum(\text{data})^2}$. Data reduction, linear combinations with reference minerals and least square fitting were accomplished by ATHENA (Ravel and Newville, 2005).

6.5 Results

Results of the characterization of the tailing material and the mechanical test (UCS) are introduced first, to give general information on the mineralogy and on the mechanical properties of each paste. Then, dynamic tests results (TLT and weathering cell tests) are presented to show the behaviour of As for each CPB, followed by the results of the pH-dependent leaching tests (ANC), providing information on As-compounds stability.

6.5.1 Mineralogical characteristics of the tailings

The cumulative particle size curve of the tailings is presented in Figure 6.1.

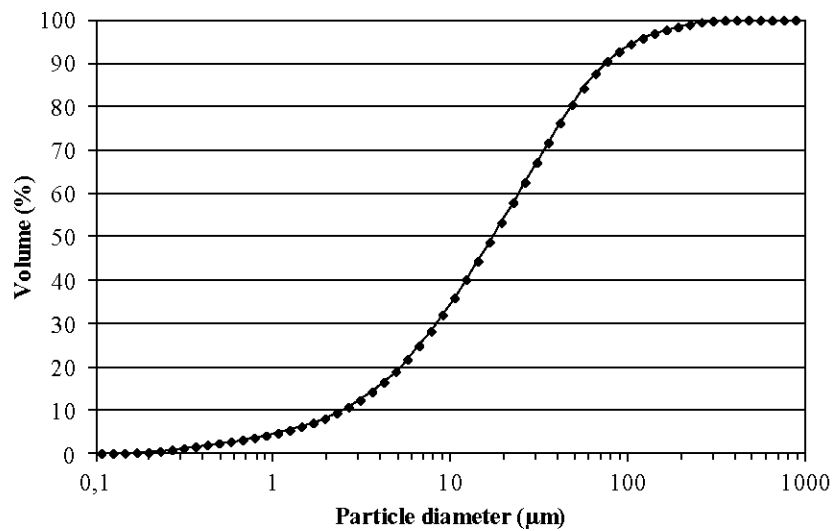


Figure 6.1 Cumulative particle size distribution of Casa Berardi tailings.

The results show a D_{10} of 2.5 µm (10 vol% of particle below 2.5 µm), a D_{50} of 17 µm (50 vol% of particle below 17 µm) and a D_{90} of 74 µm (90 vol% of particle below 74 µm). The specific gravity (Gs) measured is 2.7 for the two duplicates.

The results of ICP-AES analysis and given in Table 6.3, and the mineralogical investigations by XRD in Table 6.4.

Table 6.3 ICP-AES analysis of the main elements of Casa Berardi tailings

<i>Elements</i>	<i>Values (wt%)</i>
Al	2.71
Ca	1.18
Fe	3.08
Mg	0.54
Mn	0.03
As	0.38
S _{tot}	0.84

Table 6.4 XRD results for Casa Berardi tailings

<i>Mineral</i>	<i>Values (wt%)</i>
Albite	5.3
Ankerite	3.4
Chlorite	2.3
Muscovite	8.4
Pyrite	1.0
Quartz	79.6

Quartz is the main mineral in the studied tailings (80%). The other important minerals are muscovite (8%), albite (5%), ankerite (3%), chlorite (2%) and pyrite (1%). A significant amount of graphite was also found during processes of digestion before ICP-AES analysis. This mineralogy is in accordance with the specific gravity and the chemical data: quartz is responsible for the low specific gravity of the material, and silicon is the principal rock-forming element. The other major elements are Fe (pyrite, ankerite), Al (albite, muscovite, chlorite) and Ca (ankerite). Arsenic is present as a minor element (0.38 wt %), even if no As-rich mineral was detected by XRD. In fact, SEM/EDS investigations proved that arsenopyrite was also present in these tailings, and is assumed to contain the most important part of the arsenic (Figure 6.2).

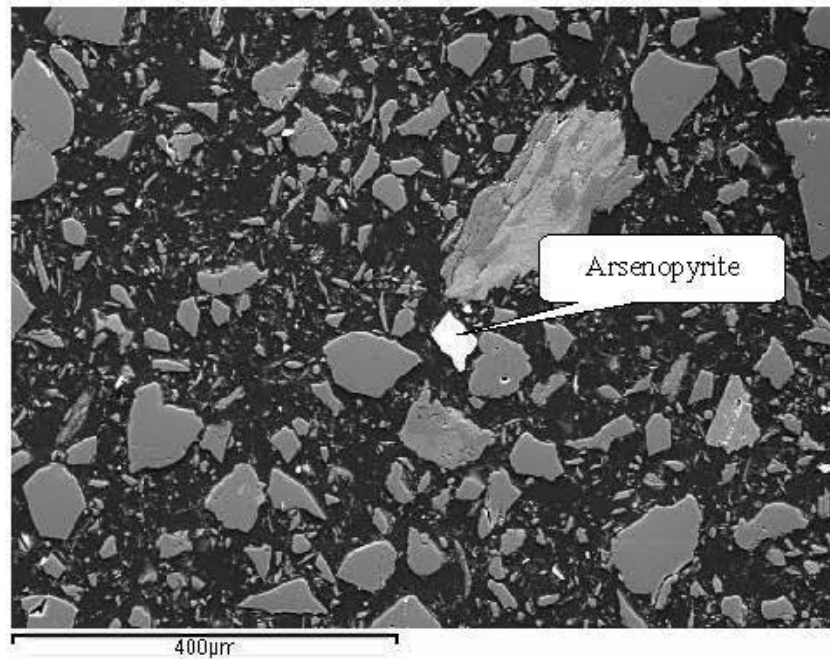


Figure 6.2 SEM image of arsenopyrite in Casa Berardi tailings.

However, pyrite minerals could contain sometime traces of As, but in minor amounts. The particle size distribution of Casa Berardi tailings is similar to most of the tailings produced by hard rock mines (Bussière, 2007), with 50% of the particles having a diameter smaller than $17\ \mu\text{m}$ (D_{50}).

6.5.2 Mechanical behaviour

The mechanical strength increases for all the pastes according to curing time (Figure 6.3).

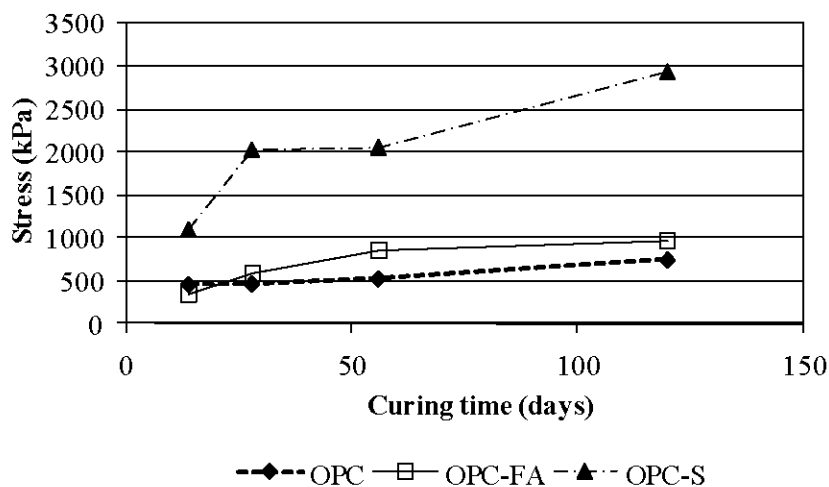


Figure 6.3 Mechanical behaviour of the three CPB as a function of curing time.

The slag - based CPB shows the highest compressive strength, with a value close to 3000 kPa at 120 days. The cement and fly ash based samples gives the same range of strength, with a slightly higher value for fly ash based samples after 28 days (600 kPa at 28 days and close to 1000 kPa at 120 days).

6.5.3 TLT results

TLT results show a good reproducibility in terms of As release for the three CPBs (Figure 6.4), even if small deviations are sometimes observed for the duplicated test on OPC-FA samples. Arsenic cumulative release is less pronounced for Portland cement-based samples (OPC) than for the other mixtures, with a total cumulative release at 64 days of 140 mg/m² (Figure 6.4).

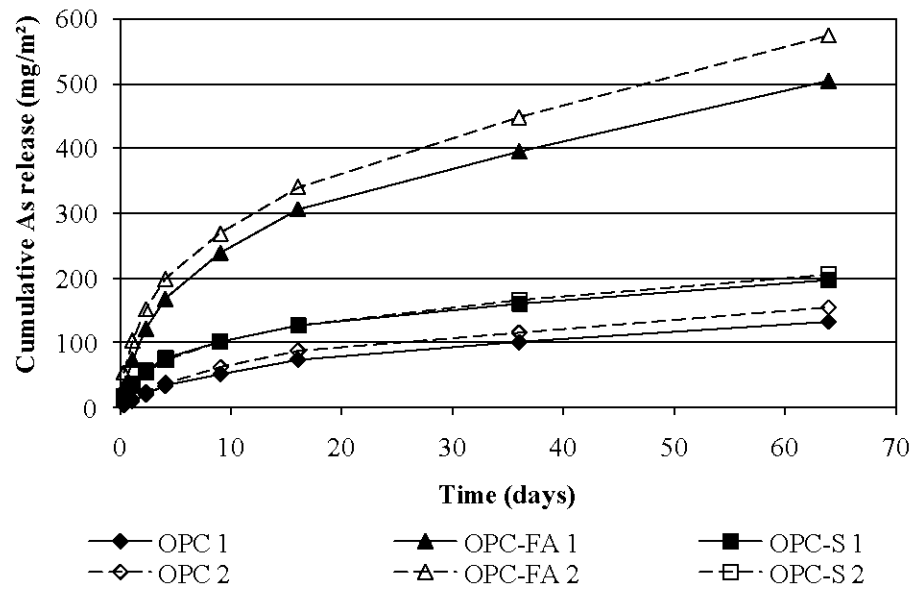


Figure 6.4 Cumulative arsenic release during TLT

Arsenic reaches the highest values for fly ash-based samples (OPC-FA), with a release up to 500 mg/m² at 64 days. No plateau was reached, which means that As release likely continues after 64 days until arsenic is depleted.

Arsenic release and pH evolution for each leachate renewal are presented in Figure 6.5.

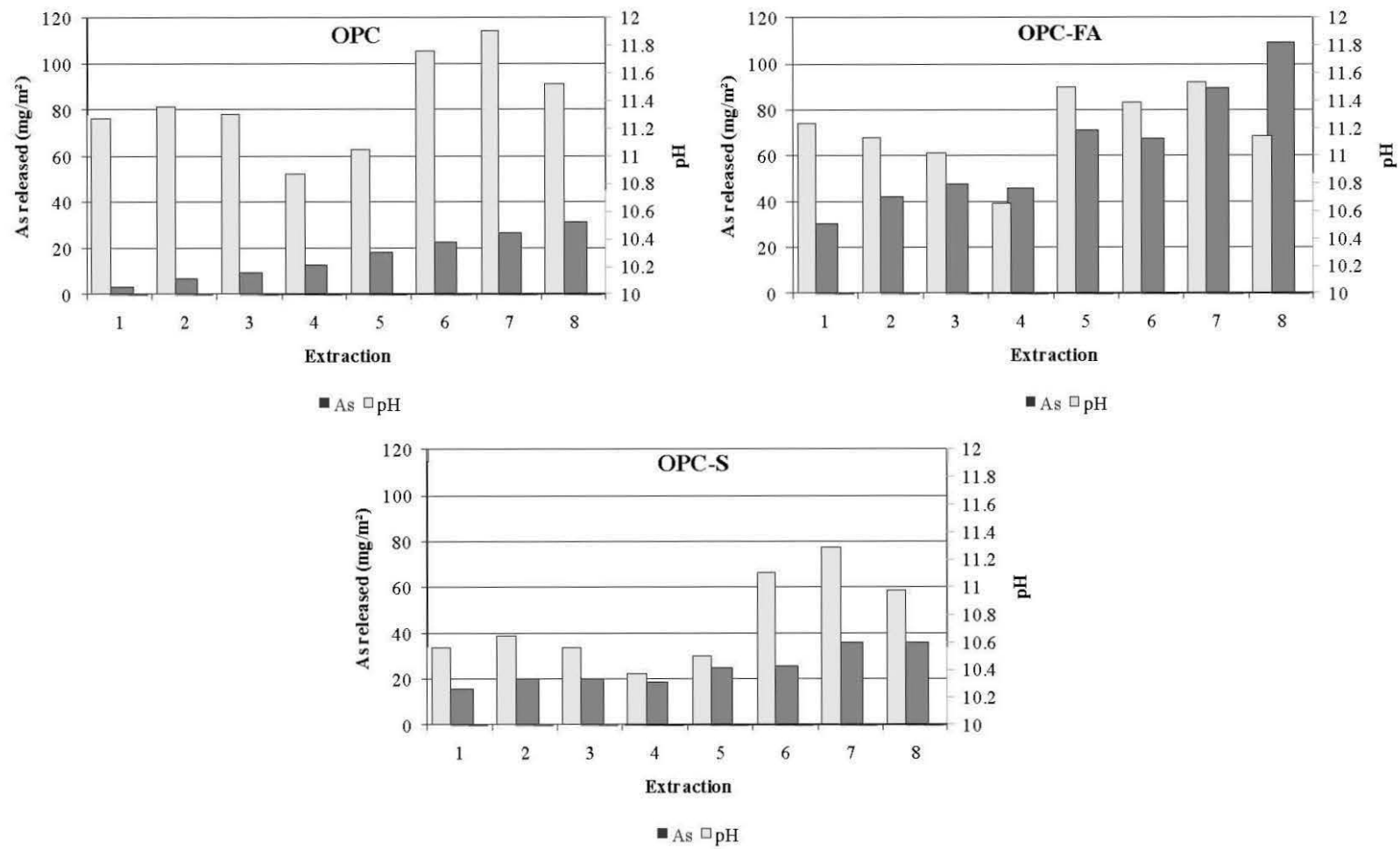


Figure 6.5 Arsenic and pH evolution during each TLTL extraction.

The highest As concentrations released during a leachate renewal cycle are 30 mg/m² observed for OPC, 110 mg/m² for OPC-FA and 35 mg/m² for OPC-S, corresponding to 0.3 mg/l, 1.1 mg/l and 0.35 mg/l, respectively ($L/S = 10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$). In the case of the OPC leaching test, As increases at each extraction and does not show the same trend as pH behaviour. However, for both OPC-FA and OPC-S, the As evolution seems to be pH-dependant, with As being more soluble at high pH values (Figure 6.5). These results must be interpreted with caution because of the small differences observed in pH. However, the tendencies are likely reliable, because of the similarities in the pH trend for the three mixtures. The origin of the As released seems to involve the dissolution of several phases, from the tailings or the cementitious matrices. Diffusion of As from pore water happened also likely, especially for OPC where As release is not related to pH evolution.

6.5.4 Kinetic test results: weathering cells tests

Results from weathering cells tests also generally show a good reproducibility for the three recipes (Figure 6.6), with, however, small differences for OPC-FA.

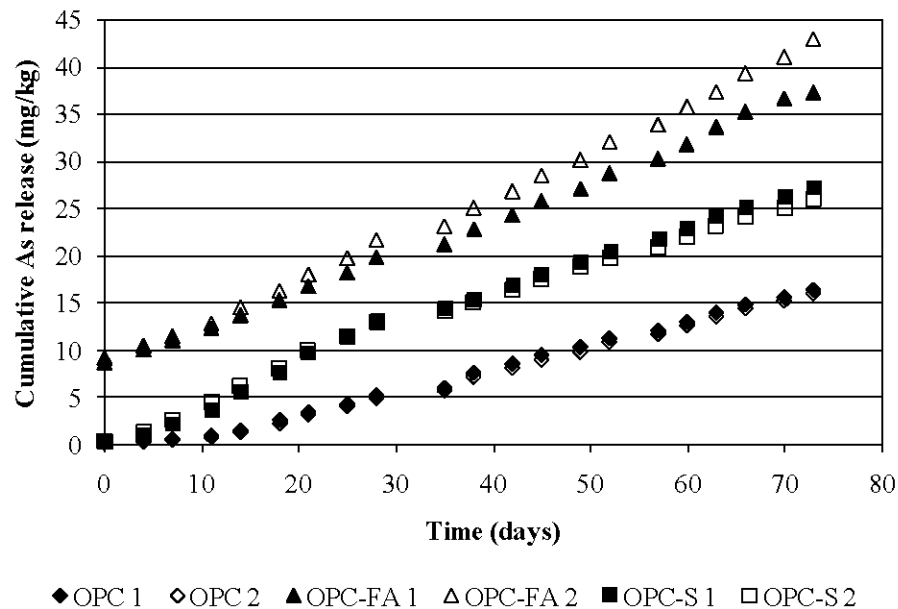


Figure 6.6 Cumulative arsenic release for the weathering cells tests.

The cumulative As release at 73 days is higher for OPC-FA (40 mg/kg) than for OPC-S (26 mg/kg) and for OPC (16 mg/kg) as shown in Figure 6.6. The trend is nearly stable, especially after the first extractions for all samples, and does not show any decreases that could indicate a reduction of As generation. For OPC samples, As released in each leachate increases until 18 days, and then is stabilized around 0.06 mg (Figure 6.7). This stabilization at 18 days is also observed for pH, after a decrease from natural pH (buffered by the binder) to reach a value of 8 (Figure 6.7).

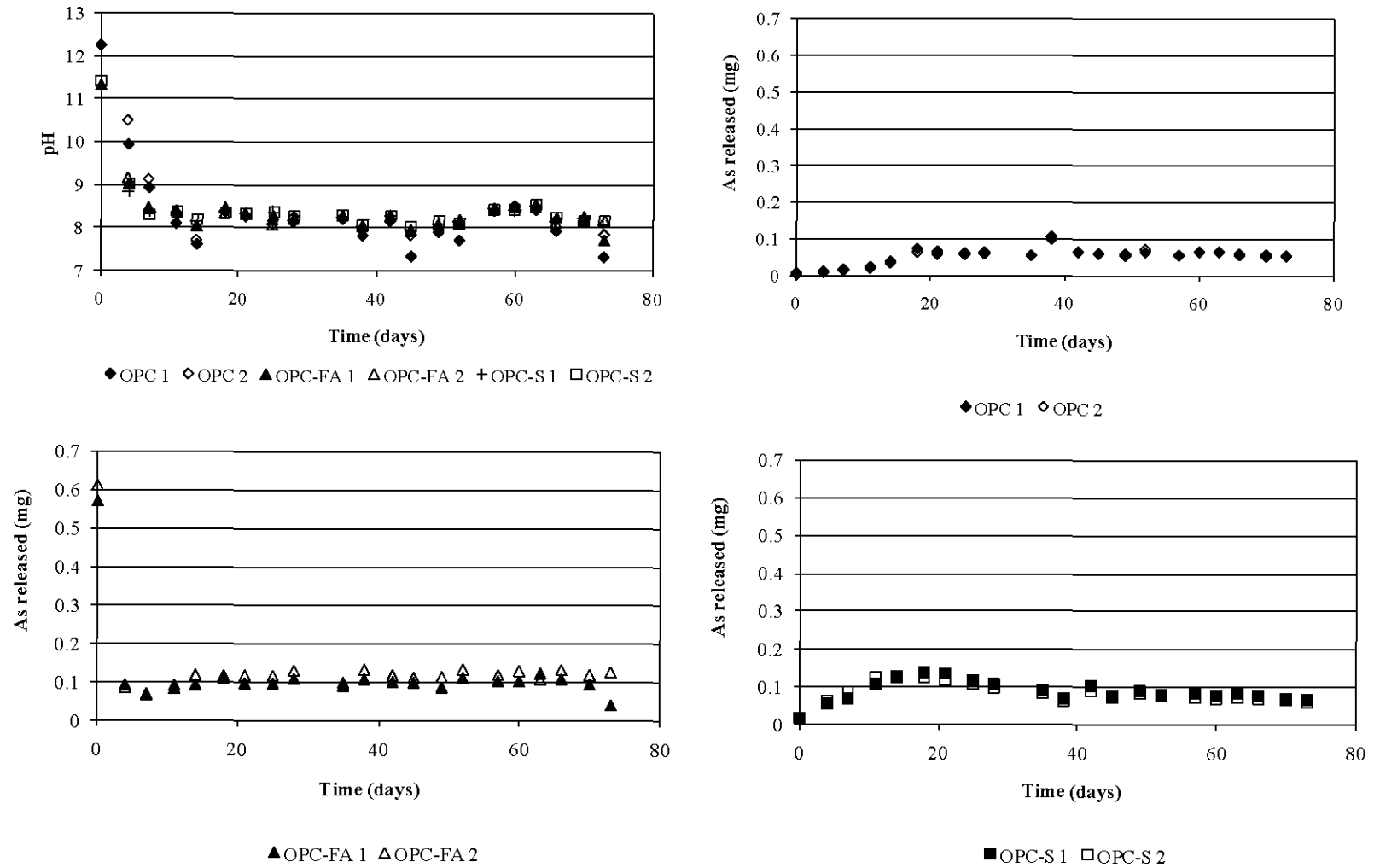


Figure 6.7 pH evolution and arsenic release for each extraction during the weathering cells tests.

In the case of OPC-FA leaching, a significant amount of As is leached at the beginning of the test (first extraction). Arsenic concentrations stabilize after four days, with approximately 0.1 mg of As released per leachate. The pH behaviour shows the same trend as arsenic for OPC-FA samples, *i.e.* As decreases when pH decreases (Figure 6.7).

In the case of OPC-S, As release reaches a maximum at 18 days and then progressively decreases. This behaviour is very similar to the trend corresponding to silicon, which indicates that As and Si behaviour could be related for these samples (Figure 6.8). However, silicon does not show the same behaviour as As for OPC and OPC-FA samples.

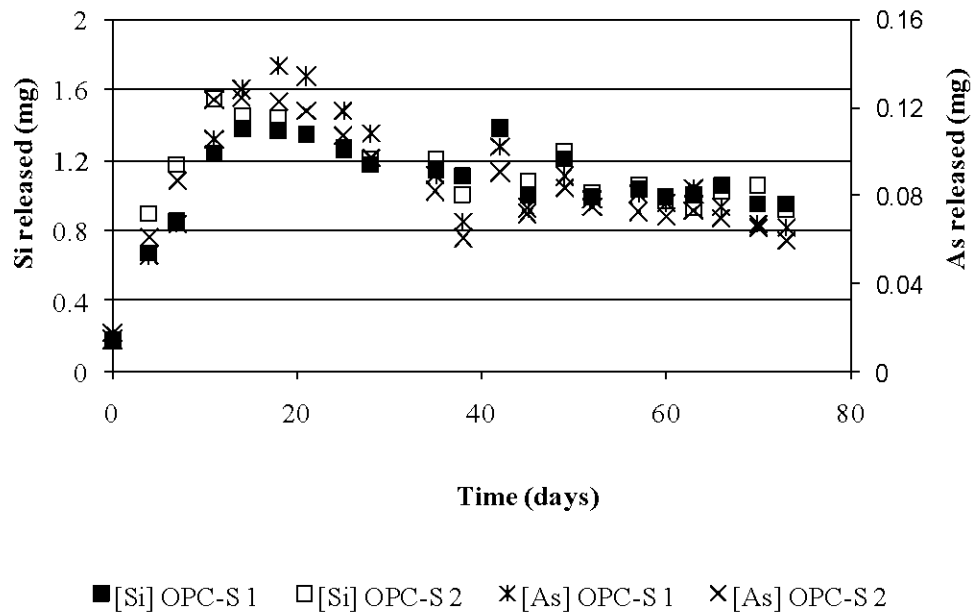


Figure 6.8 Si release for each extraction during the weathering cells tests for OPC-S.

For all the samples, the redox potential evolves similarly (Figure 6.9). The Eh increases until 50 days to reach 600 mV, and then decreases at the end of the test, to less oxidizing values (200 mV).

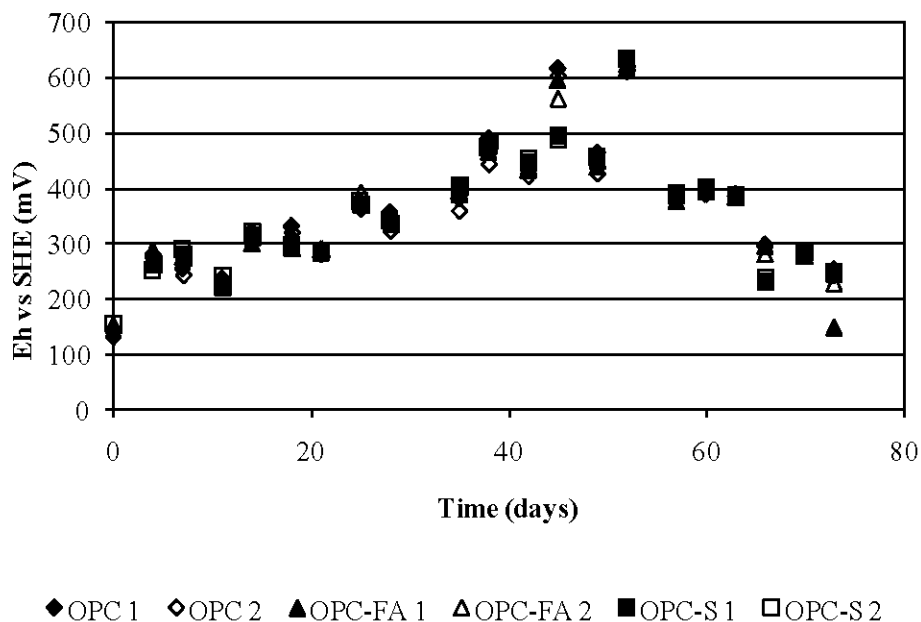


Figure 6.9 Evolution of redox potential during the weathering cells tests.

Calcium and sulphur (presumably as sulphate), the major elements in the three CPB mixtures, are progressively released during the test. The corresponding curves (Figure 6.10) are characterized by a peak of released elements at 4 days, followed by depletion and stabilization at approximately 18 days for all the samples. Portland cement-based mixtures show the highest Ca release since this binder is the most calcic of the studied cements.

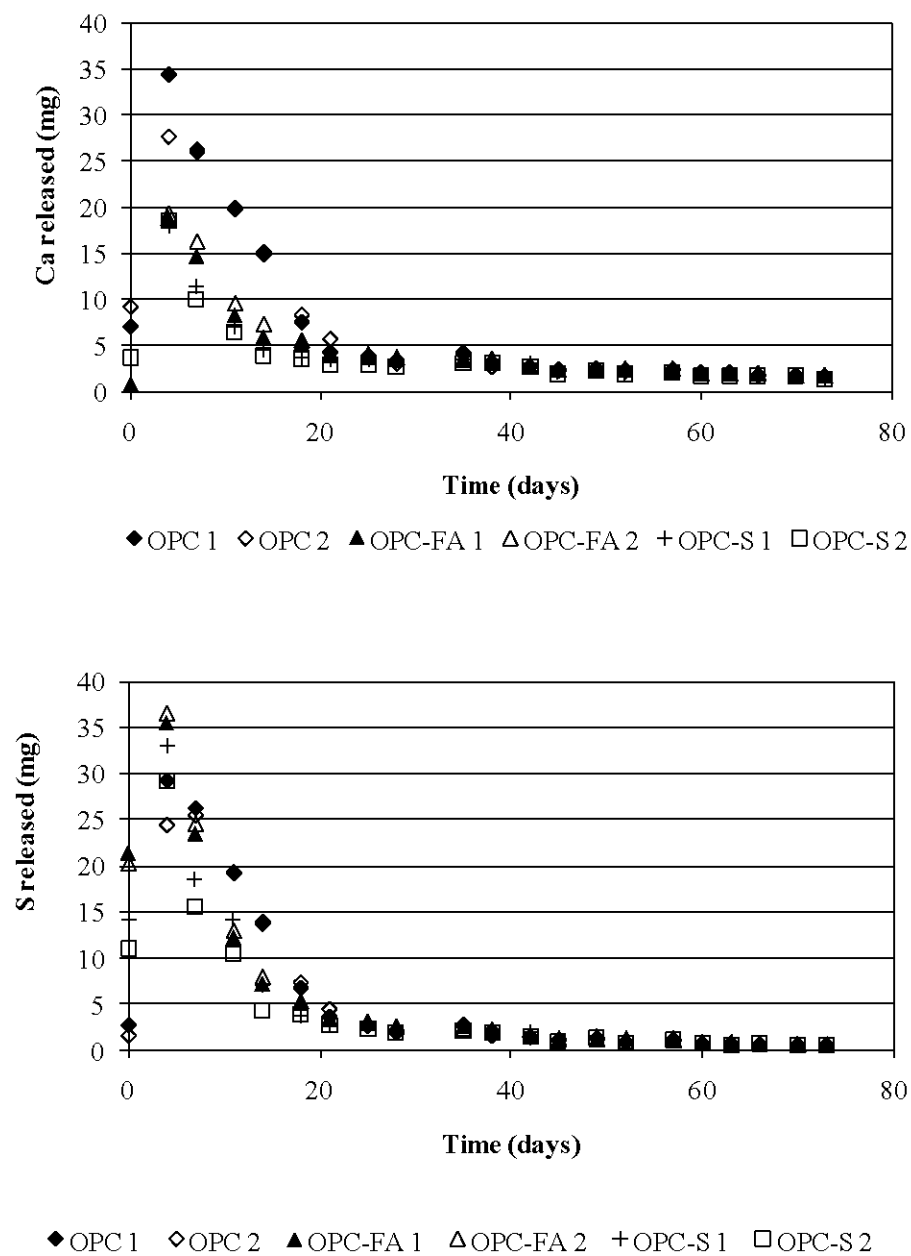


Figure 6.10 Calcium and sulphur release for each extraction during the weathering cells tests.

The release of sulphate is likely due to the oxidation of sulphides in tailings and to a probable dissolution of cementitious phases, such as gypsum, ettringite or monosulfoaluminate.

6.5.5 pH-dependent leaching tests: ANC

The neutralizing capacity behaved similarly for the three CPB recipes, and reaches pH values of approximately 7 with addition of 0.8 mol of H^+ per kg of dry material (Figure 6.11). However, at the beginning of the test, OPC samples as expected show a slightly higher neutralizing capacity than the two other CPB samples. Prior to H^+ addition, the starting pH is lower than the pH observed at the beginning of the weathering cells tests, because the L/S ratio and the leaching time are different.

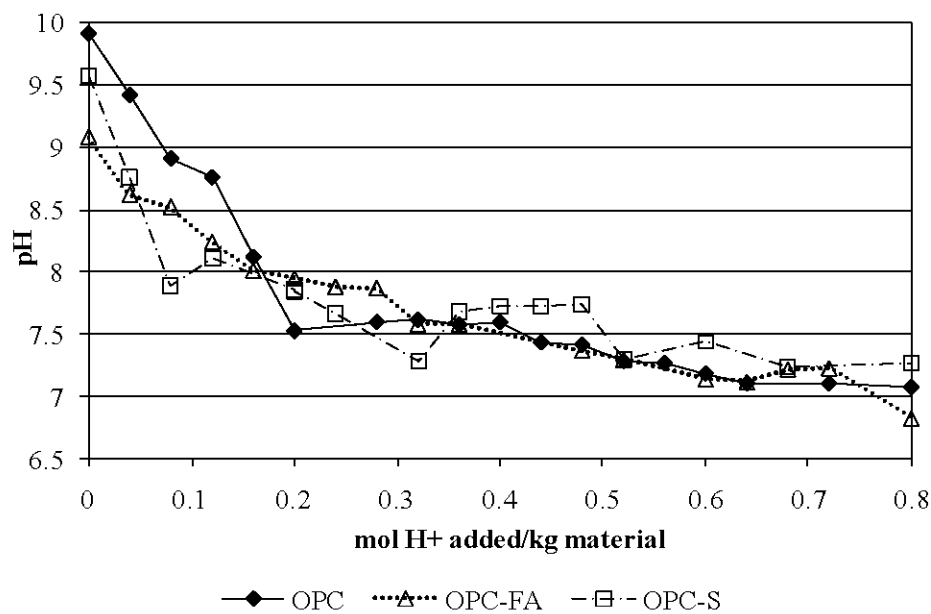


Figure 6.11 Acid neutralizing capacities of OPC, OPC-FA and OPC-S paste mixtures.

Arsenic release in response to pH decrease was monitored and shows differences between the three CPB samples. OPC samples release more arsenic at low pH value (below 7.5), while As is more stable at low pH for OPC-FA samples (Figure 6.12).

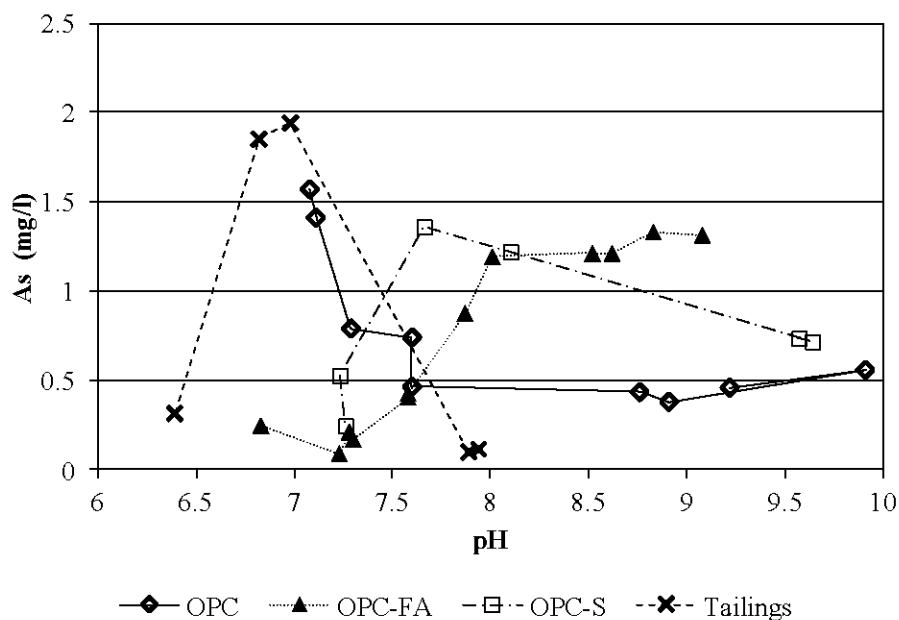


Figure 6.12 Arsenic solubility according to pH decrease during ANC test.

For OPC-S CPB samples, the As behaviour seems amphoteric and the release is the highest at pH close to 8. For the tailings sample (reference), As release is important at neutral pH, but is low at natural pH (pH 8), much lower than for OPC-FA and OPC-S samples at the same pH. A possible explanation is the difference between As-compounds in tailings and CPB samples, that can lead to different As solubility domains as a function of pH. Finally, when pH decreases, As release is low for the reference sample.

6.6 Discussion: Comparison of the different leaching tests results

6.6.1 Retention capacity of the three matrices and release mechanisms

Arsenic retention in the studied CPBs is different depending on the binders used. Mass-transfer based leaching tests (weathering cells tests and TLT) indicate that As is less stabilized in OPC-FA matrices than in OPC-S and OPC CPB. Moreover, As is not totally depleted during the dynamic tests, indicating that this contaminant can continue to be released over a long period in natural conditions.

Reaction kinetics in TLT indicate that As release slows down at the end of the test, especially for OPC and OPC-S CPB. This behaviour is due to the reactions occurring at the matrix-leaching solution interface of the monoliths. First, dissolution of As phases would occur at the solid-liquid interface, followed by a slow dissolution/precipitation moving front of the phases controlling As solubilisation. However, for OPC pastes, the behaviour is different and the transport mechanism is dominated by diffusion of As from the pore water through the matrix.

For weathering cells tests, reaction kinetics are different from the TLT, because the shape of the CPB samples is not the same (monoliths for TLT, powder for weathering cells tests). In this case, As solubility depends mainly on pH, so the As release mechanism is likely the dissolution/precipitation of As phases in the weathered CPB samples.

6.6.2 Relationship between arsenic release and sulphide oxidation

For all studied samples, during the leaching, sulphide oxidation seems to occur at the beginning of the weathering cells tests. Sulphur (sulphate) release is high and evolves the same way as release of the major ions such as Ca, Mg and Mn originating from the neutralizing minerals (see Benzaazoua *et al.* (2004c) and Benzaazoua *et al.* (2008) for similar observations). At the end of the leaching, the dissolution of neutralizing elements occurs with less sulphate released (Figure 6.13).

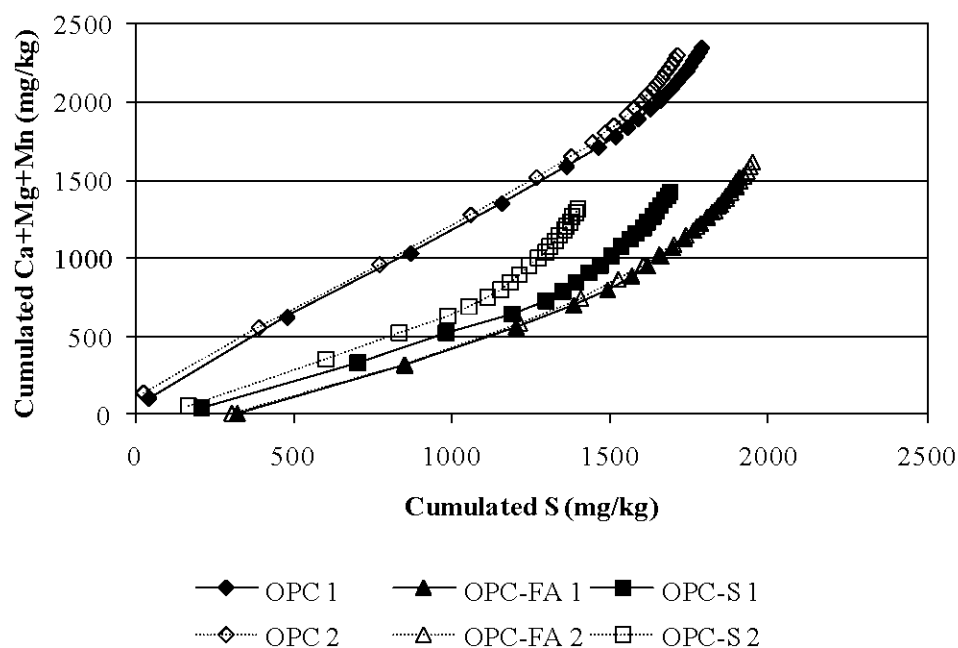


Figure 6.13 Oxidation-neutralization curves of the weathering cells tests.

This phenomenon is due to a chemical coating of the sulphide minerals by carbonates and cementitious phases. Indeed, at the end of the leaching test, the neutralizing potential of CPB samples is still high (between 50 and 80 kg CaCO_3/t), whereas sulphate content is below 0.05 wt%. Moreover, the redox potential, high at 50 days, decreases regularly until the end of the test, showing that the samples become less oxidizing.

Ca released could be due to the dissolution of the cementitious Ca bearing minerals, such as portlandite, calcium aluminates, or Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H) in this range of pH, according to literature data (Glass and Buenfeld, 1999; Peyronnard *et al.*, 2009a). However, the low starting pH of the CPB and low neutralizing capacities observed during the ANC test indicate that portlandite is not significantly present. Thus, the phases to be dissolved would be mainly C-S-H. But the carbonate content of Casa Berardi tailings is high, and can dissolve during the leaching test. Thus, the high Ca release likely is the result of both dissolution of carbonates from the tailings, and the cementitious minerals. At 18 days, a

steady –state seems to be reached, with low S and Ca release, and a stabilization of pH at approximately 8. Arsenic is progressively released from OPC and OPC-S samples until 18 days, while for OPC-FA, the major release step takes place at the beginning of the leaching test. These results clearly show a different behaviour of As-compounds in each matrix.

6.6.3 Solubility and nature of arsenic phases

Arsenic in OPC samples shows a good stability at alkaline pH, while in OPC-FA samples, arsenic is more stable at low pH values (as demonstrated by the ANC and weathering cells tests). Arsenic behaviour is different in the reference tailings sample, and is mainly controlled by arsenopyrite or arsenical pyrite oxidation at neutral pH (Potvin and Bussière, 2007). Thus, As compounds that control As solubility are not the same in the case of uncemented tailings and CPB samples. The XAFS investigation give additional information about the As compounds (Figure 6.14).

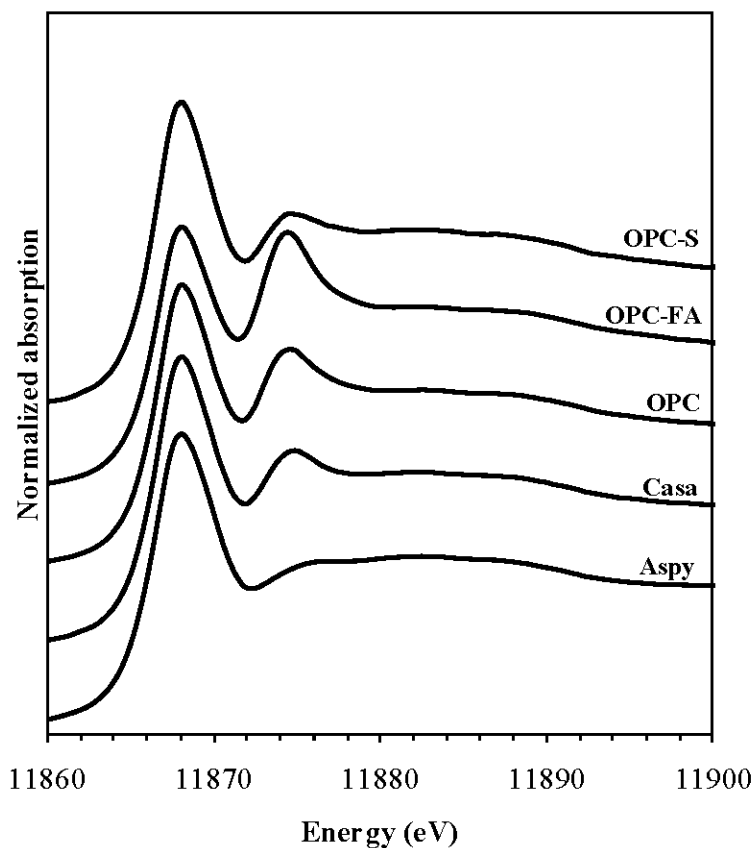


Figure 6.14 As *K*-edge XANES spectra of the CPB samples. XANES spectra of arsenopyrite and Casa Berardi tailings were shown for comparison.

In the As *K*-edge XANES spectra of the samples, the two peaks at 11868 and 11874 eV correspond to As^{1-} and As^{5+} species respectively. As^{1-} is the oxidation state of As in arsenopyrite, and is present in all the samples. Pentavalent As is present in the three CPB samples, and in Casa Berardi tailings. Presence of As^{5+} in Casa Berardi tailings is due to secondary As minerals derived from arsenopyrite. However, for the CPB samples, the relative proportions between As^{1-} and As^{5+} species are different. Thus, the amounts of As compounds formed during hydration is different, depending on the binder used. The amount of As^{5+} increases in OPC and OPC-FA samples, whereas it decreases for OPC-S sample.

For the OPC based mixtures, the leaching tests suggest that calcium arsenates, stable at high pH, could be present (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Picquet, 1995). Linear combinations with known As minerals in XANES regime indicate that calcium arsenates are the most probable As compounds in OPC matrices. Indeed, a low residual was found by fitting the OPC spectrum with a linear combination of Casa Berardi tailings data (95 wt%), and picropharmacolite (a calcium-magnesium arsenate) or arseniosiderite (a calcium-iron arsenate) data (see appendix C).

At low pH, stable well-known As-bearing compounds are iron oxy-hydroxides or iron-arsenic minerals such as scorodite (Picquet, 1995). These compounds are present in OPC-FA samples, along with calcium arsenates, according to the low residual of the fit in XANES regime. The compounds found, in addition to the As minerals of Casa Berardi tailings and calcium arsenates, are scorodite, or arsenic adsorbed onto ferrihydrite.

For OPC-S samples, As release is greater at pH 8 and follows the behaviour of Si (as seen in the weathering cells tests). Arsenic may therefore be associated with the C-S-H. C-S-H dissolution is known to be incongruent, and Ca dissolves usually before Si, by decalcification of the C-S-H gels (Harris *et al.*, 2002). At pH 8, C-S-H dissolution can occur even if the most of Ca release took place before, to neutralize acidity. The XANES results show that low amounts of As^{5+} compounds were present in OPC-S samples (Figure 6.14). The whole XANES spectrum of OPC-S is nearly the same as the spectrum of Casa Berardi tailings. Thus, the hydration processes does not form any new As compounds in those matrices. The mechanism of As retention in OPC-S CPB is likely a physical entrapment of arsenopyrite grains within the cementitious matrix (Dermatas and Meng, 2003; Roy *et al.*, 1992), and particularly within C-S-H gels, in consistency with leaching test results. This is in accordance with the important amount of C-S-H formed during the hydration of slag-based cements (Hill and Sharp, 2002), and CPB in particular (Benzaazoua *et al.*, 2004a).

6.7 Conclusions

The present work, based on a framework of complementary leaching tests, allow to assess the As behaviour in CPBs made of an arsenopyrite-rich tailings. The main results of this study can be summarized as follow:

- Arsenic is less fixed in fly ash-based samples than in other CPB, in a scenario of underground CPB storage, or CPB weathering. As release is the highest for OPC-FA (1.1 mg/l for the TLT), but for the other samples, this value could be reached in the long term (depletion of the binder buffer).

- Arsenic release mechanisms from the CPB monoliths are dissolution at the matrix-solution interface, followed by a very slow moving front. Diffusion of As through the CPB monoliths could sometimes happen.

- Arsenic compounds are different depending on the binder used. They are mostly calcium arsenates for OPC, and a mixture of calcium arsenates and iron-arsenic compounds for OPC-FA. Arsenopyrite grains are entrapped within the C-S-H of the cementitious matrix for OPC-S samples, without formation of new As-compounds.

- The various CPB does not show the same arsenic solubility as respect to pH variation. It depends on both the stability of the major As-bearing phases and the re-precipitation processes that could occur. As-phases in OPC samples are stable at pH 10-8 while for OPC-FA, As-phases are stable below pH 8. In OPC-S samples, As release is related to the dissolution of C-S-H phases, totally solubilised under pH 8. Re-precipitation of other As compounds could occur below pH 8.

6.8 Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the “Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale” and the Canada Research Chair in “Integrated management of sulfidic mine tailings using backfill technology” for their financial and technical support. Casa Berardi gave also important support by supplying the tailings needed for the study. The

XAFS experiments were performed at the Pacific Northwest Consortium–Collaborative Access Team’s (PNC/XOR) beamline at the Advanced Photon Source (APS) at the Argonne facility. PNC/XSD facilities at the Advanced Photon Source, and research at these facilities, are supported by the US Department of Energy - Basic Energy Sciences, a Major Resources Support grant from NSERC, the University of Washington, Simon Fraser University and the Advanced Photon Source. Use of the Advanced Photon Source is also supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract DE-AC02-06CH11357. Special thanks to Dogan Paktunc (CANMET) and Robert Gordon (PNC/XOR), who helped with the experiments at the beamline.

CHAPITRE 7

ARSENIC SPECIATION IN CEMENTED PASTE BACKFILLS AND SYNTHETICALLY PREPARED CALCIUM-SILICATE-HYDRATES: A XAFS STUDY.

Préambule : cet article est rédigé en version préliminaire, et sera soumis à une revue scientifique non encore déterminée après relecture finale de tous les auteurs : *Coussy, S., Paktunc, D.¹, Benzaazoua, M., Rose, J.² Arsenic speciation in cemented paste backfills and synthetically prepared C-S-H : a XAFS study.*

7.1 Résumé

L'arsenic (As) est un des principaux contaminants pour nombreux rejets miniers issus de gisements sulfurés. Il peut représenter un risque environnemental important à cause de sa solubilité élevée. Une nouvelle méthode de gestion des rejets miniers est très utilisée dans les mines modernes : le remblai minier en pâte cimenté (RMPC). Cette technique consiste à mélanger les rejets miniers avec de l'eau (25 % en général) et une faible proportion de liant hydraulique (3 à 7 %), afin de former une pâte qui peut être stockée dans les galeries minières souterraines. Même si le RMPC est principalement employé pour améliorer l'extraction du minerai et pour stocker une partie des rejets miniers, il peut aussi apporter des avantages environnementaux en stabilisant des contaminants comme l'As. Dans cette étude, des investigations par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAFS) ont été menées sur des échantillons de RMPC enrichis artificiellement en As, après 28 et 66 jours de cure. Des analyses par XAFS ont par ailleurs été réalisées sur plusieurs composés arséniés (naturels ou synthétiques), pour obtenir une base de données de spectres de référence. Parmi ces composés références, des échantillons de silicates de calcium hydratés (C-S-H) enrichis en As *via* des processus de co-précipitation ou d'adsorption ont été synthétisés en laboratoire.

¹ Dogan Paktunc, CANMET, Canada. Contribution à l'article : mise en œuvre d'une partie des expérimentations XAFS et aide au traitement des données.

² Jérôme Rose, CEREGE, France. Contribution à l'article: aide au traitement des données.

La nature et la quantité des espèces arséniées dans les RMPC, ainsi que la valence de l'As ont été déterminés par des combinaisons linéaires de spectres de références, lors d'un ajustement par la méthode des moindres carrés. La spéciation de l'As dans les C-S-H a été déterminée par un ajustement en mode EXAFS (Extended X-Ray Fine Structure), en utilisant des courbes théoriques obtenues d'après des calculs *ab initio*.

Les résultats indiquent que la quantité d'As(V) dans les RMPC augmente avec le temps de cure, aux dépens de l'As(III). Les espèces arséniées formées dans les RMPC sont principalement composées d'arséniates de calcium, mais d'autres minéraux secondaires peuvent aussi précipiter, comme des minéraux d'arséniate de fer. De plus, l'utilisation d'un liant à base de cendres volantes favorise l'apparition d'arséniates mixtes de calcium et de fer. Les interactions de l'As avec les C-S-H dans les RMPC semblent peu probables, car les données provenant des C-S-H synthétiques ne décrivent pas de manière adaptée les spectres des RMPC.

Pour ces échantillons de C-S-H, les résultats de l'ajustement EXAFS indiquent que l'As interagit avec les C-S-H *via* des phénomènes de sorption, mais que la précipitation d'arséniates de calcium (sainfeldite) peut avoir lieu à des teneurs élevées en As.

7.2 Abstract

Arsenic (As) is a major pollutant in many mine tailings from sulphur deposits, and it can potentially represent an environmental risk because of its high solubility. A new tailings' management method has become widely used in modern mines: the cemented paste backfill (CPB). It consists of mixing tailings with water (typically 25%) and a low proportion of hydraulic binder (3-7%) to produce a paste that can be stored in underground mine openings. Even if CPB is mainly used for mine ore extraction and tailings storage purposes, it could also provide environmental advantages by stabilizing contaminants such as As. In the present study, X-ray Absorption Spectroscopy (XAFS) investigations were conducted on CPB samples artificially spiked with As, after 28 and 66 days of curing. XAFS analysis were also performed on a variety of As-bearing compounds (natural or synthetic), to provide a database

of reference XAFS spectra. Among these references, samples of Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H) spiked with As through adsorption or co-precipitation were synthesized in the laboratory.

The nature and amounts of the As species in the CPB samples, as well as As valence state were determined by linear combination of the reference spectra, in a least squares fitting procedure. As speciation in C-S-H was determined by Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) fitting using theoretical curves from *ab initio* calculations.

The results indicate that the amounts of As(V) in the CPB samples increases with curing duration, at the expense of As(III). The As species formed in CPB are mainly composed by calcium arsenates, but other secondary minerals could occur, as ferric arsenate. Moreover, the use of fly ash binder promotes the formation of calcium-iron arsenates. Interactions between As and C-S-H in CPB seem unlikely, since the synthetic C-S-H do not describe adequately the unknown CPB spectra.

For these C-S-H samples, EXAFS fitting results indicate that As reacts within C-S-H according to sorption mechanisms, but precipitation of calcium arsenate (sainfeldite) could occur at high As concentrations.

7.3 Introduction

Cemented Paste Backfill (CPB) is a technique widely used in metalliferous mines to fill underground openings with a mix of tailings, water and a hydraulic binder. Such a backfilling provides mechanical strength to the mine stopes while ensuring improved ground stability (Belem and Benzaazoua, 2008; Hassani and Archibald, 1998; Landriault *et al.*, 1997). The main advantages of this technique are to provide better safety to the mine workers, as well as to enhance the recovery of the remaining ore. It also provides an environmental benefit by reducing surface storage requirements for tailings (Fall and Benzaazoua, 2005). Furthermore, tailings management facilities could be a major environmental concern for tailings containing sulphide minerals. Air oxygen and meteoric waters oxidise sulphides minerals and lead to the release of sulphates, metals, and metalloids in the drainage solutions. This phenomenon is

well-known in mining and remains one of the main concerns regarding the mine impacts on the environment. It is called Acid Mine Drainage (AMD) if the pH is acidic, or Contaminated Neutral Drainage (CND, also called Neutral Drainage ND) if the pH remains circum-neutral (Aubertin *et al.*, 2002; Lowson, 1982; MEND, 2004; Plante, 2010). Previous studies have shown that returning a part of the tailings in CPB reduce the reactivity of tailings, by maintaining a high degree of saturation of water that decreases the diffusion rate of oxygen in the material (Godbout *et al.*, 2004; Ouellet *et al.*, 2006; Verburg, 2002). Other studies have shown that CPB can also be considered as a solidification/stabilization technique in reducing the potential of contaminant releases from the tailings (Benzaazoua *et al.*, 2004b; Benzaazoua *et al.*, 2005c; Coussy *et al.*, 2011, Fried *et al.*, 2007; Kwong, 2004; Picquet, 1995). These studies focused only on the release of the contaminants in solution, but did not take into account the mechanism of contaminant immobilization from the solid phases. However, an understanding of the speciation of the contaminants in cementitious matrices is the first step to determine the contaminants stability.

Among the contaminants in AMD, arsenic (As) represents a specific concern because of the high solubility of some As-bearing minerals or compounds in a wide range of pH conditions. Aqueous As species include both pentavalent and trivalent As. The mechanisms of solidification/stabilization of As by cementitious products have been well investigated in previous studies (*e.g.* Dutré *et al.*, 1998; Vandecasteele *et al.*, 2002). Arsenic immobilization by cementitious products involves generally the precipitation of calcium arsenates or calcium arsenites. The composition of calcium arsenates depends on the pH of the pore water and the Ca/As ratio (Bothe and Brown, 1999a). Arsenic can also interact with specific cementitious minerals such as ettringite through co-precipitation or adsorption (Mollah *et al.*, 1998; Myneni *et al.*, 1998). Interaction of As with calcium-silicate-hydrates (C-S-H) is also possible (Halim *et al.*, 2004). However, the mechanisms of interaction and the speciation of As in C-S-H are not well known.

In CPB materials, conditions of hydration are different from conventional solidification/stabilization techniques (Benzaazoua *et al.*, 2004a; Benzaazoua *et al.*, 2010). CPB has high water contents (typically 25%) to ensure the transportation of the paste by gravity in a pipe network whereas the amounts of hydraulic binders are low (*i.e.* 3-7 wt.%).

Moreover, the mixing water involved in CPB is often the process water from the ore processing plants. Such mixing water could contain high amounts of sulfates in solution, especially in gold mines where the SO₂-air process (INCO process) is used to destroy cyanides. These specificities of implementation promote the formation of abundant secondary precipitates containing sulfate, as ettringite, monosulfoaluminates or gypsum, in parallel to normal hydration processes forming typical cementitious minerals as C-S-H, AFm., *etc.* (Benzaazoua *et al.*, 2004a).

The behavior of As in CPB has been studied by environmental assessment methods (Coussy *et al.*, 2011; Fried *et al.*, 2007; Kwong, 2004), and a preliminary mineralogical characterization has been conducted on synthetically prepared CPB (Coussy *et al.*, to be published). Scanning Electron Microscope investigations coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) have demonstrated that i) As is dispersed in the cementitious matrix as localized aggregates of cementitious minerals (C-S-H associated with sulfates); ii) As is always associated with calcium, and with iron and other elements such as phosphorus in other instances. Arsenic can also occur in the form of rare Ca-As-Fe-S compounds measuring 3 to 5 μm across.

Synchrotron-based X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy has been extensively used to elucidate the behavior of heavy metals and metalloids in natural conditions. In particular, As speciation in tailings, determined by XAFS studies provided useful information about the forms of As carriers and their behavior under various environmental conditions (Morin and Calas, 2006; Paktunc *et al.*, 2004; Paktunc *et al.*, 2008). Indeed, XAFS spectroscopy is element specific and provides important information on atomic neighborhood of a target element, as well as on its valence state.

In the present study, XAFS spectroscopy was performed for identification and quantification of the dominant As species in CPB. Synthetic CPB samples made of two hydraulic binders and containing various As amounts under different valence states were studied. Moreover, As adsorption and co-precipitation experiments were conducted on synthetically prepared C-S-H. The speciation of As in various CPB matrices was investigated by linear least-squares fitting of the experimental spectra by reference minerals/compounds.

The speciation of As in C-S-H was assessed by fitting experimental EXAFS curves with theoretical curves from *ab initio* calculations. A comparison of the As speciation in CPB and synthetic C-S-H samples was discussed further.

7.4 Material and Methods

7.4.1 Paste backfill preparation

CPB samples were prepared by mixing the hydraulic binders with calibrated silica, to simulate the tailings, and with synthetic AMD-type waters containing As. The details of the paste backfill preparation are given in Coussy *et al.* (2010) and Coussy *et al.* (2011).

7.4.1.1 Synthetic contaminated mine waters

Two synthetic solutions were prepared with the purpose to simulate AMD-type waters containing As. All chemical reagents were provided by Sigma-Aldrich Company and were chosen for their high solubility, particularly sodium arsenate ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and sodium arsenite (NaAsO_2) as shown in previous studies (Leist *et al.*, 2003; Mollah *et al.*, 1998). The reagents were mixed together, and then sulphuric acid and deionized water were added to obtain three loading levels of synthetic AMD-type solutions (Zagury *et al.*, 2006). Aliquots of these solutions were analyzed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) on a Jobin Yvon ULTIMA 2 spectrometer, and by ion chromatography (Dionex IC25). Synthetic waters composition is shown in Table 7.1.

Table 7.1 Synthetic acid mine drainage (AMD)-type water compositions

<i>Component</i>	<i>Solution 0</i>	<i>Solution 1</i>	<i>Solution 2</i>	<i>Solution 3</i>	<i>Source</i>
	<i>(mg.l⁻¹)</i>	<i>(mg.l⁻¹)^a</i>	<i>(mg.l⁻¹)^a</i>	<i>(mg.l⁻¹)^a</i>	
As _{tot}	0 (<DL)	80	360	3700	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O, NaAsO ₂
Fe ²⁺	0 (<DL)	1090	4400	2910	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Cu ²⁺	0 (<DL)	39	260	130	CuSO ₄
Zn ²⁺	0 (<DL)	44	190	130	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
Ca ²⁺	0 (<DL)	250	190	290	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Na ⁺	0 (<DL)	38	160	2630	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O, NaAsO ₂
SO ₄ ²⁻	0 (<DL)	3060	13200	11470	H ₂ SO ₄ (complement)

<DL: below detection limit

^aUncertainty on these results is $\pm 5\%$

Arsenic was added as As(III) and As(V) species in equal amounts. This proportion was chosen arbitrarily, because As could occur in conditions of AMD in these two forms at various amounts (Bodénan *et al.*, 2004; Casiot *et al.*, 2007; Cheng *et al.*, 2009; Salzsauler *et al.*, 2005). Solution 3 is the most concentrated in As. Only the samples synthesized with solution 2 and 3 were analyzed by XAFS, because of the low As concentrations of solution 1. The blank solution (reference) was deionized water (solution 0).

7.4.1.2 Hydraulic binders and paste backfill formulation

Two types of binders were tested: CEM I - Type 10 Ordinary Portland Cement (also called GU) provided by Lafarge France, and a mix of Portland cement and silico-aluminous fly ashes (Silicoline) provided by Surschiste company. Silica powder and hydraulic binders were mixed together before the progressive addition of AMD-type waters. The characteristics of the different mixtures prepared in this study are summarized in Table 7.2.

Table 7.2 Paste backfill characteristics

<i>Names</i>	<i>Portland cement (wt%)</i>	<i>Fly ash (wt%)</i>	<i>AMD type solution</i>	<i>Curing duration (days)</i>
QC2-66	100	0	2	66
QC3-28	100	0	3	28
QF2-66	60	40	2	66
QF3-1-28	70	30	3	28
QF3-2-28	50	50	3	28

Plastic cylinder moulds of 4 cm diameter and 10 cm height were casted with the paste mixtures. A geotextile foil was placed at the bottom of the moulds and a hole was drilled through the plastic to allow the excess water to be drained. The cylinders were then stored in a humid atmosphere at room temperature for a curing duration of 28 and 66 days (Table 7.2).

7.4.2 Synthesis of C-S-H gels and adsorption/co-precipitation experiments

Sample preparations were carried out in a glove box (N_2 atmosphere), to avoid possible carbonation and precipitation of $CaCO_3$. C-S-H gels were synthesized using a modified “direct reaction method” (Atkins *et al.*, 1992; Walker *et al.*, 2007). Anhydrous powders of CaO and SiO_2 (silica fume) were mixed at a specific *Ca/Si* ratio in HDPE centrifuge tubes, to reach a total weight of 3 g per sample. *Ca/Si* ratios were chosen at 0.8, 1.1, 1.4 and 1.8, with respect to the values currently encountered in C-S-H gels of hardened cements (Richardson, 1999). 30 ml of deionised water - degassed by boiling and cooling in the glove box - was added in each tube. The suspensions were periodically agitated during 15 days, and centrifuged (15 min, $3600\times g$). The supernatant water was removed and C-S-H gels were dried in the glove box before adsorption experiments.

Adsorption experiments were inspired in part from the previous work of Bonhoure *et al.* (2006) on selenium. In our experiment, two solutions of sodium arsenate heptahydrate [$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$] were prepared, to reach As target concentrations of 3 and $1.5 g.l^{-1}$ (called

solution 1 and 2 respectively). ICP-AES analyses of the solutions have given values of 2860 and 1440 mg.l⁻¹ for solution 1 and 2 respectively, indicating that nearly all the sodium arsenate content was solubilized. 20 ml of each arsenate solution was added to the C-S-H in the centrifuge tubes and the suspensions were periodically shaken during two weeks. At the end of the experiment, all suspensions were centrifuged (1h, 3600×g), and the supernatant waters were analyzed by ICP-AES, to determine the percentage of As uptake by the C-S-H. These values are given in Table 7.3.

Table 7.3 Arsenic uptake by adsorption on synthetic C-S-H gels

<i>Names</i>	<i>Ca/Si atomic ratio of C-S-H</i>	<i>Arsenic content in initial solution (mg.l⁻¹)</i>	<i>Arsenic content in the supernatant (mg.l⁻¹)</i>	<i>Percentage of arsenic uptake (%)</i>
C-S-H 0.8-1	0.8	2860	96	96.6
C-S-H 0.8-2	0.8	1440	41	97.1
C-S-H 1.1-1	1.1	2860	1	99.9
C-S-H 1.1-2	1.1	1440	<DL	100
C-S-H 1.4-1	1.4	2860	<DL	100
C-S-H 1.4-2	1.4	1440	<DL	100
C-S-H 1.8-1	1.8	2860	<DL	100
C-S-H 1.8-2	1.8	1440	<DL	100

<DL: below detection limit (0.06 mg.l⁻¹)

C-S-H obtained through co-precipitation were synthesized by the same way than pure C-S-H, except that solid sodium arsenate powder was added to lime and silica fume in the first step. 30 ml of deionised and degassed water was added to each tube, and the suspensions were shaken during 15 days before centrifugation (1h, 3600×g). After supernatant removal, the C-S-H gels obtained through co-precipitation were dried under N₂ atmosphere. The composition of the C-S-H obtained through co-precipitation is given in Table 7.4.

Table 7.4 Characteristics of the C-S-H samples obtained through co-precipitation

<i>Names</i>	<i>Ca/Si atomic ratio</i>	<i>Total arsenic content (mg)</i>	<i>Ca/As atomic ratio</i>
CoC-S-H 0.8-1	0.8	60	29
CoC-S-H 0.8-2	0.8	30	58
CoC-S-H 1.1-1	1.1	60	35
CoC-S-H 1.1-2	1.1	30	69
CoC-S-H 1.4-1	1.4	60	39
CoC-S-H 1.4-2	1.4	30	77
CoC-S-H 1.8-1	1.8	60	43
CoC-S-H 1.8-2	1.8	30	86

C-S-H gels composition was checked by X-Ray Diffraction, on a Brücker D8 Advance diffractometer with ceramic X-ray tube and Cu anode (Cu K α radiation). Samples were scanned with steps of 0.005°, between $2\theta = 5$ and 60°, with a counting time of 2 s per step. Investigations with SEM-EDS were also carried out and conducted on a HITACHI S-3500N VP-SEM coupled to an X-Max Silicon Drift Detector EDS system (Oxford instruments).

7.4.3 X-ray absorption fine structure experiments

The experiments were carried out at the Pacific Northwest Consortium Synchrotron Radiation Facility (PNCSTRF) bending magnet beamline of the Advanced Photon Source (Argonne, IL, USA), and at the Hard X-ray Micro-Analysis (HXMA) superconducting Wiggler beamline of the Canadian Light Source (Saskatoon, SK, Canada). The CPB samples and the reference minerals analyzed were listed in Table 7.5.

Table 7.5 CPB samples and references samples analyzed by XAFS

<i>Sample</i>	<i>Name/composition</i>	<i>Beamline</i>	
Reference compounds	arseniosiderite	PNCSRF	
	yukonite	PNCSRF	
	synthetic Ca-Fe arsenate ^a	PNCSRF	
	micropharmacolite	PNCSRF	
	johnbaumite	HXMA	
	NaCaAsO ₄ ·7.5H ₂ O	HXMA	
	synthetic ferric arsenate (FeAsO ₄ ·4-7H ₂ O)	PNCSRF	
	As adsorbed onto ferrihydrite ^b	PNCSRF	
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.5H ₂ O	PNCSRF	
	sodium arsenate (Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O)	PNCSRF	
	scorodite	PNCSRF	
	CoC-S-H 0.8-1	HXMA	
	CoC-S-H 1.4-1	HXMA	
	C-S-H 0.8-1	HXMA	
	C-S-H 1.4-1	HXMA	
	arsenic trioxide (As ₂ O ₃)	PNCSRF	
	sodium arsenite (NaAsO ₂)	PNCSRF	
	CPB samples	QC2-66	PNCSRF/HXMA
		QC3-28	HXMA
		QF2-66	PNCSRF/HXMA
QF3-1-28		HXMA	
QF3-2-28		HXMA	

^aunknown Ca-Fe-arsenate synthesized from 0.3M Na₂HAsO₄·7H₂O, 0.3M Fe(NO₃)₃·9H₂O and 0.2M Ca(NO₃)₂·4H₂O.

^bFe/As ratio = 8

Only the coprecipitation (CoC-S-H) and adsorption (C-S-H) samples with Ca/Si ratios of 0.8 and 1.4 were analyzed. NaCaAsO₄·7.5H₂O was synthesized under N₂ atmosphere according to the method of Moon *et al.* (2008). The other reference samples used in the study were synthetically prepared compounds and natural materials (unpublished) provided by

CANMET (Canada), and LEM (France). The preparation of the synthetic reference samples is detailed elsewhere (Paktunc *et al.*, 2008). The purity of the reference minerals was checked by XRD.

The most concentrated samples (*i.e.* some reference minerals) were thoroughly ground and mixed with boron nitride to dilute them to about 1 wt.% As. The other samples (*i.e.* all CPB samples and some reference minerals) were finely ground and used as it is in the experiments.

X-ray Near Edge Structure (XANES) and Extended X-ray Fine Structure (EXAFS) spectra were recorded at the As K-edge. The monochromator used was a double Si(111) – Si(220) crystal for both experiments. The XAFS spectra were collected at room temperature in both transmission and fluorescence modes. A gold foil was placed between the second and third ionization chamber for energy calibration. Each sample was scanned between 4 to 6 times, to increase the signal-to-noise ratio in the EXAFS region.

All the absorption spectra were calibrated according to the Au-L edge position and were aligned. EXAFS spectra were extracted using a spline function adjusted by minimizing the Fourier transform magnitude at radial distances $<0.85\text{\AA}$ (a half of the first interatomic distance). The spectra were weighted by k^3 to amplify the oscillations at high k . EXAFS spectra were deglitched if necessary. Radial structure functions were obtained by Fourier transform of the EXAFS k^3 -weighted functions between 3 to 13\AA^{-1} , using a Hanning apodization function. Data reduction was accomplished by ATHENA (Ravel and Newville, 2005).

The scans of each CPB sample were compared in XANES region to check the stability of the As valence state under the beam. In all cases, the scans were similar and do not show any shift in the respective proportion of As(V) and As(III).

The As species of CPB were first determined by linear combination of the reference minerals in a least-squares fitting of CPB XAFS spectra. Linear combinations were done between -20 eV (pre-edge) and +30 eV (post-edge) in the XANES region, and between 3 to

13 Å⁻¹ in the EXAFS region. The statistical parameter used in the study was the residual, misfit between data and linear combination fit, given as a misfit percentage:

$$R = \frac{\sum(data - fit)^2}{\sum data^2} \times 100 \quad [7-1]$$

The sum of the wt.% of each compound obtained after least square fitting calculations was also used as a goodness-of-fit parameter, since it should reach values close to 100 wt.% in a reliable reconstitution. Linear combinations with reference minerals and least square fitting were accomplished by ATHENA. A modified version of the method used by Isaure *et al.* (2002) was applied to the linear combination and least square fitting in EXAFS regime. The first end-member was given by the lowest *R* parameter found for one-component fitting, using all the reference spectra. The second end-member was chosen by fitting the sample spectra with the first end-member, and trying all other references as second end-member. The same method was repeated for the 3rd end-member, *etc.* Between each step, the decrease of the *R* parameter was checked. The addition of new end-members to the linear combination was stopped when the decrease of the *R* parameter remained below 10%. The value of the decrease of the *R* parameter was taken lower than the value of 20 % suggested by Isaure *et al.* (2002). Indeed, the XAFS spectra indicate an important contribution of the signal of the first As-O bonding, which could hide the other shells. The addition of other end-members to the first arsenate end-member may not reduce significantly the *R* parameter, whereas this addition has a real meaning in terms of As speciation, since it can improve significantly the fit as shown by visual inspection.

EXAFS spectra fitting were accomplished by ARTEMIS (Ravel and Newville, 2005) for the C-S-H samples. The analysis was performed with theoretical phase and amplitude functions generated in FEFF6 from johnbaumite [Ca₅(AsO₄)₃OH] and tiragalloite [Mn₄(AsSi₃O₁₂(OH))]. The value of the amplitude reduction factor (*S*₀²) was fixed to 0.85. Because the signal of the second shell in Fourier transform (FT) was weak for all the samples, the curve fitting was first performed in *q* space (inverse Fourier Transform), between *R* values allowing isolating each peaks in FT. However, Δ*R* had to be adjusted, to

obtain a number of floating parameters lower than the number of independent data points defined by (Penner-Hahn, 1999):

$$N_{ind} = \frac{2\Delta R \Delta k}{\pi} \quad [7-2]$$

The final curve fitting was performed in k space (EXAFS), by using the refined coordination numbers obtained in the first step for the second and third shells as fixed values. The goodness-of-fit parameter used was the residual factor defined by:

$$R_f = \frac{\sum(k^3 \chi_{exp} - k^3 \chi_{theo})^2}{\sum(k^3 \chi_{exp})^2} \quad [7-3]$$

The reduced χ^2 parameter (Stern *et al.*, 1995) was also used as goodness-of-fit parameter when the number of variable parameters was fixed.

In the final curve fitting, the multiple scattering (MS) paths within the As-O tetrahedra were taken into account. The paths were added if an improvement in the fit was observed, with a maximum of 3 different MS paths: a three legs As-O-O path, a four legs As-O-As-O path (collinear) and a four legs non-collinear As-O-As-O path. The Debye-Waller (DW) factors for these MS paths were fixed according to an independent vibration approximation model (Sakane *et al.*, 1998). Thus, for As-O-O and non-collinear As-O-As-O, the DW factor equals approximately twice the DW of the single scattering (SS) As-O, whereas for collinear As-O-As-O, the DW factors equals four times the value of the DW of the SS As-O. The coordination numbers of the MS were fixed to their theoretical values, as well as their half path lengths, calculated with the values of the distances As-O found in the models, and with the O-O distances of the theoretical tetrahedron.

7.5 Results

7.5.1 Arsenic behavior in synthetically prepared CPB

7.5.1.1 XANES results and determination of the As valence state in CPB

The As K-edge XANES spectra of the five CPB samples are presented in Figure 7.1.

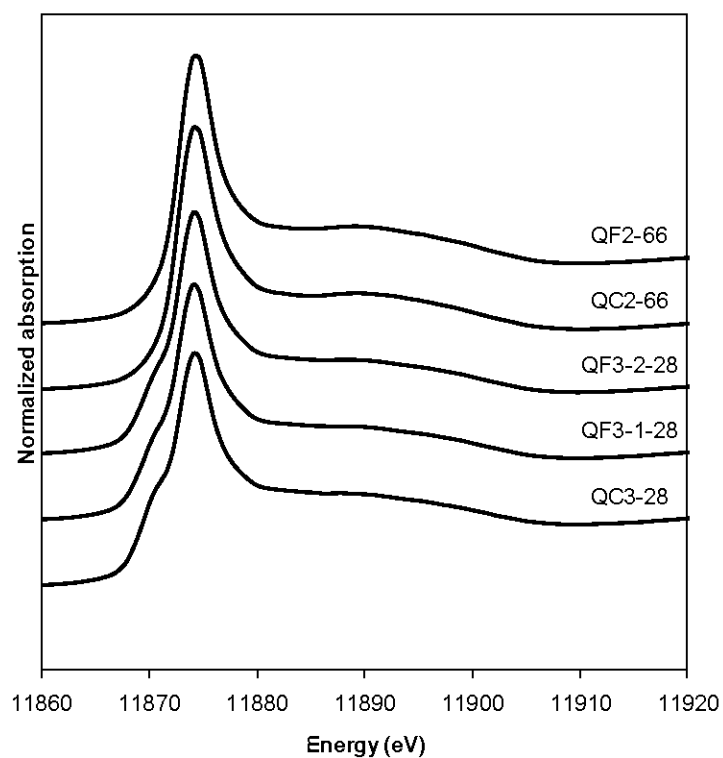


Figure 7.1 As K-edge XANES spectra of the CPB samples.

QF2-66 and QC2-66 spectra are similar since they show only one white-line peak at the same energy position. In the samples cured for 28 days (*i.e.* QC3-28, QF3-1-28 and QF3-2-28) a second peak is visible as indicated by the presence of a shoulder at ~ 4 eV before the main peak. The first derivative spectra of the XANES data are plotted in Figure 7.2, to locate the peak energies at the first inflection points.

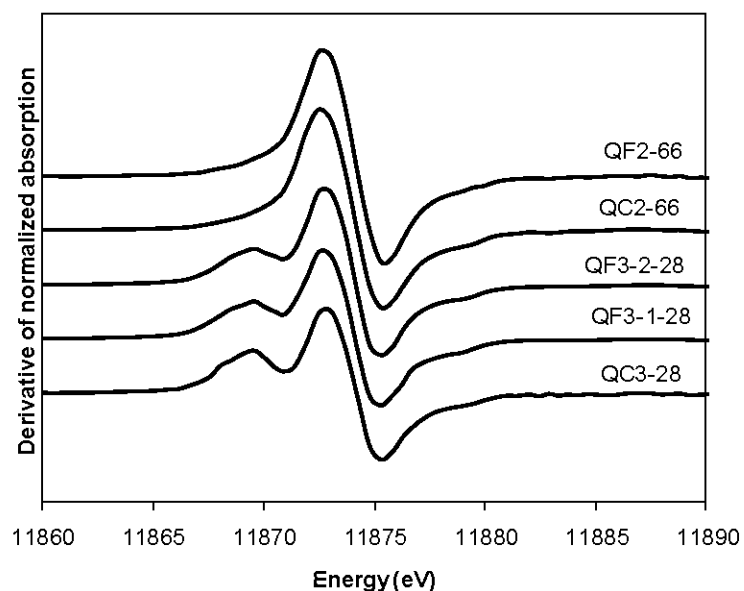


Figure 7.2 Comparison of white-line peaks of CPB samples in the first derivative of the XANES spectrum. An inflection point at 11869 eV is present for QC3-28, QF3-1-28 and QF3-2-28, indicating the presence of As(III) in those samples.

The main white-line peak at 11873 eV indicate the presence of As(V) in all the CPB samples. The first peak at 11869 eV in the samples cured at 28 days is typical of the presence of As(III).

A quantification of the amounts of As(III) and As(V) for the CPB samples cured at 28 days was done by linear combination in XANES region with two reference minerals. The first one was micropharmacolite, a calcium magnesium arsenate, and was chosen because of its similarity to the arsenate compounds occurring in CPB samples, as shown further in part 7.5.1.2. The second one was an arsenite compound. Among the two As(III) compounds tested, *i.e.* As_2O_3 and sodium arsenite (NaAsO_2), the latter provided lower residuals and better simulation of the experimental spectra. The results of the least square fitting with the linear combinations are shown in Table 7.6. The proportion of the As(III) species is ~ 30 wt.% in all the samples. It seems that the increased amounts of fly ash in CPB enhance the formation of As(V) compounds at the expense of the As(III) species.

Table 7.6 Determination of the respective amounts of arsenate and arsenite in CPB samples cured at 28 days by least square fitting in XANES region

<i>Sample</i>	<i>As(V) (picropharmacolite) (wt. %)</i>	<i>As(III) (sodium arsenite) (wt.%)</i>
QC3-28	70	35
QF3-1-28	74	30
QF3-2-28	78	26

After 66 days of curing, all the As is present as arsenate (As(V)) in the CPB samples (QC2-66 and QF2-66).

7.5.1.2 EXAFS data analysis

The EXAFS spectra of the CPB samples used in the analysis were the fluorescence spectra for QC2-66, QF2-66 and QC3-28, and transmission spectra for QF3-1-28 and QF3-2-28. The choice was done in relation to the As amounts in CPB (*i.e.* fluorescence spectra for dilute samples), and with a visual inspection of the spectra.

The k^3 -weighted EXAFS spectra of the five CPB samples were presented in Figure 7.3. The EXAFS spectra of QC2-66 and QF2-66 samples are broadly similar. The same thing is true for QC3-28, QF3-1-28 and QF3-2-28 spectra. The small differences between the spectra of the CPB samples cured at 28 and 66 days are related to the presence of arsenite in the 28-day samples (see part 7.5.1). These differences are visible on the 3rd and 4th positive oscillations which are more flattened for the samples cured for 28 days. However, there are some differences among the CPB samples of a same curing duration. The shapes of the 2nd and 3rd positive oscillations are slightly more spread out for QC2-66 than they are for QF2-66. In the case of the samples cured for 28 days, an oscillation at 11 Å⁻¹ is present in QF3-1-28 and it is likely in QC3-28, but not in QF3-2-28. Moreover, the shape of the 3rd oscillation shows some subtle differences between QC3-28, QF3-1-28 and QF3-2-28.

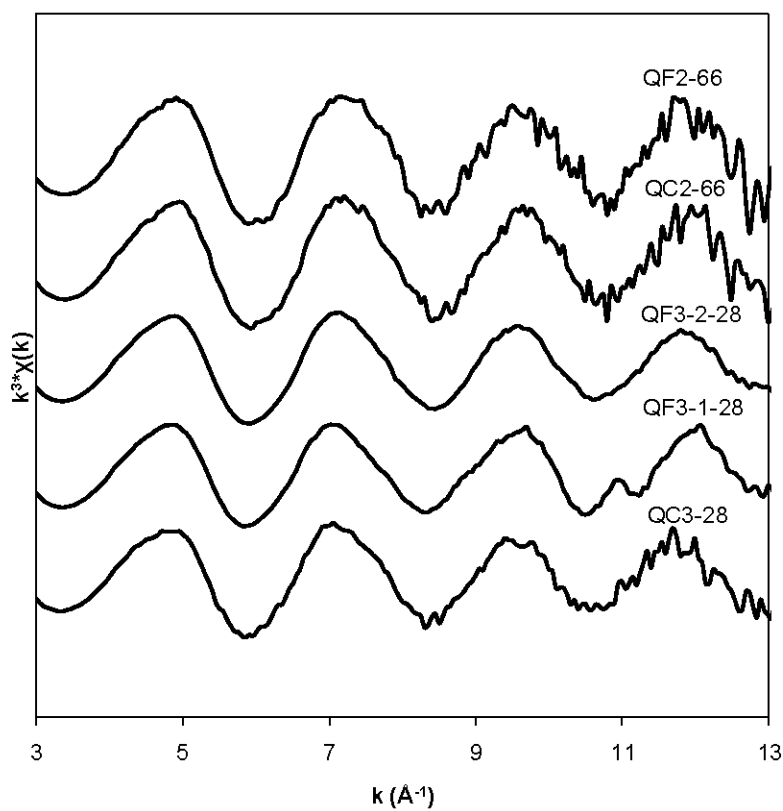


Figure 7.3 As K-edge k^3 -weighted extended X-ray absorption fine structure spectroscopy spectra of the CPB samples.

The Fourier transform radial structure functions presented in Figure 7.4 show only one major peak at $\sim 1.3 \text{\AA}$ (uncorrected for phase shift) in all the CPB, the following radial peaks being secondary. Thus, the similarities of the EXAFS spectra from a sample to another is imposed by the interactions in the first atomic shell.

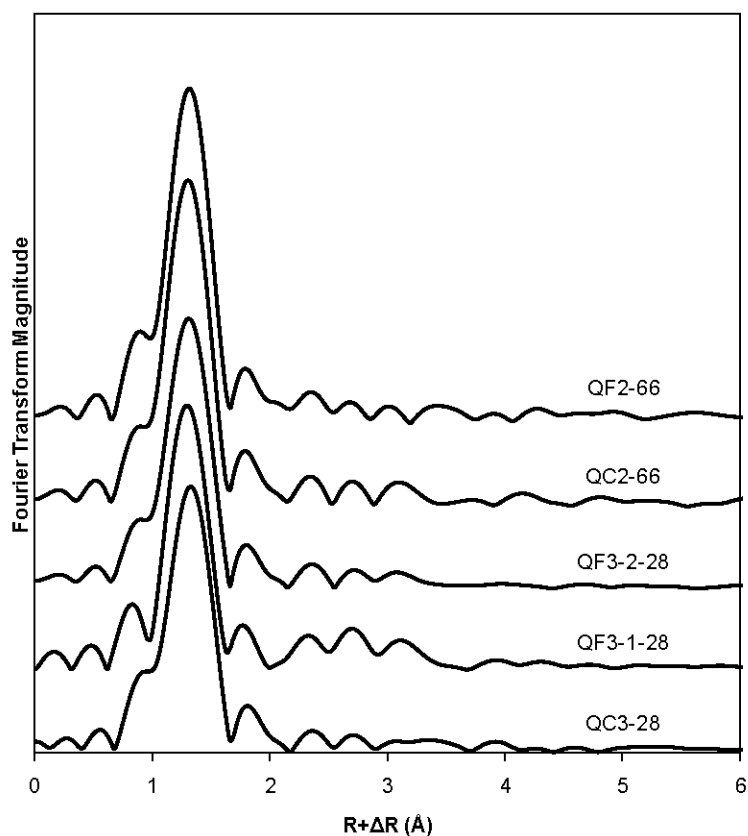


Figure 7.4 Fourier Transform magnitude of the k^3 -weighted EXAFS spectra of the CPB samples between 3 and 13 \AA^{-1} (uncorrected for phase shift).

Arsenic speciation in CPB samples was evaluated by linear combinations of a variety of calcium and ferric arsenates because their presence in some cementitious matrices are likely based on the studies of Bothe and Brown (1999a) and Moon *et al.* (2008). Synthetic johnbaumite [$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$] was also tested because its presence was indicated by recent studies on CPB (Coussy *et al.*, 2010). Moreover, the synthetic C-S-H samples obtained through sorption and co-precipitation were also analyzed in order to test the assumption of an interaction between C-S-H and As (Halim *et al.*, 2004). The least-squares fitting results are given in Figure 7.5. The results of the best fits for each CPB samples show reliable goodness-of-fit parameters, with values below 7%.

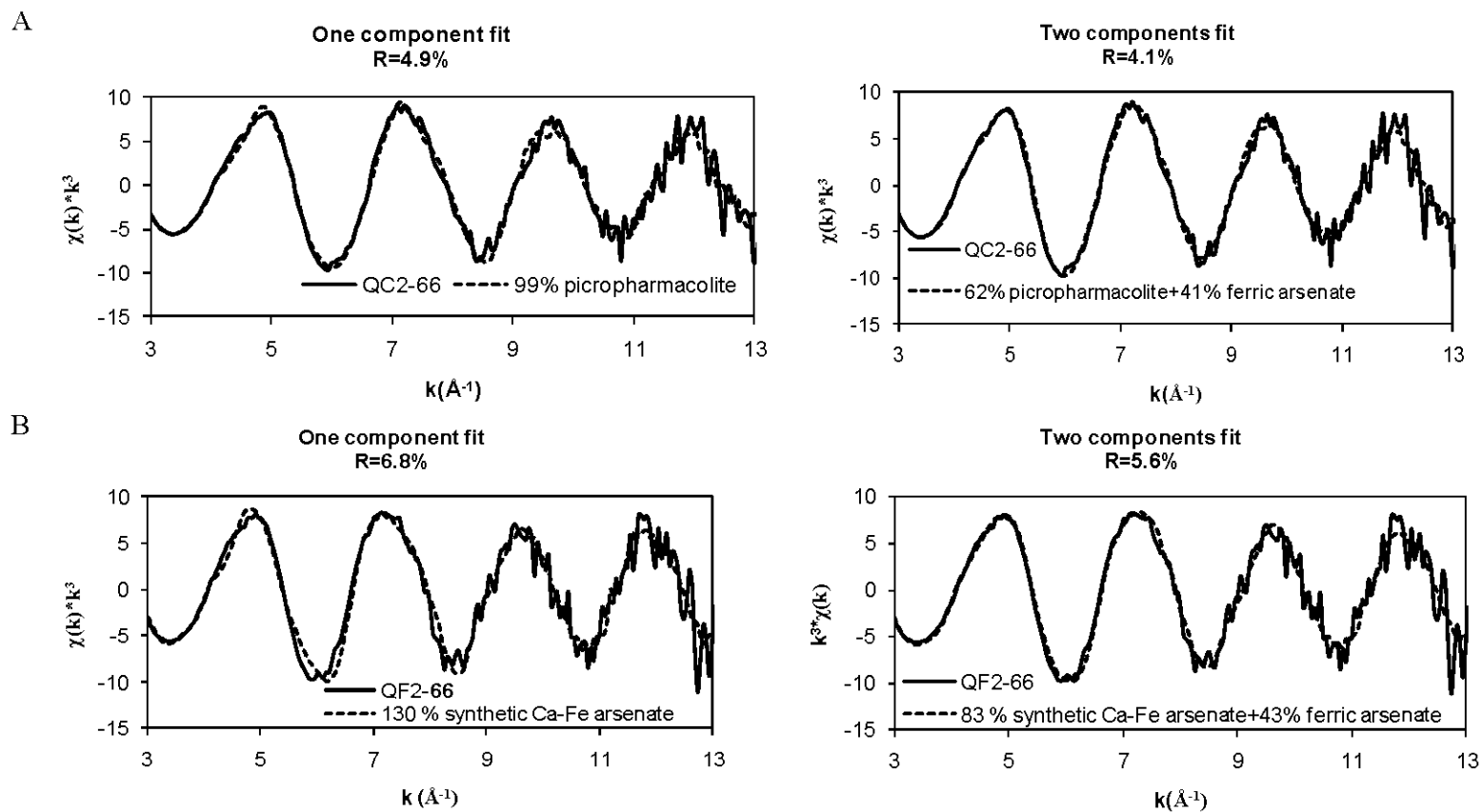
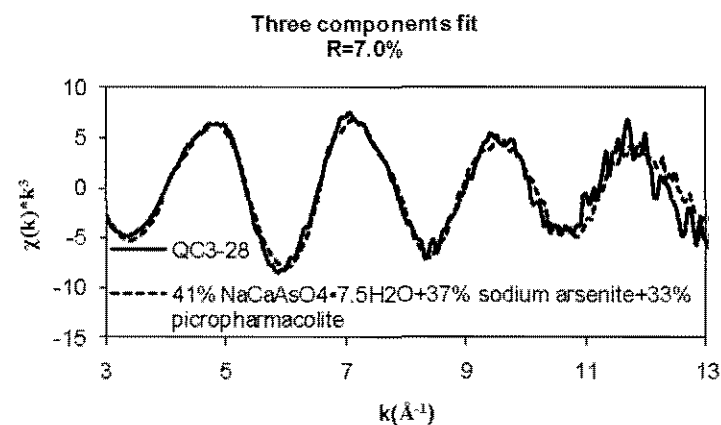
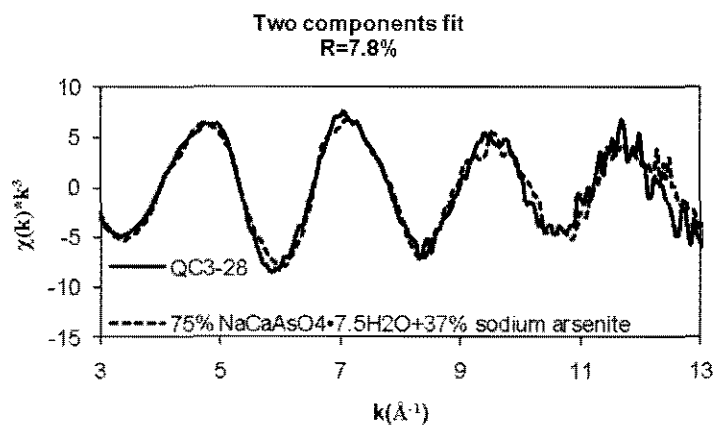


Figure 7.5 Least squares fit of EXAFS spectra for CPB samples with a combination of one or two As references. A: QC2-66, B: QF2-66.

C



D

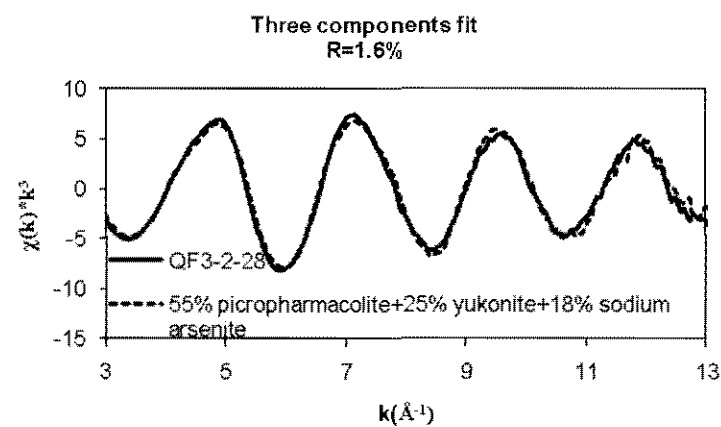
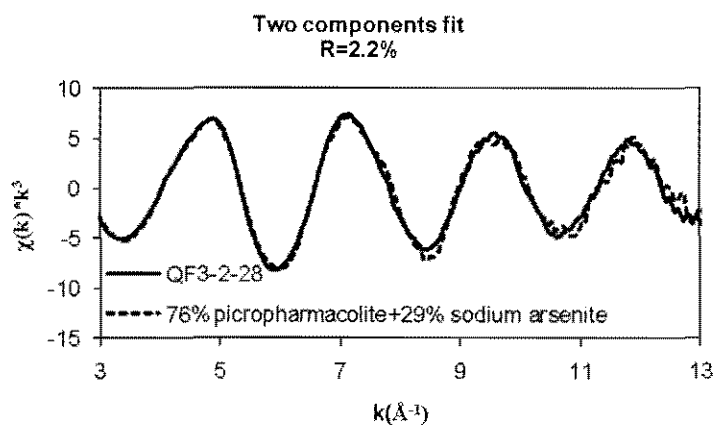


Figure 7.5 (continued) Least squares fit of EXAFS spectra for CPB samples with a combination of two or three As references. C: QC3-28, D: QF3-2-28.

E

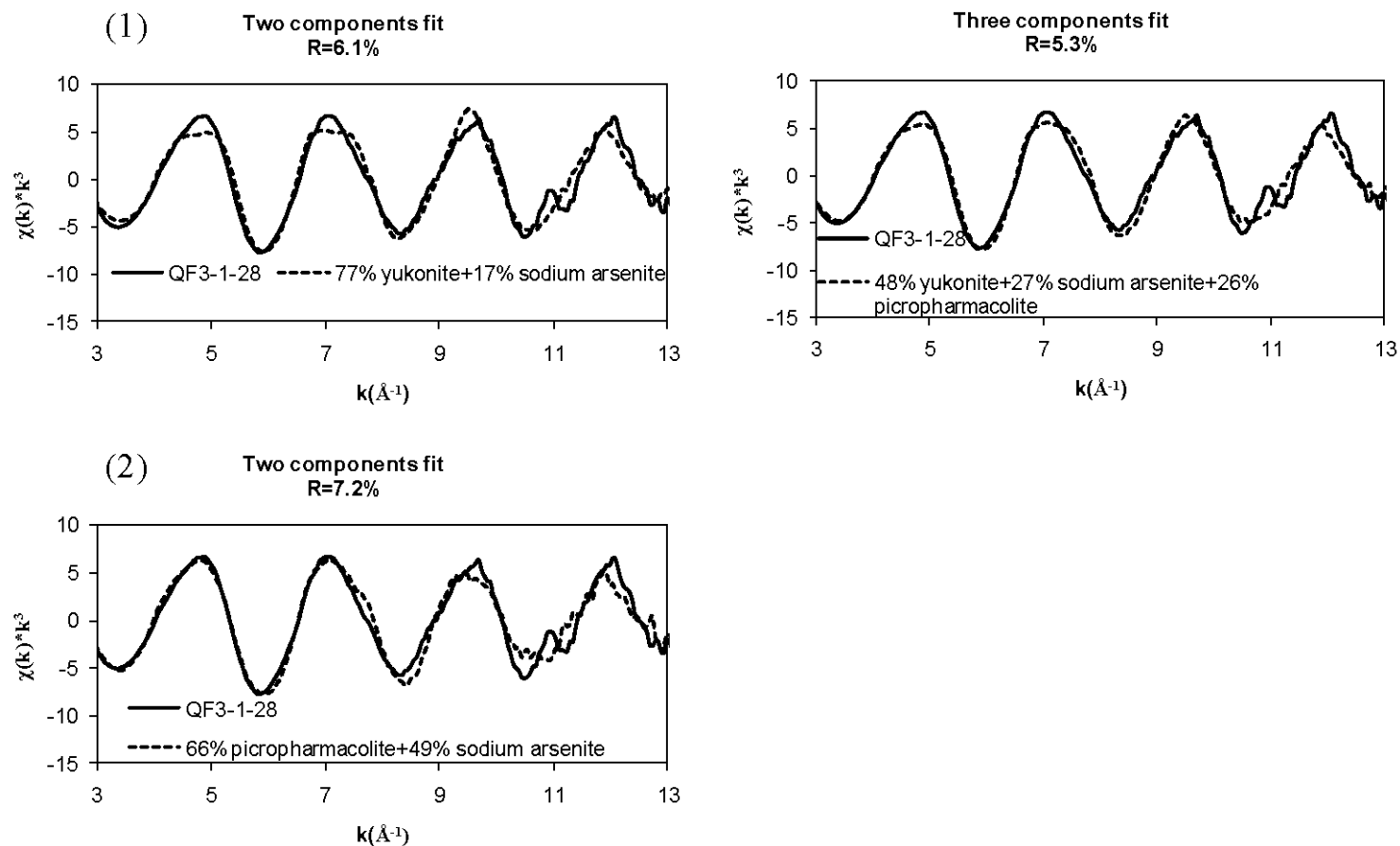


Figure 7.5 (continued) Least squares fit of EXAFS spectra for CPB samples with a combination of two or three As references. E: QF3-1-28.

For Portland cement based samples (QC samples), the major compound is a calcium arsenate (picroparmacolite or $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, see Figure 7.5 A and C). Minor amounts of ferric arsenate are also likely to be present in QC2-66 sample. More specifically, for QC2-66 (Figure 7.5 A), the mixture of calcium arsenate (picroparmacolite-type) and ferric arsenate seems to be reliable since the R factor is below 5%, and the sum of the weight percentage of each compound is close to 100%. For QC3-28 (Figure 7.5 C), in addition to sodium arsenite, a mixture of $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ and picroparmacolite used respectively as the second and third components, gives a reliable fit. However, the improvement is minor with the addition of picroparmacolite as the third compound.

For fly ash based samples (QF samples), a Ca-Fe arsenate (yukonite or the synthetic unknown Ca-Fe arsenate) is present in association with Ca arsenates (Figure 7.5 B, D and E). However, the fit is sometimes not very reliable, for example sample QF3-1-28 where the oscillation at 11 \AA^{-1} is not taken into account (Figure 7.5 E), and the first oscillations are sometimes flatten. For this sample, the addition of picroparmacolite improves significantly the fit for the first oscillations, even if the goodness-of-fit parameter is higher than with yukonite (Figure 7.5 E (2)). Interestingly, linear combinations with C-S-H data do not give reliable fits with the CPB spectra. In this case, the model compounds do not describe adequately the unknown CPB spectra.

7.5.2 Arsenic speciation in synthetic C-S-H

7.5.2.1 XRD and SEM results

X-ray diffraction analyses indicate the presence of amorphous compounds in both the adsorbed and co-precipitated C-S-H samples. It appears that the specific precautions taken to keep the samples away from CO_2 were not sufficient to prevent the formation of carbonates. Minor amounts of calcium carbonates (calcite or vaterite) formed in all the samples, especially in the samples with high Ca/Si ratios (see diffractograms in appendix D). Some C-S-H samples such as C-S-H 0.8 show additional peaks that could be attributed to sainfeldite [$\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. These peaks are apparent in the C-S-H samples with high As concentrations.

SEM-EDS investigations have shown that the C-S-H particles contain Ca, Si and minor As.

7.5.2.2 EXAFS data analysis

The EXAFS spectra of the C-S-H samples are similar (Figure 7.6).

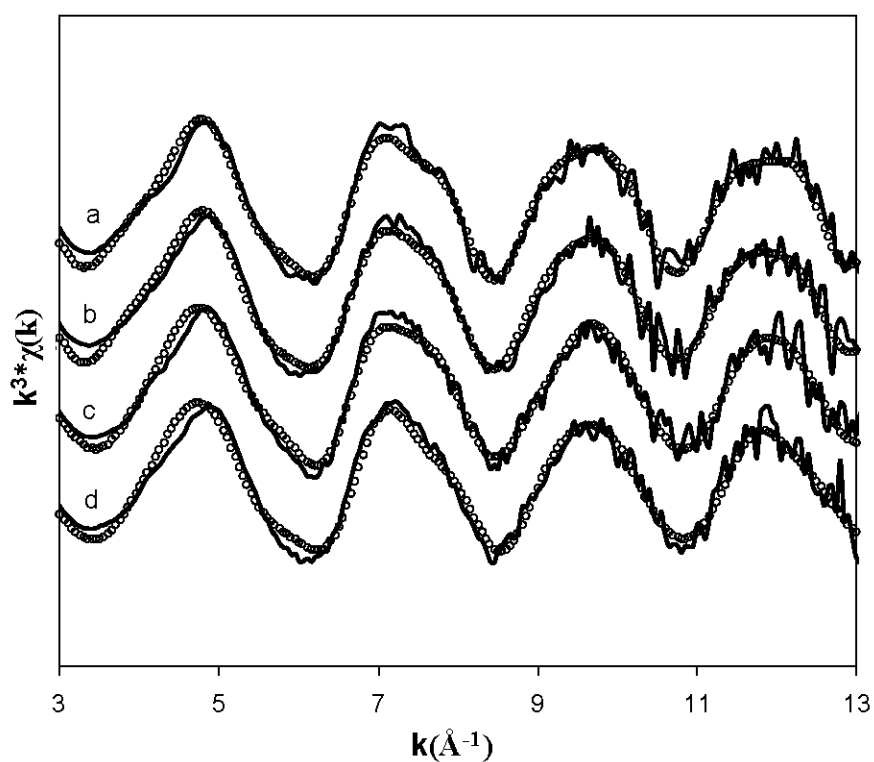


Figure 7.6 As K-edge k^3 -weighted EXAFS spectra of the C-S-H samples. Solid lines represent the experimental data and lines with circle represent fitted data. a. C-S-H 0.8-1, b. CoC-S-H 0.8-1, c. C-S-H 1.4-1, d. CoC-S-H 1.4-1.

The FT magnitude of the EXAFS spectra indicate a major peak at $\sim 1.3\text{\AA}$ for all the samples (uncorrected for phase shift), which corresponds to an As-O distance (Figure 7.7).

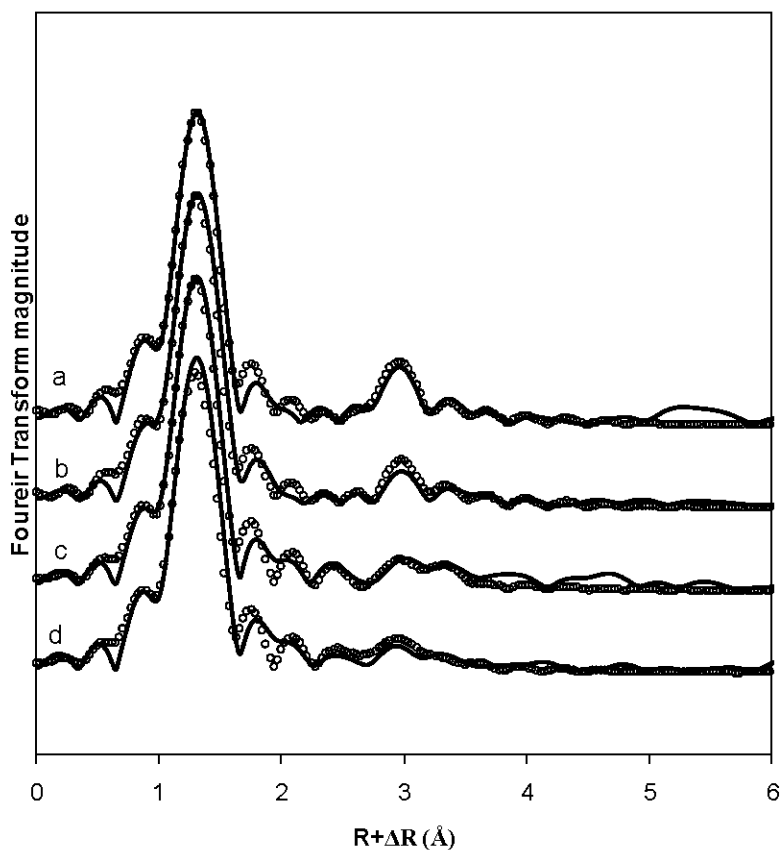


Figure 7.7 Fourier Transform magnitude of the k^3 -weighted EXAFS spectra of the C-S-H samples between 3 and 13 \AA^{-1} (uncorrected for phase shift). Solid lines represent the experimental data and lines with circle represent fitted data. a. C-S-H 0.8-1, b. CoC-S-H 0.8-1, c. C-S-H 1.4-1, d. CoC-S-H 1.4-1.

Two secondary peaks, located between 3 and 3.5 \AA (uncorrected for phase shift), suggests the presence of second and third neighbors not far from each others. These interactions are considered real since the peaks are present in all the scans for each sample, and are higher than the background. These peaks could be due to both Si and Ca scattering atoms as suggested by the SEM-EDS results. However, the presence of sainfeldite in some samples would give priority to As-Ca interactions. EXAFS fitting was performed by testing successively Ca and Si atoms as the second neighbors. The results are given in Table 7.7 and the fits are shown in Figures 7.6 and 7.7.

Table 7.7 EXAFS fitting results and local environment around central As atoms for C-S-H specimens

<i>Sample</i>	<i>Shell^a</i>	<i>N</i>	<i>R(Å)</i>	$\sigma^2 10^{-3}$ (Å^2)	$\Delta E_0(\text{eV})$	<i>R_f</i>
C-S-H 0.8-1	As-O	3.99 ± 0.49	1.69 ± 0.01	1.1 ± 0.7	5.9	0.0059
	<i>As-O-O</i>	12*	3.14*	2.3*		
	<i>As-O-As-O (collinear)</i>	4*	3.38*	4.6*		
	<i>As-O-As-O (non-collinear)</i>	12*	3.38*	2.3*		
	As-Ca ₁	1.5*	3.24 ± 0.02	2.1 ± 1.8		
	As-Ca ₂	1*	3.69 ± 0.06	4.4 ± 6.6		
CoC-S-H 0.8-1	As-O	4.16 ± 0.60	1.69 ± 0.01	1.4 ± 0.8	5.6	0.0075
	<i>As-O-O</i>	12*	3.14*	2.9*		
	<i>As-O-As-O (collinear)</i>	4*	3.38*	5.8*		
	<i>As-O-As-O (non-collinear)</i>	12*	3.38*	2.9*		
	As-Ca ₁	1*	3.23 ± 0.03	2.2 ± 3.0		
	As-Ca ₂	1*	3.69 ± 0.07	4.5 ± 7.2		
C-S-H 1.4-1	As-O	3.87 ± 0.48	1.68 ± 0.01	1.0 ± 0.7	5.4	0.0071
	As-Ca ₁	1*	3.23 ± 0.07	7.4 ± 7.9		
	As-Ca ₂	2*	3.69 ± 0.07	8.3 ± 6.9		
CoC-S-H 1.4-1	As-O	3.95 ± 0.48	1.68 ± 0.01	1.3 ± 0.8	4.4	0.0076
	As-Ca ₁	1*	3.18 ± 0.04	3.6 ± 4.3		
	As-Ca ₂	1*	3.63 ± 0.06	3.4 ± 5.1		

* Fixed values

^aMultiple scattering parameters are listed in italic

The MS interactions were taken into account for C-S-H 0.8-1 and CoC-S-H 0.8-1 since their addition improves significantly the fits (*i.e.* reduced χ^2 of 142×10^5 and 60×10^5 without MS respectively for C-S-H 0.8 and CoC-S-H 0.8, vs reduced χ^2 of 91×10^5 and 49×10^5 with

MS). In the case of C-S-H 1.4 and CoC-S-H 1.4, MS additions were not necessary, since the improvements were insignificant.

The first shell consists of As-O interaction with a coordination number of 4 and interatomic distance of ~ 1.69 Å for all the samples. The use of an As-Si interaction in second shell does not give reliable results. However, for all the samples, the addition of As-Ca interactions in the second and third shell was found to be necessary to improve the fits. In all the C-S-H samples, the second shell contains Ca atoms located at ~ 3.23 Å from the central As. The coordination number is nearly the same for all samples and close to 1. The third shell is due to Ca backscatterers located at a distance of ~ 3.69 Å, with a coordination number of 1 or 2. However, the uncertainties in the DW factors are sometimes high in the second and third shells, and it could be a problem in terms of coordination numbers (signal not very sensitive beyond the first shell). It should be noted that the fitting parameters of the second and third shells in the sample CoC-S-H 1.4 are slightly shifted, with As-Ca₁ and As-Ca₂ distances of 3.18 Å and 3.63 Å respectively. However, according to the uncertainties on these values, these distances are not far from the distances observed in the other C-S-H samples.

7.6 Discussion

7.6.1 Arsenic speciation in synthetically prepared cemented paste backfill

XANES results of synthetic CPB samples indicate that the binder promotes the oxidation of As(III) to As(V). In the samples cured for 28 days, As(III) forms ~ 30 wt.% of the total As whereas in the samples cured for 66 days, there is no As(III) remaining indicating complete oxidation of As(III) to As(V). These results are consistent with the observations of Moon *et al.* (2008), highlighting the oxidizing potential of the hydraulic binders in conditions of stabilization/solidification (S/S) of As in cementitious matrices. It appears that the replacement of Portland cement by fly ash increases the oxidation potential with ~ 25 wt.% of As(III) remaining in CPB made of 50 % fly ash versus 35 wt.% of As(III) remaining in CPB samples made of 100% Portland cement.

Linear combination fitting showed that several As compounds formed in the CPB samples. These compounds include various proportions of calcium arsenates, calcium-iron arsenates and ferric arsenates. It is interesting to underline that the calcium-iron arsenates are only present in the fly ash samples, which is reliable with the lower content of calcium and higher content of iron in fly ash than in Portland cement (see Coussy *et al.*, 2011 for values). In a wide variety of CPB samples, micropharmacolite reference spectrum show a reliable fit with the experimental spectra. Micropharmacolite is a calcium-magnesium arsenate, but it is structurally related to two calcium arsenates, the dimorphs of $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ferrarisite and guerinite (Catti *et al.*, 1981). These compounds would be more likely to be present in the CPB matrices, since micropharmacolite has never been observed in conditions of S/S. Moreover, the polymorphs ferrarisite and guerinite have already been found in association with other types of Ca-As compounds during artificial synthesis of calcium arsenates (Bothe and Brown, 1999a).

7.6.2 Arsenic speciation in C-S-H

Mechanisms of immobilization within C-S-H have been elucidated for lead and zinc (Rose *et al.*, 2000; Rose *et al.*, 2001), selenium (Bonhoure *et al.*, 2006) and a wide variety of radionuclides (Harfourche *et al.*, 2006; Mandaliev *et al.*, 2010; Schlegel *et al.*, 2004). However, interactions of As(V) with C-S-H are poorly known, even though a previous study has shown that As is likely to have precipitated in the form of a calcium arsenate in the C-S-H (Halim *et al.*, 2004).

In our case, XRD results have shown that a calcium arsenate (sainfeldite) has precipitated in some As adsorption experiments involving C-S-H.

The XAFS analysis demonstrated similarities between the adsorbed and co-precipitated samples, suggesting that the local structural environments of As in the C-S-H system are the same. The As-Ca interaction at $\sim 3.69 \text{ \AA}$ is an important contribution in all the C-S-H samples. Interatomic As-Ca distances in sainfeldite indicate the presence of several Ca atoms at an interatomic distance of $3.50 - 3.73 \text{ \AA}$ (Ferraris and Abbona, 1972, see Table 7.8).

Table 7.8 Radial distribution up to 4Å of Ca atoms around the arsenic sites in sainfeldite, calculated from the crystal structure (Ferraris and Abbona, 1972)

<i>Arsenic site</i>	<i>Shell</i>	<i>R(Å)</i>
#1	As-Ca	3.43
	As-Ca	3.62
	As-Ca	3.66
	As-Ca	3.67
	As-Ca	3.73
#2	As-Ca	3.50
	As-Ca	3.54
	As-Ca	3.57
	As-Ca	3.69
	As-Ca	3.70
	As-Ca	3.73
	As-Ca	3.74

However, the presence of Ca atoms at 3.23 Å could not be attributed to sainfeldite, since no backscatterer at 3 – 3.3 Å is present in the local environment of sainfeldite (Table 7.8). Furthermore, the coordination numbers determined by EXAFS curve fitting in the second and third shells are less than 2. These values are different from sainfeldite structural parameters, where at least 4 Ca atoms are located in the range of 3.62-3.74 Å (Table 7.8). Thus, the interactions of As within C-S-H would be better explained by sorption processes, and the interatomic distances at 3.23 and 3.69 Å could be indicative of the formation of surface complexes. However, the presence of sainfeldite in some C-S-H specimens at minor amounts could not be ruled out, since it could precipitate along with the surface compounds.

7.7 Conclusions

The solidification/stabilization of a tailings containing As by cemented paste backfill involves the precipitation of several As compounds, as well as significant changes in the oxidation state of As. The binders used in the cemented backfill seem to promote the oxidation of As(III) to As(V), especially when fly ash is used instead of Portland cement. The As species precipitated within the cementitious matrix are calcium arsenates and ferric arsenates when only Portland cement is used. The calcium arsenates would have a structure similar to micropharmacolite, such as guerinite or ferrarisite. When Portland cement is partially replaced by fly ash, calcium arsenates seem to precipitate along with calcium-iron arsenates. Precipitation of calcium-iron arsenates can be explained by the lower content in calcium and higher content in iron of the fly ash binder in comparison with Portland cement. The differences between the nature of the As compounds is of a major interest in terms of As stabilization, since calcium arsenate and calcium-iron arsenates show different solubility data with pH.

The interactions of As within C-S-H do not occur in CPB. Arsenic interaction within C-S-H shows another behavior, and As mainly forms surface complexes. However, evidence of precipitation of a specific calcium arsenate (sainfeldite) has been found in some C-S-H samples with high initial As concentrations.

7.8 Acknowledgments

A part of the XAFS experiments were performed at the Pacific Northwest Consortium–Collaborative Access Team’s (PNC/XOR) beamline at the Advanced Photon Source (APS) at the Argonne facility. PNC/XSD facilities at the Advanced Photon Source, and research at these facilities, are supported by the US Department of Energy - Basic Energy Sciences, a Major Resources Support grant from NSERC, the University of Washington, Simon Fraser University and the Advanced Photon Source. Use of the Advanced Photon Source is also supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract DE-AC02- 06CH11357. Special thanks to Robert Gordon (PNC/XOR), who helped with the experiments at the beamline.

Another part of the XAFS experiments described in this paper was performed at the Canadian Light Source, which is supported by NSERC, NRC, the Canadian Institutes of Health Research, the Province of Saskatchewan, Western Economic Diversification Canada, and the University of Saskatchewan. The authors gratefully acknowledge Dr. Ning Chen for facilitating the XAFS experiments carried out at the CLS.

CHAPITRE 8

DISCUSSION GÉNÉRALE

L'étude expérimentale réalisée sur plusieurs types d'échantillons de RMPC a permis d'apporter des informations complémentaires sur la nature des phases arséniées, la stabilité de ces phases et le comportement de l'As à la lixiviation. L'analyse de ces résultats, qui a été initiée dans les chapitres précédents, a permis de déterminer l'évolution du comportement de l'As dans les RMPC. Cependant, pour aller plus loin dans cette analyse et pouvoir répondre aux objectifs du projet, une discussion et une confrontation de ces résultats à d'autres types de données sont nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes mis en jeu.

8.1 Comportement général de l'arsenic dans les RMPC

8.1.1 L'arsenic dans les remblais dont le rejet provient de la mine Casa Berardi

Dans les échantillons de remblai fabriqués à partir du rejet de Casa Berardi, l'As est principalement contenu dans les sulfures du rejet, sous forme d'arsénopyrite et, dans une moindre mesure, de pyrite arsénifère (*cf.* Chap. 6). Cependant, la caractérisation minéralogique des échantillons de RMPC par XAFS indique que l'As se retrouve parfois sous la forme d'arséniates (As pentavalent), dans des proportions variables en fonction du liant utilisé. Dans les échantillons de RMPC à base de liant au laitier de haut-fourneau, l'As reste contenu dans les sulfures et aucune autre phase ne semble se former. En revanche, dans les matrices à base de ciment Portland et surtout dans celles à base de cendres volantes, une proportion non négligeable de nouvelles phases arséniées sont créées. Ces phases, qui semblent être constituées en majorité par des arséniates de calcium et/ou de fer, devraient précipiter là où survient un apport non négligeable en calcium (et/ou en fer), c'est-à-dire au sein de la fraction cimentaire. La caractérisation de ces phases arséniées a pu être réalisée de manière détaillée dans le cas des RMPC synthétiques artificiellement dopés à l'As, qui ont été spécifiquement élaborés dans cet objectif.

8.1.2 Le comportement de l'arsenic dans les RMPC synthétiques (à base de silice)

Lors de l'élaboration des mélanges de remblais synthétiques, l'excès d'eau de gâchage a été évacué par drainage (*cf.* Chap. 2 et 5). L'eau de drainage a été recueillie jusque 24h après le gâchage et a été analysée par ICP-AES. Les teneurs en As des solutions de drainage sont répertoriées dans le Tableau 8.1. Les teneurs en As des solutions de gâchage initiales sont aussi présentées à titre comparatif dans ce tableau.

Tableau 8.1 Analyse par ICP-AES de la teneur en arsenic des solutions de gâchage et des solutions drainées pour les échantillons QC et QF

<i>Echantillon</i>	<i>As dans la solution de gâchage (mg.l⁻¹)^a</i>	<i>As récupéré dans la solution drainée (mg.l⁻¹)^b</i>
QC1	80	0,6
QC2	360	0,3
QF1	80	0,3
QF2	360	0,3

^aIncertitude de ± 5 % sur ces résultats

^bIncertitude de ± 10 % sur ces résultats

La teneur en As dans les eaux de drainage est très faible pour tous les échantillons de RMPC. L'As est donc rapidement immobilisé au sein de ces matrices. La mise en contact des liants hydrauliques ou pouzzolaniques avec une solution contenant de l'As conduit à la formation rapide de phases secondaires porteuses d'As.

Après 38 jours de cure, la composition de l'eau des pores extraite des échantillons de RMPC synthétiques a été déterminée, par un test simple issu des travaux de Fried (2006). Ce test consiste à mélanger 10 g d'échantillon humide de RMPC désagrégé dans 100 ml d'eau déionisée. Après 10 min d'agitation (éluteur rotatif, 16 rpm), le lixiviat est filtré puis analysé par ICP-AES. Les concentrations en As sont recalculées à partir des données de teneur en eau

des échantillons, afin d'obtenir la valeur réelle contenue dans l'eau des pores. Le test a été réalisé en duplicata pour tous les échantillons.

Les résultats indiquent que la teneur en As dans l'eau des pores est très faible après 38 jours de cure, avec des valeurs inférieures à $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ pour les échantillons QC1, QC2 et QF1. Cependant, une teneur un peu plus importante ($\sim 1 \text{ mg.l}^{-1}$) a été détectée pour l'échantillon QF2. Il semble donc que la solubilité de l'As dans les matrices à base de cendres volantes soit un peu plus importante que dans les matrices à base de ciment Portland.

Dans les RMPC à base de rejet de Casa Berardi, il semble aussi qu'une quantité non négligeable d'As soit contenue dans l'eau des pores des remblais à base de cendres volantes. En effet, les résultats des essais en mini-cellules d'altération indiquent que la plus forte teneur en As est relarguée dès le premier cycle de lixiviation, lors de la mise en contact de la solution de lixiviation avec le matériau contenant encore de l'eau des pores résiduelle (*cf.* Chap. 6).

8.2 Nature des phases arséniées en conditions de S/S par RMPC

L'As peut donc former des composés spécifiques au sein de la fraction cimentaire des RMPC. Il est important de déterminer la nature de ces composés, pour pouvoir ensuite estimer leur stabilité.

8.2.1 Résultats des investigations minéralogiques

La nature des phases arséniées formées dans les matrices de RMPC dépend essentiellement du liant utilisé et du temps de cure (*cf.* Chap. 3 et 7). Ces phases ont pu être précisément caractérisées dans le cas des RMPC synthétiques, lors des investigations par MEB-EDS et XAFS. Elles sont répertoriées dans le Tableau 8.2.

Tableau 8.2 Nature des composés arséniés formés dans les échantillons de RMPC synthétiques

<i>Liant utilisé</i>	<i>Composés majoritaires</i>	<i>Composés minoritaires</i>	<i>Composés disparaissant après 28 jours de cure</i>
Ciment Portland	- Arséniate de calcium (type guerinite ou ferrarisite ^a)	- Arséniate de fer ^b ; - Précipité de type Ca-Fe-As-S	- Arsénite ^c ; - NaCaAsO ₄ · 7,5H ₂ O
Cendres volantes et ciment Portland	- Arséniate mixte de fer et de calcium (type yukonite ^d)	- Arséniate de fer ^b ; - Minéraux d'apatite ^e porteurs d'As	- Arsénite ^c ; - Arséniate de calcium (type guerinite ou ferrarisite ^a)

^aCa₅(HAsO₄)₂(AsO₄)₂·9H₂O

^bFeAsO₄·4-7H₂O

^cNaAsO₂ ou arsénites de calcium (non testés lors des investigations XAFS)

^dCa₇Fe₁₁(AsO₄)₉O₁₀·24H₂O

^eCa₅(PO₄)₃OH

Les phases de type arsénites (As trivalent) sont rapidement oxydées en arséniates (As pentavalent) en présence de liant hydraulique ou pouzzolanique (*cf.* Chap. 7). Cependant, la nature de ces arsénites n'a pas pu être déterminée avec précision. On peut supposer qu'ils sont présents sous forme d'arsénites de calcium, comme cela a été démontré par plusieurs études antérieures ayant porté sur les procédés de S/S de l'As par des matrices cimentaires (Benzaazoua, 1996 ; Dutré et Vandecasteele, 1995 ; Moon *et al.*, 2004 ; Picquet, 1995).

Les arséniates précipitent principalement sous forme d'arséniates de calcium ou d'arséniates mixtes de calcium et de fer. Cependant, une grande variété de composés secondaires peut aussi précipiter, comme par exemple des arséniates de fer. De rares associations avec des phosphates sont présentes, suggérant parfois la présence en petite quantité d'apatite porteuse d'As (*cf.* Chap. 3). L'arséniate-apatite (johnbaumite), dont la présence a été suggérée lors de la modélisation géochimique, est structurellement différente de l'apatite porteuse d'As et n'a jamais été détectée (*cf.* Chap. 4). Enfin, de très rares

composés associant calcium, fer, soufre et arsenic ont été détectés lors des investigations par MEB-EDS, dans les matrices à base de ciment Portland uniquement. La teneur en As élevée dans ces composés ainsi que leur morphologie indique que l'on est en présence d'une phase spécifique unique, et non d'un agrégat pouvant contenir plusieurs minéraux.

Dans le cas du remblai élaboré à partir de rejet de Casa Berardi, il semble aussi que l'on retrouve des arsénates de calcium et/ou de fer dans la fraction cimentaire, sauf dans le cas de l'utilisation de liant à base de laitier de haut-fourneau (*cf.* Chap. 6). Cependant, la nature précise de ces composés n'a pas pu être déterminée avec certitude, étant donné l'abondance et la finesse des grains de rejet qui interfèrent avec la fraction cimentaire lors des caractérisations minéralogiques.

Ainsi, l'As semble interagir avec les liants hydrauliques par des phénomènes de précipitation. Cependant, beaucoup d'indices laissent à penser que l'As pourrait être adsorbé sur des hydrates cimentaires particuliers, comme l'ettringite ou au niveau des C-S-H. En effet, les investigations par MEB-EDS sur la fraction cimentaire isolée à partir des RMPC synthétiques ont montré que l'As était souvent présent dans des agrégats, en association avec divers éléments comme le calcium, le silicium, l'aluminium ou le soufre (*cf.* Chap. 3). Cependant, les résultats des investigations XAFS sur des C-S-H synthétiques ont montré que la présence d'As adsorbé ou co-précipité dans les RMPC au niveau des C-S-H était peu probable. Les agrégats détectés au MEB pourraient donc être formés de micro-précipités de composés arséniés, mélangés ou encore piégés dans d'autres phases cimentaires. Cependant, l'éventualité d'une sorption ou d'une co-précipitation de l'As au niveau de l'ettringite ne peut être écartée, car il s'agit d'un mécanisme avéré et décrit par plusieurs études antérieures (Mollah *et al.*, 1998 ; Myneni *et al.*, 1998). De plus, la quantité d'ettringite est relativement élevée dans les matrices RMPC élaborées avec les solutions de gâchage les plus contaminées, étant donné la forte teneur en sulfates de ces solutions (*cf.* Chap. 3).

L'hypothèse de l'intervention de phénomènes de sorption au sein du RMPC constitue donc une voie d'investigation intéressante pour notre étude. Cette hypothèse a été partiellement étudiée, à travers la mise en place de tests de sorption simples.

8.2.2 Résultats des tests d'adsorption sur des spécimens synthétiques de RMPC

Les essais de sorption d'As ont été réalisés sur des échantillons de RMPC synthétiques après 38 jours de cure. Les essais ont été menés sur des échantillons de RMPC artificiellement enrichis en As (QC2 ou QF2) ou non (QC0 ou QF0). L'objectif était d'évaluer le potentiel adsorbant des hydrates cimentaires vis-à-vis de l'As, et d'évaluer l'influence d'un enrichissement préalable de la fraction cimentaire en As.

8.2.2.1 Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption ont été effectuées sur les échantillons de RMPC synthétiques QC0, QF0, QC2 et QF2 (*cf.* Chap. 2, 4 et 5 pour leur élaboration). Après 38 jours de cure, les échantillons de RMPC ont été démoulés, désagrégés et séchés à une température modérée (50 °C). Pendant ce temps, des solutions contenant des concentrations croissantes en As (sous forme d'As pentavalent) ont été préparées, à partir d'arséniate de sodium heptahydraté $[\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. Plusieurs solutions ont été élaborées : des solutions contenant des concentrations croissantes en As de 1 à 10 mg.l^{-1} , par incréments de 1 mg.l^{-1} , puis des solutions contenant de 10 à 50 mg.l^{-1} d'As, par incréments de 10 mg.l^{-1} . Un blanc a aussi été utilisé (eau déionisé), donc au total 15 solutions ont été élaborées. Toutes les solutions ont été analysées par ICP-AES avant les expériences, pour connaître la concentration initiale précise en As des solutions (C_i). Les échantillons de RMPC ont ensuite été placés dans des fioles Erlenmeyer, au contact des solutions arsénées, avec un rapport L/S de 10 (soit 8 g d'échantillon solide pour 80 ml de solution). Les fioles obturées à l'aide de Parafilm ont été agitées durant 24h, puis les solutions ont été filtrées, et la concentration en As a été analysée par ICP-AES (concentration à l'équilibre C_e). Les expériences ont été réalisées à température ambiante (~ 23 °C). La teneur en As adsorbé (q_e) a été évaluée à partir

de la différence entre C_i et C_e , ramenée à la masse de RMPC (q_e exprimée en mg d'As/g de RMPC).

8.2.2.2 Les différents modèles théoriques d'isothermes d'adsorption utilisés

Il existe dans la littérature un certain nombre de modèles pour décrire l'évolution de la teneur en élément adsorbé, en fonction de la concentration à l'équilibre (isotherme d'adsorption). Ces modèles diffèrent, par rapport notamment aux mécanismes d'adsorption qui sont mis en œuvre.

Ainsi, le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une adsorption localisée et qui ne donne lieu qu'à un recouvrement monocouche, sur des surfaces possédant une énergie d'activation de sorption identique (Chen *et al.*, 2008). Le modèle de Langmuir s'exprime par la relation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [8-1]$$

avec q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}), C_e la concentration à l'équilibre (mg.l^{-1}), b la constante d'équilibre de sorption (l.mg^{-1}), et q_m la quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}).

L'isotherme de Freundlich quant à elle modélise en général bien les phénomènes d'adsorption à l'interface liquide/solide (*cf.* Kundu *et al.*, 2004). Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une sorption multicouche, ou sur des surfaces hétérogènes (*cf.* Plante *et al.*, 2011b). L'expression linéaire du modèle de Freundlich est donnée par l'expression :

$$\log q_e = \log K_c + \frac{1}{n} \log C_e \quad [8-2]$$

avec q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}), C_e la concentration à l'équilibre (mg.l^{-1}), n une constante d'affinité et K_c la constante de Freundlich.

Enfin, l'isotherme de Temkin est basée sur l'hypothèse que l'énergie d'adsorption dépend du recouvrement de surface (Chen *et al.*, 2008). Elle s'exprime par la relation :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad [8-3]$$

avec q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}), C_e la concentration à l'équilibre (mg.l^{-1}), A_T une constante d'équilibre (l.mg^{-1}), b_T la constante du modèle de Temkin, T la température (K) et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

D'autres types d'isothermes existent, mais ils ne seront pas pris en compte dans cette étude, étant donné que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus susceptibles de modéliser les phénomènes d'adsorption de l'As par des matrices cimentaires (Kundu *et al.*, 2004).

8.2.2.3 Résultats et discussions

Les résultats indiquent que les matrices cimentaires de type RMPC possèdent un bon potentiel adsorbant vis-à-vis de l'As. En effet, la rétention de l'As atteint des valeurs supérieures à 99 % et 96 %, respectivement pour les échantillons QC0 et QC2. Pour les matrices QF0 et QF2, ces valeurs sont plus faibles, mais dépassent 60 % (QF0) et 55 % (QF2). Le potentiel adsorbant plus faible des matrices à base de cendres volantes vis-à-vis de l'As va dans le sens des résultats des tests de lixiviation, qui montrent généralement un relargage plus important de l'As par ce type de matrice (*cf.* Chap. 5 et 6).

L'ajout d'As dans les eaux de gâchage ayant servi à la fabrication des échantillons QC2 et QF2 ne semble pas modifier le potentiel adsorbant des matrices cimentaires vis-à-vis de l'As. On peut cependant noter une légère diminution de la rétention d'As par rapport aux mêmes mélanges de RMPC non dopés à l'As, lié à un début de saturation probable des sites de sorption en As.

Des essais d'ajustement par régression linéaire entre les données expérimentales et les modèles théoriques d'isothermes d'adsorption linéarisés (cf. §8.2.2.2) ont été effectués. Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus (R^2), ainsi que les paramètres de chacun des modèles sont répertoriées dans le Tableau 8.3. Les courbes correspondantes (isothermes d'adsorption) sont présentées à la Figure 8.1.

Tableau 8.3 Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption et valeurs des coefficients de corrélation pour les échantillons QC0, QC2, QF0 et QF2

	<i>Temkin</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Langmuir</i>		
	R^2	A_T (L/mg)	b_T	R^2	K_c	$1/n$	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)
QC0	0,85	145,2	29926	0,92	0,64	0,61	0,78	0,5	7,11
QC2	0,92	52,2	15487	0,86	0,68	0,64	0,96	0,96	2,37
QF0	0,69	2,4	45052	0,82	0,04	0,60	0,49	0,43	0,08
QF2	0,67	1,7	24533	0,84	0,03	0,84	0,01	2,97	0,01

La valeur des coefficients de corrélation obtenus indique que dans la plupart des cas, le modèle de Freundlich (adsorption multicouche ou sur des surfaces hétérogènes) est le plus adapté. Mais les modèles de Langmuir ou de Temkin semblent aussi fiables pour les échantillons à base de ciment Portland. Les modèles les plus adaptés (Freundlich ou Langmuir) ont été représentés pour chacun des échantillons sur les courbes de la Figure 8.1.

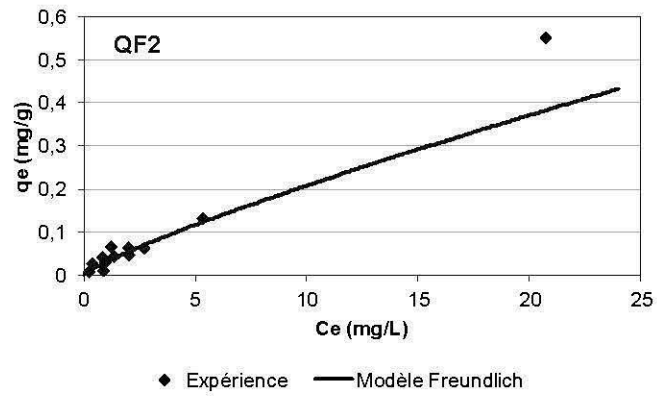
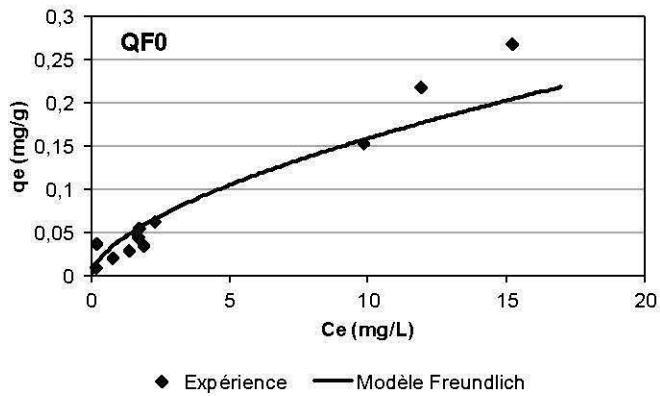
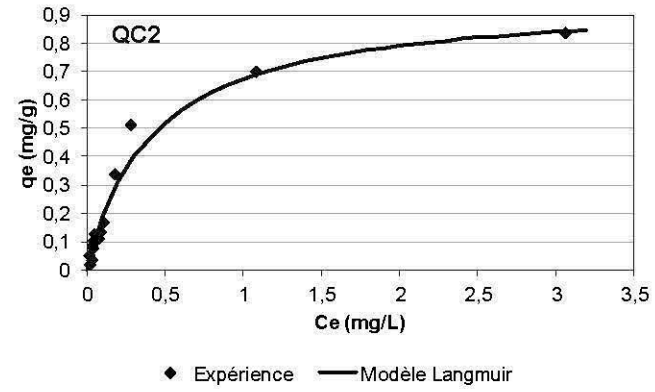
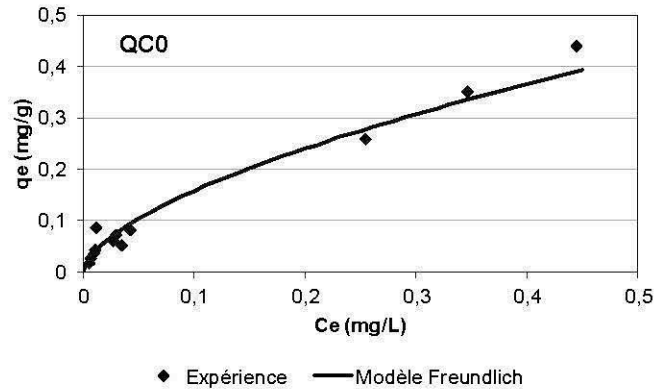


Figure 8.1 Quantité d'arsenic adsorbé (q_e) en fonction de la concentration d'arsenic à l'équilibre (C_e) pour les échantillons QC0, QC2, QF0 et QF2, et modèles de Freundlich ou de Langmuir correspondants.

Cependant, les résultats de ces essais de sorption pourraient aussi être liés à la précipitation de composés arséniés au cours des tests, notamment à cause de la quantité importante de calcium lixivié durant le test (précipitation d'arséniates de calcium). Une modélisation du test de sorption a été réalisée sous PHREEQC pour l'échantillon QC0, en utilisant les teneurs en phases cimentaires déterminées dans le chapitre 4. Deux modèles simplifiés ont été effectués, l'un prenant à la fois en compte les phénomènes de sorption¹ et la précipitation d'arséniates de calcium (représentés par la johnbaumite), et l'autre considérant uniquement l'adsorption. La cinétique de précipitation n'est pas prise en compte dans ces modèles. Les « isothermes d'adsorption » correspondant à ces deux modèles sont présentées en Figure 8.2.

¹ Adsorption sur des Hfo, *cf.* Chap. 4.

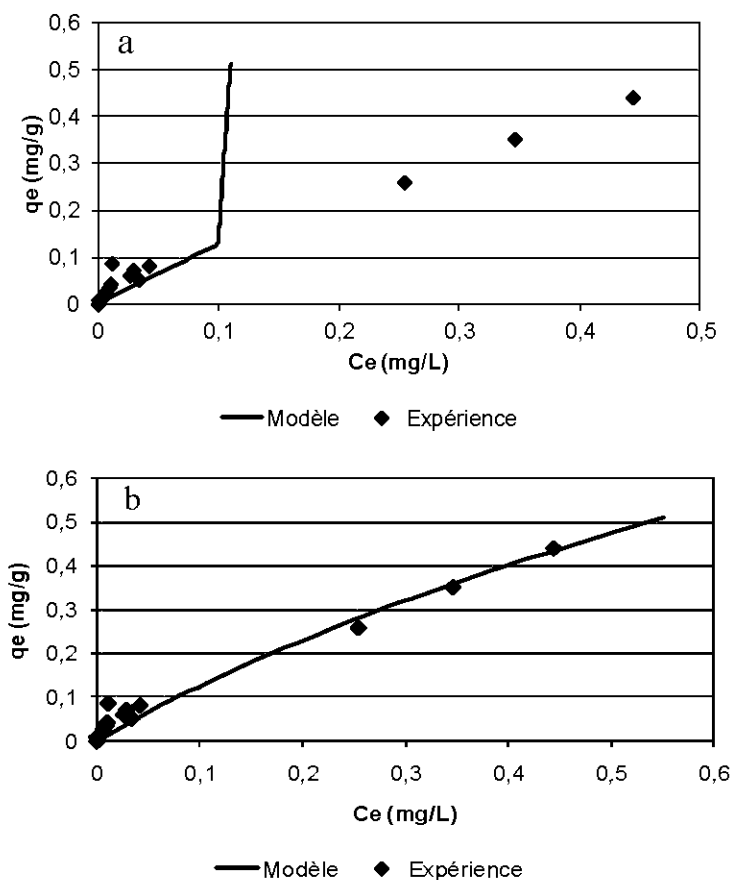


Figure 8.2 Résultats de la modélisation des essais de sorption pour l'échantillon QC0, avec : a. prise en compte de la sorption et de la précipitation de johnbaumite, et b. prise en compte de la sorption uniquement.

Il est visible que dans le cas où la précipitation de johnbaumite est prise en compte, l'isotherme présente une rupture de pente qui correspond à la teneur en As à partir de laquelle la saturation vis-à-vis de la johnbaumite est atteinte (Figure 8.2a). Une telle rupture n'est pas présente dans les résultats expérimentaux, ou est faiblement marquée (échantillons QF0 et QF2). Si l'on suppose que les mécanismes de sorption sur les hydrates cimentaires sont proches des phénomènes observés avec les Hfo, alors les résultats expérimentaux obtenus indiquent que ce serait plutôt l'adsorption qui dominerait durant les tests.

Ainsi, dans les RMPC synthétiques, le mode de stabilisation de l'As est principalement lié à la précipitation de composés arséniés dans la fraction cimentaire, mais le rôle de l'adsorption dans ces matrices ne doit pas être sous-évalué. Dans les remblais à base de rejet minier, une partie de l'As est aussi stabilisée dans la fraction cimentaire, même si la part la plus importante de l'As reste confinée dans les sulfures. L'adsorption pourrait là-aussi jouer un rôle important dans la stabilisation de l'As, notamment au cours des changements de spéciation de l'As dans ces matrices (oxydation des sulfures, solubilisation des phases arséniées dans la fraction cimentaire, *etc.*).

8.3 La solubilité des phases arséniées dans les RMPC

La solubilité des phases porteuses d'As dans les RMPC va dépendre de plusieurs paramètres « externes » (température, chimie des eaux de percolation, oxydation des sulfures par le dioxygène de l'air, *etc.*), ou « internes » (évolution de l'assemblage d'hydrates cimentaires au cours du temps, modification du pH de l'eau des pores, *etc.*).

Dans notre étude, la solubilité des phases arséniées des RMPC a été évaluée à l'aide des tests de lixiviation, couplés dans certains cas à une modélisation géochimique. Deux paramètres principaux ont été étudiés : le pH du milieu et l'impact des conditions climatiques (précipitations).

8.3.1 Influence du pH sur la solubilité des composés arséniés

L'influence du pH sur la solubilité des composés arséniés a été évaluée à partir des essais d'analyse différentielle de neutralisation acide (dissolution sélective). Les résultats de ces tests indiquent un relargage en As relativement variable, et parfois différent en fonction du type de RMPC utilisé. Comme on a vu qu'il y avait plusieurs phases arséniées dans chaque type de matrice cimentaire, ce comportement peut être délicat à évaluer. Afin de

simplifier le système, et de s'intéresser à chacune des phases potentiellement porteuse d'As, une modélisation géochimique a parfois été couplée aux essais de lixiviation (*cf.* Chap. 4).

La modélisation a permis de tester plusieurs composés arséniés, dans une matrice comportant un assemblage minéral supposé proche des échantillons de remblais synthétiques. Il s'est avéré que dans le cas des échantillons de RMPC synthétiques à base de ciment Portland, la présence de johnbaumite [$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$], associée à des phénomènes de sorption de l'As sur des oxydes de fer hydratés (Hfo), simulait de manière acceptable le comportement à la lixiviation de l'As. Or, la présence de johnbaumite (arséniate-apatite) n'a pas pu être clairement mise en évidence lors de la caractérisation minéralogique. Par contre, l'analyse de la stabilité des phases supposées être présentes en majorité (guerinite ou ferrarisite - $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) montre que ces minéraux sont instables dans le domaine de pH des RMPC (*cf.* diagramme de solubilité en Figure 1.6 dans le Chap. 1). L'évolution des indices de saturation en fonction du pH de plusieurs arséniates de calcium a été évaluée sous PHREEQC, en se plaçant dans le cas d'un assemblage minéral proche de celui de QC1 (*cf.* Chap. 4). Les dimorphes guerinite et ferrarisite ont été rajoutés dans la Figure 8.3.

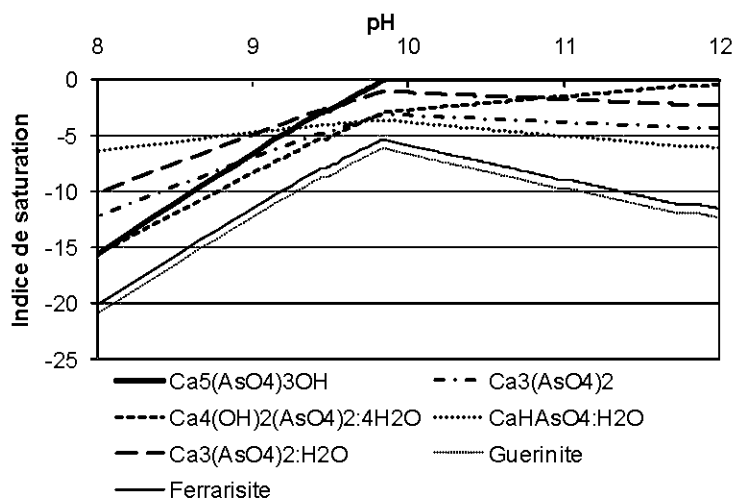


Figure 8.3 Évolution des indices de saturation en fonction du pH de plusieurs arséniates de calcium, modélisée dans le cas de l'analyse différentielle de neutralisation acide d'une matrice de type QC1 (teneur initiale = 1e^{-7} mol pour chaque arséniate).

Les indices de saturation négatifs de la guerinite et de la ferrarisite indiquent que ces composés ne sont pas stables dans ces conditions de pH et de teneur en As. Si ces composés ont été formés, comme supposé par l'analyse minéralogique, ils devraient être rapidement mis en solution. La formation de nouveaux composés arséniés, ou l'implication de phénomènes de sorption, pourraient être à l'origine de la rétention d'As dans ces matrices par la suite. En effet, les phénomènes d'adsorption pris en compte dans le modèle sont nécessaires à la bonne évolution du relargage de l'As. Cependant, les surfaces de type Hfo, qui ont été intégrées au modèle par défaut permettent de simuler un comportement particulier, mais d'autres substrats minéraux pourraient être mis en cause, comme l'ettringite.

Les résultats développés dans le chapitre 4 concernent uniquement les remblais synthétiques à base de ciment Portland (échantillons QC). Dans le cas des matrices à base de cendres volantes, une modélisation géochimique se basant sur les résultats d'analyse différentielle de neutralisation acide a aussi été effectuée, pour les échantillons les plus concentrés en As (QF2). La méthodologie est rigoureusement la même que celle développée dans le chapitre 4. Les courbes d'analyse différentielle et de titration obtenues par ajustement de la simulation numérique aux données expérimentales sont présentées à la Figure 8.4.

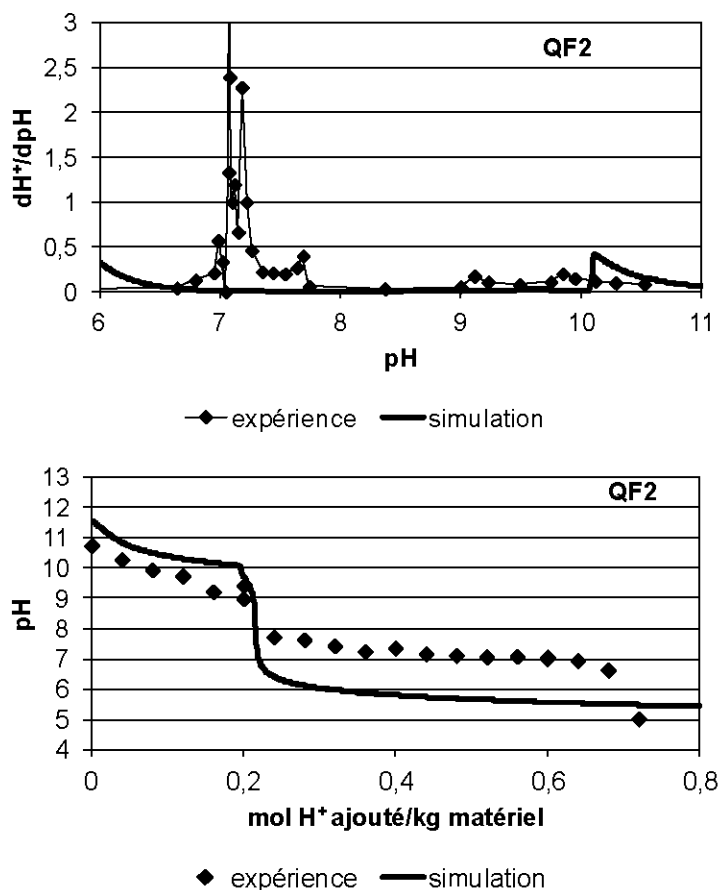


Figure 8.4 Courbes d'analyse différentielle de neutralisation acide pour l'échantillon QF2.

Les courbes de simulation indiquent une tendance similaire aux données expérimentales, même si les pics présents autour de pH 7 n'ont pas pu être modélisés. Ces pics font probablement intervenir la dissolution de phases carbonatées, et/ou de phases re-précipitées durant le test. De plus, le pic autour de pH 9 n'a pas pu être modélisé non plus. Ce pic pourrait être dû à la dissolution de phases arséniées particulières, qui n'ont pas été prises en compte dans le modèle (*cf.* Chap. 5). L'assemblage minéral final obtenu par simulation pour le spécimen QF2 est donné dans le Tableau 8.4.

Tableau 8.4 Assemblage minéral et quantité de minéraux intégrés dans le modèle pour l'échantillon QF2

<i>Minéral (mmol/g de RMPC)</i>	<i>QF2</i>
Portlandite	8×10^{-7} (EP)
Brucite	8×10^{-4} (EP)
Gypsum	-
Calcite	0.24 (EP)
C ₂ ASH ₈	0 ^a (EP)
SiO ₂ (am)	0 ^a (EP)
Fe(OH) ₃	0 ^a (EP)
Gibbsite	0 ^a (EP)
C-S-H 1,8	0,008 (SS)
C-S-H 1,4	0,008 (SS)
C-S-H 1,1	0,008 (SS)
C-S-H 0,8	-
Ettringite	4×10^{-6} (SS)
Fe-Ettringite	0,024 (SS)
C ₄ AH ₁₃	8×10^{-6} (SS)
C ₄ FH ₁₃	8×10^{-5} (SS)
C ₃ AH ₆	8×10^{-6} (SS)
C ₃ FH ₆	8×10^{-5} (SS)
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	1×10^{-5} (EP)

EP: equilibrium phases; SS: solid solutions

^aPhases précipitant durant le test de lixiviation

L'assemblage minéral est sensiblement le même que pour l'échantillon QC2, avec cependant moins de portlandite et un peu plus de C-S-H. Les courbes d'évolution de la concentration des éléments principaux et de l'As au cours du test sont présentées à la Figure 8.5. Les phases arséniées ont été représentées uniquement par de la johnbaumite, car c'est la seule phase testée qui relargue progressivement l'As entre pH 11 et pH 10, selon l'évolution des données expérimentales (*cf.* Figure 8.5). Des phénomènes de surface (*i.e.* adsorption de

l'As sur des Hfo) ont été intégrés, afin d'ajuster au mieux les courbes expérimentales à la simulation du relargage de l'As.

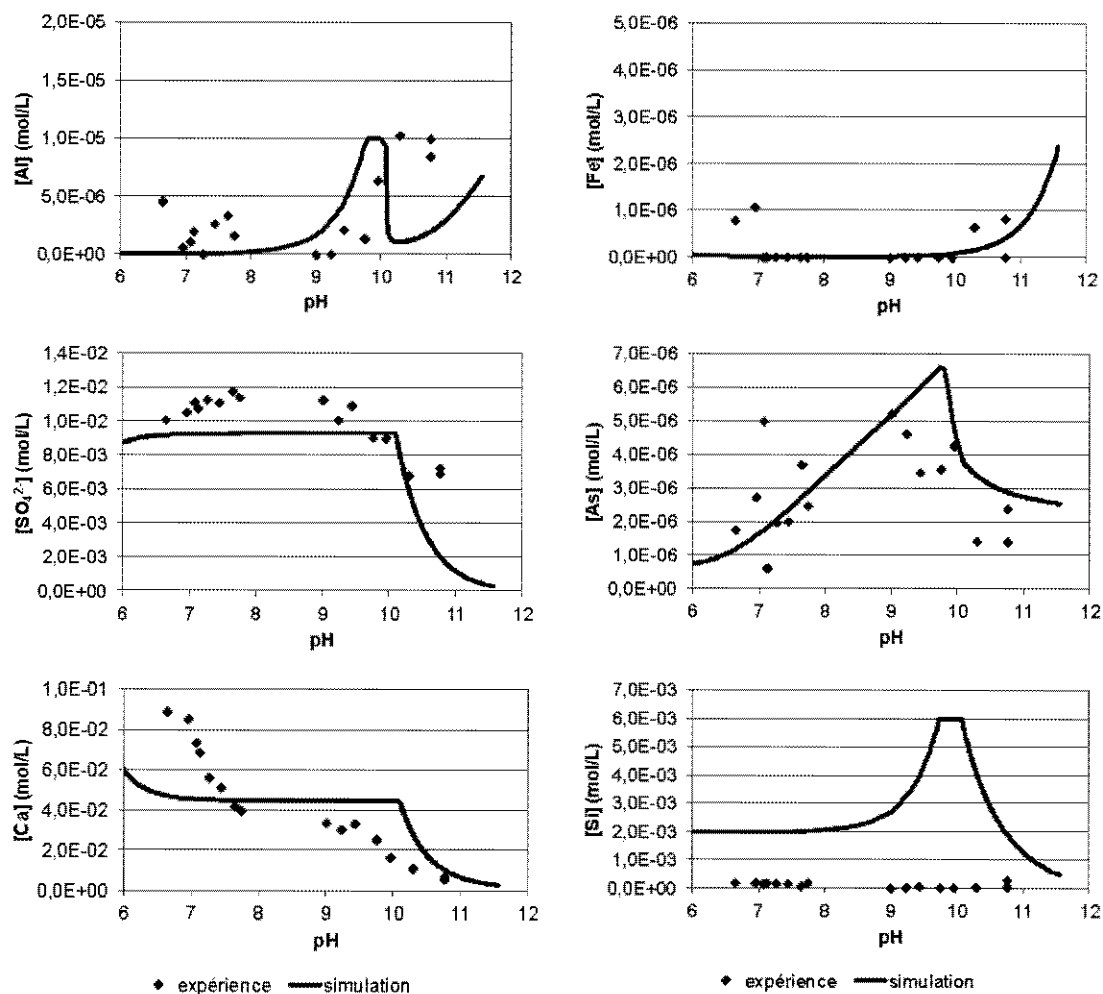


Figure 8.5 Évolutions de la teneur en éléments simulée et expérimentale pour l'échantillon QF2.

La tendance des courbes de simulations s'ajuste relativement bien avec les données expérimentales, sauf dans le cas du silicium, probablement à cause de phénomènes de re-

précipitation mal pris en compte dans le modèle (*cf.* Chap. 4). Cependant, contrairement aux simulations réalisées dans le chapitre 4 (pour QC1 et QC2), les paramètres de surface pour les Hfo ont été modifiés, de manière à ce que l'adsorption soit moins importante (diminution du nombre de sites de surfaces et de la surface spécifique notamment – *cf.* scripts PHREEQC en appendice A). La simulation de l'évolution de la concentration en As en fonction du pH montre alors une tendance proche des valeurs expérimentales. L'adsorption serait donc moins importante pour les échantillons à base de cendres volantes, ce qui va dans le sens d'un potentiel d'adsorption plus faible pour ces matrices (*cf.* §8.2.2.3). Cependant, les résultats concernant le comportement de l'As obtenus par simulation doivent être considérés avec précaution, car (i) les composés arséniés détectés durant les investigations minéralogiques n'ont pas pu tous être intégrés au modèle, étant donné l'absence de données thermodynamiques pour nombre de ces composés, et (ii) les phénomènes d'adsorption peuvent faire intervenir d'autres composés que les Hfo, avec des domaines de solubilité différents. Ainsi, l'ettringite se solubilise par exemple à un pH légèrement supérieur à 10. Or, la concentration en As augmente entre pH 10 et 9 (Figure 8.5). Donc l'hypothèse d'une adsorption de l'As sur l'ettringite serait acceptable pour les RMPC à base de cendres volantes.

8.3.2 L'influence des conditions climatiques

L'influence des conditions climatiques a pu être mise en évidence *via* les tests en mini-cellules d'altération, réalisés à la fois sur les remblais synthétiques et sur les remblais à base de rejets miniers. Dans le cas des essais réalisés sur les préparations de remblai à base de rejet de Casa Berardi, les résultats indiquent que l'alternance cyclique d'un séchage à l'air ambiant et d'une lixiviation provoque l'oxydation des sulfures, et notamment de l'arsénopyrite, en début de test. Cette oxydation se traduit, pour les matrices à base de ciment Portland et les matrices à base de laitier de haut-fourneau, par un relargage croissant (mais qui reste cependant limité) d'As. Il faut cependant nuancer ces résultats, car le relargage d'As au cours des 20 premiers jours d'essai peut aussi être lié à la dissolution des phases arséniées de la fraction cimentaire, comme démontré par les résultats des mini-cellules d'altération sur les remblais synthétiques (*cf.* Chap. 5).

Dans le cas des RMPC à base de rejets miniers, le taux d'oxydation diminue après 20 jours de test. En effet, la présence de minéraux neutralisants dans la fraction cimentaire provoque l'apparition d'un revêtement chimique, qui va passiver les sulfures et inhiber par conséquent leur réactivité. Le relargage de l'As se stabilise dans le même temps, ce qui indique que la passivation de l'arsénopyrite améliore la stabilisation de l'As dans ces matrices. Le comportement de l'As est différent dans les matrices à base de cendres volantes, car le relargage principal a lieu au cours du premier cycle de lixiviation. Cette observation est cohérente avec la présence plus importante d'As dans l'eau des pores dans ces matrices (*cf.* §8.1.2), et par leur plus faible potentiel adsorbant (*cf.* §8.2.2.3).

8.4 Évaluation du risque de relargage de l'As dans l'environnement

Le risque de mise en solution de l'As dans l'eau des pores des matrices RMPC est donc directement lié aux conditions de solubilisation des phases arséniées. En revanche, les mécanismes de transfert de l'As dans l'environnement (et notamment dans les aquifères, en condition de mine ennoyée) dépendent de la microstructure du remblai. La percolation éventuelle des eaux souterraines à travers les RMPC, qui peut là encore provoquer un transfert d'As dans les aquifères, est aussi directement influencée par la microstructure des RMPC.

8.4.1 Microstructure des RMPC synthétiques

8.4.1.1 Matériel et Méthodes

La porosité de certains échantillons de RMPC synthétique a été analysée à l'aide d'un microporosimètre à mercure (MIP). Le principe de l'analyse consiste à mesurer la distribution de la taille des pores grâce à la mesure du volume de mercure qui entre par intrusion dans l'échantillon, en fonction de l'augmentation de la pression. La relation de Washburn relie diamètre des pores et pression exercée (Washburn, 1921) :

$$d = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad [8-4]$$

avec : d le diamètre des pores, P la pression exercée, γ la tension de surface et θ l'angle de contact entre le mercure et le solide.

Les résultats de microporosimétrie donnent la valeur de la porosité totale d'un échantillon donné, mais la mesure du volume d'intrusion après chaque incrément de pression permet aussi d'accéder à la distribution de la taille des pores (Ouellet *et al.*, 2007). Le diamètre des pores qui correspond au plus fort taux d'intrusion de mercure est appelé diamètre-seuil (Winslow et Diamond, 1970). Ce paramètre peut être considéré comme étant le plus petit diamètre des pores continus de manière géométrique à travers l'échantillon (Aligizaki, 2006). Un autre paramètre important à évaluer lors de l'analyse MIP est la porosité supérieure ou égale à 0,3 μm . Cette valeur correspond à la porosité capillaire principale interconnectée (Powers, 1958), qui conditionne les éventuels écoulements au sein des matrices étudiées.

Les mesures ont été réalisées sur un Autopore III 9420 (Micrometrics) capable de générer une pression maximale de 60000 psi (414 MPa) et d'analyser des pores de diamètre minimal de 0,003 μm . Les échantillons monolithiques de RMPC ont été travaillés à l'aide d'une spatule en métal, de manière à obtenir des petits cylindres de quelques cm de hauteur pour l'analyse. L'analyse MIP a lieu en deux étapes : une première étape à faible pression (1 à 50 psi) et une seconde à forte pression (50 à 60000 psi). La tension de surface et l'angle de contact ont été fixés respectivement à 485 dynes/cm et 130° pour tous les échantillons. L'analyse a été effectuée sur des échantillons de RMPC synthétiques prélevés après 66 jours de cure. Étant donné la friabilité de ces spécimens, seulement trois échantillons (QF0, QC0 et QC1) ont pu être analysés en toute rigueur.

La porosité des autres spécimens de RMPC synthétiques a été estimée à partir des valeurs de porosité ouverte à l'eau. La porosité ouverte à l'eau a été évaluée à la fin du TLM,

en pesant les monolithes humides (de volume connu), supposés saturés en fin de test (temps d'immersion de 64 jours). Après séchage, les échantillons ont été pesés à nouveau, afin de calculer la masse d'eau perdue, et donc le volume occupé par l'eau dans les monolithes (porosité ouverte à l'eau). La porosité ouverte à l'eau des échantillons de RMPC élaborés à partir du rejet de Casa Berardi a été évaluée de la même manière.

8.4.1.2 Résultats

La répartition des pores dans les échantillons QC0, QC1 et QF0 est présentée dans la Figure 8.6.

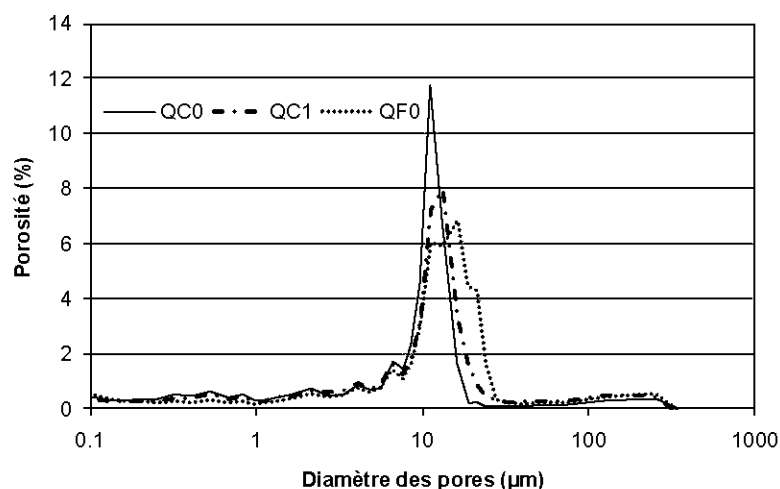


Figure 8.6 Répartition de la porosité dans les échantillons QC0, QC1 et QF0.

Le pic principal d'intrusion a lieu à une pression correspondant à un diamètre-seuil situé autour de 10 - 12 µm pour les trois échantillons. Cette valeur est supérieure de plusieurs ordres de grandeurs aux valeurs de diamètre-seuil habituellement observées dans les RMPC (de 1 à 3 µm d'après Ouellet *et al.*, 2007 et Yilmaz, 2010). En effet, la simulation du rejet minier a été effectuée par de la silice dont la fraction fine (< 32 µm) a été éliminée, contrairement aux études menées par Ouellet *et al.* (2007) et Yilmaz (2010). Il semble ainsi

que la fraction fine des rejets soit à l'origine d'un diamètre des pores plus faible. Cependant, les valeurs de porosité totales obtenues (à savoir 43,9 % pour QC0, 45,5 % pour QC1, et 49,1 % pour QF0) sont du même ordre de grandeur que les valeurs habituellement observées en RMPC (*cf.* Benzaazoua, 1996 ; Ouellet *et al.*, 2007 ; Yilmaz *et al.*, 2009).

La Figure 8.6 indique par ailleurs que le diamètre-seuil des pores est un peu plus élevé pour l'échantillon à base de cendre volante (16,2 μm) que pour les échantillons à base de ciment Portland (11,2 μm pour QC0 et 13,3 μm pour QC1). Ainsi, la nature du liant utilisé a aussi une influence sur la microstructure du remblai comme déjà démontré pour d'autres rejets miniers (*e.g.* Yilmaz *et al.*, 2009).

Les valeurs de porosité ouverte à l'eau pour tous les échantillons synthétiques ont été répertoriés dans le Tableau 8.5. Les valeurs de porosité ouverte à l'eau des échantillons QC0, QC1 et QF0 ne sont pas très éloignées des valeurs de porosité capillaire interconnectée de ces échantillons (porosité $\geq 0,3 \mu\text{m}$).

Tableau 8.5 Porosité ouverte à l'eau et porosité capillaire interconnectée pour les échantillons de RMPC synthétiques

	<i>QC0</i>	<i>QC1</i>	<i>QC2</i>	<i>QF0</i>	<i>QF1</i>	<i>QF2</i>
Porosité ouverte à l'eau (%)	39,0	40,4	38,3	39,4	38,6	39,7
Porosité $\geq 0,3 \mu\text{m}$ (%)	39,7	41,1	N/D	44,2	N/D	N/D

N/D : non déterminé

Dans le cas du remblai à base de rejet de Casa Berardi, seule la porosité ouverte à l'eau a été évaluée. Les valeurs moyennes mesurées sont de 42,8 % pour les spécimens OPC, 44,1 % pour OPC-FA et 43,9 % pour OPC-S. Ces valeurs sont là encore situées dans la fourchette des porosités habituellement observées en RMPC (*e.g.* Ouellet *et al.*, 2007).

8.4.2 Résultats des essais triaxiaux de perméabilité

Des essais de perméabilité ont été réalisés sur des échantillons synthétiques de RMPC contaminés ou non en As, afin d'évaluer l'influence potentielle de la percolation des eaux de ruissellement à l'intérieur de ces RMPC simplifiés.

8.4.2.1 Mise en œuvre expérimentale

- Élaboration des mélanges de RMPC

Deux échantillons de RMPC synthétiques ont été élaborés, à partir de ciment Portland, de silice (pour simuler le rejet minier) et d'une solution de gâchage. Dans les deux échantillons, la fraction de silice inférieure à 32 μm n'a pas été éliminée, afin de se placer dans des conditions plus proches d'un remblai « réel ». Une des solutions de gâchage est de l'eau déionisée, l'autre une solution typique de DMA enrichie en As (même composition que la solution 2 – cf. Chap. 4 et 5). Le liant a été ajouté à hauteur de 5 % de la masse sèche totale et le pourcentage solide final est situé aux alentours de 76 %. Après malaxage, les échantillons ont été placés dans des moules de 4×8 po (soit 10.16 cm par 20.32 cm) et mis en cure durant une période de 14 jours en chambre humide (90 % d'humidité, 22 °C).

- Essais triaxiaux de perméabilité

Les essais triaxiaux de perméabilité ont été réalisés à l'aide d'un perméamètre à charge variable et à paroi flexible, selon la norme ASTM D 5084 (ASTM, 1990). Un schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure 8.7.

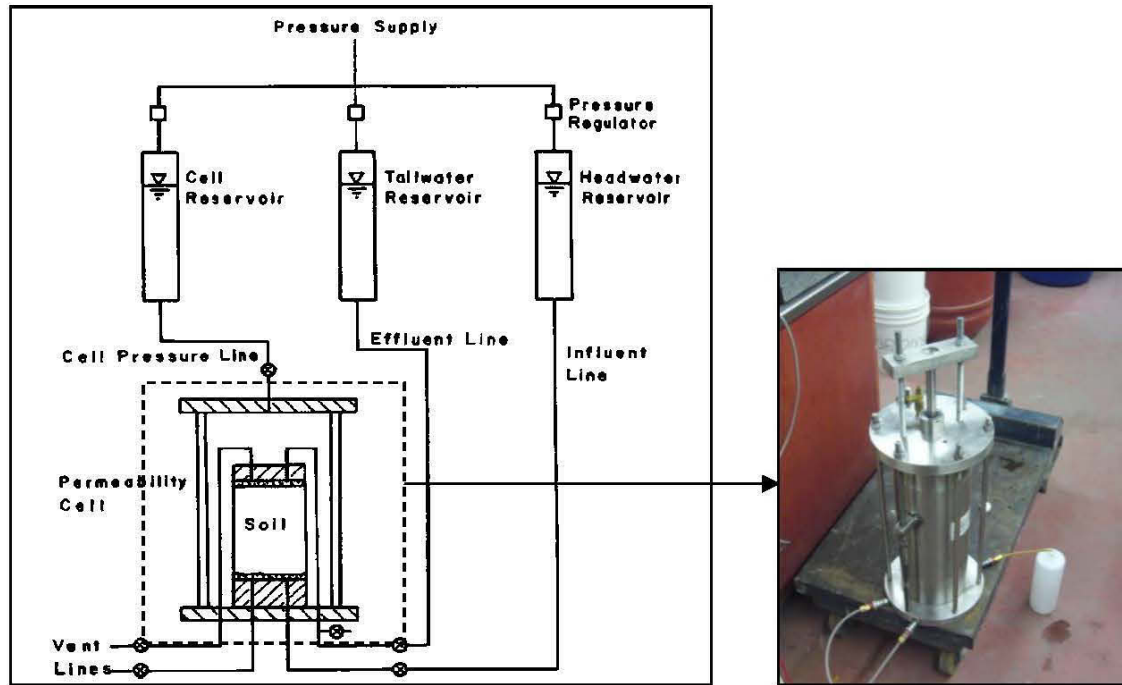


Figure 8.7 Dispositif expérimental de l'essai triaxial de perméabilité (schéma tiré de ASTM, 1990).

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de RMPC saturés en eau (degré de saturation proche de 99 % pour chaque échantillon avant les essais). Durant le test, la hauteur de la colonne d'eau a été mesurée à intervalles réguliers. Cette mesure permet de calculer la conductivité hydraulique k pour chaque échantillon, en vertu de l'équation :

$$k = 2,3 \frac{a}{A} \cdot \frac{L}{t} \cdot \log \frac{h_1}{h_2} \quad [8-5]$$

avec a l'aire de la section du tube de la colonne d'eau (cm²), A l'aire de la section de l'échantillon de RMPC normale à la direction d'écoulement (cm²), t le temps écoulé entre deux mesures (s), h_1 et h_2 les hauteurs statiques de la colonne d'eau pour les deux mesures (cm) et L la hauteur de l'échantillon (cm).

Deux essais ont été réalisés pour chaque échantillon, afin d'évaluer la répétabilité du test. Pour les échantillons contaminés, les premiers millilitres d'eau de percolation (eau des pores) ont été recueillis et analysée par ICP-AES, afin d'y détecter une éventuelle présence d'As.

8.4.2.3 Résultats

La répétabilité du test est bonne, sachant que la variation de la conductivité hydraulique ne dépasse pas 5 % entre deux essais identiques. Les valeurs de conductivité hydraulique mesurées sont de $4,2 \times 10^{-6}$ cm.s⁻¹ pour les échantillons non contaminés, et de $8,6 \times 10^{-7}$ cm.s⁻¹ pour les échantillons contaminés. Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur des valeurs observées pour des RMPC lors d'études antérieures (Benzaazoua *et al.*, 2005b ; Godbout *et al.*, 2004; Yilmaz, 2010). La conductivité hydraulique est faible pour les deux échantillons, ce qui indique que le transport par advection de l'eau à travers la matrice est peu probable. En cas de ruissellement, l'eau suivra principalement les fractures et l'interface entre les parois des galeries et le remblai. La valeur de conductivité hydraulique est plus faible pour les échantillons de RMPC contaminés. Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence de sulfates contribuant à la précipitation d'hydrates cimentaires secondaires plus abondants, qui peuvent combler les pores et diminuer la perméabilité du remblai. Cela serait cohérent avec les observations du chapitre 3, où la teneur en minéraux sulfatés augmente dans les RMPC lorsque les solutions de gâchage deviennent plus concentrées. Cependant, les valeurs de porosité ouverte à l'eau ne diminuent pas dans le cas des RMPC les plus contaminés (Tableau 8.5). Mais d'après l'étude de microporosimétrie menée par Fried (2006) sur le même type d'échantillons, c'est le diamètre-seuil des pores qui diminue lorsque la concentration en sulfates dans les eaux de gâchage augmente. Dans notre étude, l'absence de résultats détaillés concernant l'évolution de la taille des pores dans les échantillons contaminés ne permet pas de conclure. En revanche, il semble que la concentration en sulfates dans les eaux de gâchage ait une influence notable sur la perméabilité du remblai.

Le suivi de la concentration en As dans l'eau de percolation indique des valeurs toujours inférieures à la limite de détection de l'ICP-AES. Il semble donc que la teneur en As de l'eau des pores soit relativement faible, ce qui va dans le sens des observations préalables (*cf.* §8.1.2).

8.4.3 Les mécanismes de transfert de l'As dans l'environnement

En conditions de mine ennoyée, le relargage de l'As du remblai vers le milieu environnant (aquifère) s'effectue en plusieurs étapes (*cf.* Chap. 5 et 6):

- dissolution des phases porteuses d'As à l'intérieur du remblai ;
- précipitation ou adsorption au sein de la matrice cimentaire d'une partie de l'As mis en solution dans l'eau des pores ;
- diffusion de l'As contenu dans l'eau des pores vers le milieu aqueux environnant (selon le gradient de concentration).

Un schéma conceptuel résumant les mécanismes de transfert de l'As des RMPC vers les aquifères est présenté en Figure 8.8.

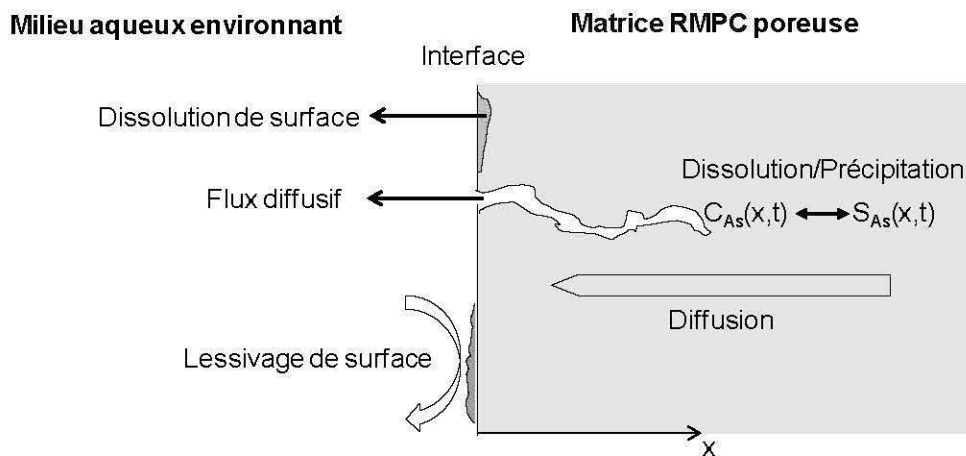


Figure 8.8 Présentation schématique des mécanismes de transfert de l'As en RMPC (d'après Imyim, 2000). C_{As} : concentration de l'As sous forme mobile (soluble) dans l'eau des pores ; S_{As} : concentration de l'As sous forme immobile (précipité ou adsorbé).

Le relargage de l'As à travers la matrice de RMPC fera intervenir un mécanisme chimique (dissolution/précipitation et/ou adsorption de l'As) et un mécanisme de transport (par diffusion essentiellement, même si un lessivage de surface peut parfois se produire).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le remblai minier en pâte cimenté est une technique de plus en plus utilisée dans l'industrie minière (métaux de base et métaux précieux). Cette méthode de remblayage des galeries à l'aide d'un mélange contenant des rejets de concentrateurs, un liant hydraulique (3-7 %) et de l'eau (en général, autour de 25 %) permet de stabiliser les galeries de mines excavées. Par conséquent, cette technique assure une meilleure sécurité des travailleurs sous terre et augmente les capacités de récupération du minerai. Par ailleurs, les RMPC possèdent des avantages environnementaux majeurs, en stockant une partie des rejets de concentrateurs sous terre et en limitant ainsi l'impact de ces rejets en surface. Le RMPC peut aussi être envisagé comme une technique potentielle de S/S intéressante vis-à-vis de certains contaminants contenus par des rejets très problématiques pour l'environnement. Parmi les polluants à hauts risques que l'on retrouve dans les rejets de concentrateurs, l'arsenic tient une place particulière en raison de sa solubilité élevée dans une large gamme de conditions Eh-pH. L'As lixivié dans les aires d'entreposage des rejets de concentrateurs se retrouve dans les eaux de drainage, et peut affecter les cours d'eaux et les aquifères environnants. Des techniques de S/S à l'aide de composites cimentaires sont utilisées depuis plusieurs années pour réduire la mobilité de l'As dans divers types de déchets. Néanmoins, l'utilisation du RMPC comme méthode de S/S de l'As contenu dans les rejets de concentrateurs n'a jamais été envisagée. La spécificité des déchets de type rejets de concentrateurs, notamment en terme de réactivité, ainsi que les mécanismes d'hydratation particuliers dans les RMPC, en font un champ d'investigation particulièrement novateur.

L'objectif de nos travaux consistait à évaluer le comportement géochimique de l'As dans des RMPC, afin de connaître les modes de rétention de l'As dans ces matrices. L'étude a porté sur deux grands types d'échantillons : des remblais miniers élaborés à partir de rejets de concentrateurs issus d'une mine québécoise et contenant des teneurs en As élevées, et des remblais synthétiques, élaborés à partir de silice broyée et calibrée (simulation du rejet de concentrateur), et enrichis artificiellement en As par l'intermédiaire d'une solution de type

eau de DMA. A partir de ces échantillons, une caractérisation pluridisciplinaire a été réalisée. Une investigation minéralogique, à l'aide d'outils comme le MEB-EDS, la FT-IR, la DRX ou encore la XAFS, a été menée afin de connaître la spéciation précise de l'As dans les matrices de type RMPC. Également, divers tests de lixiviations ont été conduits sur ces échantillons, pour évaluer la mobilité de l'As dans ces matrices et comprendre les mécanismes de rétention/relargage en fonction du type de liant utilisé et dans diverses conditions opératoires. Enfin, pour compléter et mieux exploiter ces résultats, l'élaboration d'un modèle géochimique à partir des résultats globaux de caractérisation minéralogique a permis d'affiner la minéralogie de la fraction cimentaire des RMPC.

Résumé des chapitres

Chapitre 3

Dans ce chapitre, la fraction cimentaire de spécimens de RMPC synthétiques a été isolée par tamisage après 66 jours de cure, afin de séparer la silice calibré du liant hydraté. Une investigation minéralogique par MEB-EDS, DRX et FT-IR a été menée sur ces échantillons. L'objectif était ici de déterminer la minéralogie globale de la fraction cimentaire des RMPC, et d'essayer d'évaluer la nature des composés arséniés formés. Les résultats ont mis en évidence la présence d'hydrates cimentaires typiques (portlandite, AFm, AFt, C-S-H, *etc.*), avec cependant quelques particularités propres aux RMPC. La présence de sulfates est en effet abondante dans les matrices les plus contaminées, et en parallèle la teneur en portlandite et en phases AFm diminue dans ce type de matrice. La présence de portlandite est aussi très faible dans les matrices à base de cendres volantes, car elle a été consommée lors des réactions pouzzolaniques. L'As est en majorité réparti dans des agrégats contenant des C-S-H et probablement des sulfates (ettringite). Cependant, certains composés arséniés particuliers ont été détectés : dans les échantillons de RMPC à base de ciment Portland, il s'agit de composés de type Ca-As-Fe-S, tandis que dans les échantillons à base de cendres volantes, l'As est parfois associé à de l'apatite.

Chapitre 4

Dans le chapitre 4, les résultats des investigations minéralogiques menées dans le chapitre 3 sur les matrices de RMPC synthétiques ont été utilisés pour l'élaboration d'un modèle géochimique, représentant les phases solides et leurs interactions avec des solutions aqueuses. Le modèle a été réalisé sous PHREEQC, en utilisant une base de données comportant tous les hydrates cimentaires typiques, ainsi qu'un grand nombre de composés arséniés. Les résultats de l'analyse différentielle de neutralisation acide ont été utilisés pour identifier les assemblages minéraux représentatifs des RMPC. En effet, la teneur en hydrates cimentaires a pu être ajustée en comparant les résultats obtenus théoriquement avec les résultats expérimentaux des tests d'analyse différentielle de neutralisation acide. Plusieurs composés arséniés ont été testés, et leurs indices de saturation ont été calculés. Les résultats confirment la présence d'hydrates cimentaires typiques dans la fraction cimentaire des RMPC synthétiques, et les teneurs en minéraux évaluées vont dans le sens de l'évolution décrite dans le chapitre 3 (augmentation de la teneur en sulfates, et diminution de la teneur en portlandite et en phases AFm quand le degré de contamination augmente). En outre, cette étude a permis de mettre en évidence qu'un arséniate de calcium particulier, la johnbaumite (arséniate-apatite), était susceptible de précipiter dans les conditions de pH observées en RMPC. La présence de phénomènes de sorption de l'As au niveau de certaines phases est nécessaire pour un bon ajustement du modèle théorique aux résultats expérimentaux. Dans le modèle, ce phénomène a été pris en compte par la sorption de l'As sur des Hfo, mais ces processus d'adsorption pourraient mettre en jeu des hydrates cimentaires comme les C-S-H ou l'ettringite.

Chapitre 5

L'étude menée dans le chapitre 5 porte sur l'évaluation environnementale du comportement de l'As dans les RMPC synthétiques, à l'aide de divers tests de lixiviation. Des blocs de RMPC synthétiques ont été soumis à un TLM après 66 jours de cure, avec un renouvellement de la solution de lixiviation par séquences, sur une durée totale de 64 jours. Des tests d'analyse différentielle de neutralisation acide sur des échantillons de RMPC

désagrégés ont été menés en parallèle, ainsi que des tests en mini-cellules d'altération pour évaluer l'influence de l'altération météorique sur une durée de 70 jours. Les résultats indiquent que l'As est mieux immobilisé dans les matrices à base de ciment Portland que dans les matrices à base de cendres volantes. Les mécanismes de relargage de l'As dans ces matrices reposent principalement sur des phénomènes de dissolution/précipitation des composés arséniés, suivi par un transport par diffusion de l'As à travers la matrice. Les résultats de l'analyse différentielle de neutralisation acide montrent que la spéciation de l'As est probablement différente dans les matrices à base de ciment Portland et dans celles à base de cendres volantes. Les résultats de tous les tests de lixiviation indiquent que le relargage de l'As n'excède pas 5 % du contenu en As initial des RMPC.

Chapitre 6

Le chapitre 6 traite de l'évaluation environnementale et de la caractérisation minéralogique de spécimens de RMPC élaborés à partir de rejets de concentrateurs riches en As. Après une caractérisation minéralogique des rejets de concentrateur, des RMPC ont été élaborés avec plusieurs types de liants. Ces échantillons de RMPC ont ensuite été soumis à divers tests de lixiviation après 28 jours de cure : des TLM sur des blocs de RMPC, des tests en mini-cellules d'altération et des essais d'analyse différentielle de neutralisation acide sur du matériel désagrégé. Les échantillons de RMPC ont aussi été soumis à une investigation minéralogique par XAFS. Les résultats indiquent que l'As dans le rejet de concentrateur est principalement contenu sous forme d'arsénopyrite. Les tests de lixiviation montrent que l'As est mieux immobilisé dans les matrices à base de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau, plutôt que dans les matrices à base de cendres volantes. Cependant, les résultats d'analyse différentielle de neutralisation acide montrent que l'As est mieux retenu dans les matrices à base de cendres volantes lorsque le pH diminue. Les mécanismes de relargage de l'As à travers le RMPC sont principalement liés à des phénomènes de diffusion et/ou à des mécanismes de dissolution/précipitation. La caractérisation par XAFS des échantillons de RMPC indique que la teneur en arséniate varie en fonction du liant utilisé et que les mécanismes d'immobilisation sont probablement différents d'un échantillon à l'autre (piégeage physique, précipitation d'arséniate de calcium, *etc.*). Les résultats des mini-

cellules d'altérations apportent des informations supplémentaires : la réactivité des sulfures du rejet de concentrateur est tamponnée par les minéraux neutralisants de la fraction cimentaire des RMPC, et influence par là le comportement de l'As, en inhibant la dissolution des sulfures porteurs d'As.

Chapitre 7

L'investigation minéralogique de la fraction cimentaire des RMPC synthétiques par XAFS fait l'objet du chapitre 7. Cette investigation a été effectuée sur des échantillons prélevés à 28 jours et 66 jours de cure respectivement. Des composés arséniés purs ont aussi été analysés, pour servir de référence. Des expériences d'adsorption et de co-précipitation d'As dans des C-S-H synthétiques ont été mises en place, pour disposer de références complémentaires et tester l'hypothèse d'une interaction de l'As avec les C-S-H en RMPC. Les analyses XAFS ont été menées sur les sites APS aux États-Unis, et CLS au Canada. Les résultats de ces investigations indiquent qu'un changement dans l'état d'oxydation de l'As apparaît entre 28 jours et 66 jours de cure : l'As(III) disparaît en totalité au profit de l'As(V). Les résultats concernant la spéciation de l'As indiquent que l'As forme préférentiellement des arsénates de calcium (RMPC à base de ciment Portland) ou parfois des arsénates mixtes de calcium et de fer (RMPC à base de cendres volantes), mais que certains composés minoritaires peuvent précipiter, comme des arsénates de fer. L'adsorption de l'As au niveau des C-S-H semble en revanche ne pas intervenir dans les RMPC, car l'investigation de la spéciation de l'As dans les C-S-H synthétiques met plutôt en évidence la précipitation d'autres composés (sainfeldite), en parallèle avec des phénomènes de sorption.

Chapitre 8

Dans le chapitre 8, une discussion a été élaborée en confrontant les résultats obtenus dans les chapitres précédents avec des résultats complémentaires. Les études additionnelles présentées dans ce chapitre portent sur l'évaluation de l'adsorption de l'As dans des matrices cimentaires de type RMPC, mais aussi sur la microstructure des remblais, avec des mesures

de porosité et de perméabilité. En outre, des résultats complémentaires de modélisation géochimique ont été intégrés à la discussion.

La confrontation de toutes ces données a permis d'aboutir à plusieurs conclusions. L'As contenu dans les solutions de gâchage réagit rapidement avec les matrices cimentaires pour former des phases peu solubles. Cependant, le suivi de la teneur en As dans l'eau des pores du remblai indique que l'As en solution est un peu plus abondant dans les matrices à base de cendres volantes. L'As qui réagit précipite principalement sous forme d'arséniates de calcium, avec cependant la formation probable de composés secondaires, comme des arséniates de fer ou d'autres composés. Cependant, l'As pourrait aussi réagir par adsorption sur la matrice cimentaire hydratée, comme indiqué par les essais d'adsorption. L'hypothèse de l'intervention de mécanismes de sorption est corroborée par la modélisation des analyses différentielles de neutralisation acide. La confrontation des résultats des essais d'adsorption avec ces modèles géochimiques indique que le potentiel de sorption est moins important dans le cas des matrices à base de cendres volantes. Ce résultat est en accord avec les tests de lixiviation présentés dans les chapitres 5 et 6, qui montrent que la rétention de l'As est moins efficace dans ces matrices.

La porosité des RMPC présente des valeurs élevées, en général autour de 40 % pour tous les échantillons. Cependant, la nature du liant utilisé peut avoir une influence sur le diamètre-seuil des pores. Les essais triaxiaux ont permis d'accéder à la mesure de la conductivité hydraulique saturée dans des échantillons de remblai synthétiques. Cette valeur diminue quand la teneur en sulfates dans les eaux de gâchage augmente. Néanmoins, les faibles valeurs de conductivités hydrauliques obtenues, avec ou sans sulfates dans les eaux de gâchage, ne permettent pas la percolation régulière des eaux de drainage susceptible de lixivier l'As à l'intérieur du remblai.

Dernières remarques

A l'issue de ces travaux, plusieurs points peuvent être soulignés. D'abord, l'immobilisation de l'As dans les RMPC semble globalement satisfaisante à l'échelle du laboratoire, avec des résultats plus concluants pour certaines formulations de remblai, comme les liants à base de ciment Portland ou de laitier de haut-fourneau. Le piégeage de l'As dans les RMPC élaborés à partir de rejets de concentrateurs peut s'effectuer de deux manières : un piégeage chimique, au niveau de la fraction cimentaire des remblais, par précipitation de composés de type arséniate de calcium ou autres ; et une passivation des grains de rejet de concentrateur, par formation d'un revêtement d'hydrates cimentaires empêchant l'oxydation et la mise en solution des sulfures porteurs d'As. La participation de phénomènes de sorption dans la rétention de l'As a aussi pu être mise en évidence. Cependant, il faut bien noter que la mise en pratique du RMPC comme un moyen de S/S de l'As dans les mines polymétalliques souterraines demandera des études à plus grande échelle, dans des conditions réelles et à plus long terme. On pourrait penser à un site de dépôt dont le suivi de la teneur en As dans les effluents serait réalisé au jour le jour par exemple.

L'élaboration de deux types d'échantillons de RMPC, l'un synthétique (à base de silice) et l'autre à base de rejets de concentrateurs réels, a été une des clés pour évaluer précisément les mécanismes de rétention de l'As dans la fraction cimentaire. Néanmoins, la comparaison entre ces deux types de formulations s'est avérée complexe, car l'utilisation de rejets miniers (légèrement réactifs même en milieu saturé en eau) plutôt que de silice chimiquement inerte a une influence d'une part sur l'hydratation des liants, et d'autre part sur le comportement géochimique de l'As dans ces matrices. Les résultats indiquent cependant des tendances similaires entre les deux types d'échantillons, ce qui prouve que cette simplification du système est cohérente, car c'est bien la fraction cimentaire - et en partie l'interaction chimique entre l'As et cette fraction - qui est à l'origine des mécanismes de S/S.

Certaines voies d'investigation n'ont pas été explorées en détail dans notre étude. Par exemple, l'adsorption d'As au niveau de l'ettringite a été une hypothèse formulée au cours de notre étude, car il s'agit d'un mécanisme avéré dans la littérature. Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être clairement validée. Une étude complémentaire intéressante serait de synthétiser de l'ettringite en laboratoire et de réaliser des tests d'adsorption et/ou de co-

précipitation avec de l'As. Une investigation XAFS sur ces échantillons, suivi par une comparaison avec les spectres XAFS des échantillons de RMPC devrait permettre de confirmer s'il s'agit d'une hypothèse plausible.

L'étude menée dans le cadre de ce projet a permis de montrer qu'une approche méthodologique multidisciplinaire était nécessaire pour bien comprendre le comportement complexe de l'As dans les RMPC. Une caractérisation minéralogique est nécessaire pour déterminer la nature des hydrates contenus dans la fraction cimentaire des RMPC, ainsi que pour avoir des informations sur la spéciation de l'As. Cependant, cette approche « descriptive et statique » ne renseigne pas sur la stabilité chimique de ces phases, ni sur la mobilité éventuelle du contaminant. C'est pour cela que les approches thermodynamiques et géochimiques sont nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes, l'une pour déterminer la gamme de stabilité de telle ou telle phase, notamment *via* la réalisation de modèles géochimiques, et l'autre pour évaluer de manière globale (*e.g.* TLM) ou sélective (analyse différentielle de neutralisation acide) le relargage de l'As durant la lixiviation.

Cette approche multidisciplinaire serait nécessaire si l'on voulait s'intéresser à la S/S d'autres contaminants dans les RMPC. En effet, dans l'industrie minière, de nombreux polluants contenus dans les rejets de concentrateurs sont problématiques. Par ailleurs, même si à l'heure actuelle aucune législation ne prend en compte le relargage de contaminants sous terre (à partir des RMPC entre autres) et leurs impacts sur les aquifères souterrains, ces problèmes devront être résolus dans un avenir proche, connaissant l'évolution rapide des réglementations dans le domaine minier. On pourrait donc envisager une étude portant sur la S/S de métalloïdes récurrents en conditions de DMA ou DNC, comme le sélénium ou l'antimoine, et qui auraient alors un comportement similaire à celui de l'As. Mais il serait possible d'élargir le champ de recherche avec cette approche, et d'évaluer les mécanismes de rétention d'autres familles de contaminants dans les RMPC, comme le zinc, le cuivre ou le nickel, qui sont des métaux problématiques sur de nombreux sites miniers.

RÉFÉRENCES

- Abraitis, P. K., Patrick, R. A. D., et Vaughan, D. J. 2004. "Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: A review". *International Journal of Mineral Processing* 74, 41-59.
- ADEME 2002. *Évaluation de l'écocompatibilité de scénarios de stockage et de valorisation des déchets*. ADEME éd., coll. : Connaitre pour agir, 148p.
- AFNOR. 2004. *NF EN 197-1, Ciment Partie 1: composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*. AFNOR éd.
- AFNOR. 2006. *NF EN 12920, Caractérisation des déchets – Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées*. AFNOR éd.
- Ahn, J. S., Chon, C. -M., Moon, H. -S., et Kim, K. -W. 2003. "Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems". *Water Research* 37(10), 2478-2488.
- Akhter, H., Cartledge, F. K., Roy, A., et Tittlebaum, M. E. 1997. "Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times". *Journal of Hazardous Materials* 52, 247-264.
- Aligizaki, A. K. 2006. *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirement*. Modern Concrete Technology Series, v.12, Taylor and Francis éd.
- Andrès, Y., Faur-Brasquet, C., Gérente, C., et Le Cloirec, P. 2007. "Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau". *Techniques de l'ingénieur*, W8000.
- Arehart, G. B., Chryssoulis, S. L., et Kesler, S. E. 1993. "Gold and arsenic in iron sulphides from sediment-hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes". *Economic Geology* 88, 171-185.
- ASTM Standard D 5084. 1990. *Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter*. ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- ASTM Standard C143-90. 1991. "Standard test method for slump of hydraulic cement concrete". In: *Annual book of ASTM Standards* vol. 04.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

- ASTM Standard D 5744. 1996. *Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell*. ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- ASTM Standard C618-03. 2003. "Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete". In: *Annual Book of ASTM Standards* vol. 04.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- ASTM. Standard C1157. 2008. "Standard performance specification for hydraulic cement". In: *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA (2008).
- Atkins, M., Glasser, F. P., et Kindness, A. 1992. "Cement hydrate phases: Solubility at 25°C". *Cement and Concrete Research* 22, 241-246.
- Aubertin, M., Bussière, B., et Bernier, L. 2002. *Environnement et gestion des r siduals miniers*. CD, Presses Internationales Polytechnique, Montréal (Canada).
- Baeyens, W., Brauwere, A. D., Brion, N., Gieter, M .D., et Leermakers, M. 2007. "Arsenic Speciation in the River Zenne, Belgium". *Science of The Total Environment* 384(1-3), 409-419.
- Barna, R., Sanchez, F, Moszkowicz, P., et M hu, J. 1997. "Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes". *Journal of Hazardous Materials* 52, 287-310.
- Barna, R., Rethy, Z., Imyim, A., Perrodin, Y., Moszkowicz, P., et Tiruta-Barna, L. 2000. "Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration. Part 1: Physico-chemical characterisation and modelling of the source term". *Waste Management* 20, 741-750.
- Barna, R., Rethy, Z., et Tiruta-Barna, L. 2005. "Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I. Influence of leaching conditions on the release amount". *Journal of Environmental Management* 74, 141-151.
- Belem, T., et Benzaazoua, M. 2008. "Design and application of underground mine paste backfill technology". *Geotechnical and Geological Engineering* 26(2), 147-174.
- Bensted, J. 1982. "An infrared spectral examination of calcium aluminate hydrates and calcium aluminate sulphate hydrates encountered in Portland cement hydration". In:  d. Murat M., Soustelle M., *Aluminati di Calcio*, Seminario Internazionale, Torino.
- Benzaazoua, M. 1996. "Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfures en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation". Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, France.

- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., et Verburg, R. 1999. "Cementitious backfill with high sulfur content. Physical, chemical, and mineralogical characterization". *Cement and Concrete Research* 29, 719–725.
- Benzaazoua, M., Belem, T., et Bussière, B. 2002. "Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill". *Cement and Concrete Research* 32, 1133-1144.
- Benzaazoua, M., Fall, M., et Belem, T. 2004a. "A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill". *Minerals Engineering* 17(2), 141-152.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., et Bussière, B. 2004b. "The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage". *Minerals Engineering* 17(2), 233-243.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A. -M., et Archambault, M. 2004c. "Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential". *Environmental Geology* 46, 1086-1101.
- Benzaazoua, M., Bois, D., Belem, T., Gauthier, P., Ouellet, S., Fall, M., et St-Onge, J. F. 2005a. "Remblais souterrains, évolution des connaissances et de la pratique". In: *20th Colloque Contrôle de terrains*, Association Minière du Québec, Val d'Or, Québec, Canada 23 p.
- Benzaazoua M., Bussière B., Ouellet S., Godbout J., Fiset J. -F., Fall M. Aubertin M., et Belem T. 2005b. "Contribution à l'évaluation du comportement environnemental des remblais miniers cimentés en pâte". In : *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.
- Benzaazoua, M., Fiset, J. -F., Bussière, B., Villeneuve, M., et Plante, B. 2005c. "Sludge recycling within cemented paste backfill : Study of the mechanical and leachability properties". In: *Proceedings of Processing & Disposal of Mineral Industry Wastes'05*. Falmouth, UK, June 13-15, 15p.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Robaut, F., et Pinto, A. 2007. "Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: Analytical refinements and new understanding of gold mineralogy". *Mineralogical Magazine* 71, 123 - 142.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, E., et Blier, A. 2008. "Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada". *Minerals Engineering* 21, 330-340.
- Benzaazoua, M. Peyronnard, O., Belem, T., Fried, E., Stephant, A., et Dublet, G. 2010. "Key issues related to behaviour of binders in cemented paste backfilling". In: *Proceedings of the 13th international seminar on paste and thickened tailings*, Toronto, Canada, May 3-6.

- Bilim, C., Atis, C. D., Tanyildizi, H., et Karahan, O. 2009. "Predicting the compressive strength of ground granulated blast furnace slag concrete using artificial neural network". *Advances in Engineering Software* 40, 334–340.
- Bissen, M., et Frimmel, F. H. 2003. "Arsenic - A Review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility". *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31, 9-18.
- Black, A., et Craw, D. 2001. "Arsenic, copper and zinc occurrence at the Wangaloa coal mine, southeast Otago, New Zealand". *International Journal of Coal Geology* 45, 181-193.
- Blanc, P., Lassin, A., et Piantone, P. 2007. *Thermoddem: a database devoted to waste minerals*. BRGM, Orléans, France. <http://thermoddem.brgm.fr>
- Blanchard, M., Alfredsson, M., Brodholt, J., Wright, K., et Catlow, C. R. A. 2007. "Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: A DFT study". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 624-630.
- Blazy, P., et Jdid, E. A. 2000. "Flottation. Aspects pratiques". *Techniques de l'Ingénieur*, J 3 360.
- Blazy, P., et Jdid, E. A. 2006. "Métallurgie de l'or. Procédés". *Techniques de l'Ingénieur*, M 2 401.
- Blazy, P., et Joussement, R. 2005. "Le traitement par gravité". *Techniques de l'Ingénieur*, J 3 190, J 3 191, J 3 192.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., et Weisener, C. G. 2007. *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*. Treatise on Geochemistry, Chapter 9.05, Elsevier éd., pp 149-204.
- Bodéan, F., Baranger, P., Piantone, P., Lassin, A., Azaroual, M., Gaucher, E., et Braibant, G. 2004. "Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures". *Applied Geochemistry* 19, 1785-1800.
- Bonhoure, I., Baur, I., Wieland, E., Annette Johnson, C., et Scheidegger, A. M. 2006. "Uptake of Se(IV/VI) oxyanions by hardened cement paste and cement minerals: An X-ray absorption spectroscopy study". *Cement and Concrete Research* 36, 91-98.
- Bothe Jr., J. V., et Brown, P. W. 1999a. "The stabilities of calcium arsenates at 23±1°C". *Journal of Hazardous Materials* B69, 197-207.
- Bothe Jr., J. V., et Brown, P. W. 1999b. "Arsenic immobilization by calcium arsenate formation". *Environmental Science and Technology* 33, 3806-3811.

- Bowell, R. J., Baumann, M., Gingrich, M., Tretbar, D., Perkins, W. F., et Fisher P. C. 1999. "The occurrence of gold at the Getchell mine, Nevada". *Journal of Geochemical Exploration* 67, 127–143.
- Bowell, R. J., 2001. "Hydrogeochemistry of the Getchell underground mine—Part 1: Mine water chemistry". *Mine Water and the Environment* 20(2), 81-97.
- Briois, V., Cartier dit Moulin, C., et Verdaguer, M. 2000. "Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination". *L'Actualité Chimique* 3, 31-40.
- 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". In : *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.
- Bussière, B. 2007. "Colloquium 2004: hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches". *Canadian Geotechnical Journal* 44, 1019-1054.
- Casiot, C., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Personné, J. -C., Leblanc, M., Duquesne, K., Bonnefoy, V., et Elbaz-Poulichet, F. 2003. "Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoulès creek, France)". *Water Research* 37, 2929-2936.
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J. L., et Elbaz-Poulichet, F. 2007. "Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)". *Applied Geochemistry* 22, 788-798.
- Catti, M., Ferraris, G., et Ivaldi, G. 1981. "The crystal structure of picroparmacolite, $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ". *American Mineralogist* 66, 385-391.
- Chatain, V., 2004. "Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère". Thèse de l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- 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.
- Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D., Yang X. M., et Carey, P. 2009. "Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review". *Waste Management* 29, 390-403.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., et Zhao, J. 2009. "Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems". *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3), 13-26.

- Choi, W. H., Lee, S. R., et Park, J. Y. 2009. "Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings". *Waste Management* 29, 1766-1771.
- Chomel, P., et Rocher, A. 1989. "Optique électronique et microscopie électronique à balayage". In: *Microcaractérisation des Solides. Méthodes d'observation et d'analyse*, M. Ammou, Centre Régional d'Analyse des Matériaux, 137-223.
- Çiftçi, E., Kolaylı, H., et Tokel, S. 2005. "Lead-arsenic soil geochemical study as an exploration guide over the Killik volcanogenic massive sulfide deposit, Northeastern Turkey". *Journal of Geochemical Exploration* 86, 49-59.
- Clark, S. M., Colas, B., Kunz, M., Speziale, S., et Monteiro, P. J. M. 2008. "Effect of pressure on the crystal structure of ettringite". *Cement and Concrete Research* 38, 19-26.
- Cooke, R. 2001. "Design procedure for hydraulic backfill distribution systems". *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* 101(2), 97-102.
- Coussy, S., Benzaazoua, M., Bussière, B., Peyronnard, O., Blanc, D., Moszkowicz, P., et Malchère, A. 2010. "Stabilization/solidification of arsenic in cemented paste backfill: geochemical modeling as a mineralogical characterization tool". In: *Proceedings of the first International Stabilization/Solidification Technology Forum*, Sydney (NS), Canada, 161-170.
- Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., et Bussière, B. 2011. "Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: a leaching test-based assessment". *Journal of Hazardous Materials* 185(2-3), 1467-1476.
- Cruz, R., Mendez, B. A., Monroy, M., et Gonzalez, I. 2001. "Cyclic voltammetry applied to evaluate mining activity in sulfide mining residues". *Applied Geochemistry* 16, 1631-1640.
- CSA. 2003. *Cementitious materials compendium. CSA A3000-03*. Association canadienne de normalisation (CSA) éd., Mississauga, Ont.
- Czerniczyniec M., Fariás, S., Magallanes, J., et Cicerone, D. 2007. "Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: Solution composition effects". *Water Air Soil Pollution* 180, 75-82.
- Dermatas, D., et Meng, X. 2003. "Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils". *Engineering Geology* 70, 377-394.
- Devuyst, E. A., Conard, B. R., Robbins, G., et Vergunst, R. 1989. "A cyanide removal process using sulfur dioxide and air". *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 41(12), 43-45.

- Diet, J. -N., Moszkowicz, P., et Sorrentino, D. 1998. "Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects". *Waste Management* 18, 17-24.
- Directive 98/83/CE. 1998. "Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine". *Journal officiel des Communautés européennes* L 330.
- Drahota, P., et Filippi, M. 2009. "Secondary arsenic minerals in the environment: A review". *Environment International* 35, 1243-1255.
- Dutré, V., et Vandecasteele, C. 1995. "Solidification/Stabilisation of arsenic-containing waste: leach tests and behaviour of arsenic in the leachate". *Waste Management* 15(1), 55-62.
- Dutré, V., Kestens, C., Schaep, J., et Vandecasteele, C. 1998. "Study of the remediation of a site contaminated with arsenic". *Science of the Total Environment* 220, 185-194.
- Dold, B., et Fontboté, L. 2001. "Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing". *Journal of Geochemical Exploration* 74(1-3), 3-55.
- Dzombak, D. A., et Morel, F. M. M. 1990. *Surface complexation modelling – Hydrous ferric oxide*. John Wiley, New-York, USA.
- EA NEN 7375. 2004. *Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. The tank test*. www.environment-agency.gov.uk/.
- Emanuelson, A., et Hansen, H. 1997. "Distribution of iron among ferrite hydrates". *Cement and Concrete Research* 27(8), 1167-1177.
- Fall, M., et Benzaazoua, M. 2005. "Modeling the effect of sulphate on strength development of paste backfill and binder mixture optimization". *Cement and Concrete Research* 35, 301-314.
- Farcas F., et Touzé P. 2001. "La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments". *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 230, réf. 4350, 77-88.
- Farmer, V. C. 1974. *The infrared spectra of minerals*. V. C. Farmer éd, The Macaulay Institute for Soil Research, Mineralogical Society, 539 p.
- Fengxiang, X. H., Su, Y., Monts, D. L., Plodinec M. J., Banin, A., et Triplett, G. E. 2003. "Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination". *Naturwissenschaften* 90, 395-401.

- Ferraris, G., et Abbona, F. 1972. "The crystal structure of $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (sainfeldite)". *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie* 95, 33-41.
- Foster, A. L., Brown, G. E. Jr., Tingle, T. N., et Parks, G. A. 1998. "Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy". *American Mineralogist* 83(5-6), 553-568.
- Fried, E. 2006. "Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés". Mémoire de maîtrise de l'université de Montreal, Québec, Canada, 187p.
- Fried, E., Benzaazoua, M., Bussière, B., et Belem, T. 2007. "Study of the leaching behaviour and metal fixation within cemented paste backfill materials". In: *9th International Symposium in Mining with Backfill*. Organized by the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (CIM), Montreal, Quebec, Canada.
- Fu, Y., Ding, J., et Beaudoin, J.-J. 1997. "Expansion of Portland cement mortar due to interal sulphate attack". *Cement and Concrete Research* 27(9), 1299-1306.
- Gardette, J. L. 1998. "Caractérisation des polymères par spectrométrie optique". *Techniques de l'ingénieur* AM 3271, 1-18.
- Girão, A. V., Richardson, I. G., Taylor, R., et Brydson, R. M. D. 2010. "Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55 °C". *Cement and Concrete Research* 40, 1350-1359.
- Glass, G. K., et Buenfeld, N. R. 1999. "Differential acid neutralisation analysis". *Cement and Concrete Research* 29, 1681-1684.
- Glasser, F. P. 1997. "Fundamental aspects of cement solidification and stabilization". *Journal of Hazardous Materials* 52, 15 1- 170.
- Godbout, J., Bussière, B., Belem, T., et Benzaazoua, M. 2004. "Évolution des propriétés de rétention d'eau des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage". In : *The 57th Annual Canadian Geotechnical Conference and 5th joint IAHR-CNC-CGS Conference "Geo-engineering for society and its environment"*, Québec, Canada, October 24-26, pp. 15-22.
- Godbout, J. 2005. "Évolution des propriétés hydriques des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage". Mémoire de maîtrise. École Polytechnique de Montréal. 213 p.
- Gollop, R. S., et Taylor, H. F. W. 1992. "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement paste". *Cement and Concrete Research* 22, 1027-1038.

- Goni, S., et Guerrero, A. 2003. "Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste". *Cement and Concrete Research* 33, 21-26.
- Gorby, M. S. 1988. "Arsenic poisoning". *The Western Journal of Medicine* 149, 308-315.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., et Bussière, B. 2008a. "Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 1. Environmental characterization". *Mine Water and the Environment* 27, 145-159.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., et Bussière, B. 2008b. "Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 2. Mine waste geochemical behavior". *Mine Water and the Environment* 27(3), 160-170.
- Halim, C. E., Amal, R., Beydoun, D., Scott, J. A., et Low, G. 2004. "Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals". *Cement and Concrete Research* 34, 1093-1102.
- Halim, C. E., Short, S. A., Scott, J. A., Amal, R., et Low, G. 2005. "Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC". *Journal of Hazardous Materials* A125, 45-61.
- Harfouche, M., Wieland, E., Dähn, R., Fujita, T., Tits, J., Kunz, D, et Tsukamoto, M. 2006. "EXAFS study of U(VI) uptake by calcium silicate hydrates". *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 195-204.
- Harris, A. W., Manning, M. C., Tearle, W. M., et Tweed, C. J. 2002. "Testing of models of the dissolution of the cements - leaching of synthetic CSH gels". *Cement and Concrete Research* 32, 731-746.
- Hassani, F., et Archibald, J. 1998. *Mine Backfill*. CD-ROM, Canadian Institute of Mine, Metallurgy and Petroleum.
- He, B., Liang, L., et Jiang, G. 2002. "Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines". *The Science of The Total Environment* 296, 19-26.
- Henderson, A., Newman, P., Landriault, D. A., et Antoniazzi, P. 1997. "The cost advantages of using paste as a backfill". In: *Proceedings of the 99th CIM Annual General Meeting*, Vancouver, Canada, pp. 15-23.
- Hill, J., et Sharp, J. H. 2002. "The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels". *Cement and Concrete Research* 24(2), 191-199.
- Hughes, M. F. 2002. "Arsenic toxicity and potential mechanisms of action". *Toxicology Letters* 133, 1-16.

- Imyim, A. 2000. "Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques". Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 174p.
- INERIS. 2007. *Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, l'air et les denrées alimentaires en France au 1^{er} décembre 2007*. Rapport DRC-07-86177-15736A.
- Irassar, E. F, Bonavetti, V. L., et Gonzales, M. 2003. "Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature". *Cement and Concrete Research* 33, 31-41.
- Isaure, M. P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G, Tiffreau, C., Trocellier, P., Lamble, G., Hazemann, J. L., et Chateigner, D. 2002. "Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(9), 1549–1567.
- Jain, C. K., et Ali, I. 2000. "Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques". *Water Research* 34(17), 4304-4312.
- Johnson, D. L., et Pilson, M. E. Q. 1975. "The oxidation of arsenite in seawater". *Environmental Letters* 8, 157-171.
- Journal Officiel de la République française. 2007. *Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique*.
- Kovalev, K. R., Kalinin, Y. A., Naumov, E. A., Pirajno, F., et Borisenko, A. S. 2009. "A mineralogical study of the Suzdal sediment-hosted gold deposit, Eastern Kazakhstan: Implications for ore genesis". *Ore Geology Reviews* 35(2), 186-205.
- Kumar, S., Kumar, R., Bandopadhyay, A., Alex, T. C., Ravi Kumar, B., Das, S. K., et Mehrotra, S. P. 2008. "Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement". *Cement and Concrete Composites* 30, 679–685.
- Kundu, S., Kavalakatt, S. S., Pal, A., Ghosh, S. K., Mandal, M., et Pal, T. 2004. "Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: Batch adsorption and column study". *Water Research* 38, 3780-3790.
- Kwong, Y. T. J. 2004. "Chemical stability of two tailings backfill materials with two types of binders". In: *The 8th International Symposium on Mining with Backfill, Minefill 2004*, 19-21 September, Beijing, pp 220-223.

- Kwong, Y. T. J., Beauchemin, S., Hossain, M. F., et Gould, W. D. 2007. "Transformation and mobilization of arsenic in the historic Cobalt mining camp, Ontario, Canada". *Journal of Geochemical Exploration* 92, 133–150.
- Landriault D. A., Verburg R., Cincilla W., et Welch D. 1997. *Paste technology for underground backfill and surface tailings disposal applications*. Short course notes, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Technical workshop— April 27, Vancouver, British Columbia, Canada, 120 pp.
- Landriault, D. A., Brown, R. E., et Counter, D. B. 2000. "Paste Backfill study for deep mining at Kidd Creek". *CIM Bulletin* 93, 156-161.
- Lapakko, K. 2002. "Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview". *Mining, Minerals and Sustainable Development* 67, 1-30.
- Laperche, V., Bodénan, F., Dictor, M. C., et Baranger, P. 2003. *Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués*. BRGM/RP-52066-FR, 90p.
- Lawrence, R. W., et Wang, Y. 1997. "Determination of neutralisation potential in the prediction of acid rock drainage". In: *Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver, Canada, 451-464.
- Leist, M., Casey, R. J., et Caridi, D. 2003. "The fixation and leaching of cement stabilized arsenic". *Waste Management* 23, 353–359.
- Lengke, M. F., et Tempel, R. N. 2005. "Geochemical modeling of arsenic sulfide oxidation kinetics in a mining environment". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 341-356.
- Levens, R. L., Marcy, A. D., et Boldt, C. M. K. 1996. *Environmental impacts of Cemented Mine Waste Backfill*. United States Department of the Interior – Bureau of Mines, report of investigation 9599.
- Leybourne, M. I., et Cameron, E. M. 2008. "Source, transport, and fate of rhenium, selenium, molybdenum, arsenic, and copper in groundwater associated with porphyry-Cu deposits, Atacama Desert, Chile". *Chemical Geology* 247, 208-228.
- Lide, D. R. 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 86^{ème} éd., Taylor et Francis.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., et Scrivener, K. 2002. "Influence of limestone on the hydration of Portland cements". *Cement and Concrete Research* 38, 848-860.
- Lowson, R. T. 1982. "Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen". *Chemical Reviews* 82(5), 461-497.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M. L., Hargé, J. C., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazemann, J. L., Chateigner D., et Lambelle, G. M. 2000. "Quantitative Zn speciation in

- smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy". *American Journal of Science* 300, 289-343.
- Mandaliev, P., Dähn, R., Tits, J., Wehrli, B., et Wieland, E. 2010. "EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C-S-H)". *Journal of Colloid and Interface Science* 342, 1-7.
- Mason, B., et Berry, L. G. 1968. *Elements of Mineralogy*. W. H. Freeman, J. Gilluly, A. O. Woodford éditeurs, 550p.
- Massazza, F. 1993. "Pozzolanic Cements". *Cement and Concrete Composites* 15, 185-214.
- Matschei, T., Lothenbach, B., et Glasser, F. P. 2007a. "The role of calcium carbonate in cement hydration". *Cement and Concrete Research* 37, 551-558.
- Matschei, T., Lothenbach, B., et Glasser, F. P. 2007b. "The AFm phase in Portland cement". *Cement and Concrete Research* 37, 118-130.
- Mayeux, V., et Perrodin, Y. 1996. "Écocompatibilité des déchets : vers une prise en compte de la notion d'impact pour l'élimination et la valorisation des déchets". *Déchets – Sciences et Techniques* 3, 10-18.
- MDDEP. 2002. *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines*. Gouvernement du Québec, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs.
- MDDEP. 2005. *Directive 019 sur l'industrie minière*. Gouvernement du Québec, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Envirodoq : ENV/2005/0120.
- MEND. 1991. *Acid Rock Drainage Prediction Manual*. MEND Project 1.16.1b, report by Coastech Research. Mine Environmental Neutral Drainage program, Natural Resources Canada.
- MEND. 2004. *Review of water quality issues in neutral pH drainage: examples and emerging priorities for the mining industry in Canada*. MEND Report 10.1. Prepared by Stantec Consulting Ltd. (Brampton). November 2004.
- Mermillod-Blondin, R. 2005. "Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la rétention de molécules organiques soufrées : application à la désulfuration des résidus miniers". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (France) – Université de Montréal (Canada), 280p.
- Mirza, A. H., Tahija, D., Chen, K., et Haung, H. 1988. *Formation and stability studies of iron-arsenic and copper-arsenic compounds from copper electrorefining sludge*.

- Reddy, R. G., Hendrix, J. L., Queneau, P. B. éditeurs, *Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications*. Metallurgical Society Inc., pp. 37–58.
- Mollah, M. Y. A., Lu, F., et Cocke, D. L. 1998. “An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic (V) in Portland cement type-V”. *Science of the Total Environment* 224, 57-68.
- Molson, J. W., Fala, O., Aubertin, M., et Bussière, B. 2005. “Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles”. *Journal of Contaminant Hydrology* 78, 343-371.
- Moon, D. H., Dermatas D., et Menounou N. 2004. “Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils”. *Science of the Total Environment* 330, 171-185.
- Moon, D. H., Wazne, M., Yoon, I.-H., et Grubb, D. G. 2008. “Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soil”. *Journal of Hazardous Materials* 159, 512-518.
- Morin, K. A., et Hutt, N. M. 1997. *Environmental Geochemistry of Minesite Drainage: Practical and Case Studies*. MDAG Publising, Vancouver, BC, Canada, 333p.
- Morin, G., et Calas, G. 2006. “Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites”. *Elements* 2, 97-101.
- Morishita, Y., Shimada, N., et Shimada, K. 2008. “Invisible gold and arsenic in pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan”. *Applied Surface Science* 255, 1451-1454.
- Myneni, S. C. B. 1995. “Oxyanion–mineral surface interactions in alkaline environments: AsO_4 and CrO_4 sorption and desorption in ettringite”. PhD Dissertation, the Ohio State University, Columbus, OH, USA.
- Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Waychunas, G. A., et Logan T. J. 1998. “Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3499-3514.
- Nesbitt, H. W., Muir, I. J., et Pratt, A. R. 1995. “Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1773-1786.
- Nesnow, S., Roop, B. C., Lambert, G., Kadiiska, M., Mason, R. P., Cullen, W. R., et Mass, M. J. 2002. “DNA damage induced by methylated trivalent arsenicals is mediated by reactive oxygen species”. *Chemical Research in Toxicology* 15, 1627-1634.
- Newville, M. 2004. *Fundamentals of XAFS*. www.xafs.org

- Nriagu, J. O., Wong, H. K. T., Lawson, G., et Daniel, P. 1998. "Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbury basin, Ontario, Canada". *The Science of the Total Environment* 223, 99-117.
- OMS. 2000. "Arsenic". In: *Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 – Critère d'hygiène et documentation à l'appui*, Genève, pp. 181-192.
- Ouellet, S. 2006. "Caractérisation minéralogique, évolution microstructurale et comportement environnemental de remblais miniers cimentés en pâte". Thèse de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Canada, 195p.
- Ouellet, S., Bussière, B., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., et Aubertin, M. 2006. "Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill". *Minerals Engineering* 19(5), 407-419.
- Ouellet, S., Bussière, B., Aubertin, M., et Benzaazoua, M. 2007. "Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results". *Cement and Concrete Research* 37(12), 1654-1665.
- Paktunc, A. D. 1999. "Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage". *Environmental Geology* 39(2), 103-112.
- Paktunc, D., Foster, A., Heald, S., et Laflamme, G. 2004. "Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(5), 969-983.
- Paktunc, D., Dutrizac, J., et Gertsman, V. 2008. "Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2649-2672.
- Papadakis, V. G. 1999. "Effect of fly ash on Portland cement systems. Part I. Low-calcium fly ash". *Cement and Concrete Research* 29, 1727-1736.
- Papadakis, V. G. 2000. "Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II. High-calcium fly ash". *Cement and Concrete Research* 30 1647-1654.
- 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*. Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado, USA.
- Penner-Hahn, J. E. 1999. "X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry". *Coordination Chemistry Reviews* 190-192, 1101-1123.
- Peyronnard, O. 2008. "Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiats de boues d'hydroxydes

- métalliques”. Thèse de l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 210p.
- Peyronnard, O., Blanc, D., Benzaazoua, M., et Moszkowicz, P. 2009a. “Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralizing analysis: Part I: Experimental study”. *Cement and Concrete Research* 39(7), 600-609.
- Peyronnard, O., Blanc, D., Benzaazoua, M., et Moszkowicz, P. 2009b. “Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralizing analysis: Part II: Use of numerical as an aid tool for cementitious hydrates identification”. *Cement and Concrete Research* 39(6), 501-509.
- Peyronnard, O., Blanc, D., et Moszkowicz, P. 2009c. “Modéliser pour comprendre, modéliser pour prévoir : apports de la modélisation pour l’évaluation environnementale des filières de gestion de déchets”. *Déchets - Sciences et Techniques* 55, 3-7.
- Picquet, I. 1995. “Techniques de stabilisation physico-chimique à base de liant hydraulique appliquées aux résidus miniers sulfurés et arséniés”. Thèse de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 309p.
- Pierce, M. L., et Moore, C. B. 1982. “Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide”. *Water Resources* 16, 1247-1253.
- Plante, B. 2010. “Évaluation des principaux facteurs d’influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé”. Thèse de l’Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Canada, 240p.
- Plante, B., Benzaazoua, M., et Bussière, B. 2011a. “Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests”. *Mine Water and the Environment* 30, 2-21.
- Plante, B., Benzaazoua, M., et Bussière, B., 2011b. “Kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells to characterize the potential to generate contaminated neutral drainage”. *Mine, Water and the Environment*, 30(1), 22-37.
- Pons, N., et al. 1999. *Évaluation de l’écotoxicité des cendres de charbon de fraîche production et stockées dans des terrils, selon le projet H-14*. EDF-DER.
- Pottis, P. J. 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blakie and Son Ltd.
- Potvin, R., et Bussière, B. 2007 “Étude du potentiel de libération de l’arsenic lors de l’oxydation des résidus de concentrateur de certains sites miniers abandonnés québécois”. In : *Programme FIR 2006-2007*, UQAT, Rouyn-Noranda, Canada, pp. 2-18.
- Powers, T. C. 1958. *The physical structure and engineering properties of concrete*. Research and development laboratories of the Portland cement association, Bulletin 90, 28 p.

- Randall, S. R., Sherman, D. M., et Ragnarsdottir, K. V. 2001. "Sorption of As(V) on green rust ($\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$): Surface complexes from EXAFS spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(7), 1015-1023.
- Ravel, B., et Newville, M. 2005. "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT". *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537-541.
- Richardson, I. G. 1999. "The nature of C-S-H in hardened cements". *Cement and Concrete Research* 29, 1131-1147.
- Ritcey, G. M. 2005. "Tailings management in gold plants". *Hydrometallurgy* 78, 3-20.
- Rittle, K. A., Drever, J. I., et Colberg, P. J. S. 1995. "Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction". *Geomicrobiology Journal* 13, 1-11.
- Robins, R. G. 1984. *The stability of arsenic in gold mine processing wastes*. Cokrigan, D. A., Liang, W. W. éditeurs, Proc. Symp. Precious Metals: Mining Extraction and Processes. AIMAE Meeting, Los Angeles, pp. 241-249.
- Rose, J., Moulin, I., Hazemann, J. -L., Masion, A., Bertsch, P. M., Bottero, J. -Y., Mosnier, F., et Haehnel, C. 2000. "X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in Calcium Silicate Hydrates: 1. Case of lead". *Langmuir* 16, 9900-9906.
- Rose, J., Moulin, I., Masion, A., Bertsch, P. M., Wiesner, M. R., Bottero, J. -Y., Mosnier, F., et Haehnel, C. 2001. "X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in Calcium Silicate Hydrates. 2. Zinc". *Langmuir* 17, 3658-3665.
- Rose, J., Bénard, A., El Mrabet, S., Masion, A., Moulin, I., Briois, V., Olivi, L., et Bottero, J. -Y. 2006. "Evolution of iron speciation during hydration of C_4AF ". *Waste Management* 26, 720-724.
- Roy, D. M., et Idorn, G. M. 1982. "Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortars and concrete". *Journal of American Concrete Institute* 79(6), 444-457.
- Roy, A., Eaton, H. C., Cartledge, F. K., et Tittlebaum, M. E. 1992. "Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation". *Environmental Science and Technology* 26(7), 1349-1353.
- Sadiq, M. 1997. "Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations". *Water, Air, and Soil Pollution* 93(1), 117-136.
- Sakai, E., Miyahara, S., Ohsawa, S., Lee, S. H., et Daimon, M. 2005. "Hydration of fly ash cement". *Cement and Concrete Research* 35, 1135-1140.

- Sakane, H., Munoz-Paez, A., Diaz-Moreno, S., Martinez, J. M., Pappalardo, R. R., et Sanchez Marcos, E. 1998. "Second hydration shell single scattering versus first hydration shell multiple scattering in $M(H_2O)_6^{3+}$ EXAFS Spectra". *Journal of the American Chemical Society* 120, 10397-10401.
- Salzsauler, K. A., Sidenko, N. V., et Sherriff, B. L. 2005. "Arsenic mobility in alteration products of sulfide-rich, arsenopyrite-bearing mine wastes, Snow Lake, Manitoba, Canada". *Applied Geochemistry* 20, 2303-2314.
- Sanchez, F. 1996. "Étude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles: application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques". Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- Sanchez, F., Barna, R., Garrabrants, A., Kosson, D. S., et Moszkowicz, P. 2000. "Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead". *Chemical Engineering Science* 55, 113-128.
- Sanchez, F., Garrabrants, A. C., Vandecasteele, C., Moszkowicz, P., et Kosson, D. S. 2003. "Environmental assessment of waste matrices contaminated with arsenic". *Journal of Hazardous Materials B96*, 229-257.
- Santé Canada. 2006. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – L'arsenic*. Bureau de la qualité de l'eau et de la santé, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (ON).
- Savage, K. S., Tingle, T. N., O'Day, P. A., Waychunas, A., et Bird, D. K. 2000. "Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California". *Applied Geochemistry* 15, 1219-1244.
- 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". In: *Proceedings of the 5th International Conference on Acid Rock Drainage*. Volume 1.
- Schlegel, M. L., Pointeau, I., Coreau, N., et Reiller, P. 2004. "Mechanism of europium retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS study". *Environmental Science and Technology* 38(16), 4423-4431.
- Sherman, D. M., et Randall, S. R. 2003. "Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(22), 4223-4230.
- Shi, C., et Qian, J. 2000. "High performance cementing materials from industrial slags - A review". *Resources, Conservation and Recycling* 29, 195-207.
- Singer, P. C., et Stumm, W. 1970. "Acidic mine drainage: the rate determining step". *Science* 167(3921), 1121-1123.

- Skoog, A., West, D. M., et Holler, F. J. 1997. *Chimie Analytique*. De Boeck Université éd., 870p.
- Smedley, P. L., et Kinniburgh, D. G. 2002. "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smith, C. W., et Bowman, W. S. 1990. "RTS-1, RTS-2, RTS-3 and RTS-4: sulphide ore mill tailings reference materials". In: *Sciences Laboratories, Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, Ottawa, Canada, MEND Project 4.3.1*, 91p.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., et Smith, R. M. 1978. *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils*. EPA 600/2-78-054, 203p.
- Spears, D. A., Manzanares-Papayanopoulos, L. I., et Booth, C. A. 1999. "The distribution and origin of trace elements in a UK coal; the importance of pyrite". *Fuel* 78, 1671-1677.
- Stracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R., et Nicholson, R. V. 2004. "Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada". *Journal of Contaminant Hydrology* 69, 45-71.
- Stern E. A., Newville M., Ravel B., Yacoby Y., et Haskel D. 1995. "The UWXAFS analysis package: Philosophy and details". *Physica B* 208/209, 117-120.
- Stutzman, P. 2004. "Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure". *Cement and Concrete Composites* 26, 957-966.
- Taylor, H. F. W. 1990. *Cement Chemistry*. Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London, 475 p.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., et Bisson, M. 1979. "Sequential extraction procedure for the speciation of particulated metals". *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- Thomas, E. G., Nantel, L. H., et Notley, K. R. 1979. *Fill Technology in Underground Metalliferous Mines*. International Academic Services, Kingston, ON, Canada, 293p.
- Trentelman, K., Stodulski, L., et Pavlosky, M. 1996. "Characterization of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by Raman microspectroscopy". *Analytical Chemistry* 68(10), 1755-1761.
- Trezza, M. A., et Lavat, A. E. 2001. "Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy". *Cement and Concrete Research* 31, 869-872.
- Udd, J. E. 1989. *Backfill research in Canadian mines*. Innovations in Mine Backfill Technology, Hassani *et al.* éd., Balkema, Rotterdam, 3-13.

- Vandecasteele, C., Dutré, V., Geysen, D., et Wauters, G. 2002. "Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry. Immobilisation mechanism of arsenic". *Waste Management* 22, 143–146.
- Van Der Sloot, H. A., Heasman, L., et Quevauviller, P. 1997. "Harmonization of leaching/extraction tests". *Studies in Environmental Science* 70, 187-208.
- Vassilev, S. V., Menendez, R., Alvarez, D., Diaz-Somoano, M., et Martinez-Tarazona, M. R. 2003. "Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes". *Fuel* 82, 1793-1811.
- Verburg, R. B. 2002. "Paste technology for disposal of acid-generating tailings". *Mining Environmental Management* 10(4), 14-18.
- Vick, S. G. 1990. *Planning, Design, and Analysis of Tailings Dams*. BiTech Publishers, Vancouver, B.C., Canada, 342p.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Monroy, M., et Aubertin, M. 2003. "Kinetic tests for predicting the short, mid and long term AMD potential: application to low acid-generation potential tailings". In: *Proceedings of the tailings and mine waste '03*, Balkema, 15269-15279.
- Villeneuve, M., 2004. "Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques". Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, QC., Canada.
- Vircikova, E., Molnar, L., Lech, P., Reitznerova, E. 1995. "Solubilities of amorphous Fe–As precipitates". *Hydrometallurgy* 38, 111– 123.
- Walker C. S., Savage, D., Tyrer, M., et Vala Ragnarsdottir, K. 2007. "Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate". *Cement and Concrete Research* 37, 502-511.
- Wang, S., et Mulligan, C. N. 2006. "Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution". *Science of The Total Environment* 366, 701-721.
- Washburn, E. W. 1921. "Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material". In: *Proceedings, National Academy of Sciences*, 7, 115-116.
- Waychunas, G. A., Davis, J. A., et Fuller, C. C. 1995. "Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH: Re-evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(17), 3655-3661.
- 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". In:

The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues. Plumlee, G. S. and Logsdon, M. J., éd. *Reviews in Economic Geology* 6A, 325-338.

Wills, B. A. 2006. *Mineral Processing Technology*. 7^{ème} éd. Tim Napier-Munn éditeur, Elsevier, 408p.

Winslow, D. N., et Diamond, S. 1970. "A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement". *Journal of Materials*, 5(3), 564-585.

Yamanaka, K., Tezuka, M., Kato, K., Hasegawa, A., et Okada, S. 1993. "Crosslink formation between DNA and nuclear proteins by in vivo and in vitro exposure of cells to dimethylarsinic acid". *Biochemical and Biophysical Research Communications* 191, 1184-1191.

Yilmaz, E., Benzaazoua, M., Belem, T., et Bussière, B. 2009. "Effect of curing under pressure on compressive strength development of cemented paste backfill". *Minerals Engineering* 22(9-10), 772-785.

Yilmaz, E. 2010. "Étude des propriétés hydrogéotechniques et microstructurales des remblais cimentés en pâte à l'aide de l'appareil CUAPS". Thèse de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Canada, 194p.

Young, R. A. 1995. *The Rietveld method*. Young, R. A. éd., Oxford University Press, 312 p.

Zagury, G. J., Kulnieks, V. I., et Neculita, C. M. 2006. "Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment". *Chemosphere*, 64, 944-954.

APPENDICE A

SCRIPTS PHREEQC

- A.1 Script PHREEQC de simulation de l'analyse différentielle de neutralisation acide pour l'échantillon de remblai synthétique à base de ciment Portland QC2
- A.2 Script PHREEQC de simulation de l'analyse différentielle de neutralisation acide pour l'échantillon de remblai synthétique à base de cendres volantes QF2

REACTION 1

NO3- 1
 0.01 moles in 1000 steps
 INCREMENTAL_REACTIONS True

SOLUTION 1

temp 25
 pH 7 charge
 pe 4
 redox pe
 units mol/kgw
 density 1
 -water 50e-3 # kg

SOLID_SOLUTIONS 1

AFm1

-comp Monosulfoaluminate_Fe 9e-8
 -comp Fe-Monocarbonate 5e-5

CSH

-comp CSH_1.1 1e-4
 -comp CSH_1.4 1e-4
 -comp CSH_1.8 1e-4

Hydrogarnets

-comp C3FH6 0.00001
 -comp C3AH6 1e-7

AFm2

-comp C4AH13 1e-7
 -comp C4FH13 1e-5

AFt

-comp Ettringite 4e-7
 -comp Ettringite_Fe 0.00045

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Ca3(AsO4)2 0 2e-7
 Calcite 0 0.003
 Portlandite 0 0.0002
 Fe(OH)3 0 0
 C2ASH8 0 0
 Ca4(OH)2(AsO4)2:4H2O 0 2e-7
 Ca5(AsO4)3OH 0 2e-7
 CaHAsO4:H2O 0 2e-7
 Ca3(AsO4)2:H2O 0 2e-7
 Ferrarisite 0 2e-7
 Guerinite 0 2e-7
 Amorphous_silica 0 0
 Scorodite 0 0

Gibbsite 0 0
CaHAsO3 0 2e-7

SURFACE 1
Hfo_sOH 1e-4 1000 0.09
Hfo_wOH 5e-4

SELECTED_OUTPUT
-file dissolution_selective_QC2.xls
-reset false
-ph true
-totals N(5) Al S Si Ca Fe As
-molalities H+ NO3- SO4-2 Ca+2
-equilibrium_phases Ca3(AsO4)2 Ca3(AsO4)2:H2O
Ca4(OH)2(AsO4)2:4H2O Ca5(AsO4)3OH CaHAsO3 CaHAsO4:H2O
-saturation_indices Ca3(AsO4)2 Ca4(OH)2(AsO4)2:4H2O
Ca5(AsO4)3OH Guerinite Ferrarisite

```
REACTION 1
  NO3-      1
  0.01 moles in 1000 steps
INCREMENTAL_REACTIONS True

SOLUTION 1
  temp      25
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/kgw
  density   1
  -water    50e-3 # kg

SOLID_SOLUTIONS 1

CSH
-comp CSH_1.1 0.0001
-comp CSH_1.4 0.0001
-comp CSH_1.8 0.0001

AFt
-comp Ettringite_Fe 0.0003
-comp Ettringite 5e-8

Hydrogarnets
-comp C3AH6 1e-7
-comp C3FH6 1e-6

AFm
-comp C4AH13 1e-7
-comp C4FH13 1e-6

EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Amorphous_silica 0 0
  Aragonite 0 0.003
  Brucite 0 1e-005
  C2ASH8 0 0
  Ca5(AsO4)3OH 0 1.3e-007
  Calcite 0 0.005
  Fe(OH)3 0 0
  Gibbsite 0 0
  Portlandite 0 1e-008

SURFACE 1
  Hfo_sOH 0.000001 80 0.01
  Hfo_wOH 0.000001

SELECTED_OUTPUT
  -file      dissolution_selective.xls
  -reset     false
  -ph        true
```

```
-totals          N(5) Al S Si Ca Fe As
-molalities      H+ NO3- SO4-2 Ca+2
-equilibrium_phases CSH_0.8 CSH_1.1 CSH_1.4 CSH_1.8
-saturation_indices Ca3(AsO4)2 Ca4(OH)2(AsO4)2:4H2O
Ca5(AsO4)3OH
-solid_solutions CSH

KNOBS
-iterations      100
-convergence_tolerance 1e-003
-tolerance       1e-015
-step_size       100
-pe_step_size    10
```

APPENDICE B

RÉSULTATS DES TESTS DE LIXIVIATIONS SUR LE REMBLAI SYNTHÉTIQUE ET SUR LE REMBLAI À BASE DE REJET MINIER (VALEURS NUMÉRIQUES)

B.1 Évolution de la masse des monolithes au cours du TLM pour le RMPC à base de silice (1) et le RMPC à base de rejet minier (2)

B.2 Concentrations des principaux éléments relargués au cours du TLM et évolution du pH et de la conductimétrie pour les échantillons de RMPC à base de silice

B.3 Concentrations des principaux éléments relargués au cours du TLM et évolution du pH et de la conductimétrie pour les échantillons de RMPC à base de rejet minier

B.4 Résultats de l'analyse différentielle de neutralisation acide pour les échantillons de RMPC à base de silice

B.5 Concentrations des principaux éléments relargués au cours de l'analyse différentielle de neutralisation acide pour les échantillons de RMPC à base de silice

B.6 Résultats de l'analyse différentielle de neutralisation acide pour les échantillons de RMPC à base de rejet minier

B.7 Concentrations des principaux éléments relargués au cours de l'analyse différentielle de neutralisation acide pour les échantillons de RMPC à base de rejet minier

B.8 Concentration des principaux éléments relargués au cours des tests en mini-cellule d'altération, et évolution du pH et de la conductimétrie pour les échantillons de RMPC à base de silice

B.9 Concentration des principaux éléments relargués au cours des tests en mini-cellule d'altération, et évolution du pH, du potentiel oxydo-réducteur et de la conductimétrie pour les échantillons de RMPC à base de rejet minier

1)

Masse des monolithes (g)									
Temps (j)	0	0,25	1	2	4	9	16	36	64
Matériel									
QC0-1	174,2	176,5	176,6	176,4	176,3	176,6	176,8	177,1	177,2
QC0-2	174,5	177	177,2	177,1	176,7	176,9	177,1	177,5	177,9
QC1-1	176,4	178,1	178,1	178,1	178,1	178	178,2	178,6	178,4
QC1-2	176,3	178,9	179	179	179	179	179,4	179,7	179,9
QC2-1	167,4	170,9	171	170,9	171,2	171,4	172,1	172,5	173,2
QC2-2	164,3	166,6	166,8	166,6	166,6	166,9	167,1	167,4	168,1
QF0-1	171,2	174,6	174,3	174,4	174,7	174,8	175,5	176,4	176,4
QF0-2	172,9	174,8	174,8	174,7	174,8	174,9	175,3	175,5	176,3
QF1-1	168,2	171,2	171,2	171,1	171,4	171,6	171,9	172,2	173,6
QF1-2	171,5	174	174	174,1	174,3	174,5	174,8	175,5	176,5
QF2-1	144,3	146,5	146,2	146,2	146,3	146,7	147,2	146,6	147,2
QF2-2	140,1	140,9	140,6	140	140,4	140,6	140,7	141	141,7

2)

Masse des monolithes (g)									
Temps (j)	0	0,25	1	2	4	9	16	36	64
Matériel									
OPC1	322	324,4	324,8	325,2	325,2	325,6	325,8	326	325,8
OPC2	314,2	315,6	315,5	315,7	315,8	316	316	316,5	316,2
OPC-FA1	322,8	324,4	324,4	324,4	324,4	324,8	324,8	325,2	325,6
OPC-FA2	320	321,5	321,5	321,6	321,5	321,8	321,9	322,1	322
OPC-S1	321,7	323,3	323,3	323,2	323	323,2	323	323	323,4
OPC-S2	325,7	326,9	327,2	327,1	327,1	327,1	327,1	327	327,2

Arsenic (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	0,003
QC0-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004
QC1-1	0,007	0,015	<LD	<LD	0,015	0,013	0,011	0,013
QC1-2	<LD	0,007	<LD	0,007	0,005	0,012	0,006	0,003
QC2-1	0,011	0,006	0,008	0,021	0,018	0,023	0,026	0,02
QC2-2	0,009	0,012	0,014	0,024	0,021	0,026	0,025	0,017
QF0-1	<LD	<LD	<LD	0,008	<LD	<LD	0,006	<LD
QF0-2	<LD	0,016	0,005	0,007	<LD	<LD	0,006	0,005
QF1-1	0,004	0,015	0,016	0,016	<LD	0,014	0,031	0,018
QF1-2	<LD	0,018	0,004	0,011	0,015	0,017	0,029	0,038
QF2-1	0,018	0,04	0,037	0,043	0,049	0,06	0,089	0,143
QF2-2	0,024	0,033	0,03	0,048	0,054	0,061	0,102	0,13

<LD : inférieur à la limite de détection (0,003 mg/l), incertitudes de 10 % sur ces résultats.

Calcium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	77,8	99,8	98,8	94,4	152	152	243	203
QC0-2	74,7	101	99,7	90,6	156	156	222	193
QC1-1	78,1	98,9	93,7	93,5	164	148	217	184
QC1-2	77,8	93	92,7	92,5	150	148	216	189
QC2-1	58	82,9	75,9	80	128	124	176	147
QC2-2	51,1	74,7	76,3	76,3	120	117	170	140
QF0-1	26,7	41,7	43,4	44,2	63,8	62,8	73,6	64,5
QF0-2	29,9	42,9	43,3	43,7	66,1	63,3	80	66,6
QF1-1	24,8	39,6	43,6	42,7	62,7	60,5	76	66
QF1-2	26,4	38,7	42,8	41,3	63,6	60,1	75,2	65,4
QF2-1	36,6	48,6	46,2	43,4	61,9	54,8	72,7	71,2
QF2-2	35,2	53,7	52,3	46,4	63,1	57,8	75	68,4

Incertitudes de 5 % sur ces résultats.

Chlorures (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	0,157	0,152	0,159	0,162	0,239	0,208	0,11	0,144
QC0-2	0,161	0,21	0,842	0,168	0,211	0,256	0,128	0,166
QC1-1	0,18	0,128	0,183	0,157	0,233	0,193	0,156	0,136
QC1-2	0,124	0,157	0,22	0,25	0,212	0,257	0,133	0,136
QC2-1	0,059	<LD	0,118	0,158	0,206	0,268	0,178	0,204
QC2-2	0,057	<LD	0,144	0,124	0,177	0,213	0,194	0,186
QF0-1	0,138	0,095	0,122	0,141	0,204	0,22	0,135	0,197
QF0-2	0,122	0,105	0,154	0,141	0,198	0,209	0,149	0,102
QF1-1	0,084	0,113	0,318	0,145	0,211	0,208	0,143	0,111
QF1-2	0,098	0,103	0,409	0,141	0,223	0,209	0,178	0,099
QF2-1	0,072	0,063	0,193	0,134	0,242	0,283	0,148	0,086
QF2-2	0,067	0,067	0,14	0,171	0,245	0,29	0,112	0,077

<LD : inférieur à la limite de détection (0,02 mg/l), incertitudes de 10 % sur ces résultats.

Cuivre (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QC0-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QC1-1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QC1-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QC2-1	0,004	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004	<LD
QC2-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF0-1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF0-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF1-1	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF1-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF2-1	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF2-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD : inférieur à la limite de détection (0,003 mg/l), incertitudes de 10 % sur ces résultats.

Fer (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	0,014	0,015	0,014	0,012	0,029	0,007	0,009	<LD
QC0-2	0,011	0,015	0,013	0,01	0,022	0,008	0,01	0,005
QC1-1	0,014	0,015	0,012	0,01	0,018	0,019	0,012	0,004
QC1-2	0,014	0,015	0,012	0,011	0,019	0,007	0,012	0,005
QC2-1	0,014	0,013	0,011	0,01	0,018	0,009	0,013	0,007
QC2-2	0,012	0,015	0,011	0,01	0,02	0,009	0,012	0,005
QF0-1	0,011	0,011	0,008	0,007	0,014	0,008	0,007	0,005
QF0-2	0,012	0,011	0,008	0,007	0,014	0,008	0,008	0,004
QF1-1	0,011	0,011	0,008	0,006	0,013	0,008	0,006	0,005
QF1-2	0,011	0,01	0,009	0,006	0,012	0,006	0,006	0,005
QF2-1	0,009	0,012	0,008	0,006	0,012	0,007	0,007	0,003
QF2-2	0,009	0,013	0,01	0,008	0,011	0,009	0,007	0,003

<LD : inférieur à la limite de détection (0,003 mg/l), incertitudes de 10 % sur ces résultats.

Potassium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	2,52	1,746	0,929	0,335	<LD	<LD	<LD	0,235
QC0-2	2,53	1,768	0,856	0,31	<LD	<LD	0,205	<LD
QC1-1	2,7	1,688	0,783	0,267	<LD	<LD	<LD	0,273
QC1-2	2,64	1,888	0,873	0,307	<LD	<LD	<LD	0,218
QC2-1	2,7	1,686	0,691	0,25	<LD	<LD	0,21	<LD
QC2-2	2,65	1,599	0,816	0,219	<LD	<LD	<LD	0,187
QF0-1	17,8	12	7,13	3,05	2,81	2,388	4,79	4,51
QF0-2	16,3	10,4	6,42	2,84	2,68	2,352	5,31	4,74
QF1-1	17,9	10,6	5,94	2,1	2,54	2,329	4,41	4,35
QF1-2	18,1	10,8	5,92	2,2	2,58	2,357	4,33	4,39
QF2-1	6,15	3,77	1,901	1,16	2,97	2,917	6,072	5,825
QF2-2	4,86	2,85	1,62	1,13	3,01	2,768	5,601	5,761

<LD : inférieur à la limite de détection (0,180 mg/l), incertitudes de 5 % et de 10 % pour les valeurs inférieures à 1 mg/l sur ces résultats.

Sodium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	2,667	1,894	1,163	0,668	0,348	0,162	0,062	0,106
QC0-2	2,673	1,916	1,16	0,601	0,327	0,232	0,096	0,108
QC1-1	3,49	2,301	1,31	0,646	0,304	0,193	0,084	0,096
QC1-2	3,552	2,389	1,34	0,739	0,353	0,158	0,068	0,08
QC2-1	5,055	3,727	2,2	0,963	0,437	0,194	0,136	0,115
QC2-2	5,218	3,493	2,13	0,975	0,393	0,173	0,051	0,096
QF0-1	2,924	2,063	1,32	0,845	0,603	0,369	0,439	0,52
QF0-2	2,76	1,736	1,22	0,779	0,563	0,367	0,494	0,535
QF1-1	3,757	2,352	1,48	0,751	0,526	0,332	0,457	0,519
QF1-2	3,814	2,302	1,43	0,703	0,522	0,345	0,465	0,511
QF2-1	4,598	2,941	1,49	0,651	0,592	0,487	0,658	0,655
QF2-2	4,42	2,774	1,34	0,644	0,619	0,486	0,572	0,625

Incertitudes de 5 % et de 10 % pour les valeurs inférieures à 1 mg/l sur ces résultats.

Sulfates (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	1,01	0,926	1,2	1,04	1,73	1,83	3,11	4,23
QC0-2	1,03	0,933	1,37	1,17	1,81	2,13	3,57	4,97
QC1-1	1,98	1,85	2,38	2,1	3,38	3,77	5,94	8,87
QC1-2	1,83	1,88	2,29	2,22	3,05	3,65	5,71	8,34
QC2-1	5,57	4,71	7,12	6,4	8,71	10,6	16,73	28,6
QC2-2	4,68	4,87	6,23	5,58	7,83	9,76	16,69	29,8
QF0-1	0,864	0,863	1,15	0,981	1,87	2,05	3,84	3,97
QF0-2	0,811	0,867	1,06	0,887	1,75	2,13	4,11	4,26
QF1-1	2,27	2,19	3	2,88	5,59	6,86	13,8	17,5
QF1-2	2,42	2,48	3,24	2,73	6,12	7,27	15	20,3
QF2-1	8,49	7,2	10,39	9,99	19	23,2	55,2	78,5
QF2-2	9,06	5,03	11,04	10,4	18,9	25,4	56,6	82,7

Incertitudes de 5 % sur ces résultats.

Zinc (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004	<LD	<LD	<LD
QC0-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QC1-1	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,063	<LD
QC1-2	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QC2-1	0,003	0,004	<LD	0,003	<LD	<LD	0,004	<LD
QC2-2	0,003	0,003	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD
QF0-1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF0-2	0,006	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF1-1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF1-2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
QF2-1	0,003	<LD	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD
QF2-2	0,003	<LD	<LD	0,004	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD : inférieur à la limite de détection (0,003 mg/l), incertitudes de 10 % sur ces résultats.

pH								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	11,64	11,65	11,69	11,74	11,91	12,01	12,1	11,92
QC0-2	11,63	11,71	11,7	11,74	11,94	12,02	12,1	11,92
QC1-1	11,64	11,7	11,7	11,72	11,94	12	12,08	11,93
QC1-2	11,62	11,72	11,68	11,75	11,94	12	12,08	11,93
QC2-1	11,46	11,68	11,61	11,67	11,83	11,92	11,99	11,83
QC2-2	11,44	11,65	11,58	11,62	11,8	11,9	11,97	11,81
QF0-1	11,25	11,41	11,31	11,41	11,55	11,59	11,62	11,46
QF0-2	11,25	11,42	11,38	11,36	11,54	11,61	11,63	11,47
QF1-1	11,24	11,35	11,3	11,31	11,51	11,54	11,58	11,45
QF1-2	11,24	11,36	11,4	11,33	11,52	11,54	11,57	11,45
QF2-1	11,25	11,4	11,35	11,31	11,47	11,44	11,42	11,21
QF2-2	11,22	11,43	11,42	11,34	11,46	11,45	11,38	11,2

Conductimétrie (µS/cm)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
QC0-1	830	968	1140	971	1660	1600	2320	2160
QC0-2	839	975	1160	1070	1690	1640	2320	2140
QC1-1	872	1070	1140	994	1680	1580	2260	2020
QC1-2	882	950	1100	984	1600	1560	2250	2040
QC2-1	686	897	899	849	1360	1320	1800	1560
QC2-2	627	770	859	809	1310	1250	1750	1470
QF0-1	432	495	545	499	720	651	820	682
QF0-2	464	466	534	489	729	667	826	704
QF1-1	422	454	520	477	674	617	775	680
QF1-2	442	449	506	447	679	608	764	681
QF2-1	473	508	510	448	637	537	669	571
QF2-2	441	538	535	474	642	542	650	559

Aluminium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	0,567	0,492	0,544	0,659	0,854	0,911	1,08	1,11
OPC2	0,539	0,489	0,556	0,599	0,788	0,843	1,11	1,11
OPC-FA1	2,600	2,070	2,130	2,16	3,34	3,18	4,68	4,15
OPC-FA2	2,860	2,140	2,130	2,18	3,35	3,24	4,73	4,12
OPC-S1	0,542	0,571	0,596	0,602	0,804	0,791	1,07	0,918
OPC-S2	0,503	0,566	0,605	0,624	0,822	0,789	1,01	0,924

Incertitudes de 5 à 7 % sur ces résultats.

Arsenic (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	<LD	0,068	0,096	0,129	0,185	0,225	0,265	0,314
OPC2	<LD	0,082	0,109	0,146	0,241	0,255	0,279	0,363
OPC-FA1	0,306	0,418	0,478	0,462	0,711	0,672	0,891	1,09
OPC-FA2	0,541	0,491	0,485	0,464	0,7	0,72	1,07	1,26
OPC-S1	0,156	0,199	0,200	0,183	0,251	0,253	0,358	0,357
OPC-S2	0,125	0,209	0,189	0,192	0,274	0,262	0,389	0,398

<LD : inférieur à la limite de détection (0,06 mg/l), incertitudes de 5 à 7 % sur ces résultats.

Calcium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	20,4	44,7	53,3	58,9	92,4	95,3	136	121
OPC2	29,4	56,2	64,7	68,7	109	108	150	129
OPC-FA1	6,5	13,6	18,6	22,3	36,6	42,3	64,6	62,3
OPC-FA2	6,79	14,2	16,8	23,1	36,9	43,1	64,7	62,8
OPC-S1	8,75	13,3	15,1	16	22,6	22,8	34,7	32,2
OPC-S2	8,87	12,4	14,6	16,1	23,5	23,8	33,6	33,4

Incertitudes de 5 à 7 % sur ces résultats.

Fer (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	0,066	0,02	0,031	0,006	0,018	0,033	0,025	<LD
OPC2	0,024	0,015	0,013	0,009	0,006	0,053	0,025	<LD
OPC-FA1	0,026	0,018	0,006	0,008	<LD	<LD	0,013	<LD
OPC-FA2	0,07	0,017	0,029	<LD	<LD	<LD	0,008	<LD
OPC-S1	0,021	0,024	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
OPC-S2	0,007	0,015	0,048	0,017	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD : inférieur à la limite de détection (0,06 mg/l), incertitudes de 5 à 7 % sur ces résultats.

Potassium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	24,1	22,4	8,7	5,2	2,8	0,86	0,61	0,37
OPC2	26,9	19,8	8,4	4,8	2,7	0,8	0,66	0,39
OPC-FA1	16,5	14,7	7,2	5,1	5	1,9	1,3	0,86
OPC-FA2	18,1	19,9	6,9	5	4,7	1,7	1,3	0,86
OPC-S1	9,5	3,9	1,2	1,1	1,6	1,3	2,3	1,9
OPC-S2	14	4,5	1,2	1,1	1,8	1,4	2,5	1,9

Incertitudes de 5 % sur ces résultats.

Sodium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	7,5	6,4	4,700	3,3	2,2	0,64	0,74	0,92
OPC2	8,4	6	4,500	3	2,1	0,55	0,8	0,98
OPC-FA1	25,2	23,3	18,600	14	15,8	6	4,7	3,3
OPC-FA2	26	25,4	18,500	14,3	14,5	5,2	4,5	3,5
OPC-S1	2,4	1,2	1,100	1	1,3	1,1	1,9	1,6
OPC-S2	2,3	1,2	1,100	1	1,5	1,2	2	1,8

Incertitudes de 5 % sur ces résultats.

Silicium (mg/l)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	0,917	1,12	1,170	1,23	1,35	1,83	1,39	1,22
OPC2	0,827	0,963	1,130	1,18	1,21	1,64	1,03	0,971
OPC-FA1	1,19	1,7	1,750	1,72	2,02	2,1	1,9	1,78
OPC-FA2	1,16	1,9	1,770	1,76	2,06	2,07	1,94	1,82
OPC-S1	1,11	2,42	2,990	3,43	4,67	4,69	5,43	5,03
OPC-S2	0,958	2,11	2,910	3,55	5,1	4,92	5,79	5,34

Incertitudes de 5 à 7 % sur ces résultats.

Sulfates (mg/l)								
	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	1,49	1,43	1,480	1,49	4,67	6,36	12	13,9
OPC2	0,955	1,16	1,060	1,15	4,54	5,79	11,9	14,4
OPC-FA1	4,16	3,94	3,430	3,55	7,8	8,97	18,4	21,8
OPC-FA2	6,55	9,01	4,590	4,29	8,67	9,52	19,7	24,4
OPC-S1	1,9	2,39	0,474	0,316	2,7	2,77	5,12	3,63
OPC-S2	1,69	1,83	0,339	0,101	2,69	2,5	5,06	4,48

Incertitudes de 5 à 7 % sur ces résultats.

pH								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	11,27	11,36	11,30	10,87	11,05	11,76	11,9	11,52
OPC2	11,37	11,42	11,32	10,7	11,26	11,86	12,09	11,66
OPC-FA1	11,23	11,13	11,02	10,66	11,5	11,39	11,54	11,14
OPC-FA2	11,11	11,13	10,99	10,72	11,36	11,37	11,51	11,12
OPC-S1	10,56	10,65	10,56	10,37	10,5	11,11	11,29	10,98
OPC-S2	10,6	10,66	10,56	10,36	10,45	11,09	11,22	11,01

Conductimétrie ($\mu\text{S}/\text{cm}$)								
Matériel	TLM 6h	TLM 1j	TLM 2j	TLM 4j	TLM 9j	TLM 16j	TLM 36j	TLM 64j
OPC1	437	669	661	703	1010	991	1177	967
OPC2	569	793	832	822	1249	1131	1424	1059
OPC-FA1	464	467	451	423	538	478	577	462
OPC-FA2	446	467	441	412	525	464	564	476
OPC-S1	152,8	161,5	177,9	179	240	240	336	282
OPC-S2	167,9	157,1	171,6	172,6	240	236	307	299

QC0			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	12,15	3,89
0	0	12,15	3,91
0,01	0,04	12,02	4,14
0,02	0,08	11,89	4,33
0,03	0,12	11,62	4,08
0,04	0,16	11,06	4,21
0,05	0,2	11,04	4,7
0,05	0,2	11,2	4,85
0,06	0,24	10,69	5,1
0,07	0,28	10,23	5,58
0,08	0,32	10,65	6,3
0,09	0,36	10,18	6,64
0,1	0,4	10,49	7,35
0,11	0,44	10,4	7,69
0,12	0,48	9,72	9,4
0,13	0,52	8,69	9,9
0,14	0,56	7,33	8,68
0,15	0,6	9,8	11,1
0,15	0,6	9,45	9,23
0,16	0,64	9,58	9,69
0,17	0,68	8,79	9,91
0,18	0,72	7,01	12,7
0,2	0,8	8,65	13,7

QC1			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	12,2	4,14
0	0	12,13	3,75
0,01	0,04	11,95	3,75
0,02	0,08	11,76	3,69
0,03	0,12	11,52	3,95
0,04	0,16	11,27	4,31
0,05	0,2	11,1	4,76
0,05	0,2	11,05	4,79
0,06	0,24	10,69	5,16
0,07	0,28	10,61	5,84
0,08	0,32	10,27	6,27
0,09	0,36	9,45	6,69
0,1	0,4	8,75	7,13
0,11	0,44	8,86	7,63
0,12	0,48	9,23	8,03
0,13	0,52	9,1	8,36
0,14	0,56	8,74	8,78
0,15	0,6	7,25	9,16
0,15	0,6	9,13	9,16
0,16	0,64	8,86	9,45
0,17	0,68	8,42	9,92
0,18	0,72	7,76	12,6
0,2	0,8	7,1	13,5

QC2			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	11,74	1,54
0	0	11,9	2
0,01	0,04	11,58	2,17
0,02	0,08	11,01	2,39
0,03	0,12	10,35	3,16
0,04	0,16	10,66	4
0,05	0,2	10,3	4,83
0,05	0,2	10,17	4,69
0,06	0,24	10,04	5,41
0,07	0,28	10,08	5,54
0,08	0,32	9,92	6,39
0,09	0,36	9,37	7
0,1	0,4	8,56	7,61
0,11	0,44	7,71	9,4
0,12	0,48	7,59	9,9
0,13	0,52	7,25	10,7
0,14	0,56	7,27	11,2
0,15	0,6	7,16	11,7
0,15	0,6	7,16	11,8
0,16	0,64	7,2	12,6
0,17	0,68	7,06	13,1
0,18	0,72	7,25	13,7
0,2	0,8	6,92	14,4

QF0			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	10,61	0,48
0	0	10,48	0,467
0,01	0,04	10,03	1,34
0,02	0,08	9,69	2,16
0,03	0,12	9,54	2,94
0,04	0,16	8,99	3,85
0,05	0,2	8,14	4,46
0,05	0,2	8,56	4,57
0,06	0,24	7,7	5,23
0,07	0,28	7,6	5,61
0,08	0,32	7,51	6,26
0,09	0,36	7,48	6,95
0,1	0,4	7,18	7,56
0,11	0,44	6,99	9,2
0,12	0,48	6,91	10,1
0,13	0,52	6,91	10,6
0,14	0,56	6,89	11,2
0,15	0,6	6,99	11,8
0,15	0,6	7,03	11,8
0,16	0,64	7,09	12,5
0,17	0,68	6,94	12,9
0,18	0,72	6,06	13,5
0,2	0,8	3,73	15,3

QF1			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/Kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	11,53	0,96
0	0	11,41	1,05
0,01	0,04	10,05	1,57
0,02	0,08	10,29	2,33
0,03	0,12	9,6	3,16
0,04	0,16	7,8	3,86
0,05	0,2	7,66	4,46
0,05	0,2	7,84	4,4
0,06	0,24	7,61	5
0,07	0,28	7,58	5,53
0,08	0,32	7,49	6,29
0,09	0,36	7,3	6,8
0,1	0,4	7,21	7,36
0,11	0,44	7,18	7,66
0,12	0,48	7,18	9,1
0,13	0,52	7,11	10,1
0,14	0,56	7,2	10,1
0,15	0,6	7	10,8
0,15	0,6	7,04	10,8
0,16	0,64	6,91	11,3
0,17	0,68	6,92	11,9
0,18	0,72	6,77	12,5
0,2	0,8	5,89	13,5

QF2			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/Kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	10,76	1,32
0	0	10,76	1,31
0,01	0,04	10,29	1,95
0,02	0,08	9,95	2,83
0,03	0,12	9,75	3,52
0,04	0,16	9,23	4,33
0,05	0,2	9,43	4,85
0,05	0,2	9	4,85
0,06	0,24	7,74	5,51
0,07	0,28	7,64	5,84
0,08	0,32	7,44	6,71
0,09	0,36	7,26	7,23
0,1	0,4	7,36	7,67
0,11	0,44	7,18	9,2
0,12	0,48	7,12	9,7
0,13	0,52	7,07	10,4
0,14	0,56	7,09	10,7
0,15	0,6	7,07	11,3
0,15	0,6	7,02	11,3
0,16	0,64	6,95	11,8
0,17	0,68	6,64	12,2
0,18	0,72	5,02	12,8
0,2	0,8	3,82	13,9

QC 0								
pH	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	Si (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
LD	0,003	0,002	0,1	0,013	0,003	0,003	0,18	0,027
12,15	409	0,631	8,36	0,711	<10LD	<10LD	2,76	3,53
12,15	403	0,571	8,24	0,586	<10LD	<10LD	5,85	6,93
11,62	796	1,32	9	1,16	<10LD	0,315	6,79	9,91
11,06	1023	0,852	45,2	4,65	<10LD	0,041	11,5	17,4
11,04	1147	0,588	42,1	5,44	<10LD	<10LD	10,9	14,7
11,2	1172	0,861	22,1	2,95	<10LD	<10LD	6,07	6,38
10,69	1332	0,144	102	8,79	<10LD	<10LD	8,85	12,1
10,65	1724	0,415	109	7,6	<10LD	0,039	6,26	7,48
10,18	1935	0,109	150	1,17	<10LD	0,092	11,2	14,3
10,49	2117	0,056	145	2,03	<10LD	<10LD	7,47	10,6
10,4	2318	0,101	157	2,66	<10LD	<10LD	4,55	3,47
9,72	2633	<10LD	174	3,53	<10LD	<10LD	9,86	15,7
9,58	3531	<10LD	192	11,57	<10LD	<10LD	9,63	14,9
8,79	3297	<10LD	203	<10LD	<10LD	0,061	14,7	24,3
8,65	3915	<10LD	210	<10LD	0,087	<10LD	8,48	13,9

LD : Limite de détection, incertitudes de 10 % sur ces mesures.

QC 1								
pH	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	Si (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
LD	0,003	0,002	0,1	0,013	0,003	0,003	0,18	0,027
12,2	429	0,244	11,9	0,852	0,09	0,047	8,73	4,08
12,13	400	0,535	13,6	1,15	<10LD	<10LD	7,82	7,64
11,76	605	0,906	14,2	0,847	0,053	<10LD	8,62	7,43
11,27	922	0,453	19	3,5	0,141	<10LD	11,7	12,5
11,1	1081	0,687	20,4	3,02	0,071	<10LD	8,05	7
11,05	1110	0,314	27,6	4,31	0,057	0,068	5,99	7,86
10,69	1290	0,122	59,5	8	<10LD	<10LD	8,62	13,8
10,61	1470	<10LD	42,6	6,75	<10LD	<10LD	7,78	8,99
9,45	1590	<10LD	288	4,05	<10LD	<10LD	11,9	17,9
8,86	1657	<10LD	357	5,22	0,19	<10LD	10,5	20,4
9,1	2305	<10LD	344	1,74	0,176	<10LD	12,5	21,6
8,42	2206	<10LD	384	4,91	0,329	<10LD	4,32	8,97
7,1	4097	<10LD	423	12,5	<10LD	<10LD	13,9	27

LD : Limite de détection, incertitudes de 10 % sur ces mesures.

QC 2								
pH	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	Si (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
LD	0,003	0,002	0,1	0,013	0,003	0,003	0,18	0,027
11,74	147	0,562	104	1,32	<10LD	0,086	17,4	35,3
11,9	181	0,425	49,7	0,555	0,092	0,034	3	4,98
11,01	224	0,09	115	0,487	<10LD	<10LD	7,62	16,8
10,35	759	0,128	353	2,44	0,046	0,037	11,3	32,8
10,03	813	0,354	594	1,2	0,076	0,055	8,68	22,6
10,17	658	0,104	447	2,31	<10LD	<10LD	9,12	23,9
9,92	976	0,119	629	1	0,073	0,046	3,29	7,64
9,37	1346	0,054	884	1,46	0,171	<10LD	8,65	22,3
7,71	1973	0,035	999	2,35	<10LD	<10LD	8,7	29,6
7,25	2471	<10LD	1040	4,12	0,1	<10LD	11,2	34,6
7,06	2864	0,121	1047	5,82	0,049	<10LD	4,56	12,5
6,92	2891	0,137	854	5,26	0,042	0,04	10,4	29,8

LD : Limite de détection, incertitudes de 10 % sur ces mesures.

QF 0								
pH	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	Si (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
LD	0,003	0,002	0,1	0,013	0,003	0,003	0,18	0,027
10,61	54,2	0,242	107	2,02	<10LD	0,147	33,8	9,6
10,48	32,9	0,423	111	1,58	0,038	0,049	25,4	6,54
10,03	113	0,285	116	7,3	<10LD	0,053	25,4	6,02
8,99	849	0,176	126	0,806	<10LD	0,095	66,7	16,8
8,14	795	0,188	124	1,81	<10LD	0,31	67	15,4
8,56	764	0,186	119	3,57	<10LD	0,186	43,6	9,73
7,6	1389	<10LD	125	6	<10LD	0,051	50,9	11,9
7,48	1583	0,054	138	3,25	<10LD	0,43	68	16,8
7,18	2355	0,057	149	2,46	<10LD	0,109	82	19,6
6,99	1699	<10LD	146	3,02	<10LD	<10LD	106	24,8
6,89	2202	0,054	164	1,57	<10LD	0,15	91,9	22,5
6,06	2353	0,401	188	6,22	<10LD	<10LD	31,7	7,63
3,73	2721	69,8	191	20,9	<10LD	0,457	83,5	16,8

LD : Limite de détection, incertitudes de 10 % sur ces mesures.

QF 1								
pH	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	Si (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
LD	0,003	0,002	0,1	0,013	0,003	0,003	0,18	0,027
11,53	131	2,91	118	5,56	0,066	<10LD	30,3	6,62
11,41	178	2,99	245	1,22	0,123	<10LD	41,8	13,3
10,05	334	0,302	273	0,992	<10LD	<10LD	50,4	16,8
10,29	508	1,02	271	3,55	0,162	<10LD	31,8	8,88
9,6	850	0,578	313	1,59	0,074	0,062	33,2	12,3
7,8	1025	0,103	345	1,08	0,098	0,037	66,3	26,5
7,49	1858	0,061	307	1,59	0,073	<10LD	33,1	9,26
7,3	2175	<10LD	343	1,64	0,065	<10LD	70,9	21,2
7,11	2939	0,04	347	1,84	<10LD	<10LD	26,9	7,031
6,91	3162	<10LD	418	2,05	<10LD	<10LD	99,2	32,4
6,77	3475	<10LD	415	6,93	<10LD	<10LD	39,1	12,5
5,89	3621	0,194	410	8,86	<10LD	0,049	69	19,3

LD : Limite de détection, incertitudes de 10 % sur ces mesures.

QF 2								
pH	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	Si (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
LD	0,003	0,002	0,1	0,013	0,003	0,003	0,18	0,027
10,78	234	0,228	666	1,36	0,105	0,046	39,1	37,1
10,76	285	0,27	698	7,82	0,179	<10LD	25,4	25,3
10,29	452	0,277	656	0,724	0,107	0,036	22,9	18,8
9,95	669	0,172	867	0,816	0,32	<10LD	18,2	14,4
9,75	1019	0,037	868	0,62	0,268	<10LD	14,2	11
9,23	1223	<10LD	968	0,538	0,347	<10LD	16,9	11,8
9,43	1339	0,057	1049	1,56	0,26	<10LD	12,2	8,73
9	1350	<10LD	1081	0,187	0,391	<10LD	15,1	12,4
7,74	1595	0,044	1098	4,93	0,186	<10LD	21,8	20,6
7,64	1688	0,09	1133	2,08	0,278	<10LD	15,9	13,4
7,44	2058	0,071	1068	4,22	0,15	<10LD	33,1	33,1
7,26	2254	<10LD	1082	4,56	0,149	<10LD	32,6	31,9
7,12	2760	0,054	1035	5,16	0,046	<10LD	31,7	30,3
7,07	2953	0,029	1071	4,28	0,375	<10LD	21,6	20
6,95	3427	0,016	1011	5,4	0,205	0,06	39,7	39,8
6,64	3571	0,123	968	5,17	0,131	0,044	32,4	30,5
3,82	3886	80,1	991	19,1	0,176	1,92	16,9	14,5

LD : Limite de détection, incertitudes de 10 % sur ces mesures.

OPC			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	9,22	1,75
0	0	9,91	1,65
0,01	0,04	9,42	2,58
0,02	0,08	8,91	3,56
0,03	0,12	8,76	4,49
0,04	0,16	8,12	5,32
0,05	0,2	7,53	6,05
0,05	0,2	7,28	5,99
0,06	0,24	7,36	6,78
0,07	0,28	7,6	7,63
0,08	0,32	7,62	8,45
0,09	0,36	7,58	9,29
0,1	0,4	7,6	10,05
0,11	0,44	7,44	11,32
0,12	0,48	7,42	12,05
0,13	0,52	7,29	12,68
0,14	0,56	7,27	13,54
0,15	0,6	7,19	14,22
0,15	0,6	7,22	14,03
0,16	0,64	7,11	14,85
0,17	0,68	7,18	15,45
0,18	0,72	7,11	15,91
0,2	0,8	7,08	16,76

OPC-FA			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	9,08	1,9
0	0	8,83	1,88
0,01	0,04	8,62	2,81
0,02	0,08	8,52	3,34
0,03	0,12	8,24	3,99
0,04	0,16	8,01	4,6
0,05	0,2	7,95	5,24
0,05	0,2	7,99	5,23
0,06	0,24	7,88	5,85
0,07	0,28	7,87	6,4
0,08	0,32	7,58	8,55
0,09	0,36	7,58	9,34
0,1	0,4	7,52	10,12
0,11	0,44	7,49	10,74
0,12	0,48	7,37	11,33
0,13	0,52	7,3	12,21
0,14	0,56	7,34	12,71
0,15	0,6	7,28	13,43
0,15	0,6	7,14	13,24
0,16	0,64	7,12	13,85
0,17	0,68	7,22	14,22
0,18	0,72	7,23	14,77
0,2	0,8	6,83	16,02

OPC-S			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/Kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	9,57	1,14
0	0	9,64	1,15
0,01	0,04	8,75	1,84
0,02	0,08	7,88	2,74
0,03	0,12	8,1	3,91
0,04	0,16	7,58	4,38
0,05	0,2	7,85	5,11
0,05	0,2	7,83	5,11
0,06	0,24	7,66	5,76
0,07	0,28	7,57	6,41
0,08	0,32	7,28	7,04
0,09	0,36	7,67	7,56
0,1	0,4	7,72	8,31
0,11	0,44	7,72	9,02
0,12	0,48	7,74	9,87
0,13	0,52	7,29	13,69
0,14	0,56	7,55	10,82
0,15	0,6	7,46	11,41
0,15	0,6	7,43	11,4
0,16	0,64	7,35	11,85
0,17	0,68	7,23	12,65
0,18	0,72	7,27	12,97
0,2	0,8	7,26	14,06

Rejet Casa Béardi			
Concentration HNO3 (mol/l)	mol H+/Kg matériau	pH	Conductimétrie (mS/cm)
0	0	7,94	0,936
0	0	7,89	0,936
0,01	0,04	7,72	1,88
0,02	0,08	7,43	3,17
0,03	0,12	7,23	4,12
0,04	0,16	7,01	4,89
0,05	0,2	6,75	5,77
0,05	0,2	6,98	5,75
0,06	0,24	6,82	6,24
0,07	0,28	6,68	7
0,08	0,32	6,86	7,68
0,09	0,36	6,52	8,33
0,1	0,4	6,61	8,96
0,11	0,44	6,39	9,65
0,12	0,48	5,84	10,3
0,13	0,52	5,54	10,7
0,14	0,56	4,94	12,15
0,15	0,6	4,66	12,97
0,15	0,6	4,69	12,82
0,16	0,64	4,56	13,51
0,17	0,68	4,47	14,02
0,18	0,72	4,34	14,87
0,2	0,8	4,2	16,3

OPC						
pH	Ca (mg/l)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)
LD	0,03	0,02	0,01	0,09	0,06	0,006
9,22	304	5,63	0,315	317	0,459	0,288
9,91	312	4,06	0,358	388	0,558	0,291
8,91	725	3,87	0,086	345	0,379	0,161
8,76	918	4,39	0,039	347	0,433	0,135
7,6	1690	16,2	<LD	296	0,464	0,049
7,6	2390	25,5	<LD	299	0,74	0,011
7,29	2980	26,7	<LD	320	0,788	<LD
7,11	3650	28,6	<LD	330	1,41	<LD
7,08	4180	27,5	<LD	313	1,57	<LD

LD : limite de détection, incertitudes de 5 à 7 % sur ces mesures.

OPC-FA						
pH	Ca (mg/l)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)
LD	0,03	0,02	0,01	0,09	0,06	0,006
9,08	271	1,44	1	482	1,31	0,114
8,83	268	1,42	0,939	490	1,33	0,109
8,62	384	1,66	0,483	431	1,21	0,095
8,52	491	2,24	0,207	385	1,21	0,071
8,01	736	4,52	0,031	349	1,19	0,05
7,87	1160	9,28	<LD	344	0,873	0,041
7,58	1780	13,3	<LD	330	0,425	0,035
7,58	1990	13,5	<LD	344	0,404	0,042
7,3	2780	15,5	<LD	363	0,17	0,015
7,28	3120	17,4	<LD	366	0,209	<LD
7,23	3520	20,6	<LD	368	0,087	0,021
6,83	3780	26,4	0,021	363	0,246	0,058

LD : limite de détection, incertitudes de 5 à 7 % sur ces mesures.

OPC-S						
pH	Ca (mg/l)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)
LD	0,03	0,02	0,01	0,09	0,06	0,006
9,57	206	7,12	0,038	357	0,735	0,018
9,64	211	7	0,037	379	0,718	0,014
7,88	489	10,6	0,011	250	0,935	0,134
8,1	695	15	<LD	227	1,22	0,01
7,66	1050	22,3	<LD	210	1,36	0,008
7,74	1980	29,3	<LD	199	0,643	<LD
7,23	2710	28,8	<LD	205	0,527	<LD
7,26	3070	27,8	<LD	216	0,245	<LD

LD : limite de détection, incertitudes de 5 à 7 % sur ces mesures.

Rejet Casa Bérardi						
pH	Ca (mg/l)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	SO42- (mg/l)	As (mg/l)	Fe (mg/l)
LD	0,03	0,02	0,01	0,09	0,06	0,006
7,94	136	3,72	0,01	140	0,113	0,009
7,89	137	3,71	0,01	140	0,097	0,007
6,75	856	17,7	<LD	113	2,12	<LD
6,98	860	17,3	<LD	112	1,94	<LD
6,82	954	18,1	<LD	114	1,85	0,009
6,39	1530	20,5	0,07	94,4	0,313	0,416
4,66	1880	32,2	7,29	91,6	0,439	250
4,69	1840	32,5	7,81	87,4	0,493	253
4,2	2200	47,1	25,4	107	6,65	769

LD : limite de détection, incertitudes de 5 à 7 % sur ces mesures.

Aluminium (mg/l)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	0,75	1,19	0,038	<LD	0,074	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,068
QC0-2	0,806	1,89	0,042	0,109	0,045	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,077
QC1-1	0,336	0,705	0,032	0,097	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,207
QC1-2	0,384	0,121	0,018	<LD	0,053	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,209
QC2-1	0,198	0,083	0,03	<LD	0,044	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,122
QC2-2	0,193	0,073	0,057	0,089	0,063	<5LD	<5LD	0,051	<5LD	0,118
QF0-1	0,886	0,572	0,091	0,083	0,067	0,07	0,059	<5LD	0,043	0,059
QF0-2	0,506	0,147	0,06	0,131	0,059	0,063	<5LD	<5LD	<5LD	0,059
QF1-1	0,069	0,048	0,066	<LD	0,047	0,122	0,065	0,05	0,094	0,043
QF1-2	0,065	0,053	0,055	<LD	0,047	0,122	0,069	0,051	0,08	0,053
QF2-1	0,033	0,085	0,052	0,125	0,065	0,077	<5LD	0,173	0,123	0,067
QF2-2	0,063	0,105	0,067	0,177	0,053	0,059	0,055	0,202	0,103	0,049

Aluminium (mg/l)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	0,153	<5LD	<5LD	<5LD	0,098	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC0-2	0,107	<5LD	<5LD	<5LD	0,111	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC1-1	<5LD	<5LD	<5LD	0,079	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC1-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,069	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC2-1	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,066	<5LD
QC2-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF0-1	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,144	<5LD	<5LD	<5LD	0,077	0,049
QF0-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,116	<5LD	<5LD	<5LD	0,072	0,05
QF1-1	<5LD	<5LD	<5LD	0,115	<5LD	<5LD	0,057	0,047	<5LD	<5LD
QF1-2	<5LD	<5LD	<5LD	0,041	0,085	<5LD	0,041	0,057	0,066	<5LD
QF2-1	<5LD	0,083	0,04	0,055	0,054	0,083	<5LD	0,095	<5LD	<5LD
QF2-2	<5LD	0,057	0,041	0,052	0,091	0,055	0,054	0,054	0,078	0,059

LD : limite de détection (0,008 mg/l), incertitudes de 10 %.

Arsenic (mg/l)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	<LD	0,017	<LD	<LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC0-2	0,021	0,008	<LD	<LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC1-1	0,02	0,014	0,052	0,114	0,101	0,108	0,11	0,116	0,11	0,116
QC1-2	0,029	0,025	0,079	0,084	0,112	0,113	0,114	0,127	0,125	0,128
QC2-1	0,027	0,095	0,162	0,204	0,241	0,264	0,249	0,298	0,296	0,325
QC2-2	0,036	0,107	0,16	0,2	0,255	0,261	0,266	0,299	0,317	0,35
QF0-1	0,009	<LD	0,008	<LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF0-2	0,011	<LD	0,008	<LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF1-1	0,061	0,104	0,123	0,135	0,183	0,201	0,19	0,177	0,166	0,187
QF1-2	0,069	0,079	0,115	0,137	0,16	0,172	0,183	0,172	0,156	0,164
QF2-1	0,088	0,131	0,158	0,17	0,225	0,254	0,266	0,338	0,369	0,407
QF2-2	0,108	0,155	0,138	0,195	0,234	0,289	0,337	0,383	0,4	0,426

Arsenic (mg/l)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC0-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC1-1	0,099	0,115	0,115	0,122	0,057	0,118	0,081	0,097	0,09	0,085
QC1-2	0,105	0,111	0,117	0,126	0,061	0,127	0,092	0,092	0,082	0,082
QC2-1	0,35	0,378	0,386	0,402	0,193	0,442	0,409	0,386	0,366	0,373
QC2-2	0,388	0,432	0,436	0,446	0,216	0,452	0,436	0,39	0,386	0,395
QF0-1	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF0-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF1-1	0,187	0,187	0,177	0,177	0,082	0,174	0,141	0,125	0,124	0,129
QF1-2	0,182	0,191	0,16	0,175	0,083	0,182	0,126	0,129	0,111	0,144
QF2-1	0,421	0,466	0,481	0,522	0,357	0,535	0,486	0,478	0,448	0,495
QF2-2	0,476	0,52	0,526	0,555	0,357	0,62	0,469	0,504	0,439	0,504

LD : limite de détection (0,004 mg/l), incertitudes de 10 %.

Calcium (mg/l)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	251	186	157	104	58,2	43,7	39,5	31,3	27,4	25,2
QC0-2	340	145	170	91	52,9	37	37,7	29,7	27,1	25,5
QC1-1	496	144	268	162	89,5	58,3	45,7	35,2	31	26,9
QC1-2	515	143	212	136	82,9	49,3	37,2	33,1	27,5	25,6
QC2-1	1051	334	566	407	270	210	160	123	94,1	71,6
QC2-2	1027	441	590	409	255	190	134	96,7	69	51,4
QF0-1	102	80,6	28,4	25	22,3	19,8	19,8	18	17,6	16,5
QF0-2	118	91,7	28,5	25,8	22,1	20,3	21,1	18,4	18,1	17,1
QF1-1	517	206	65,9	48,2	34,5	28,1	25,1	23,1	21,7	20,2
QF1-2	431	196	67	50,8	39,4	29,2	26,3	24	22,5	21,9
QF2-1	868	601	475	358	249	161	124	84,9	63,8	55,1
QF2-2	909	599	452	339	241	147	101	72,8	53,7	47,9

Calcium (mg/l)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	24,5	24,3	24,1	23,1	24,3	23,3	22,5	23,3	23,2	22,8
QC0-2	27,5	24,7	25,1	23,5	23,7	24,6	22,5	24,4	22,7	22,4
QC1-1	28,5	25,1	24,2	23,4	23,6	24,9	22	23	22,3	22,4
QC1-2	27	24,1	24,3	22,7	23,5	23	23	23,4	23,3	22,8
QC2-1	62,2	46,9	42	37,9	35,4	33	29,1	30,4	28,6	27,1
QC2-2	46,6	35,8	32,8	29,1	29	27,9	27,1	28,4	27,8	27,4
QF0-1	18,1	16,5	18,6	16,2	17,1	16,4	16,6	17,5	16,9	16,6
QF0-2	19,6	17	17,6	17,2	18,3	17,5	18,6	18,9	19,2	18,8
QF1-1	23,2	20,6	21,6	20,2	21,2	20,5	21,3	22,5	22	21,8
QF1-2	27,8	20,6	21,6	20,5	21,9	21,7	22,1	22,9	22,9	22,1
QF2-1	46,7	35,9	34,2	29	28,7	27,2	26,9	28	26,9	26,3
QF2-2	39,8	30,6	30,4	27,2	28,3	26,3	26,8	27,6	26,8	26,5

Incertitudes de 5 %.

Fer (mg/l)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	0,075	0,161	0,005	<LD	0,081	0,091	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC0-2	0,077	0,195	0,005	<LD	<5LD	0,135	<5LD	0,031	0,0075	<5LD
QC1-1	0,055	0,098	<LD	0,131	0,123	0,03	<5LD	<5LD	0,0075	0,044
QC1-2	0,055	0,035	<LD	<LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,028	0,0075	0,02
QC2-1	0,046	0,052	0,006	<LD	0,205	0,099	<5LD	0,032	0,0075	0,022
QC2-2	0,051	0,051	0,005	<LD	0,14	0,111	<5LD	<5LD	0,064	0,022
QF0-1	0,034	0,01	0,007	<LD	0,04	<5LD	<5LD	0,017	<5LD	<5LD
QF0-2	0,034	0,011	0,008	0,035	<5LD	0,031	<5LD	0,015	0,0075	<5LD
QF1-1	0,033	0,026	0,029	0,034	0,079	0,052	<5LD	0,028	0,026	<5LD
QF1-2	0,014	0,014	0,018	<LD	0,055	0,076	0,024	0,021	0,031	<5LD
QF2-1	0,029	0,024	0,01	0,032	<5LD	0,177	<5LD	0,021	0,022	<5LD
QF2-2	0,03	0,027	0,011	0,048	<5LD	0,156	<5LD	<5LD	0,02	<5LD

Fer (mg/l)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	0,026	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC0-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC1-1	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC1-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,047	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC2-1	0,015	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QC2-2	0,018	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF0-1	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF0-2	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF1-1	0,019	<5LD	<5LD	0,029	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF1-2	0,016	<5LD	<5LD	0,015	<5LD	0,024	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF2-1	0,023	<5LD	<5LD	0,031	<5LD	0,016	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD
QF2-2	0,018	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD	0,023	<5LD	<5LD	<5LD	<5LD

LD : limite de détection (0,003 mg/l), incertitudes de 10 %.

Silicium (mg/l)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	9,02	2,8	9,09	19,2	25,9	27,5	21,3	22,6	22,4	23,5
QC0-2	7,93	3,23	9,45	22	27,1	28,7	21,8	23,8	24,2	25,5
QC1-1	9,27	6,15	9,11	17,7	22,2	23,2	21,4	19,7	19,7	20,4
QC1-2	11,3	10,8	14,3	19,2	23,2	23,7	23,3	21,5	20,6	21,6
QC2-1	9,6	10,1	5,39	10,7	14,2	15,8	14,3	15	14,9	15,8
QC2-2	9,88	9,27	5,69	11,1	15	15,9	15,1	14,5	15,2	16,4
QF0-1	5,3	1,89	5,99	9,53	11,5	11,6	10,6	10,3	10,5	11,2
QF0-2	5,25	3,27	7,65	9,71	12,3	12,1	10,8	10,6	11,4	12,1
QF1-1	9,24	14,2	13,9	14,3	16,1	15,8	14,1	12,4	12,7	13,2
QF1-2	4,68	7,05	8,5	9,79	11,2	11,2	11,4	9,42	9,7	10,8
QF2-1	4,19	3,47	4,52	5,55	6,56	6,8	6,52	6,95	7,57	8,05
QF2-2	3,94	3,18	4,33	5,37	6,58	6,94	7,79	7,03	7,34	7,86

Silicium (mg/l)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	25,5	25	24,4	24,5	23	22	19,9	19,9	21,4	19,9
QC0-2	26,6	26,1	25,4	25,3	22,7	20,1	20,1	19,4	21,1	20,6
QC1-1	22,2	22,3	21,7	21,6	20,4	19,9	17,9	18	19,5	19
QC1-2	23,5	23,3	22,3	22,2	21,2	20,6	18,5	18,6	19,9	18,7
QC2-1	17	16,9	17,7	17,9	16,7	16,5	15,4	15,3	16,4	16,3
QC2-2	17,9	18,3	17,7	18	16,9	16,6	15,2	15,5	17,1	16,3
QF0-1	12,3	12,5	12,2	12,1	11,6	11,3	9,91	10,7	11,1	10,7
QF0-2	12,9	12,9	13	12,6	12,1	11,4	10,8	11,8	11,8	12,5
QF1-1	14,2	14,6	14,5	14	13,7	12,9	11,7	12,7	13,2	12,4
QF1-2	11,7	11,9	11,7	11,4	11,1	10,9	10,3	10,9	10,9	10,6
QF2-1	8,74	9,03	9,34	9,28	8,96	8,91	7,91	8,84	9,37	9,36
QF2-2	9,08	9,33	9,22	9,26	9,09	8,71	8,16	8,72	9,18	8,85

Incertitudes de 5 %.

Sulfates (mg/l)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	295	58,8	355	186	93,2	59,6	30,2	25	16	11
QC0-2	259	123	401	162	73,6	39,3	23,1	19	9,71	7,03
QC1-1	752	188	590	296	153	87,5	54,3	36,2	24,5	18,1
QC1-2	809	327	476	246	136	66,6	39,1	28,4	15,3	10,6
QC2-1	2483	775	1351	922	560	411	290	226	170	119
QC2-2	2368	1060	1369	892	536	396	241	174	112	69,4
QF0-1	522	269	73,4	28,1	16	9,34	5,75	5,63	3,67	2,92
QF0-2	487	275	75	29,7	17,1	10,8	5,92	6,5	4,36	3,4
QF1-1	1401	465	122	67,8	38,7	21,9	15,5	13,5	8,48	6,89
QF1-2	1096	482	176	75,9	41,8	22,3	17,7	13,1	8,31	7
QF2-1	2261	1518	1228	858	552	356	218	157	107	69,9
QF2-2	2336	1511	1233	821	542	314	184	122	79,9	52,5

Sulfates (mg/l)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	8,98	9,07	6,95	5,82	4,38	3,83	2,52	2,25	1,82	1,73
QC0-2	5,69	5,79	4,6	4	3,03	2,87	2,25	1,97	1,61	1,59
QC1-1	14,1	11,3	8,91	7,04	5,48	4,9	3,13	2,92	2,33	2,37
QC1-2	8,2	7,2	6,06	5,11	4,03	3,87	3,04	2,88	2,4	2,25
QC2-1	88	58,6	47,5	35,6	28,1	21,2	12,8	9,55	7,55	6,72
QC2-2	46,2	30,6	20,8	14,1	10,3	8,45	5,81	4,98	4,12	4,02
QF0-1	2,3	2,35	2,3	1,99	1,56	1,6	1,15	1,12	0,96	1
QF0-2	3,07	2,79	2,41	2,16	1,75	1,59	1,26	1,3	1,07	1,02
QF1-1	5,75	6,1	5,11	4,43	5,83	3,81	2,74	2,73	2,41	2,51
QF1-2	5,61	5,75	5,04	4,47	3,75	3,97	2,48	2,42	2,32	2,18
QF2-1	54,8	39,4	28,7	20,7	17,3	12,4	10,5	8,97	7,43	8,49
QF2-2	34,9	24,3	18	14,5	11	9,8	7,29	7,06	6,19	6,29

Incertitudes de 5 %.

		pH								
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	12,13	12,15	8,43	8,29	8,27	8,29	8,09	8,43	8,22	8,34
QC0-2	12,22	11,91	8,38	8,29	8,29	8,31	8,13	8,35	8,31	8,32
QC1-1	12,06	11,65	8,33	8,24	8,2	8,28	8,24	8,38	8,31	8,35
QC1-2	11,88	9,74	8,31	8,25	8,21	8,32	8,27	8,45	8,31	8,39
QC2-1	11,27	9,97	8,15	8,07	8,01	8,11	8,08	8,25	8,15	8,2
QC2-2	11,21	9,69	8,05	8,06	8,04	8,11	8,1	8,27	8,18	8,25
QF0-1	10,46	8,78	8,57	8,42	8,41	8,5	8,35	8,53	8,32	8,39
QF0-2	9,91	8,4	8,55	8,53	8,42	8,47	8,23	8,57	8,37	8,37
QF1-1	8,12	8,18	8,4	8,44	8,37	8,46	8,44	8,58	8,35	8,37
QF1-2	8,61	8,18	8,36	8,42	8,33	8,39	8,4	8,56	8,4	8,39
QF2-1	8,6	8,05	8,05	8,09	8,04	8,19	8,1	8,37	8,16	8,3
QF2-2	8,58	8,06	8,08	8,09	8,06	8,21	8,12	8,36	8,22	8,32

		pH								
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	8,2	8,3	8,21	8,13	8,34	8,18	8,07	8,19	8,36	8,21
QC0-2	8,22	8,3	8,15	8,17	8,21	8,15	8,07	8,14	8,27	8,16
QC1-1	8,31	8,32	8,29	8,17	8,37	8,3	8,2	8,2	8,29	8,21
QC1-2	8,33	8,32	8,24	8,27	8,37	8,29	8,25	8,2	8,28	8,3
QC2-1	8,17	8,22	8,2	8,18	8,3	8,13	8,21	8,14	8,27	8,25
QC2-2	8,23	8,26	8,2	8,24	8,29	8,16	8,25	8,15	8,23	8,27
QF0-1	8,33	8,36	8,37	8,3	8,3	8,27	8,3	8,05	8,29	8,03
QF0-2	8,34	8,32	8,36	8,24	8,3	8,16	8,3	8,05	8,21	8,08
QF1-1	8,35	8,34	8,39	8,3	8,28	8,27	8,36	8,14	8,17	8,25
QF1-2	8,34	8,36	8,39	8,32	8,38	8,27	8,34	8,14	8,23	8,22
QF2-1	8,2	8,28	8,36	8,27	8,32	8,28	8,21	8,21	8,21	8,1
QF2-2	8,29	8,28	8,36	8,3	8,39	8,27	8,34	8,18	8,25	8,3

Conductimétrie ($\mu\text{S/cm}$)										
Temps (j)	0	3	7	10	14	17	24	28	31	35
Matériel										
QC0-1	2240	1790	681	296	272	214	192	155	133	121
QC0-2	2450	1320	760	288	256	189	188	152	133	124
QC1-1	2570	1000	1050	437	397	279	221	180	152	138
QC1-2	2120	700	863	388	369	241	188	165	139	127
QC2-1	3060	1340	1860	944	1040	775	638	502	403	327
QC2-2	2970	1590	1920	1010	942	743	551	420	320	247
QF0-1	1240	650	266	126	150	131	123	122	115	109
QF0-2	1150	670	283	139	166	147	141	130	128	121
QF1-1	1910	920	369	192	211	173	147	147	139	132
QF1-2	1720	900	451	197	216	175	150	147	140	136
QF2-1	2830	2090	1790	960	1000	702	526	405	317	254
QF2-2	2860	2060	1780	891	980	642	455	353	276	225

Conductimétrie ($\mu\text{S/cm}$)										
Temps (j)	38	42	45	49	52	57	59	63	66	70
Matériel										
QC0-1	115	120	110	111	110	105	98	103	99	95
QC0-2	121	123	115	117	111	111	98,4	99,1	103	95
QC1-1	127	128	114	115	109	106	97,7	98,3	102	95
QC1-2	121	124	114	114	110	106	103	104	105	96
QC2-1	273	235	197	185	166	152	133	130	129	118
QC2-2	204	184	153	145	136	129	124	121	126	116
QF0-1	108	110	103	104	98,3	93,2	92,2	90,5	95,2	87
QF0-2	121	124	114	117	114	106	106	104	111	99
QF1-1	131	135	127	128	124	115	119	117	123	113
QF1-2	133	137	127	127	125	119	119	117	126	113
QF2-1	227	208	175	163	150	140	136	131	138	126
QF2-2	194	181	155	151	145	134	132	129	138	125

Aluminium (mg/l)											
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	35	38
Matériel											
OPC1	0,056	0,172	0,167	0,035	<LD	<LD	0,022	<LD	0,014	0,016	<LD
OPC2	0,036	0,278	0,193	0,126	0,014	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
OPC-FA1	27,9	1,46	0,464	0,199	0,167	0,168	0,176	0,155	0,17	0,148	0,151
OPC-FA2	23,6	2,1	0,78	0,254	0,191	0,18	0,199	0,173	0,2	0,165	0,149
OPC-S1	2,77	0,079	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
OPC-S2	2,8	0,036	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Aluminium (mg/l)										
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73
Matériel										
OPC1	<LD	0,01	<LD	0,036	0,013	0,016	<LD	0,013	<LD	0,017
OPC2	<LD	<LD	<LD	0,063	0,021	0,015	<LD	<LD	0,017	0,022
OPC-FA1	0,156	0,155	0,149	0,154	0,178	0,172	0,17	0,155	0,151	0,102
OPC-FA2	0,172	0,158	0,168	0,181	0,174	0,171	0,15	0,161	0,177	0,177
OPC-S1	<LD	<LD	<LD	0,013	0,017	0,026	0,01	0,012	<LD	0,052
OPC-S2	<LD	<LD	<LD	0,017	<LD	0,013	0,013	0,01	0,01	<LD

LD : limite de détection (0,01 mg/l), incertitudes de 5 à 7 %.

Arsenic (mg/l)											
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	35	38
Matériel											
OPC1	0,272	0,291	0,376	0,537	0,76	1,58	1,28	1,26	1,32	1,15	2,04
OPC2	0,126	0,193	0,301	0,464	0,68	1,33	1,29	1,29	1,35	1,18	1,83
OPC-FA1	28,5	2,07	1,61	1,95	2	2,22	2,18	2,11	2,22	1,98	2,12
OPC-FA2	30,7	2,08	1,68	2,19	2,39	2,53	2,66	2,43	2,55	2,26	2,43
OPC-S1	0,719	1,32	1,6	2,45	2,7	3,02	2,87	2,55	2,36	2,07	1,24
OPC-S2	0,689	1,3	1,8	2,57	2,6	2,62	2,58	2,31	2,04	1,8	1,29

Arsenic (mg/l)										
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73
Matériel										
OPC1	1,37	1,37	1,33	1,29	1,26	1,31	1,39	1,31	1,18	1,17
OPC2	1,34	1,3	1,35	1,38	1,21	1,28	1,41	1,26	1,2	1,17
OPC-FA1	2,14	2,14	2,14	2,12	2,16	2,18	2,64	2,32	2,14	0,923
OPC-FA2	2,49	2,57	2,6	2,61	2,53	2,68	2,34	2,72	2,56	2,61
OPC-S1	1,92	1,89	1,93	1,7	1,81	1,61	1,8	1,7	1,55	1,56
OPC-S2	1,76	1,66	1,75	1,56	1,59	1,49	1,63	1,52	1,36	1,41

Incertitudes de 5 à 7 %.

Calcium (mg/l)											
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	35	38
Matériel											
OPC1	336	861	598	472	301	163	94,8	83,4	71,6	86,8	61,6
OPC2	437	645	567	475	306	177	114	81,4	69	93,3	49
OPC-FA1	29	420	350	193	126	106	87,5	79,5	70,5	78,1	59,6
OPC-FA2	35,1	481	405	232	149	121	92,6	84	72,9	80,4	64,6
OPC-S1	148	449	271	164	95,9	79,3	73,7	76,7	67,3	82,5	62,8
OPC-S2	145	393	210	133	79,8	72,8	63,8	63,6	56,4	67,3	66,6

Calcium (mg/l)											
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73	
Matériel											
OPC1	57	50,9	57	45,1	52,5	42	45,1	41,4	40,5	37,8	
OPC2	57,8	52,7	57,8	45,2	51,1	41,3	43,7	38,8	37,8	37,3	
OPC-FA1	55,5	51,4	53,2	48,3	45,6	41,1	45,2	39,3	37,9	36	
OPC-FA2	57,8	53,8	55,5	47,1	52,5	43,5	44,1	41,4	38,8	37,3	
OPC-S1	57	51,5	55	43,3	51,4	41,6	43,3	41,6	37,2	37,1	
OPC-S2	50,5	44,3	47,6	37,8	44,5	36,4	37,3	35,3	34	33,1	

Incertitudes de 5 à 7 %.

Fer (mg/l)											
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	35	38
Matériel											
OPC1	0,347	0,535	0,313	0,134	0,049	0,421	0,027	<LD	0,009	0,082	0,086
OPC2	0,293	0,519	0,311	0,179	0,063	0,151	0,099	<LD	0,016	0,096	0,014
OPC-FA1	1,78	0,189	0,076	0,006	<LD	0,049	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
OPC-FA2	1,09	0,173	0,093	0,009	<LD	0,031	<LD	0,023	<LD	<LD	<LD
OPC-S1	0,227	0,022	0,01	<LD	<LD	0,024	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
OPC-S2	0,186	0,016	<LD	<LD	<LD	0,041	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fer (mg/l)										
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73
Matériel										
OPC1	0,017	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	<LD	<LD
OPC2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	<LD	0,025
OPC-FA1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,009	<LD	0,046
OPC-FA2	<LD	0,014	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,141
OPC-S1	<LD	<LD	<LD	0,028	<LD	<LD	<LD	0,014	<LD	0,044
OPC-S2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	0,016

LD : limite de détection (0,006 mg/l), incertitudes de 5 à 7 %.

Silicium (mg/l)											
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	35	38
Matériel											
OPC1	26,9	50,7	30,1	32,1	30,6	27,4	26,4	23,3	21,3	21,4	25,6
OPC2	22,4	48,6	27,4	30,4	31,4	31,9	28,6	23,7	21,4	22,6	25,3
OPC-FA1	7,07	9,51	12,5	12,7	9,88	11	11	10,7	10,8	12,3	10,7
OPC-FA2	5,81	7,29	9,45	10,8	9,61	10	10	10,1	10,1	11,6	11,2
OPC-S1	8,84	16,9	20,4	28,9	29,1	29,7	28,8	27,2	25,6	26,4	20,3
OPC-S2	6,73	19,1	24,4	32,3	30,4	30,9	29,2	27,3	25,4	26,4	21,3

Silicium (mg/l)										
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73
Matériel										
OPC1	19,4	18,8	19,9	16,1	17,4	15,2	16	16,5	16,1	15,7
OPC2	20,2	19,6	20,5	16,7	17,4	15,5	16,5	16,6	16,1	16,4
OPC-FA1	11,3	10,9	12,2	11,6	8,92	8,72	10,9	10,7	10,1	9,81
OPC-FA2	10,8	10,7	12,3	9,15	12	9,01	10,7	11,2	10,3	10,2
OPC-S1	26,1	25,5	26,2	21,7	23,3	21	21,7	23,9	22,1	22,6
OPC-S2	26,7	24,9	26,3	21,1	23,3	20,5	20,7	22,3	22	21,9

Incertitudes de 5 à 7 %.

Sulfates (mg/l)											
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	35	38
Matériel											
OPC1	129	732	597	457	277	146	80,5	58,2	44,8	56,7	40,3
OPC2	75,1	569	555	460	282	157	89,3	57,1	43,4	61,6	29,2
OPC-FA1	1070	790	560	284	154	104	74,1	63,1	49,9	55,1	36,9
OPC-FA2	1010	913	613	316	163	116	77,3	65,2	50,8	55,2	40,7
OPC-S1	709	823	440	330	148	78,9	63	60,6	47,9	60,2	35
OPC-S2	443	623	325	215	90,9	82,2	58,7	48,9	38,6	48	38,7

Sulfates (mg/l)											
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73	
Matériel											
OPC1	29,7	23,1	28,8	17,9	24,6	14,4	15,5	15	13,4	11,7	
OPC2	30,8	25	29,5	18,2	24,4	14,7	15,6	14,3	12,9	11,8	
OPC-FA1	33,1	27,1	29,1	24,2	20,4	16,5	17,9	15,1	13,2	13,6	
OPC-FA2	33,2	27	28,4	20,1	25	16	17,5	15,5	12,9	11,7	
OPC-S1	35,5	28	32,2	20,4	28,4	18	17,6	18,2	14,7	14,1	
OPC-S2	29,2	22	25,8	15,9	22,1	13,7	13,3	13,9	12,1	11,8	

Incertitudes de 5 à 7 %.

pH												
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	32	35	38
Matériel												
OPC1	12,24	9,93	8,92	8,09	7,6	8,36	8,28	8,17	8,13		8,19	7,81
OPC2		10,5	9,12	8,33	7,69	8,36	8,25	8,07	8,24		8,21	7,92
OPC-FA1	11,33	9	8,42	8,35	8,01	8,45	8,3	8,26	8,19		8,28	8,04
OPC-FA2		9,15	8,47	8,39	8,03	8,32	8,33	8,06	8,2		8,27	8,02
OPC-S1		8,84	8,37	8,36	8,15	8,32	8,33	8,37	8,19		8,25	8,05
OPC-S2	11,42	8,99	8,28	8,35	8,16	8,31	8,32	8,35	8,26		8,29	8,06

pH											
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73	
Matériel											
OPC1	8,15	7,33	7,89	7,7	8,39	8,5	8,41	7,92	8,2	7,32	
OPC2	8,19	7,81	7,99	8,11	8,38	8,5	8,48	8,16	8,18	7,82	
OPC-FA1	8,25	7,94	8,05	8,12	8,44	8,45	8,52	8,22	8,17	7,69	
OPC-FA2	8,28	7,91	8,09	8,18	8,42	8,5	8,49	8,11	8,25	8,16	
OPC-S1	8,26	7,94	8,09	8,16	8,44	8,42	8,5	8,16	8,22	8,07	
OPC-S2	8,25	8,02	8,13	8,09	8,42	8,4	8,53	8,24	8,15	8,15	

Eh vs SHE (mV)												
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	32	35	38
Matériel												
OPC1	130,5	279,5	254	235,7	320,7	330,8	280,9	373,8	356		380,5	489,5
OPC2		273,1	242,7	224,8	304	320	281,6	363	323,2		359,1	443,6
OPC-FA1	153	288,6	275,6	228,5	300,5	317,3	290,1	372	345,2		395	466,5
OPC-FA2		264,5	273,7	228,2	311,3	291,7	289,9	391,4	343,1		388,2	476,5
OPC-S1		261	281,2	221	313,9	292	284,3	368,9	336,7		399,8	483,1
OPC-S2	155,8	253,5	291,7	241,9	323,1	297,4	289,2	376,2	343,5		406,9	476,2

Eh vs SHE (mV)											
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73	
Matériel											
OPC1	436	615,6	463,3	609,8	377,7	388,6	389,1	297,3	277,5	241,6	
OPC2	422,2	603,7	426,5	613,9	386,7	393,1	386,2	295	280,4	253,4	
OPC-FA1	433,1	595,8	439,2	616,8	377,4	394,2	385	296	283,4	148,6	
OPC-FA2	437,1	560,6	449,4	632,2	387,7	399	385,9	280,7	277,8	228,3	
OPC-S1	444,8	493,2	457,8	632,6	391,5	399,1	386,1	231,2	284,1	244,5	
OPC-S2	453,1	490,2	458,3	634,5	387,1	393,8	385,9	239,1	287	250,2	

Conductimétrie ($\mu\text{S}/\text{cm}$)												
Temps (j)	0	4	7	11	14	18	21	25	28	32	35	38
Matériel												
OPC1		2340	2830	1960	1420	840	558	490	426		453	407
OPC2		2470	2700	1950	1450	885	632	480	410		478	398
OPC-FA1		3700	3010	1360	933	717	596	539	469		465	395
OPC-FA2		4230	3220	1470	1040	787	612	553	477		469	324
OPC-S1		2530	1670	1020	680	537	513	506	452		485	380
OPC-S2		1850	1320	850	560	500	448	428	385		417	410

Conductimétrie ($\mu\text{S}/\text{cm}$)											
Temps (j)	42	45	49	52	57	60	63	66	70	73	
Matériel											
OPC1	345	318	455	319	294	226	240	253	229	231	
OPC2	344	319	329	274	275	306	246	247	230	222	
OPC-FA1	369	327	334	307	305	248	264	247	251	246	
OPC-FA2	367	344	336	307	312	266	250	256	260	248	
OPC-S1	352	331	351	292	318	260	271	287	150,1	251	
OPC-S2	332	288	310	260	291	221	235	251	241	236	

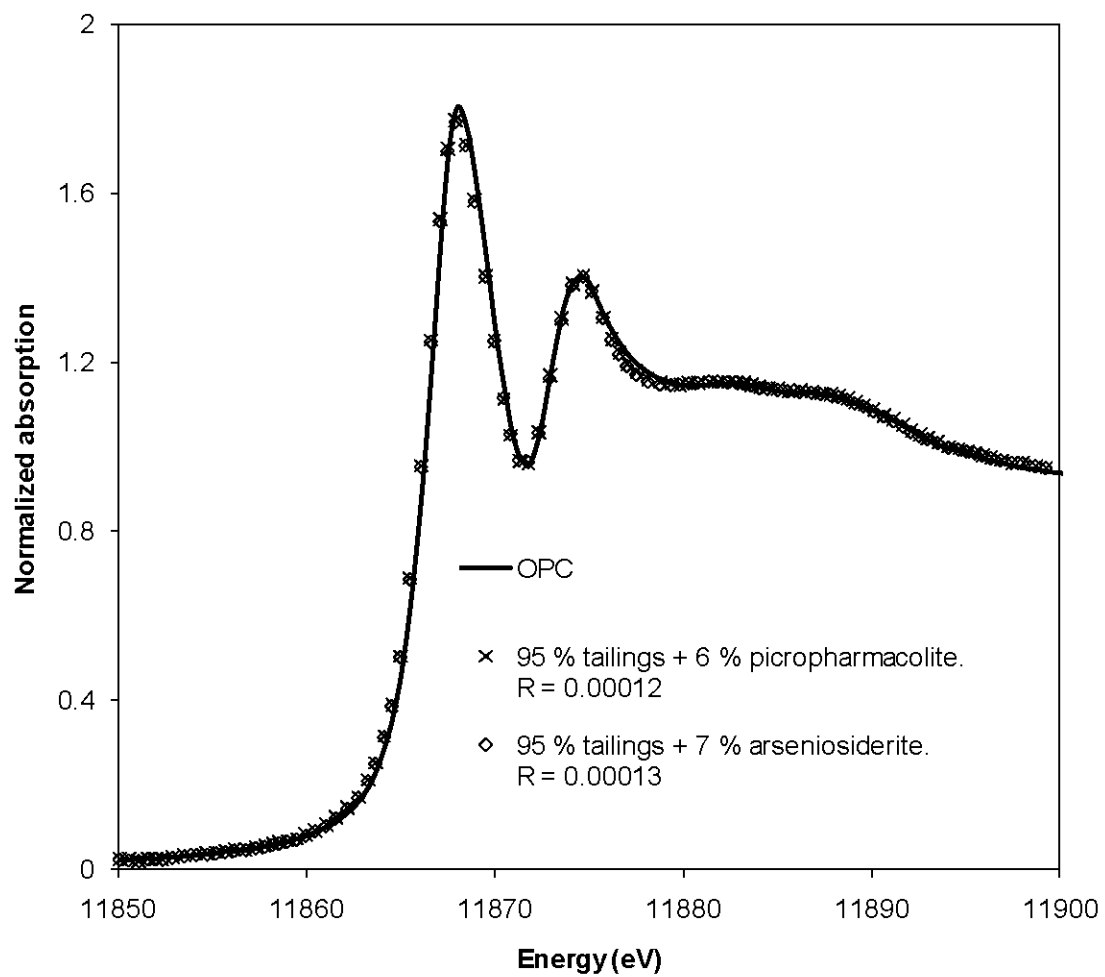
APPENDICE C

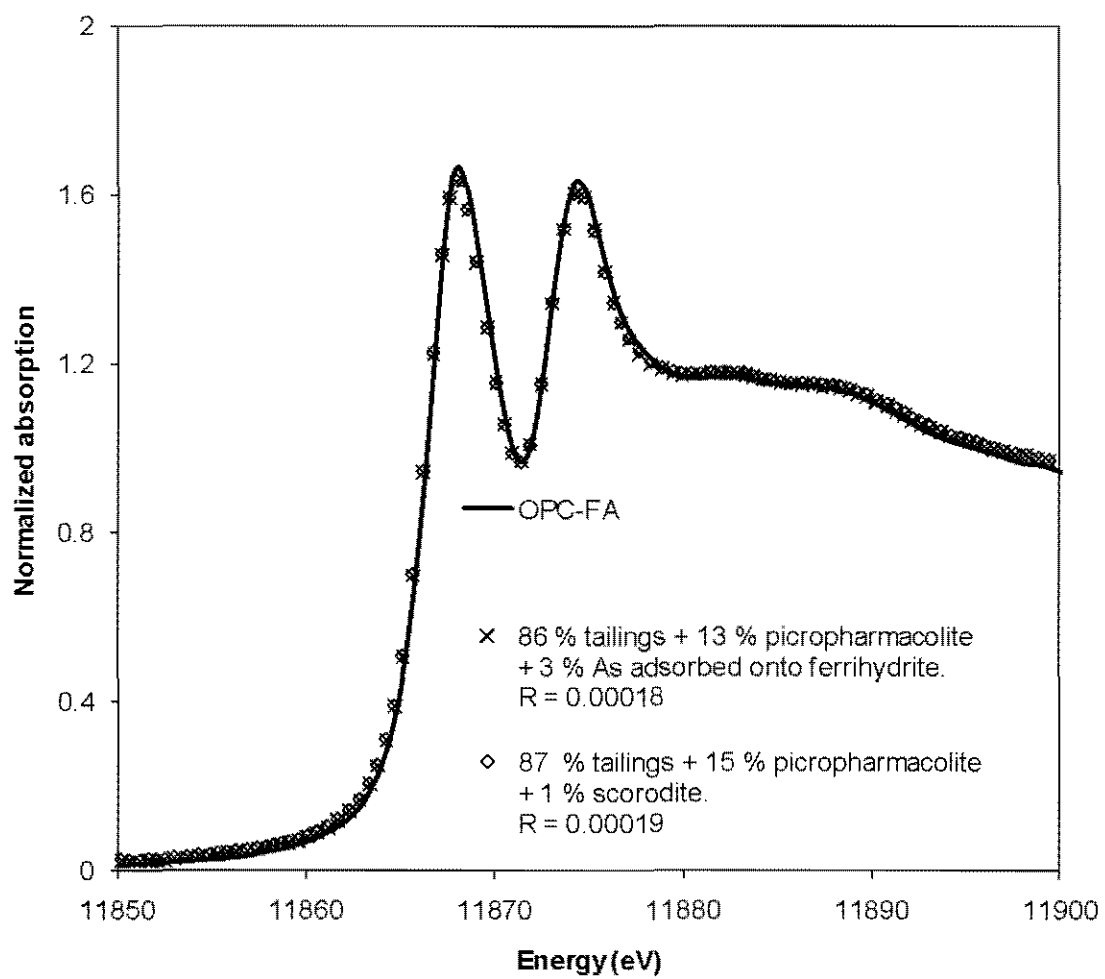
COMBINAISON LINAIRES DE MINÉRAUX DE RÉFÉRENCES POUR LES ÉCHANTILLONS DE REMBLAI À BASE DE REJET MINIER EN MODE XANES

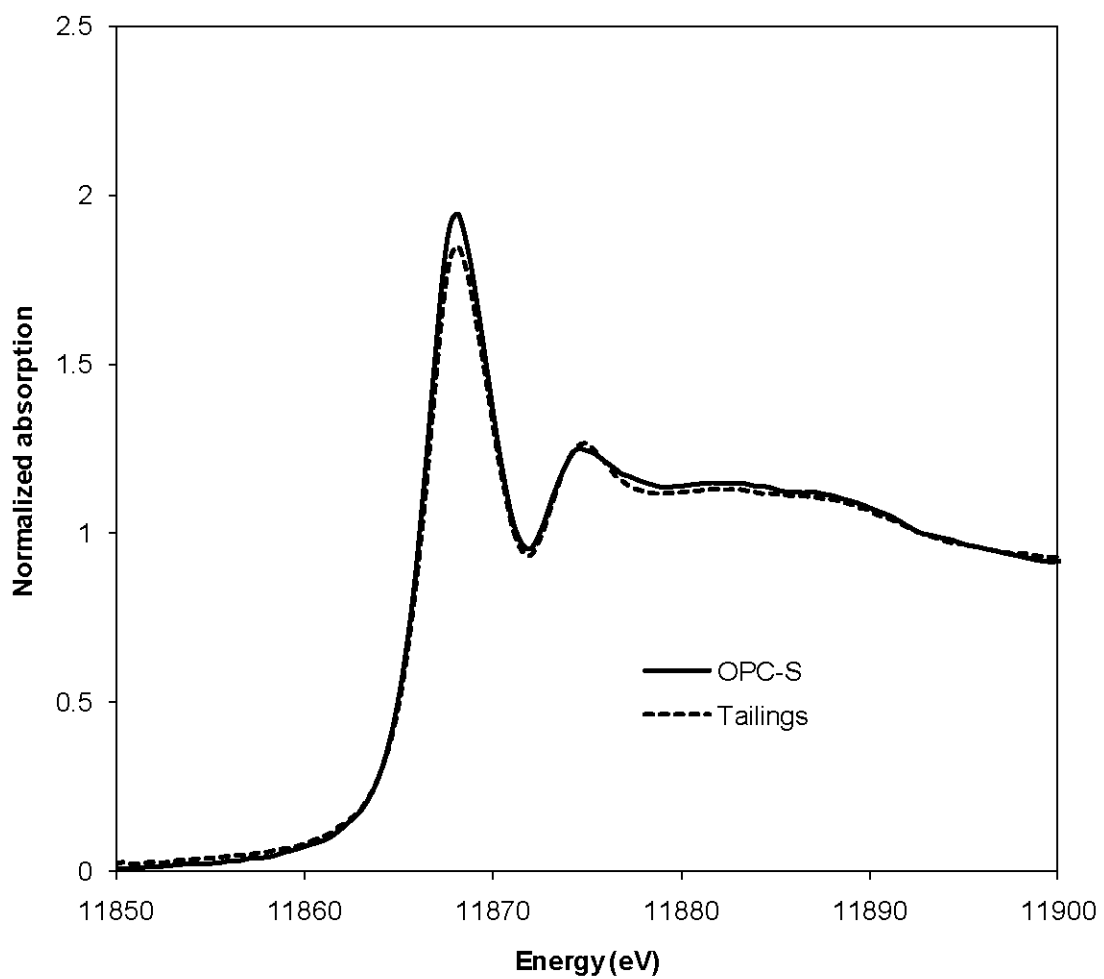
C.1 Meilleurs ajustements des combinaisons linéaires de spectres de référence avec le spectre de l'échantillon à base de ciment Portland OPC.

C.2 Meilleurs ajustement des combinaisons linéaires de spectres de référence avec le spectre de l'échantillon à base de ciment Portland OPC-FA.

C.3 Comparaison des spectres de rejet de Casa Berardi avec le spectre de l'échantillon à base de laitier de haut-fourneau OPC-S.







APPENDICE D

DIFFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS DE C-S-H SYNTHÉTIQUES ARTIFICIELLEMENT ENRICHIS EN AS

- D.1 Données de diffraction de l'échantillon C-S-H 0,8-1 (a)
- D.2 Données de diffraction de l'échantillon C-S-H 0,8-2 (b)
- D.3 Données de diffraction de l'échantillon C-S-H 1,4-1 (c)
- D.4 Données de diffraction de l'échantillon C-S-H 1,4-2 (d)
- D.5 Données de diffraction de l'échantillon CoC-S-H 1,4-1 (e)

