



BIBLIOTHÈQUE

CÉGEP DE L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) 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.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

et

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Comportement hydrogéochimique de rejets miniers issus de pegmatites à
spodumène**

TOMY ROY

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Décembre 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

et

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Comportement hydrogéochimique de rejets miniers issus de pegmatites à
spodumène**

présentée par **Tomy ROY**

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

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

Benoît COURCELLES, président

Benoît PLANTE, membre et directeur de recherche

Isabelle DEMERS, membre et codirectrice de recherche

Mostafa BENZAAZOUA, membre et codirecteur de recherche

Carmen Mihaela NECULITA, membre

Anne-Marie DAGENAIS, membre externe

DÉDICACE

À ma mère.

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier la professeure Carmen Neculita qui, la première, m'a offert un stage de premier cycle au sein de son groupe de recherche. J'y ai été supervisé avec dévouement et ai reçu, pour le meilleur comme pour le pire (mais surtout le meilleur), la piqûre pour la recherche appliquée en environnement minier. Je la remercie aussi, plusieurs années plus tard, d'avoir accepté de faire partie du jury d'évaluation de cette thèse.

Lors de ce stage, j'ai été jumelé avec Koly, qui est devenue pour moi une amie ainsi qu'un modèle de rigueur, de curiosité scientifique et d'implication à suivre. Je salue aussi Housseem, Takoua, Bryce et Marouen, qui ont été des collègues agréables que j'ai apprécié côtoyer.

Je remercie évidemment mon directeur de thèse, Benoît Plante, pour sa grande disponibilité, son ouverture à considérer mes suggestions (Québec Lithium !), la liberté qu'il m'a laissée tout au long de ce projet et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler comme auxiliaire d'enseignement et de recherche durant mes études. Il était prêt à m'envoyer à des conférences aux quatre coins du monde, ce qui n'a malheureusement pas pu se faire. Merci aussi à mes co-directeurs, Mostafa Benzaazoua et Isabelle Demers, pour leur intérêt envers mon projet, leurs commentaires pertinents et leurs révisions judicieuses.

Malgré la période d'instabilité vécue par le partenaire industriel du projet, Nemaska Lithium, je dois souligner à quel point la collaboration a été facile et agréable tout au long du projet. L'implication initiale du directeur de l'environnement, Simon Thibault, a été déterminante pour la genèse de ce projet. Ses successeurs (Nathalie Tremblay, Isabelle Petit, Denis Isabel) et les autres membres de l'équipe (Anne Deroy, Annie Fréchette, Vincent Perron, Patrick Corriveau et d'autres que je m'excuse d'avoir oublié) ont toujours fait preuve d'un vif intérêt pour les résultats du projet et ont tout fait pour répondre à nos moindres demandes. Cela est aussi vrai pour l'équipe technique au site Whabouchi, tant durant la construction des cellules (Josée Lafrenière, Dave Gill, Tim Tent, François Desgagnés) que durant les 4 années de suivi (Pierre Mercier, Perle Dion-Trudel, Natasha Louttit). Avant mon arrivée, des stagiaires ont aussi participé au projet en allant échantillonner les forages au site Whabouchi (Loïc Bécane, Marie-Hélène Bousquet) et en effectuant une partie de la préparation des échantillons et des essais en mini-cellules d'altération (Joseph Tsopnang). Je remercie également le Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (qui a encore

changé de nom) en la personne de Sophie Turcotte, pour avoir accepté sans difficulté que nous allions échantillonner le site Québec Lithium.

Ce projet a été en grande partie financé par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG). À titre personnel, j'ai aussi reçu des bourses de la part de la Fondation de l'UQAT (admission, Jean-Descarreaux, ICM section Rouyn-Noranda) et de l'Association minière du Québec (Claude-Drouin), envers lesquelles j'exprime ici ma gratitude.

Tout au long du projet, j'ai requis et reçu l'aide du personnel professionnel et technique de l'Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), en particulier Joël Beauregard, Yvan Poirier, Pierre-Alain Jacques, Marc Paquin, Mélinda Gervais, Madeleine Mayrand (qui produit maintenant de bons légumes !), Alain Perreault, Roch Germain, Mélanie Bélanger, Jean-Christophe Turcotte (avec qui j'ai étudié au Cégep !), Véronique Coulombe et l'indispensable Sylvette Awoh. J'adresse aussi un merci particulier à Lucie Coudert, Pierre-Luc Dallaire, Jovette Godbout et Li Zhen Cheng pour avoir été d'un grand secours, d'une manière ou d'une autre, avec le volet sur le site Québec Lithium.

Je remercie les membres du jury, Anne-Marie Dagenais, Benoît Courcelles et bien sûr Carmen, Benoît, Mostafa et Isabelle, pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je remercie aussi Caroline-Emmanuelle Morisset et Thomas Pabst, qui ont siégé au jury de mon examen pré-doctoral.

Durant toutes ces années, j'ai côtoyé plusieurs collègues qui me laissent un bon souvenir, notamment celles et ceux avec qui je me suis impliqué au sein du CERME (Chloé, Nathalie, Faneva, Valérie, Rihem, Rachid, Maëlle) et de l'ICM-UQAT (Gwendoline, Emma, Benjamin, William, Noureddine, Gary, Alex, Marie-Pier, Chérif, Abdessamad, Simon, Vincent) ainsi que ma voisine de bureau, Khadija (et ses chocolats).

Enfin, je remercie ma famille, ma mère Julie et ma tante Linda, qui ne comprennent pas trop ce que je fais, mais en sont fières quand même.

RÉSUMÉ

Le lithium (Li) est présentement considéré comme une ressource « critique » ou « stratégique » en raison de son utilisation dans la fabrication de batteries pour véhicules électriques. Cet élément peut être extrait de plusieurs sources, dont le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), un minéral trouvé dans certains types de pegmatites. Malgré l'ancienneté de l'exploitation des pegmatites à spodumène, les impacts environnementaux de cette exploitation et leurs effets sur la qualité de l'eau sont encore peu documentés.

Il ressort d'une revue critique de la littérature disponible que l'une des principales caractéristiques des rejets de mines de pegmatite à spodumène est la présence de spodumène résiduel à des niveaux atteignant quelques points de pourcentage massique. Cela est à la source de concentrations peu communes en Li dans les eaux de drainage, de l'ordre de 0,1 à plus de 10 mg/L. Bien que l'extraction du Li du spodumène soit difficile et nécessite notamment un traitement thermique à plus de 1 000 °C selon les procédés conventionnels, ce minéral est paradoxalement reconnu depuis longtemps pour être sujet à l'altération météorique, perdant son contenu en Li et se transformant éventuellement en minéraux argileux. L'effet des microorganismes sur la dégradation du spodumène semble limité et souvent indirect et les quelques essais réalisés à des fins hydrométallurgiques jusqu'à maintenant sont peu concluants.

Face à ce constat et à l'intérêt grandissant pour cette ressource, l'objectif principal de cette thèse est d'évaluer le comportement géochimique et hydrogéologique de lithologies et rejets provenant de l'exploitation minière des pegmatites à spodumène. Les échantillons étudiés proviennent de deux sites miniers situés au Québec. Le site Whabouchi, près de Nemaska dans le Nord-du-Québec, est une mine en développement d'où quelques milliers de tonnes de roches ont été extraites pour la réalisation d'essais de traitement du minerai à l'échelle pilote. De ce site, le minerai brut, les roches stériles (réparties en 4 lithologies : pegmatite stérile, basalte, gabbro, autres roches felsiques) et divers matériaux issus des essais pilotes (minerai broyé et tamisé, rejet de séparation par milieu dense, rejet de flottation du spodumène, mélange minerai broyé et tamisé-rejet de flottation) ont été échantillonnés. Ces échantillons ont été caractérisés de manière détaillée et soumis à des essais cinétiques visant à prédire la qualité des lixiviats qu'ils génèrent, et ce, à différentes échelles tant en laboratoire (mini-cellules d'altération, colonnes) qu'au site Whabouchi même (cellules expérimentales de plusieurs dizaines de tonnes chacune). Les cellules

expérimentales ont été utilisées durant 4 années complètes consécutives et certaines d'entre elles comprennent des sondes de température, de teneur en eau volumique et de succion matricielle. Le second site à l'étude, Québec Lithium, est situé à La Corne en Abitibi-Témiscamingue. Une mine de Li y a été exploitée de 1955 à 1965. Des sels de Li étaient aussi produits sur place à partir du minerai. Un parc à résidus contenant environ 750 000 tonnes de résidus s'y trouve et, à part la végétalisation de sa surface, n'a fait l'objet d'aucune modification depuis 1965. Cinq forages verticaux atteignant une profondeur maximale de 10 m, positionnés le long d'une ligne diagonale traversant le parc à résidus d'une extrémité à l'autre, y ont été réalisés afin de caractériser les résidus.

Le minerai et les échantillons issus des essais pilotes du site Whabouchi ont une composition minéralogique similaire dominée par les feldspaths (principalement sodiques), le quartz, le spodumène et la muscovite. Les principaux minéraux accessoires sont la biotite, les oxydes de Nb-Ta, le grenat, l'apatite et divers minéraux uranifères. À part le contenu en spodumène, le traitement du minerai n'affecte pas significativement la minéralogie. Les lixiviats générés durant les essais cinétiques de laboratoire sont neutres à légèrement alcalins (pH 7-8). De façon générale, les concentrations en solutés diminuent rapidement durant les premiers rinçages, sont plus élevées en colonnes qu'en mini-cellules d'altération et sont plus élevées pour les matériaux les plus finement grenus tels que le rejet de flottation. La mobilité des métaux n'est pas nécessairement proportionnelle à leur abondance dans les solides et suit l'ordre Ca (dizaines de mg/L) > Na, K (0,1 à > 10 mg/L) > Li, U (< 1 à < 10 mg/L) > Mn, Fe, Al (< 1 mg/L). Be n'est que rarement détecté et ne dépasse pas 1 µg/L. La mobilité de l'U semble liée à la présence de minéraux micrométriques de Ca-(Si ou P)-uranyle remplissant des fractures et des vides aléatoires plutôt qu'à la présence d'uraninite associée aux oxydes de Nb-Ta et aux zircons. La littérature et des calculs d'équilibre thermodynamique suggèrent que la formation de complexes de Ca-uranyle-carbonate favorise la mobilité aqueuse de l'U. Ces calculs ne suggèrent que les oxyhydroxydes de métaux et les minéraux argileux comme minéraux secondaires potentiels ; les résultats expérimentaux indiquent qu'Al et Fe forment des particules colloïdales. La comparaison des taux surfaciques de génération, tenant compte à la fois de la distribution granulométrique, de la fréquence des rinçages et du ratio liquide/solide, fait ressortir les effets du protocole d'essai cinétique suivi et du traitement du minerai sur la réactivité des matériaux. L'échantillon le plus transformé, le rejet de flottation, donne

les plus faibles taux de génération pour tous les éléments considérés, alors que les essais en mini-cellules d'altération donnent les taux les plus élevés.

In situ, les matériaux fins (granulométrie d'un sable) issus du traitement du minerai ont un comportement géochimique très semblable à ce qui est observé avec les essais cinétiques de laboratoire, mais à quelques différences près. Une brève (moins de 2 ans) augmentation des concentrations en Fe, qui dépassent plusieurs mg/L et provoquent une accumulation de précipités à la sortie des drains, est observée, ce qui n'était pas le cas en laboratoire. En retour, les concentrations d'U diminuent et l'acidité titrée augmente durant cet épisode, mais reviennent à leurs niveaux initiaux dès qu'il est terminé. La source de ce fer est vraisemblablement l'oxydation du ferrosilicium (utilisé comme milieu dense lors du traitement du minerai) résiduel, et certaines caractéristiques des essais de laboratoire (présence d'un géotextile, d'une céramique ou d'un filtre au fond des dispositifs, ratio liquide/solide important et régulier) expliquent pourquoi cela n'a été observé qu'*in situ*. Le comportement hydrogéologique de ces matériaux est marqué par une rapide réponse aux conditions climatiques ambiantes. Compte tenu de leur granulométrie correspondant à celle d'un sable, ils sèchent et se drainent facilement, l'infiltration nette étant estimée à 55% des précipitations reçues entre juin et octobre 2021.

Les lithologies de roches stériles du site Whabouchi, composées principalement d'amphiboles, de feldspaths et de quartz, contiennent quelques sulfures accessoires, surtout de la pyrrhotite. Toutefois, aucune génération de drainage minier acide n'est survenue (ni en laboratoire, ni *in situ* après 4 ans) et n'est anticipée au vu des résultats obtenus.

Les résidus de flottation du site Québec Lithium sont aussi composés de feldspaths principalement sodiques, de quartz, de spodumène résiduel (jusqu'à 12%) et de micas. La répartition spatiale des teneurs en métaux est hétérogène, mais n'est pas liée à la position de la nappe phréatique ou à la profondeur. Au microscope, l'état des surfaces du spodumène ne dépend pas non plus de la profondeur, plusieurs grains ayant encore des surfaces fraîches. Aucune accumulation de minéraux secondaires (argiles ou autres) n'a été observée. Une extraction séquentielle réalisée sur certains échantillons indique également que la mobilité de la plupart des métaux, dont Li et Be, ne dépend pas de la profondeur et que les processus secondaires de rétention (adsorption, échange ionique) ne jouent qu'un rôle marginal. Les éléments contenus dans des silicates (Al, Li, Be, K, Rb) atteignent des taux d'extraction inférieurs à 5%. En outre, ces résultats sont similaires à ceux

obtenus avec le rejet de flottation du site Whabouchi. Toutefois, les rejets de production de sels de Li, retrouvés à deux endroits, sont beaucoup moins résistants aux étapes de l'extraction faisant intervenir des acides (taux d'extraction jusqu'à 10 fois plus importants que pour les rejets de flottation). Cela est dû à leur minéralogie particulière, riche en zéolites s'étant formées après la calcination et la lixiviation du concentré de spodumène. L'eau interstitielle des résidus du parc contient encore entre 1 et 2 mg/L de Li plus de 55 ans après sa fermeture.

Cette étude a permis de mieux comprendre la géochimie environnementale des pegmatites à spodumène, des rejets qui en sont issus ainsi que leur vieillissement sur plusieurs décennies. Les résultats ont montré que des minéraux peu abondants peuvent néanmoins être une source non négligeable de solutés dans les lixiviats. Au terme de cette étude, il est notamment recommandé d'accorder une attention particulière à la récupération des minéraux d'intérêt et des additifs recyclables (notamment le spodumène et le ferrosilicium, afin de minimiser les teneurs en Li et en Fe dans les eaux de drainage) ainsi qu'aux facteurs pouvant augmenter la mobilité des métaux, spécialement la présence de minéraux acidogènes.

ABSTRACT

Lithium (Li) is currently considered as a “critical” or “strategic” commodity due to its use in batteries for electric vehicles. This element can be extracted from many raw materials, including spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), a mineral found in some types of pegmatites. Despite the fact that spodumene pegmatites have been mined for a long time, documentation about the effects their exploitation can have on the environment and water quality is scarce.

A critical literature review highlights that a residual spodumene content up to a few weight percents is a common feature of spodumene pegmatites mine wastes and tailings. This residual spodumene can generate uncommon Li concentrations between 0.1 up to > 10 mg/L in drainage waters. While extracting Li from spodumene is difficult and conventional processes include heating to over $1,000$ °C, paradoxically it has been known for a long time that this mineral is subject to weathering. When weathering, spodumene loses primarily its Li content, eventually transforming into clay minerals. The contribution of microorganisms to spodumene degradation seems limited and often indirect, and the handful of studies investigating their use to hydrometallurgically degrade spodumene are so far inconclusive.

Considering these facts and the growing demand for Li, the main objective of this thesis is to assess the geochemical and hydrogeological behavior of lithologies and tailings from spodumene pegmatites mining. The studied samples come from two mine sites in Québec. The Whabouchi site, located near Nemaska in the Nord-du-Québec region, is a mine currently being developed where a few thousand tonnes of rock have been extracted to conduct pilot-scale ore processing tests. From this site, raw ore, waste rocks (comprising 4 lithologies: barren pegmatite, basalt, gabbro, other felsic rocks) and various materials produced during pilot testing (crushed and sieved ore, dense medium separation tailings, spodumene flotation tailings, sieved ore-flotation tailings mix) were sampled. These samples were characterized in detail and submitted to various laboratory-scale (weathering cells, columns) and field-scale (experimental piles made with dozens of tonnes of materials) kinetic testing to predict the quality of the leachates they generate. The experimental piles were monitored during 4 complete and consecutive years and some of them were equipped with temperature, volumetric water content and matrix suction sensors. The other site studied in this thesis, Québec Lithium, is located in La Corne in the Abitibi-Témiscamingue region. This former Li mine has been exploited between 1955 and 1965. Lithium salts were also

manufactured on-site from the ore. The site hosts a tailings storage facility containing approximately 750,000 tonnes of tailings that has been left untouched since 1965 apart from revegetation of its surface. Tailings core samples were collected from five vertical boreholes (up to 10 m-long and positioned along a diagonal line linking both ends of the tailings storage facility) to be characterized.

The ore and materials produced during pilot tests at the Whabouchi site have similar mineralogical assemblages dominated by feldspars (mostly sodic), quartz, spodumene, and muscovite. The main accessory minerals are biotite, Nb-Ta oxides, garnet, apatite, and various uraniferous minerals. Ore processing has no marked effect on the mineralogical assemblage, except on the spodumene content. The leachates produced during laboratory kinetic tests are neutral to slightly alkaline (pH 7-8). Solute concentrations generally decrease rapidly over the first flushes, are higher for column-produced leachates than for weathering cells-produced leachates and are higher for finer-grained materials such as flotation tailings. Metals mobility is not always proportional to bulk-rock abundance and follows the order Ca (10s of mg/L) > Na, K (sub-mg/L to 10s of mg/L) > Li, U (mg to sub-mg/L) > Mn, Fe, Al (sub-mg/L). Be is seldom detected, never above 1 µg/L. Uranium mobility seems linked to scattered Ca-uranyl-(Si or P)-bearing micrometric minerals filling random voids and fractures rather than to primary uraninite associated with Nb-Ta oxides and zircons. Literature and thermodynamic equilibrium calculations suggest that Ca-uranyl-carbonate complexation promotes aqueous U mobility. These calculations only suggest metal oxyhydroxides and clay minerals as potential secondary minerals; experimental results indicate that Al and Fe form colloids. Comparison of surface-normalized release rates, which account for particles grain size distribution, rinsing frequency and liquid/solid ratio, highlight effects of both ore processing and testing protocols on the reactivity of the studied samples. The most processed sample, flotation tailings, produces the lowest release rates while weathering cell tests produce the highest rates.

In situ, the geochemical behavior of the fine, sand-like materials from ore processing is very similar to the behavior observed during laboratory-scale kinetic tests but with some differences. A brief (less than 2 years) increase in Fe concentrations, up to many mg/L and leading to accumulation of ferruginous precipitates at the drain's exit, occurred in situ but not in the laboratory. This iron arguably comes from the oxidation of residual ferrosilicon (used as dense medium during ore treatment), and some characteristics of the laboratory tests (presence of a geotextile, a porous ceramic, or a filter at the bottom of the apparatus, high and regular liquid/solid ratio) may explain

why it only occurred in situ. A rapid response to ambient climatic conditions characterizes the hydrogeological behavior of these materials. Given they are sandy, they dry and drain easily. Net infiltration through them was estimated to represent 55% of total precipitation between June and October 2021.

Waste rock lithologies from the Whabouchi site are mainly composed of amphibole minerals, feldspars, and quartz, and contain a few accessory sulfide minerals (mostly pyrrhotite). However, no acid mine drainage generation occurred (whether during laboratory or 4-year field kinetic tests) nor is expected given the obtained results.

Flotation tailings from the Québec Lithium site are also composed of feldspars (mostly sodic), quartz, residual spodumene (up to 12 wt%), and micas. Their chemical composition is heterogeneous through the storage facility but is unrelated to the water table level or to depth. Spodumene grain surfaces still look fresh, independently of the depth at which they were retrieved. No secondary minerals (clays or others) accumulation was observed. Results of a sequential extraction performed on certain samples also indicate that aqueous mobility of most metals, including Li and Be, is unrelated to depth and that secondary retention mechanisms (adsorption, ion exchange) almost exert no control on it. Total extraction rates for silicate minerals-hosted elements (Al, Li, Be, K, Rb) are under 5%. Furthermore, these extraction results are similar to those obtained with the flotation tailings from the Whabouchi site. However, tailings from Li salts production, found at two locations, are much less resistant when submitted to acidic extractants (total extraction rates up to 10 times greater than for flotation tailings). This is due to their special mineralogical assemblage, rich in zeolites formed as by-products of leaching of the calcinated spodumene concentrate. The interstitial waters of the tailings still contain between 1 and 2 mg/L Li more than 55 years after their deposition.

This study allows to better understand the environmental geochemistry of spodumene pegmatites, of tailings produced by their mining and how these tailings age over many decades. Results have shown that despite not being abundant, accessory minerals can nevertheless be a non-negligible source of solutes in the leachates. It is recommended, among others, to pay special attention to the recovery of minerals of interest and recyclable additives (such as spodumene and ferrosilicium, to minimize Li and Fe concentrations in drainage waters) and to factors known to increase metals mobility, especially the presence of acidogenic minerals.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES.....	XX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXXIII
LISTE DES ANNEXES.....	XXXVI
AVANT-PROPOS	XXXVII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de l'étude et problématique.....	1
1.2 Hypothèses de recherche.....	4
1.3 Objectifs	5
1.3.1 Objectif principal.....	5
1.3.2 Objectifs spécifiques	5
1.4 Organisation de la thèse	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	8
2.1 Notions de géologie des pegmatites	8
2.2 Géochimie environnementale des pegmatites	12
2.2.1 Milieux affectés par des opérations minières	12
2.2.2 Milieux naturels où des pegmatites sont présentes	15
2.3 Altération du spodumène	18

2.3.1	Généralités.....	19
2.3.2	Altération météorique.....	22
2.3.3	Altération microbiologique	24
2.4	Altération du béryl	26
2.5	Toxicité d'éléments associés aux pegmatites à spodumène et contexte réglementaire québécois.....	27
2.6	Drainage minier acide, drainage neutre contaminé et neutralisation	29
2.6.1	Oxydation de la pyrite et de la pyrrhotite.....	29
2.6.2	Neutralisation du drainage minier acide et tamponnement du pH	33
2.7	Essais de prédiction du comportement géochimique d'un matériau géologique	35
2.7.1	Cellule humide	36
2.7.2	Mini-cellule d'altération.....	37
2.7.3	Colonne	38
2.7.4	Essais de terrain.....	38
2.8	Considérations finales	39
2.8.1	État des connaissances sur la géochimie environnementale des pegmatites lithinifères	39
2.8.2	Besoins en recherche	41
CHAPITRE 3 SITES D'ÉTUDE ET MÉTHODOLOGIE		43
3.1	Site Whabouchi	43
3.1.1	Géologie du site.....	44
3.1.2	Essais pilotes de concentration du spodumène	45
3.1.3	Échantillonnage et préparation des échantillons	48
3.1.4	Essais cinétiques.....	51
3.1.5	Caractérisations physiques et chimiques.....	61

3.1.6	Caractérisations hydrogéologiques	62
3.1.7	Caractérisations minéralogiques	62
3.1.8	Analyse des lixiviats.....	63
3.1.9	Calculs d'équilibre thermodynamique	64
3.2	Site Québec Lithium.....	64
3.2.1	Historique du site et procédé de traitement du minerai.....	65
3.2.2	Carottage et préparation des échantillons solides	68
3.2.3	Caractérisations physiques et chimiques.....	70
3.2.4	Minéralogie	72
3.2.5	Extraction séquentielle	72
3.2.6	Qualité de l'eau	74
3.3	Synthèse des essais et liens avec les objectifs spécifiques et les articles	75
CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES ARTICLES.....		76
4.1	Article 1 : « Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages »	76
4.1.1	Caractérisations physiques et chimiques.....	76
4.1.2	Minéralogie	78
4.1.3	Résultats des essais cinétiques de laboratoire	87
4.2	Article 2 : « Multi-year in situ hydrogeochemical monitoring of hard rock lithium mine tailings in a large-scale experimental pile »	100
4.2.1	Caractéristiques physiques de l'échantillon FlotF	101
4.2.2	Caractéristiques chimiques et minéralogiques de l'échantillon FlotF	102
4.2.3	Qualité des lixiviats générés en laboratoire et <i>in situ</i>	104
4.2.4	Comportement hydrogéologique <i>in situ</i>	112

4.3	Article 3 : « Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate »	119
4.3.1	Caractérisations physiques et géochimiques	119
4.3.2	Minéralogie	128
4.3.3	Évaluation de la mobilité d'éléments majeurs et associés aux pegmatites par extraction séquentielle.....	131
4.3.4	Qualité des eaux	136
CHAPITRE 5	DISCUSSION	141
5.1	Caractérisation des lithologies de roches stériles encaissantes (Bas, Gab, Fel) et du ferrosilicium (FeSi) du site Whabouchi	141
5.2	Essais cinétiques complémentaires	147
5.2.1	En laboratoire (Bas, Gab, Fel, FeSi)	147
5.2.2	Au site Whabouchi	153
5.3	Minéralogie et géochimie du thorium dans la pegmatite Whabouchi.....	159
5.4	Comparaison de la mobilité de divers éléments par extraction séquentielle dans les rejets de flottation du spodumène des sites Whabouchi et Québec Lithium	160
5.5	Implications pour la gestion des rejets miniers issus de l'exploitation de pegmatites à spodumène.....	162
5.5.1	Au site Whabouchi	162
5.5.2	Considérations générales.....	164
5.6	Retour sur les hypothèses de recherche.....	166
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	168
RÉFÉRENCES	173
ANNEXES	195

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Quelques teneurs en Li dans les eaux minières ou naturelles influencées par une pegmatite à spodumène telles que rapportées dans la littérature.	18
Tableau 2.2 Réactivité relative (à un pH de 5) de certains minéraux potentiellement neutralisants. Tableau adapté de Kwong (1993, p. 14).	34
Tableau 3.1 Procédure d'extraction séquentielle utilisée dans cette étude. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2022, p. 4).	73
Tableau 3.2 Récapitulatif des essais effectués, de leur lien avec les objectifs et de leur utilisation dans les articles.....	75
Tableau 4.1 Propriétés physiques et chimiques d'échantillons issus de la pegmatite Whabouchi. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2023, p. 5).	77
Tableau 4.2 Composition minéralogique (% massique) d'échantillons issus de la pegmatite Whabouchi telle que déterminée par QEMSCAN®. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2023, p. 6).	80
Tableau 4.3 Compositions moyennes (% masse) de minéraux d'intérêt obtenues par EPMA. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2023, p. 9).	86
Tableau 4.4 Différence moyenne (% \pm écart-type) entre les concentrations obtenues avec les filtrations à 0,45 μm et à 0,22 μm pour certains essais en colonne. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2023, p. 12).	94
Tableau 4.5 Indices de saturation (moyenne \pm écart-type) d'une sélection de minéraux initiaux et de possibles précipités pour certains essais en colonnes (filtration 0,45 μm). Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2023, p. 13).	97
Tableau 4.6 Propriétés physiques et hydrogéologiques de l'échantillon FlotF.....	101
Tableau 4.7 Composition chimique massique de l'échantillon FlotF.....	103
Tableau 4.8 Composition minéralogique massique de l'échantillon FlotF.....	103
Tableau 4.9 Propriétés physiques et géochimiques (moyenne \pm écart-type) des résidus prélevés au site Québec Lithium. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2022, p. 5).	121

Tableau 4.10 Paramètres physico-chimiques des bassins de surface et de l'eau interstitielle au parc à résidus Québec Lithium en 2020. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2022, p. 13).	138
Tableau 4.11 Indices de saturation des principaux minéraux en présence et de quelques minéraux secondaires possibles calculés pour les eaux du site Québec Lithium en 2020. Tableau adapté de Roy <i>et al.</i> (2022, p. 13).....	140
Tableau 5.1 Propriétés physiques et chimiques des lithologies de roches stériles (Bas, Gab, Fel) et du ferrosilicium (FeSi) du site Whabouchi.	142
Tableau 5.2 Composition minéralogique (% massique) des échantillons Bas, Gab et Fel telle que déterminée par QEMSCAN®.	144
Tableau 5.3 Compositions moyennes (% massique) des amphiboles et des sulfures des lithologies de roches stériles encaissantes du site Whabouchi (Bas, Gab, Fel) obtenues par EPMA... ..	146
Table A.1 Chemical and physical properties of the samples.	206
Table A.2 Mineralogical composition (wt.%) of the samples as determined by QEMSCAN®..	208
Table A.3 Average EPMA composition (wt%) of minerals of interest.	214
Table A.4 Mean concentration differences (% \pm standard deviation) between 0.45 and 0.22 μm filtrations for column tests leachates.	222
Table A.5 Saturation indices (mean \pm standard deviation) for selected initial minerals and possible precipitates for column results (0.45 μm filtration).	224
Table B.1 Physical and hydrogeological properties of the tailings.....	245
Table B.2 Chemical composition (major and relevant trace elements) of the tailings.	247
Table B.3 Mineralogical characterization of the tailings.	248
Table C.1 Summary of the sequential extraction procedure used in this study.	277
Table C.2 Average properties and concentrations of major and trace elements for boreholes core samples. Mean value \pm standard deviation is given for each parameter.	280
Table C.3 Physico-chemical parameters of surface ponds and tailings pore water at the Québec Lithium TSF in 2020.	295

Table C.4 Saturation indices (SI) of the main minerals present in the tailings and representative supersaturated minerals.	297
Tableau D.1 Liste des forages échantillonnés au site Whabouchi en 2016.	305

LISTE DES FIGURES

- Figure 2.1 Généralisation de la distribution spatiale de plusieurs types de pegmatites entre eux.
 Note : les pointillés blancs sont des isothermes (°C). Source : Regional zonation within a pegmatite group of the LCT family. De « A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites », par D. London, 2014, *Lithos*, 184-187, p. 86 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.025>). © 2014 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission. 9
- Figure 2.2 Classification des pegmatites proposée par Černý et Ercit (2005) et remaniée par London (2008). ÉTR = éléments des terres rares, NYF = niobium-yttrium-fluor, LCT = lithium-césium-tantale. Figure adaptée de London (2008, p. 22). 11
- Figure 2.3 Structure cristalline de l'α-spodumène. Source : Typical structure of α-Spodumene. De : « Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources », par P. K. Choubey *et al.*, 2016, *Minerals Engineering*, 89, p. 122 (<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>). © 2016 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission. 21
- Figure 2.4 Structure cristalline du β-spodumène. Source : Typical structure of β-Spodumene De : « Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources », par P. K. Choubey *et al.*, 2016, *Minerals Engineering*, 89, p. 122 (<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>). © 2016 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission. 21
- Figure 2.5 Grain de spodumène en voie d'altération observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires). A) Assemblages de forme radiale de minéraux argileux formés par l'altération météorique. B) Vue agrandie d'un assemblage radial montrant la texture dendritique des argiles néoformées. Source : Scanning electron micrographs of the cleaved surfaces of a partially weathered spodumene grain. De « Weathering of spodumene to smectite in a lateritic environment », par B. Singh et R. J. Gilkes, 1993, *Clays and Clay Minerals*, 41(5), p. 627 (<https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410513>). © 1993 par The Clay Minerals Society. Reproduit avec permission. 23

Figure 2.6 Solubilité de certains hydroxydes métalliques en fonction du pH à 25 °C. Note : la ligne avec des carrés pleins représente la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et non celle de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tel qu'indiqué dans la légende. Source : Solubilities of various metal hydroxide compounds as a function of pH at 25 °C. De « Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations », par C. A. Cravotta III, 2008, *Applied Geochemistry*, 23(2), p. 210 (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.003>). © 2014 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission. 32

Figure 2.7 Séquence typique de neutralisation de l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Source : Development of pH-buffering zones during early, intermediate and late stages of sulfide oxidation. De « Acid-neutralization reactions in inactive mine tailings impoundments and their effect on the transport of dissolved metals » par D. W. Blowes, dans *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage* (p. 431), 1994, United States Department of the Interior (<https://doi.org/10.21000/JASMR94010429>). Publication du domaine public. 35

Figure 3.1 Localisation du site Whabouchi au Québec (gauche) et carte géologique générale de la pegmatite Whabouchi montrant l'emplacement des forages échantillonnés et de la fosse pour les essais pilotes (droite). À droite, tous les forages sont orientés vers le nord-ouest. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 2). Données géologiques tirées du SIGÉOM (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec, 2022). 43

Figure 3.2 Vue aérienne de la pegmatite Whabouchi en mai 2017. Le nord pointe vers le haut, un peu excentré vers la droite. L'image couvre une distance diagonale d'environ 1,5 km. 45

Figure 3.3 Exemple de zonation à l'échelle d'un filon individuel : cœur de quartz (Qz) et de spodumène (Spd) entouré d'une zone aplitique riche en albite (Ab). Figure tirée de Roy *et al.* (2023, p. 3). 45

Figure 3.4 Vue de la fosse (en mai 2017) d'où ont été prélevés le minerai ayant alimenté les essais pilotes de 2016-2017 et les roches stériles ayant servi à la construction des cellules de terrain. 47

Figure 3.5 Schéma simplifié du circuit de traitement du minerai lors des essais pilotes de 2016-2017. Figure adaptée de Roy <i>et al.</i> (2023, p. 4).....	47
Figure 3.6 Pile de DMS-F au site Whabouchi en octobre 2017.....	49
Figure 3.7 Homogénéisation du rejet Flot (octobre 2017).....	50
Figure 3.8 Vue partielle du sommet de l'empilement de rejet DMS-G (mai 2018).....	50
Figure 3.9 Production du mélange FlotF en octobre 2017.....	51
Figure 3.10 Vue de certaines des mini-cellules d'altération utilisées dans le cadre de cette thèse.	52
Figure 3.11 Vue de certaines des colonnes de laboratoire utilisées dans le cadre de cette thèse..	53
Figure 3.12 Vue de la station de mesures météorologiques après son installation en octobre 2019.	55
Figure 3.13 Schéma en coupe de la cellule de résidus seuls.	56
Figure 3.14 Étapes de la construction de la cellule de résidus seuls. A) Excavation d'une tranchée pour le drain. B) Mise en place du drain et remplissage de la tranchée. C) Mise en forme et compaction de l'empreinte de la cellule. D) Installation de la géomembrane et connexion du passe-paroi avec le drain. E) Test d'étanchéité. F) Remplissage de la cellule et compaction des résidus. G) Vue générale de la cellule achevée.....	56
Figure 3.15 Schéma en coupe de la cellule de roches stériles seules.....	58
Figure 3.16 Étapes de la construction de la cellule de roches stériles seules. A) Excavation d'une tranchée pour le drain. B) Mise en place du drain et remplissage de la tranchée. C) Mise en forme et compaction de l'empreinte de la cellule. D) Installation de la géomembrane et connexion du passe-paroi avec le drain. E) Test d'étanchéité. F) Remplissage du lysimètre avec du sable. G) Remplissage de la cellule. H) Vue générale de la cellule achevée.....	58
Figure 3.17 Schéma en coupe de la cellule de co-disposition des résidus et des roches stériles. Exagération verticale : 1,4 x.....	60
Figure 3.18 Étapes de la construction de la cellule de co-disposition des résidus et des stériles. A) Remplissage de la tranchée du drain principal (au centre) après son installation. B) Remplissage de la tranchée du drain secondaire (bordure est) après son installation. C) Mise	

en forme de l’empreinte du lysimètre principal. D) Installation de la géomembrane du lysimètre principal. E) Remplissage du lysimètre principal avec des résidus et compaction. F) Mise en place de la ceinture de roches stérile. G) Fermeture de la ceinture de roches stériles. H) Façonnement final de la cellule. I) Vue générale de la cellule achevée. 60

Figure 3.19 Vue aérienne des cellules expérimentales de terrain en octobre 2017 après leur achèvement (gracieuseté de Nemaska Lithium)..... 61

Figure 3.20 Vue des installations de surface de la mine Québec Lithium en 1955, durant leur construction. Source : Bibliothèque et Archives nationales du Québec (BAnQ), Fonds du ministère des Richesses naturelles, Surface Plant., Québec Lithium Corp., Comté de Lacorne (Photographe inconnu – 1955). Reproduit avec permission. 66

Figure 3.21 Vue des installations de surface de la mine Québec Lithium le 15 octobre 1959. Source : Société d’histoire et de généalogie de Val-d’Or, fonds P107 – Armand Beaudoin. Reproduit avec permission. 66

Figure 3.22 Photographies aériennes historiques du site Québec Lithium (le nord pointe vers le haut, le lac à gauche est le lac Lortie). A) Vue le 31 août 1945 (avant l’exploitation minière). Source : Photo A9651-065, Photothèque nationale de l’air, Ressources naturelles Canada. Reproduit avec permission. B) Vue le 25 juin 1963 (durant l’exploitation minière). Source : Photo A18077-173, Photothèque nationale de l’air, Ressources naturelles Canada. Reproduit avec permission. 67

Figure 3.23 Vue aérienne du site Québec Lithium (regard vers l’est) après la fermeture du complexe. L’étendue d’eau en haut au centre est le lac Roy. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. 3). A) Vue du site le 21 septembre 1977. Gracieuseté du Ministère de l’Énergie et des Ressources naturelles du Québec (photographe inconnu). B) Vue du site le 2 juillet 2020. Gracieuseté de Stéphan Grenier, Ministère de l’Énergie et des Ressources naturelles du Québec..... 68

Figure 3.24 Plan schématique du site Québec Lithium en 2020 montrant l’emplacement des forages réalisés et des échantillons d’eau prélevés. Projection cartographique : UTM NAD 1983 zone 18N. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 2). 69

Figure 3.25 Foreuse Geoprobe 540MT en cours d’utilisation au site Québec Lithium..... 70

- Figure 3.26 Carottes de résidus prélevées lors du forage 4. Le ruban à mesurer fait 1,22 m. 70
- Figure 3.27 Coupe schématique du parc à résidus du site Québec Lithium indiquant la position spatiale des sous-échantillons analysés et les analyses effectuées sur chacun d’eux. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 4)..... 71
- Figure 4.1 Observations minéralogiques des échantillons PàS (A) et Flot (B). Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 6) A) Images QEMSCAN® (pas à l’échelle) de divers grains de spodumène < 2 mm présentant des inclusions (ou des intercroissances) de quartz, feldspaths, muscovite, pétalite et béryl. B) Grain de quartz (Qz) avec des grains de ferrosilicium (FeSi) qui y adhèrent possiblement. MO, lumière réfléchie polarisée (LRP)..... 81
- Figure 4.2 Observation de minéraux uranifères géologiquement « primaires » de l’échantillon PàS. Figure tirée de Roy *et al.* (2023, p. 7). A) Grain millimétrique d’oxyde de Nb-Ta (gris clair) traversé de fractures transversales et contenant de nombreuses inclusions de zircon, de quartz et de minéraux uranifères. La zone entourée d’un cercle blanc est agrandie en (B). OM, LRP. B) Assemblage complexe de quartz (Qz), zircon (Zrn), uraninite riche en Pb (Urn) partiellement remplacée par de la microlite uranifère (Mic), le tout dans une matrice d’oxyde de Nb-Ta (Fe-Mn). MEB, électrons rétrodiffusés. C) Cartographie X (MEB) en fausse couleur de la zone en (B) montrant la distribution de l’U. L’intensité du rouge est proportionnelle à l’abondance de l’U. D) Cartographie X (MEB) en fausse couleur de la zone en (B) montrant la distribution du Ca. L’intensité du bleu est proportionnelle à l’abondance du Ca. En dehors de la microlite, le Ca est distribué le long de fractures, dans le grain de zircon et aux marges des grains d’uraninite et de zircon..... 82
- Figure 4.3 Exemples de minéraux uranifères géologiquement « secondaires » de l’échantillon PàS. Figure tirée de Roy *et al.* (2023, p. 7). A) Minéral uranifère globulaire (zone plus lumineuse) identifié comme étant potentiellement de l’uranophane (Urp) remplissant une cavité dans un grain de spodumène (Spd). MEB, électrons rétrodiffusés. B) Apatite (Ap) entouré d’un minéral d’U et de P identifié avec réserve comme étant de l’autunite (Aut) et remplissant des cavités et des fractures dans un grain d’albite (Ab). MEB, électrons rétrodiffusés..... 83
- Figure 4.4 Associations minéralogiques des grains de spodumène dans les échantillons PàS (< 2 mm), DMS-F, Flot et DMS-G. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 8). 84

- Figure 4.5 Résultats des essais cinétiques de laboratoire pour les échantillons issus de la pegmatite Whabouchi. Les zones grisées indiquent une augmentation (gris pâle) ou une diminution (gris foncé) du volume de rinçage. Les résultats du Ca pour les mini-cellules d'altération ont été omis en raison d'erreurs analytiques (blancs contaminés au Ca). Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 10-11)..... 92
- Figure 4.6 Comparaison des taux surfaciques de génération de solutés produits par différents échantillons à différentes échelles. Les taux de génération de Ca en mini-cellules d'altération n'ont pas été calculés en raison d'erreurs analytiques (blancs contaminés en Ca). MC = mini-cellule d'altération, col = colonne. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 13). 100
- Figure 4.7 Courbes de rétention d'eau de l'échantillon FlotF obtenues en laboratoire, sur le terrain et numériquement avec RETC. 102
- Figure 4.8 Qualité des lixiviats produits par l'échantillon FlotF dans la cellule de co-disposition (centre) au site Whabouchi et durant l'essai cinétique en colonne de laboratoire. 107
- Figure 4.9 Précipités ferrugineux provenant du lysimètre du centre de la cellule de co-disposition en 2018. A) Vue du débitmètre en octobre 2018 (après le premier été) montrant l'accumulation de boue ferrugineuse qui s'est formée. B) Image d'un grain d'(hydr)oxyde de Fe montrant des cernes de croissance. MO, LRP. C) Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'un grain d'(hydr)oxyde de Fe montrant sa structure poreuse..... 109
- Figure 4.10 Indices de saturation (IS) de quelques minéraux initiaux et secondaires possibles pour les lixiviats de la cellule de terrain (gauche) et de la colonne de laboratoire (droite)..... 111
- Figure 4.11 Comparaison des taux surfaciques de génération de solutés produits par l'échantillon FlotF en laboratoire et dans la cellule de co-disposition sur le terrain..... 112
- Figure 4.12 Suivi pluriannuel de la température interne, de la teneur en eau volumique et de la succion matricielle dans la cellule de co-disposition à 0,1 et 0,4 m de profondeur..... 114
- Figure 4.13 Paramètres climatiques et hydrogéologiques de la cellule de co-disposition au site Whabouchi entre le 30 mai et le 12 octobre 2021. Les courbes noires représentent la moyenne mobile sur 48 heures (température de l'air) et la moyenne quotidienne (irradiation solaire), respectivement..... 117

- Figure 4.14 Paramètres climatiques et hydrogéologiques de la cellule de co-disposition au site Whabouchi entre le 1^{er} octobre 2019 et le 31 mai 2020. Les courbes noires représentent la moyenne mobile sur 48 heures (température de l'air) et la moyenne quotidienne (irradiation solaire), respectivement..... 119
- Figure 4.15 Corrélations bivariées entre certaines paires d'éléments dans les résidus du site Québec Lithium. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. S1). 123
- Figure 4.16 Quelques propriétés physiques et géochimiques des résidus du site Québec Lithium en fonction de la profondeur. Les lignes pointillées noires indiquent la position de la surface. Les lignes pointillées bleues avec un triangle inversé indiquent le niveau de la nappe phréatique. Notez l'échelle inversée pour D90. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 6-7). 126
- Figure 4.17 Coupes schématisées du parc à résidus Québec Lithium montrant l'interpolation de quelques propriétés physiques et géochimiques. Les lignes pointillées avec un triangle inversé indiquent le niveau de la nappe phréatique. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 8). 127
- Figure 4.18 Diagrammes en boîte à moustaches montrant l'abondance des différents minéraux présents dans les 17 sous-échantillons du site Québec Lithium analysés par DRX. Les points isolés représentent des valeurs extrêmes. L'analcime (n = 2) est exclue des diagrammes. Ab = albite, Qz = quartz, Kfs = feldspaths potassiques, An = anorthite, Spd = spodumène, Mca = micas et Amp = amphiboles. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 9). 129
- Figure 4.19 Grains de spodumène typiques provenant du forage 4. A) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain de spodumène (Spd) ayant une surface lisse exempte de défauts. B) Image d'un grain de spodumène poli montrant quelques défauts. MO, LRP. C) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain de spodumène montrant des dommages mécaniquement causés et de possibles vides de dissolution. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. 9). 130
- Figure 4.20 Images MEB en électrons rétrodiffusés de minéraux uranifères typiques du forage 4 au site Québec Lithium. A) Minéral métamicté du groupe de l'euxénite (Eux, zone claire au centre), contenant aussi U, Th et des ÉTR, à l'extrémité d'un grain d'albite (Ab). B) Minéral métamicté (?) du groupe de l'euxénite, contenant aussi U et des ÉTR, dans une matrice de spodumène (Spd) avec du quartz (Qz). C) Zircon (Zrn) métamicté dans une matrice de feldspath potassique (Kfs). Notez les larges fissures traversant les minéraux. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. 10). 131

Figure 4.21 Résultats des extractions séquentielles réalisées sur les résidus du site Québec Lithium. La profondeur est donnée par rapport à la surface. Figure adaptée de Roy <i>et al.</i> (2022, p. 11-12).....	135
Figure 4.22 Diagramme de Piper des eaux échantillonnées au site Québec Lithium en 2020. Figure adaptée de Roy <i>et al.</i> (2022, p. 13).....	139
Figure 5.1 Sulfures typiques des lithologies de roches stériles encaissantes du site Whabouchi. A) Grains de pyrrhotite (Pyh) et de pyrite (Py) dispersés dans une matrice d’amphiboles. MO, LRP, échantillon Bas. B) Grains de pyrrhotite et de chalcopryrite (Ccp) orientés parallèlement au litage de leur matrice d’amphiboles et accompagnés d’un grain d’ilménite (Ilm). MO, LRP, échantillon Gab. C) Exsolution de pentlandite (Pn) en « flammes » dans un grain de pyrrhotite. MO, LRP, échantillon Gab.....	145
Figure 5.2 Degré de libération des principaux sulfures dans les lithologies de roches stériles encaissantes du site Whabouchi (Bas, Gab, Fel) broyées à < 2 mm.	147
Figure 5.3 Résultats des essais cinétiques de laboratoire effectués sur les lithologies de roches encaissantes du site Whabouchi (Bas, Gab, Fel) et sur le ferrosilicium (FeSi). Les zones grisées indiquent une augmentation (gris pâle) ou une diminution (gris foncé) du volume de rinçage.	152
Figure 5.4 Fond de la mini-cellule d’altération de ferrosilicium au terme de l’essai cinétique..	153
Figure 5.5 Qualité des lixiviats produits durant les essais cinétiques au site Whabouchi par les roches stériles (seules et co-disposées) et par l’échantillon de résidus FlotF (cellule pyramidale).....	155
Figure 5.6 Suivi pluriannuel de la température interne, de la teneur en eau volumique et de la succion matricielle dans la cellule pyramidale de résidus seuls à 0,1 et 0,4 m de profondeur.	159
Figure 5.7 Cartographie X (MEB) en fausses couleurs montrant de la thorite (rouge) mélangée à de l’apatite (bleu) dans une matrice de feldspaths plagioclases (vert) et potassiques (orange).	160
Figure 5.8 Résultats de l’extraction séquentielle réalisée sur le rejet de flottation du site Whabouchi (Wha) comparés aux résultats pour l’échantillon de surface (0,13 m de profondeur) du forage	

4 au site Québec Lithium (QcLi). Les échelles utilisées sont les mêmes que sur la figure 4.21 afin de faciliter les comparaisons.	162
Figure 5.9 Vue de la cellule de co-disposition au site Whabouchi le 7 octobre 2021 montrant la colonisation végétale naturelle de cette cellule.	164
Figure A.1 Simplified geological map of the Whabouchi pegmatite and its immediate surroundings showing the location of the test pit and sampled boreholes. All boreholes are oriented NW and intersect the pegmatite dykes at various depths. Geological data from MERN (2022).	199
Figure A.2 Example of a zoned pegmatite dyke with a quartz-spodumene (Qz-Spd) core surrounded by an albite (Ab) matrix.	199
Figure A.3 Simplified flowsheet of the spodumene concentration circuit for Nemaska Lithium's 2017 pilot tests. DMS = dense medium separation.	201
Figure A.4 Mineralogical observations from samples SP-C (crushed spodumene-pegmatite) (A) and FloT (flotation tailings) (B). A) QEMSCAN [®] images (not to scale) of various < 2 mm spodumene grains with inclusions of (or intergrown with) quartz, feldspars, muscovite, petalite, and beryl. B) Quartz (Qz) grain with ferrosilicon (FeSi) adhering (?) to it. OM, reflected polarized light (RPL).	209
Figure A.5 Observations of "primary" U-bearing minerals from sample SP (spodumene-pegmatite). A) Millimeter-sized grain of Nb-Ta (Fe-Mn) oxide (clear gray) with numerous zircon, quartz, and U-bearing inclusions. Note the transversal fractures. White circled zone is enlarged in B. OM, RPL. B) Enlarged zone from the grain in A showing a complex assemblage of quartz (Qz), zircon (Zrn), Pb-rich uraninite (Urn) partly replaced by U-bearing microlite (Mic), all in a Nb-Ta (Fe-Mn) oxide (NbTa) matrix. SEM, back-scattered electrons (BSE). C) SEM X-ray false color mapping of the image in B showing U distribution. Color intensity is proportional to U abundance. D) SEM X-ray false color mapping of the image in B showing Ca distribution. Color intensity is proportional to Ca abundance. Outside microlite, note how Ca is distributed along fractures, inside the zircon grain, and along uraninite and zircon grains margins.	210

- Figure A.6 Observations of "secondary" U-bearing minerals from sample SP-C (crushed spodumene-pegmatite). A) U-bearing globular mineral (brighter zone) tentatively identified as uranophane (Urp) filling a cavity in a spodumene (Spd) grain. SEM, BSE. B) Apatite (Ap) surrounded by a P- and U- bearing mineral tentatively identified as autunite (Aut) filling cavities and fractures in an albite (Ab) grain. SEM, BSE..... 211
- Figure A.7 Mineralogical associations of spodumene grains in samples SP-C (crushed spodumene-pegmatite), Feed (crushed and sieved ore), FloT (flotation tailings), and DMST (dense medium separation tailings). 212
- Figure A.8 Kinetic test results. Shaded zones indicate changes in hydric regime: increase (light gray) or decrease (heavy gray) of the flushing water volume. Calcium results for weathering cells were omitted due to analytical errors. BP = barren pegmatite, SP = spodumene-pegmatite, FloT = flotation tailings, Feed = crushed and sieved ore, DMST = dense medium separation tailings, SP-E = dense minerals-enriched spodumene-pegmatite, SP-C = crushed spodumene-pegmatite, DMST-C = crushed dense medium separation tailings. 220
- Figure A.9 Specific surface area-normalized release rates comparison for all samples. Calcium results for weathering cells were omitted due to analytical errors. Weathering cells: SP-E (dense minerals-enriched spodumene-pegmatite), SP-C (crushed spodumene-pegmatite), DMST-C (crushed dense medium separation tailings). Columns (unprocessed samples): SP (spodumene-pegmatite), BP (barren pegmatite). Columns (processed samples): FloT (flotation tailings), DMST (dense medium separation tailings), Feed (crushed and sieved ore). 227
- Figure B.1 A) General map of Québec showing the Whabouchi mine site's location. B) View (May 2017) of the small surface quarry from where ore (whiteish rocks) was extracted for pilot processing tests. People for scale. 240
- Figure B.2 A) Aerial view of the completed experimental field cell in October 2017 (courtesy of Nemaska Lithium). B) View of the experimental field cell during its construction showing different layers of tailings being compacted after deposition. C) Schematic cross-sectional view of the experimental field cell showing its measurements and where the probes are located (vertical exaggeration: 1.4x). 242
- Figure B.3 Numerically fitted and experimental water retention curves of the tailings. 245

Figure B.4 Water quality results for the field cell (left) and the laboratory column (right). Vertical dashed lines separate years on 1 January. Lab. = laboratory; E. C. = electrical conductivity; Alk. = alkalinity; Ac. = acidity.....	251
Figure B.5 A) Flow gauge in October 2018 (after the first summer) showing accumulation of slimy iron precipitates. B) Optical microscope (reflected polarized light) image of an iron (hydr)oxide grain showing strata growth rings. C) SEM (backscattered electrons) image of an iron (hydr)oxide showing its porous structure.	253
Figure B.6 Saturation indices (SI) of major initial minerals (albite, anorthite, K-feldspar, spodumene) and possible precipitates (ferrihydrite, kaolinite) for the field cell (left) and the laboratory column (right). Vertical dashed lines separate years on 1 January. Horizontal dashed lines highlight equilibrium (SI = 0). Lab. = laboratory.....	254
Figure B.7 Specific surface area-normalized release rates comparison between field (2019) and laboratory (lab.).....	256
Figure B.8 Multi-year monitoring of the internal temperature, volumetric water content, and matrix suction in the field cell. Vertical dashed lines separate years on 1 January. When present, horizontal dashed lines indicate 0. Temp. = temperature.....	257
Figure B.9 Meteorological and hydrogeological parameters of the field cell between 30 May and 12 October 2021. When present, heavy black lines represent a 48-hours mobile mean (air temperature) or a daily (24 h) mean (solar irradiance); horizontal dashed lines represent 0. Temp. = temperature; irr. = irradiance; Cumul. = cumulative value.	260
Figure B.10 Meteorological and hydrogeological parameters of the field cell between 1 October 2019 and 31 May 2020. When present, heavy black lines represent a 48-hours mobile mean (air temperature) or a daily (24 h) mean (solar irradiance); horizontal dashed lines represent 0. Temp. = temperature; irr. = irradiance.	261
Figure B.S1 Permeability function of the tailings obtained with the RETC program.	263
Figure B.S2 Outflow data for the field cell between 30 May and 1 October 2019.....	263
Figure B.S3 Estimation of θ_{FC} (at 0.1 mbgs at the center of the field cell) following the method described in Campbell (2017) from simultaneous measurement of θ_w (line) and precipitation (bars).....	263

- Figure B.S4 Wind rose diagram for 2021 (1 January to 31 December) at the field cell..... 264
- Figure C.1 Map of the Québec Lithium TSF and its immediate surroundings showing boreholes and water sampling points locations. Coordinates (in m) system: UTM NAD 1983 zone 18N. BH = borehole, SP = Settling Pond, FPP = Former Polishing Pond, PZ = piezometer. Elevation is given as meters above sea level..... 274
- Figure C.2 A) Aerial view of the Québec Lithium site on 21 September 1977 (unknown photographer, MERN. Reproduced with permission), looking eastwards. Note some of the mine buildings on the bottom right corner and lake Roy at the upper right. For reference, the TSF (white elongated area) is approximately 70 m large and 475 m long. B) Aerial view of the site on 2 July 2020 (courtesy of Stéphan Grenier, MERN. Reproduced with permission). 275
- Figure C.3 Cross-section of the TSF showing sub-samples locations and analyses. Depth is given as meters below the highest point (m.b.h.p.) of the TSF surface, which is located at the top of BH5. The dashed line with an inverted triangle represents the water table level during samples collection. 278
- Figure C.4 Physical and geochemical parameters of the tailings as a function of depth. Depth is given as meters below the highest point (m.b.h.p.) of the TSF surface, which is located at the top of BH5. The dotted blue lines with an inverted triangle represent the water table level observed during samples collection. Note the reversed scale for D90..... 284
- Figure C.5 Cross-sections of interpolated physical and geochemical parameters. Depth is given as meters below the highest point (m.b.h.p.) of the TSF surface, which is located at the top of BH5. The dashed lines with an inverted triangle represent the water table level during samples collection. Black squares represent sub-samples. Note that one extreme D90 value (at the bottom of BH1) has been omitted from interpolation. 285
- Figure C.6 Box-and-whisker plot displaying the quantitative mineralogy of tailings core samples ($n = 17$) as determined by XRD with Rietveld refinement. Individual dots represent extreme values. Ab = albite, Qz = quartz, Kfs = K-feldspar, An = anorthite, Spd = spodumene, Mca = mica, Amp = amphiboles. Analcime ($n = 2$) is not shown. 287

- Figure C.7 Typical spodumene grains from BH4. A) BSE image of a raw spodumene (Spd) grain with an overall smooth and defect-poor surface. B) Reflected light image of a polished spodumene grain showing some defects. C) BSE image of a raw spodumene grain extremity exhibiting mechanical damage and possible dissolution voids. 288
- Figure C.8 BSE images of typical U-bearing minerals from BH4. A) U,Th,REE-bearing metamict euxenite-group minerals (Eux) with albite (Ab). B) U,REE-bearing damaged (metamict?) euxenite-group (Eux) mineral (brighter zone in the middle) in a spodumene (Spd) matrix with quartz (Qz). C) Metamict zircon (Zrn) in a K-feldspar (Kfs) matrix. Note the large cracks through the minerals. 289
- Figure C.9 Sequential extraction results from BH2 and BH4. Depth is given as meters below surface (m.b.s.), see Figure C.3 for relative positions. Colored bars represent the wt.% (of total content) extracted at each step. Full, black bars represent the extracted masses (sum of all steps). Note the different scales. 293
- Figure C.10 Piper diagram of the waters sampled in 2020 at the Québec Lithium TSF. Full symbols are used for samples collected in July; empty symbols, for samples collected in September. SP = Settling Pond, FPP = Former Polishing Pond, PZ = piezometer. 295
- Figure C.S1 Bivariate correlation plots between pairs of elements in the tailings ($n = 61$). 299
- Figure E.1 Résultat de la calibration de la sonde 5TM avec l'échantillon FlotF. A) Courbe de calibration obtenue avec la valeur de permittivité diélectrique (ϵ_a) lue par la sonde. B) Comparaison entre les teneurs en eau volumique réelles et les valeurs données par l'appareil. 308

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2D	Deux dimensions
AEV	<i>Air entry value</i> [pression d'entrée d'air]
CE50	Concentration efficace médiane
CL50	Concentration létale médiane
CRE	Courbe de rétention d'eau
D019	<i>Directive 019 sur l'industrie minière</i>
DX	Proportion (X%) de particules ayant un diamètre inférieur
DMA	Drainage minier acide
DMS	<i>Dense medium separation</i> [séparation par milieu dense]
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> [spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie]
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction
EPMA	<i>Electron probe microanalyzer</i> [microsonde électronique]
ET	Évapotranspiration
ET ₀	Évapotranspiration de référence (évapotranspiration potentielle)
ÉTR	Éléments des terres rares
G _s	Densité relative à celle de l'eau
ICP-AES	<i>Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy</i> [spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif]
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma-mass spectrometry</i> [spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif]
IS	Indice de saturation

k_{sat}	Conductivité hydraulique à saturation
LCT	Lithium-césium-tantale (famille de pegmatites)
LOEC	<i>Lowest observable effect concentration</i> [concentration la plus basse ayant un effet observable]
$\log K_{\text{sp}}$	Logarithme de la constante du produit de solubilité
LRP	Lumière réfléchie polarisée
MEB	Microscope électronique à balayage
MO	Microscope optique
n	Porosité ou nombre d'échantillons/d'analyses (selon le contexte)
n_{vG}	L'un des paramètres décrivant une CRE selon le modèle de van Genuchten
NYF	Niobium-yttrium-fluor (famille de pegmatites)
ONUAA	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
OS	Objectif spécifique
pH	Potentiel hydrogène
PN	Potentiel de neutralisation
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> [polychlorure de vinyle]
QEMSCAN [®]	<i>Quantitative Evaluation of Minerals by SCANning electron microscope</i> [évaluation quantitative des minéraux par microscope électronique à balayage]
r^2	Coefficient de détermination
REMMMD	<i>Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants</i>
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
WEV	<i>Water entry value</i> [pression d'entrée d'eau]
WDS	<i>Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy</i> [spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde]

α_{vG}	L'un des paramètres décrivant une CRE selon le modèle de van Genuchten
ε_a	Permittivité diélectrique
θ_{FC}	Teneur en eau volumique représentant la capacité au champ (<i>field capacity</i>)
θ_w	Teneur en eau (<i>water</i>) volumique
ρ	Masse volumique
ψ	Succion matricielle

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Article 1 : « Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages »	195
ANNEXE B Article 2 : « Multi-year in situ hydrogeochemical monitoring of hard rock lithium mine tailings in a large-scale experimental pile »	236
ANNEXE C Article 3 : « Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate »	270
ANNEXE D Liste des forages échantillonnés au site Whabouchi en 2016	305
ANNEXE E Calibration de la sonde 5TM avec l'échantillon FlotF	308

AVANT-PROPOS

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont fait l'objet de publications dans des revues scientifiques avec comité de lecture, dans des comptes-rendus de conférence et de présentations lors de conférences. La façon dont les publications dans des revues scientifiques s'intègrent à la thèse est détaillée à la section 1.4.

Je suis le premier auteur de toutes les publications rédigées dans le cadre de cette thèse, ayant effectué l'essentiel du travail incluant la recherche bibliographique, l'acquisition et l'analyse des données ainsi que la rédaction des manuscrits. Les articles publiés l'ont été en libre accès et moi et mes co-auteurs avons conservé nos droits d'auteurs. Mon directeur de recherche, le professeur Benoît Plante, et mes co-directeurs de recherche, les professeurs Mostafa Benzaazoua et Isabelle Demers, sont co-auteurs de tous les articles de revues scientifiques, ayant participé à l'élaboration du projet et à l'interprétation des résultats. D'autres co-auteurs ont aussi participé à certaines publications : des représentants des partenaires du projet, Nemaska Lithium (Simon Thibault, Isabelle Petit, Denis Isabel) et le Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (Sophie Turcotte), ainsi que la professeure Lucie Coudert. Toutes ces personnes ont révisé les publications où leur nom apparaît et ont parfois contribué à la méthodologie ou fourni des informations précieuses. La liste ci-dessous énumère l'ensemble des publications et des présentations produites dans le cadre de ce projet.

Articles dans des revues scientifiques avec comité de lecture

- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2022). Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate. *Applied Geochemistry*, 146, 105481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2023). Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages. *Minerals Engineering*, 202, 108312. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108312>
- Roy, T., Plante, B., Demers, I., Benzaazoua, M., & Isabel, D. (2024). Multi-year in situ hydrogeochemical monitoring of hard rock lithium mine tailings in a large-scale experimental pile. Article soumis au *Journal of Environmental Management*.

Comptes-rendus de conférence

Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., & Petit, I. (2020). Geochemical and Mineralogical Study of Lithologies and Tailings From the Whabouchi Lithium Mine Site, Québec, Canada. *Proceedings of the postponed 14th International Mine Water Association (IMWA) Congress – “Mine Water Solutions”*, Christchurch, New Zealand, 9-13 November 2020.

Conférences

Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., & Thibault, S. (2018). *Évaluation du comportement hydrogéochimique de rejets miniers provenant de l'extraction du lithium*. Affiche présentée lors du Symposium 2018 sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda, 17-20 juin 2018.

Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2021). *Altération météorique des rejets d'une mine de lithium : cas de l'ancien site minier Québec Lithium*. Affiche présentée lors du Symposium virtuel 2021 sur l'environnement et les mines, en ligne, 14-16 juin 2021.

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude et problématique

Le lithium (Li) entre dans la fabrication de plusieurs produits, notamment des verres, des céramiques, des lubrifiants et des batteries. La demande mondiale pour cet élément est présentement croissante, portée par la fabrication de batteries pour véhicules électriques, et il est attendu que cette croissance se poursuive durant les prochaines années (Tabelin *et al.*, 2021 ; USGS, 2023). Plusieurs gouvernements accordent une attention particulière à la disponibilité de cette ressource, la qualifiant alternativement de « critique » (Ressources naturelles Canada, 2022) ou de « stratégique » (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec, 2020).

Le Li peut être extrait de plusieurs sources, dont deux se démarquent par leur importance : les salars (lacs et nappes d'eau salée) et le spodumène (minéral, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Quelques salars sud-américains, concentrés dans une zone géographique appelée le « triangle du lithium » aux frontières de la Bolivie, du Chili et de l'Argentine, représentent ensemble plus de la moitié des réserves mondiales connues de Li (Tabelin *et al.*, 2021). Cependant, le spodumène a historiquement été la principale source de cet élément depuis le tournant du XX^e siècle (Bradley *et al.*, 2017a), près de la moitié de la production mondiale en étant encore issue en 2022 (USGS, 2023). Du fait de sa présence dans plusieurs régions du monde, dont le Québec et le Canada, le spodumène conserve un attrait géostratégique comme source de Li par rapport aux salars sud-américains (Grosjean *et al.*, 2012 ; Kesler *et al.*, 2012 ; Tabelin *et al.*, 2021).

Le spodumène est retrouvé dans certains types de pegmatites granitiques. L'origine de ces roches est encore sujet à débat, bien qu'il soit généralement admis qu'elles résultent de la cristallisation fractionnée du magma résiduel d'un pluton granitique dit « parent » (Simmons et Webber, 2008). À mesure que le magma refroidit et que des minéraux communs cristallisent, les éléments incompatibles s'accumulent dans le magma résiduel, permettant à une grande variété de minéraux peu communs de se former (London, 2018). La fusion partielle de roches métamorphiques peut aussi être à l'origine de la formation de pegmatites granitiques (Müller *et al.*, 2022). Il existe différents systèmes de classification des pegmatites basés sur divers critères, notamment l'enrichissement en certains éléments. Deux sous-types de la famille lithium-césium-tantale (LCT) de la classification de Černý et Ercit (2005) se démarquent par leur importance économique. Les pegmatites du sous-type complexe à spodumène exhibent une zonation concentrique bien définie

autour d'un cœur massif de quartz et de spodumène. Les pegmatites du sous-type albite-spodumène, en comparaison, ont une minéralogie plus simple et homogène sans grandes zonations, du moins à l'échelle du gisement. Les pegmatites à spodumène de King's Mountain (Caroline du Nord) et Whabouchi (Québec) appartiennent à ce dernier sous-type (Linnen *et al.*, 2012). Peu importe leur classification, les pegmatites à spodumène peuvent contenir divers éléments qui sont connus pour leur toxicité (Be), source de salinité et de dureté (Ca, Na), présents en concentrations peu communes (Li, Nb, Ta) et des radionucléides (U, Th). Elles se composent principalement de quartz, de feldspaths (surtout de l'albite) et de spodumène (jusqu'à 90% de la masse de la pegmatite ensemble) avec divers autres minéraux tels que des micas (muscovite, biotite, lépidolite), du béryl, des oxydes (colombite-tantalite ou tapiolite, uraninite), du zircon, de l'apatite, du grenat, etc.

Alors que le drainage minier acide (DMA) causé par l'oxydation de minéraux sulfureux est une problématique connue depuis plusieurs décennies et est l'objet d'un important volume de recherches (*e. g.* Nordstrom *et al.*, 2015 ; Bussière et Guittonny, 2020), le comportement géochimique des rejets miniers provenant de l'exploitation des pegmatites lithinifères est un sujet peu couvert dans la littérature scientifique (Bradley *et al.*, 2017a,b). La présence de Li dans les eaux de drainage, atteignant plusieurs milligrammes par litre (mg/L), est un constat récurrent des rares sources disponibles (Karavaiko *et al.*, 1979 ; Aral et Vecchio-Sadus, 2008, 2011).

Plusieurs essais prédictifs existent pour anticiper le comportement géochimique d'un matériau donné. Parmi ceux-ci, les essais cinétiques, lors desquels les matériaux étudiés sont soumis à des cycles de mouillage et de séchage répétés durant une certaine période de temps, sont utilisés de façon courante selon divers protocoles pouvant être adaptés aux conditions et paramètres d'intérêt (*e. g.* Parbhakar-Fox et Lottermoser, 2015 ; Plante *et al.*, 2020). Ces essais peuvent être conduits sur quelques dizaines de grammes ou kilogrammes en laboratoire (Bouzahzah *et al.*, 2014 ; Plante *et al.*, 2020) ou encore sur plusieurs dizaines ou centaines de tonnes *in situ* (*e. g.* Smith *et al.*, 2013). Cependant, la qualité des lixiviats n'est pas suffisante à elle seule pour expliquer le comportement géochimique d'un matériau, car la mobilité des éléments dépend de plusieurs facteurs. À l'échelle du terrain en particulier, un essai cinétique peut être couplé à la mesure des paramètres climatiques et hydrogéologiques. Une caractérisation minéralogique précise (incluant notamment la libération physique des minéraux présents et la distribution minéralogique des éléments d'intérêt) est aussi nécessaire pour bien expliquer le comportement géochimique d'un matériau (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013 ; Jamieson *et al.*, 2015). Les différences entre les résultats obtenus en laboratoire et sur le

terrain s'expliquent notamment par les facteurs précités (Plante *et al.*, 2014 ; Maest et Nordstrom, 2017 ; Vriens *et al.*, 2020).

Les essais cinétiques peuvent être recommandés par les autorités comme outil d'évaluation du risque environnemental lors du développement de projets miniers, comme c'est le cas au Québec sous certaines conditions (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2020). Qu'un matériau soit ou non suspecté de représenter un risque pour l'environnement, la qualité des eaux de drainage minier doit respecter les réglementations en vigueur, dont la *Directive 019 sur l'industrie minière* (D019) (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012) au Québec et le *Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants* (REMMMD) (DORS/2002-222) au Canada. La D019 et le REMMMD ne mentionnent des critères chiffrés que pour une poignée de paramètres n'incluant pas le Li (ni d'autres éléments typiques des pegmatites à spodumène tels que Be, Cs, Ta, etc.). Cependant, au Québec comme au Canada, les eaux rejetées ne doivent pas avoir une toxicité supérieure au seuil de létalité aiguë (plus de 50% de mortalité après un certain temps d'exposition) pour certaines espèces, notamment *Daphnia magna* (daphnie) et *Oncorhynchus mykiss* (truite arc-en-ciel) en eau douce. Cela constitue en quelque sorte un critère indirect pour n'importe quel paramètre susceptible d'être source de toxicité. Il peut donc s'avérer très utile de connaître les éventuels contaminants en présence, leurs concentrations respectives dans les eaux de drainage et leurs origines minéralogiques.

Une fois la mine fermée, les roches stériles et les résidus miniers restent généralement entreposés sur le site indéfiniment, posant notamment la question de leur stabilité géochimique à long terme. Les rejets sulfureux, lorsqu'ils ne font pas l'objet de mesures de restauration ou ne sont pas saturés en eau, finissent par s'oxyder et développer verticalement des séquences géochimiques et minéralogiques typiques qui évoluent spatialement avec le temps. Une importante minéralogie secondaire ([hydr]oxydes de fer, sulfates) se forme alors et contrôle la mobilité des métaux relâchés par l'oxydation des sulfures (Blowes *et al.*, 1994, 2014 ; Johnson *et al.*, 2000 ; Ljungberg et Öhlander, 2001 ; Heikkinen et Räisänen, 2008). Les rejets miniers pegmatitiques, contenant peu ou pas de sulfures et beaucoup de feldspaths susceptibles de maintenir les eaux interstitielles à un pH neutre, pourraient évoluer différemment, mais cela reste à préciser et documenter.

1.2 Hypothèses de recherche

Étant donné le contexte précédemment exposé, les hypothèses de recherche de ce projet sont les suivantes :

1. Les pegmatites à spodumène, les rejets qui en sont issus ainsi que les autres lithologies apparentées (roches stériles, roches encaissantes) peuvent laisser une signature géochimique dans les eaux de drainage.
2. Cette signature géochimique est influencée par la composition chimique et minéralogique des matériaux et les conditions sous lesquelles elle est obtenue (climat, ratio liquide/solide, fréquence et durée des cycles de mouillage-séchage, traitement et conditionnement préalables des matériaux, configuration des essais de laboratoire et de terrain ou des aires d'entreposage).
3. À long terme (plusieurs dizaines d'années), les rejets miniers issus de pegmatites à spodumène peuvent voir leurs propriétés géochimiques évoluer différemment selon leur position au sein d'une aire d'accumulation.

1.3 Objectifs

1.3.1 Objectif principal

L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer le comportement géochimique et hydrogéologique de lithologies et rejets provenant de l'exploitation minière des pegmatites à spodumène. Cet objectif principal s'accompagne d'un objectif corollaire qui est de mieux cerner l'impact des conditions auxquelles ces matériaux sont soumis sur leur réactivité et la qualité des eaux de drainage qu'ils génèrent à court et à long terme. Pour ce faire, des matériaux issus de deux sites seront étudiés : le projet minier Whabouchi (en développement) et le parc à résidus de l'ancienne mine Québec Lithium (fermée en 1965).

1.3.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques (OS) de cette thèse sont les suivants.

Hypothèse 1 :

OS 1.1 : évaluer en laboratoire le comportement géochimique des matériaux du site Whabouchi et la qualité de leurs eaux de drainage au moyen d'essais cinétiques à différentes échelles.

OS 1.2 : analyser les eaux interstitielles et de surface du parc à résidus Québec Lithium.

Hypothèse 2 :

OS 2.1 : identifier les phases minérales porteuses des principaux éléments présents, quantifier ces éléments et déterminer les propriétés chimiques, physiques et hydrogéologiques pertinentes des matériaux du site Whabouchi.

OS 2.2 : évaluer durant 4 années complètes et consécutives les comportements géochimique et hydrogéologique de certains rejets placés dans des cellules expérimentales construites au site Whabouchi (incluant une configuration de co-disposition de résidus et de roches stériles).

OS 2.3 : effectuer des calculs d'équilibre thermodynamique pour estimer quelle est la spéciation de certaines espèces chimiques, si les principaux minéraux initiaux sont susceptibles de se dissoudre et si d'éventuels minéraux secondaires sont susceptibles de précipiter.

Hypothèse 3 :

OS 3.1 : déterminer si leur position spatiale au sein de l'aire d'entreposage a eu un effet sur la distribution de propriétés chimiques et physiques des résidus du site Québec Lithium, sur le degré d'altération des minéraux et sur la mobilité des principaux éléments qu'ils contiennent.

1.4 Organisation de la thèse

Cette thèse est divisée en 6 chapitres, la présente introduction constituant le chapitre 1. Il s'agit d'une thèse par articles, mais de format hybride : le corps de la thèse est un texte suivi rédigé selon un plan classique alors que les articles eux-mêmes sont présentés en annexe.

Le chapitre 2 présente une revue critique de littérature sur la géochimie des pegmatites à spodumène en général et de certains de leurs minéraux, en particulier le spodumène. Des généralités sur l'environnement minier et des informations pertinentes sur la géologie des pegmatites et les essais cinétiques y figurent aussi.

Le chapitre 3 présente la méthodologie du projet, incluant l'échantillonnage, les caractérisations effectuées, les protocoles expérimentaux suivis, le traitement des données et la configuration des essais de laboratoire et de terrain. Dans ce chapitre sont aussi présentés les sites à l'étude, Whabouchi et Québec Lithium.

Le chapitre 4 est une synthèse des articles scientifiques rédigés dans le cadre de ce projet. Plus précisément :

- La section 4.1 présente les résultats publiés dans l'article intitulé « Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages » (annexe A). Cet article traite principalement des OS 1.1, 2.1 et 2.3 (pour les matériaux provenant du site Whabouchi). Y sont abordés les caractérisations détaillées (en particulier la minéralogie), les essais cinétiques en laboratoire et les indices de saturation (IS) calculés à partir de ceux-ci ainsi qu'une comparaison de la réactivité des matériaux en fonction de leur granulométrie, du ratio liquide/solide et des traitements qu'ils ont subis ou non.
- La section 4.2 présente les résultats inclus dans l'article intitulé « Multi-year in situ hydrogeochemical monitoring of hard rock lithium mine tailings in a large-scale experimental pile » (annexe B). Cet article traite principalement de l'OS 2.2. Y est abordé

le suivi géochimique, hydrogéologique et climatique des résidus co-disposés de la cellule expérimentale au site Whabouchi, incluant une comparaison avec les résultats provenant d'un essai en colonne de laboratoire avec les mêmes résidus.

- La section 4.3 présente les résultats publiés dans l'article intitulé « Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate » (annexe C). Cet article traite de l'OS 3.1 (et de l'OS 2.3 pour les eaux du site Québec Lithium). Y sont abordées la caractérisation des résidus du site Québec Lithium, la variabilité spatiale des paramètres considérés et la qualité des eaux du site.

Le chapitre 5 présente d'abord des résultats supplémentaires sur certains matériaux du site Whabouchi et qui n'ont pas été inclus dans les articles scientifiques : la caractérisation et le comportement géochimique des roches stériles encaissantes, le suivi des autres dispositifs de terrain et les résultats de l'extraction séquentielle effectuée sur l'un des rejets. Ensuite, les résultats obtenus dans l'ensemble du projet sont discutés.

Le chapitre 6 présente les conclusions de l'étude et les recommandations.

Enfin, des annexes complètent la thèse, notamment le texte intégral de chacun des articles scientifiques et des données complémentaires.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente un aperçu de la littérature scientifique disponible sur la géochimie environnementale des pegmatites, en particulier celles contenant du spodumène. L'altération météorique de deux minéraux typiques de ces roches, le spodumène et le béryl, reçoit une attention particulière : le premier en raison de son abondance jusque dans les résidus miniers, le second en raison de la toxicité du Be qu'il contient. La toxicité de quelques éléments caractéristiques des pegmatites à spodumène est brièvement abordée d'un point de vue réglementaire québécois. Suit un survol de la formation et de la neutralisation du DMA, qui peuvent survenir si des sulfures sont présents dans les rejets ou les roches stériles. Les principaux essais de prédiction du comportement géochimique de matériaux géologiques sont succinctement présentés et décrits. Enfin, la revue se termine par un état des connaissances actuelles et des besoins en recherche.

2.1 Notions de géologie des pegmatites

London (2008) propose la définition suivante de ce qu'est une pegmatite :

an essentially igneous rock, commonly of granitic composition, that is distinguished from other igneous rocks by its extremely coarse but variable grain-size, or by an abundance of crystals with skeletal, graphic, or other strongly directional growth-habits. Pegmatites occur as sharply bounded homogeneous to zoned bodies within igneous or metamorphic host-rocks. (p. 4)

Bien qu'il n'existe pas de modèle universellement accepté de formation des pegmatites pouvant expliquer toutes leurs caractéristiques, il est généralement admis qu'elles sont dérivées de magmas résiduels provenant soit du refroidissement d'un pluton granitique (Simmons et Webber, 2008) soit de la fusion partielle de roches métamorphiques (anatexie) (Müller *et al.*, 2022). Ce magma résiduel concentre alors les éléments dits « incompatibles ». Des tendances géographiques quant à la position de différents types de pegmatites entre elles et par rapport au pluton supposé parent ont été observées ; les pegmatites les plus distales sont également les plus « évoluées » chimiquement (figure 2.1).

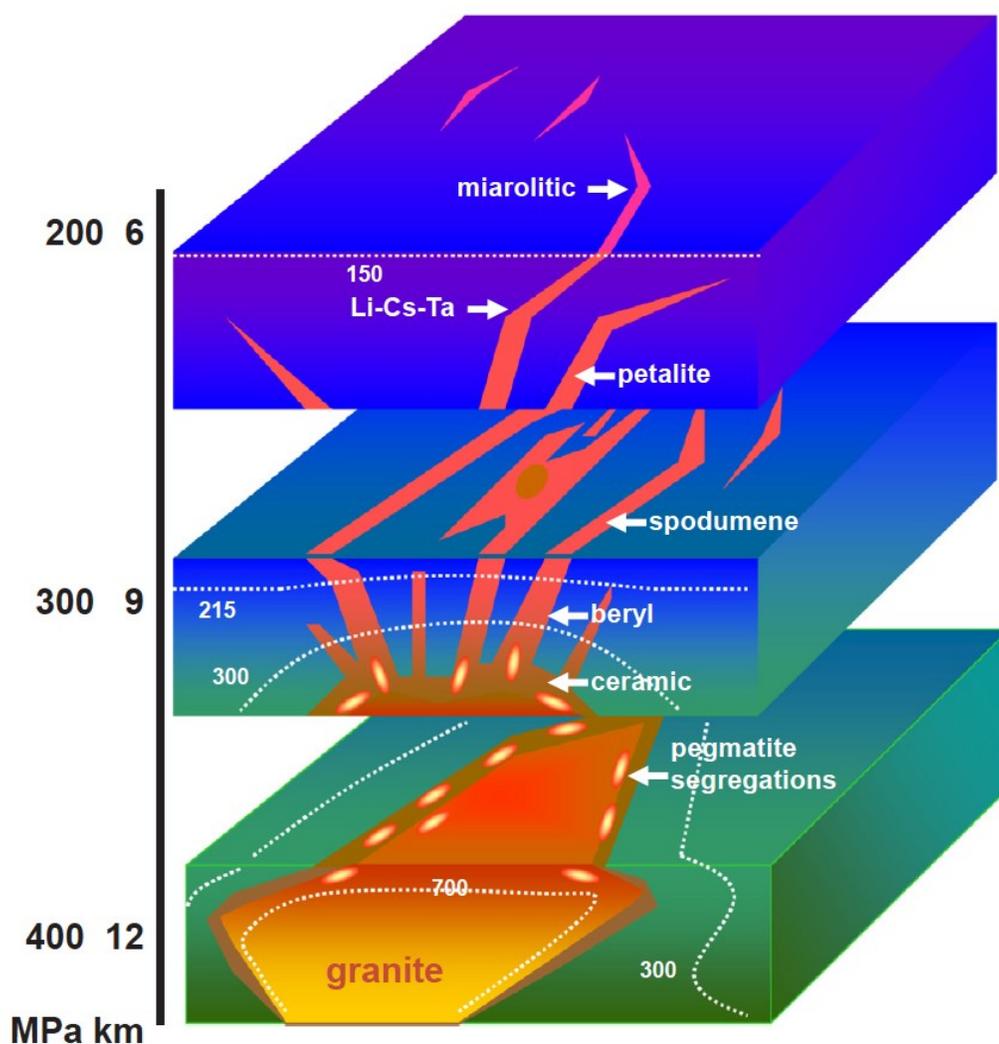


Figure 2.1 Généralisation de la distribution spatiale de plusieurs types de pegmatites entre eux.

Note : les pointillés blancs sont des isothermes (°C). Source : Regional zonation within a pegmatite group of the LCT family. De « A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites », par D. London, 2014, *Lithos*, 184-187, p. 86

(<http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.025>). © 2014 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission.

Une classification très utilisée (et qui sera utilisée dans le présent texte, lorsque possible) est celle proposée par Černý et Ercit (2005) (figure 2.2). Cette classification sépare les pegmatites en deux grandes familles, LCT (lithium-césium-tantale) et NYF (niobium-yttrium-fluor), selon les éléments présentant un enrichissement caractéristique dans les pegmatites de ces familles. Évidemment, il est parfois difficile de comparer entre elles différentes pegmatites lorsqu'elles ne sont pas décrites selon le même système de classification.

D'après cette classification, deux principales catégories de pegmatites contiennent du spodumène : le type « albite-spodumène » et le sous-type « spodumène » du type « complexe », ces deux types appartenant à la famille LCT. Les pegmatites à spodumène non zonées ont reçu moins d'attention et leurs mécanismes de formation détaillée sont encore mal compris (London, 2008). Plusieurs pegmatites à spodumène non zonées ont été ou seront exploitées, telles que celles de King's Mountain (Caroline du Nord) ou la pegmatite Whabouchi (Québec). Le spodumène s'y retrouve sous forme de phénocristaux parfois décimétriques et sans réelle orientation préférentielle. Les pegmatites à spodumène complexes et zonées, telles que celles des mines Etta (Dakota du Sud) et Greenbushes (Australie-Occidentale) ont reçu beaucoup plus d'attention. Le spodumène, pouvant montrer une nette orientation préférentielle, s'y trouve généralement concentré dans le cœur, associé au quartz, où il peut former des cristaux de plusieurs mètres de long, ou dans les zones intermédiaires entre le cœur et la bordure de la pegmatite (London, 2008, 2018).

La présence d'une pegmatite et l'interaction entre son magma formateur (ou des fluides issus de celui-ci) peut laisser par métasomatisme une empreinte géochimique et minéralogique dans la roche encaissante. Un exemple bien connu dans le cas des pegmatites enrichies en Li est la formation de l'amphibole holmquistite, $\text{Li}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, à partir d'amphibolite. La tourmaline est aussi un minéral caractéristique du métasomatisme associé aux pegmatites, même quand la pegmatite n'en contient pas elle-même (London, 2018). De fait, le Li (et, dans une moindre mesure, Rb, Cs et B, notamment) est un élément reconnu pour donner des auréoles métasomatiques parmi les plus marquées et les plus persistantes (Galeschuk et Vanstone, 2005, 2007). L'étendue des auréoles métasomatiques est généralement de quelques centimètres ou mètres au contact d'une pegmatite et augmente avec le degré d'évolution chimique (London, 2018), mais peut dépasser les 100 mètres et plus, comme dans le cas de la pegmatite Tanco (Galeschuk et Vanstone, 2005, 2007).

CLASSE	Sous-classe	Type	Sous-type	Famille
ABYSSALE	ÉTR lourds ÉTR légers U B-Be			
MUSCOVITE				
MUSCOVITE- ÉLÉMENTS RARES	ÉTR Li			
ÉLÉMENTS RARES	ÉTR	Allanite-monazite Euxénite Gadolinite		NYF
		Li	Béryl Complexe Albite-spodumène Albite	Béryl-columbite Béryl-phosphate Spodumène Pétalite Lépidolite Elbaïte Amblygonite
MIAROLITIQUE	ÉTR	Topaze-béryl Gadolinite Fergusonite		NYF
		Li	Béryl-topaze Spodumène Pétalite Lépidolite	LCT

Figure 2.2 Classification des pegmatites proposée par Černý et Ercit (2005) et remaniée par London (2008). ÉTR = éléments des terres rares, NYF = niobium-yttrium-fluor, LCT = lithium-césium-tantale. Figure adaptée de London (2008, p. 22).

2.2 Géochimie environnementale des pegmatites

Lorsqu'il est question de géochimie environnementale des pegmatites, il est pertinent de distinguer deux types de travaux de recherche, soit ceux portant sur l'impact environnemental de leur exploitation et ceux portant sur leur signature naturelle, cette dernière étant étudiée depuis plusieurs décennies à des fins d'exploration minière.

2.2.1 Milieux affectés par des opérations minières

2.2.1.1 Caractéristiques des rejets miniers de pegmatites

Peu d'études se sont intéressées aux rejets miniers, stériles ou résidus quelconques, issus de l'exploitation des pegmatites. Dans le cas des rejets de concentration du spodumène, une caractéristique commune est leur contenu non négligeable (parfois plusieurs points de pourcentage massique) en spodumène résiduel, se traduisant par des teneurs conséquentes en Li (ou Li_2O). Browning *et al.* (1964) rapportent un contenu en spodumène de 5,1% (ou 0,44% Li_2O) ainsi qu'un contenu en béryl de 0,6% dans des résidus frais de la Foote Mineral Company (King's Mountain, Caroline du Nord, États-Unis). Yusupov *et al.* (2015) ont quant à eux trouvé des teneurs variant entre 0,17 et 0,49% Li_2O (moyenne de 0,26%) dans les résidus du complexe industriel Transbaikal Mining-and-Processing Integrated Works (Russie). Cependant, le minerai de trois mines différentes (Zavitinsky [Li-Be], Etykinsky [Ta-Nb-Li] et Ermakovsky [Be-F]) était traité à cet endroit. Des teneurs en Li oscillant entre 3 390 et 12 250 ppm ont été trouvées dans des résidus déposés avant 1993 à la mine Tanco (Bernic Lake, Manitoba), mais la production de spodumène y a été historiquement discontinuée (Solylo, 2012), ce qui signifie que le spodumène n'y a pas toujours été récupéré.

Quelques résidus miniers de pegmatite ont fait l'objet d'investigations plus ou moins poussées afin d'évaluer une possible réutilisation. Le (re)traitement de résidus pour en extraire des substances potentiellement économiques a été étudié pour le béryl (Browning *et al.*, 1964), le spodumène (Leite *et al.*, 2012 ; Yusupov *et al.*, 2015), les colombo-tantalates (Leite *et al.*, 2012) et le quartz et les feldspaths (Sousa *et al.*, 2018). Le potentiel de récupération de différents minéraux (*e. g.* béryl, spodumène, colombite-tantalite) a aussi été évalué sur des stériles miniers des Black Hills (Dakota du Sud, États-Unis) (Lingard et Roberts, 1968 ; Roberts et Cope, 1968). Lemougna *et al.* (2019a,b) ont utilisé des résidus de flottation du spodumène provenant d'essais pilotes menés par Keliber Oy

(Finlande) comme matériau de base pour fabriquer des briques de porcelaine et de céramique. Leur résidu, composé surtout de quartz et de feldspaths (teneur résiduelle en Li non spécifiée), est conforme à la réglementation finlandaise lorsque soumis à un essai de lixiviation à l'eau déminéralisée (Lemounga *et al.*, 2019b). Le potentiel agricole de résidus de pegmatites brésiliennes a été évalué avec peu de succès (Fernandes *et al.*, 2009). Des cas d'utilisation agricole locale de résidus miniers de pegmatites sont rapportés (Fernandes *et al.*, 2009 ; Diogo *et al.*, 2017), de même que des cas de colonisation végétale naturelle (Nagaraju et Prasad, 1998).

2.2.1.2 Qualité des eaux affectées par des activités minières

Très peu d'informations ont été publiées concernant la qualité des eaux affectées par l'exploitation de pegmatites à spodumène (Bradley *et al.*, 2017b), voire de pegmatites tous types confondus. Karavaiko *et al.* (1979) rapportent des concentrations d'environ 8,25 mg/L Li₂O (1,92 mg/L Li) dans les eaux suintant de fissures dans les faces d'une mine de spodumène à ciel ouvert non identifiée, ainsi que des concentrations entre 4 et 6 mg/L Li₂O (0,93 à 1,39 mg/L Li) dans les accumulations d'eau au fond de cette même mine. Rahn *et al.* (1996) qualifient de « négligeable » l'impact environnemental des mines abandonnées de pegmatite dans les Black Hills (Dakota du Sud), mais en s'appuyant sur très peu d'observations : ils ont analysé une seule fois les eaux stagnantes de trois mines abandonnées et ont trouvé des pH variant entre 8 et 9, des conductivités électriques variant entre 10 et 130 µS/cm et de « faibles » concentrations en « métaux lourds », sans préciser aucune valeur. Quant à eux, Aral et Vecchio-Sadus (2008, 2011) rapportent des teneurs en Li allant jusqu'à 13-15 mg/L dans les eaux des parcs à résidus de concentration du spodumène.

La qualité des eaux de surface et de source de zones affectées par l'exploitation à petite échelle de pegmatites de la famille LCT pour le Ta et le Sn a été étudiée par Nieder *et al.* (2014) dans le district minier de Gatumba, au Rwanda. Les eaux ruisselant dans les résidus miniers ou drainant la mine à ciel ouvert Ruhanga (et aussi d'autres pegmatites LCT connues) présentent un enrichissement systématique en Li, Rb et Cs, tant durant la saison sèche que durant la saison des pluies, par rapport aux eaux en amont hydraulique ou diluées par d'autres eaux non affectées par l'activité minière ou la présence de corps minéralisés. Les valeurs rapportées pour les eaux de source atteignent respectivement 357,29, 23,99 et 5,26 µg/L pour ces trois éléments en saison sèche et 228,18, 57,28 et 4,32 µg/l durant la saison des pluies. Pour les eaux de surface, des valeurs

atteignant 98,17 µg/L Li, 23,76 µg/L Rb et 1,7 µg/L Cs en saison sèche et respectivement 74,39, 13,85 et 1,21 µg/L durant la saison des pluies sont notées (Nieder *et al.*, 2014).

Marqués *et al.* (2023) ont étudié la signature géochimique que laisse sur les cours d'eau avoisinants l'exploitation à petite échelle de la pegmatite Las Tapias (Argentine centrale). Il s'agit d'une pegmatite LCT complexe à spodumène dont quelques milliers de tonnes de spodumène et de béryl ont été extraites sur plusieurs décennies. Aucune différence significative entre les eaux situées en amont de la mine et celles situées en aval n'a été constatée, mais aucun cours d'eau ne traverse la mine ni le gisement ; le ruisseau le plus proche passe à environ 1 km de la mine. Cependant, plusieurs éléments associés à la pegmatite (dont Li) sont enrichis dans les eaux des environs du gisement par rapport à d'autres cours d'eau locaux. Dans le bassin versant du ruisseau le plus proche du gisement (et qui inclut le gisement), des concentrations en Li variant entre 34 et 114 µg/L (moyenne de 64 µg/L) et en Be de 0,22 à 0,41 µg/L (moyenne de 0,34 µg/L) ont été retrouvées, les eaux échantillonnées étant toutes neutres ou légèrement alcalines (pH entre 6,9 et 8,3). Cela représente un contraste allant jusqu'à un ordre de grandeur pour le Li par rapport aux bassins versants adjacents.

Rodrigues *et al.* (2019) n'ont pas trouvé de différences significatives entre les eaux (surtout souterraines) échantillonnées en amont et en aval de la mine de Li (lépidolite) C57 au Portugal (concentrations en Li variant entre 6,9 et 74,1 µg/L). Il importe de rappeler que tout le territoire couvert par cette étude est granitique avec plusieurs pegmatites lithinifères affleurantes.

L'exploitation d'autres pegmatites que celles de la famille LCT peut aussi laisser une signature géochimique dans les eaux de drainage. Par exemple, Desbarats *et al.* (2016) ont analysé les eaux minières souterraines (trous de forage, puits, rampes) d'anciens projets miniers et de mines fermées dans le secteur de Bancroft (Ontario), où la minéralisation consiste en pegmatites minéralogiquement complexes enrichies en U-Th-éléments des terres rares (ÉTR) (la classification de Černý et Ercit [2005] n'est pas utilisée). Ils y ont trouvé des teneurs variables d'U (0,6 à 2 579 µg/L, avec une moyenne de 203 µg/L et une médiane de 40,7 µg/L), de faibles teneurs de Th (médiane de 0,02 µg/L, valeurs ne dépassant pas 0,12 µg/L) et des teneurs maximales de 20,4 µg/L ÉTR légers et de 7,5 µg/L ÉTR lourds (valeurs pour les échantillons filtrés). Ils ont constaté que les teneurs en U des eaux sont plus corrélées avec le contenu en uranothorite qu'avec la teneur en U de la roche.

Un cas de contamination des eaux souterraines par le traitement de minerai de Li et la fabrication de produits à base de Li est rapporté par Schaar (2009). Le site Cyprus Foote Mineral, situé dans le canton d'East Whiteland en Pennsylvanie (États-Unis), est formé de deux carrières de dolomite désaffectées où du traitement de minerai de Li et de la fabrication de produits à base de Li ont eu lieu des années 1930 à 1991. Ces activités et les résidus qu'elles ont générés ont engendré un panache de contamination des eaux souterraines qui s'étend sur près de 3 km. Des concentrations élevées en Li (jusqu'à 422 mg/L *in situ* et 15,8 mg/L *ex situ*), en BrO_3^- (jusqu'à 1,37 mg/L *in situ* et 0,271 mg/L *ex situ*), en B (jusqu'à 102 mg/L *in situ* et 9,2 mg/L *ex situ*) et en Cr (jusqu'à 714 $\mu\text{g/L}$ *in situ* et 31 $\mu\text{g/L}$ *ex situ*) ont été observées.

Même si elle n'est pas impossible, la présence de minéraux sulfureux (pyrite et pyrrhotite, notamment) dans les rejets de pegmatite et la génération de DMA n'est pas une caractéristique très courante et reconnue de ceux-ci. Les roches encaissantes stériles des pegmatites à spodumène, qui sont communément (mais pas exclusivement) des amphibolites (London, 2018) peuvent en contenir.

2.2.2 Milieux naturels où des pegmatites sont présentes

2.2.2.1 Sols naturels

La présence d'une pegmatite, en raison de l'enrichissement en divers éléments incompatibles, laisse une signature géochimique détectable dans le sol sus-jacent. Cette signature peut alors être utilisée, par exemple, comme outil d'exploration minière. L'analyse des différents horizons de sols (A, B, C) le long de lignes perpendiculaires à une pegmatite à spodumène non zonée d'Aclare House (Irlande, secteur inclus dans l'étude de Kavanagh *et al.* [2017] sur les eaux naturelles et mentionnée plus loin) a mis en lumière un enrichissement en Li, Rb, Ba, Sr, Cu, Zn, Pb et Sn dans l'horizon B situé verticalement au-dessus de la pegmatite (Luecke, 1984). De manière intéressante, les concentrations en Li étaient généralement inférieures à celles en Rb dans l'horizon B malgré la minéralisation en Li de la pegmatite, ce qui est attribué par l'auteur (Luecke, 1984) à la mobilité plus importante du Li, qui favorise sa dispersion par rapport au Rb. Le contraste entre les concentrations de Li et Rb dans l'horizon B était d'environ 2 au-dessus de la pegmatite par rapport aux horizons B situés au-dessus de l'encaissant stérile. Un résultat similaire a été obtenu avec le Li par Parisot (1979), qui a trouvé des facteurs d'enrichissement d'environ 2 (« dans le sol brun », possiblement l'horizon A) et 3 (« sous le sol brun », possiblement l'horizon B) au-dessus d'une

pegmatite à spodumène non zonée du secteur de Barra (Minas Gerais, Brésil). L'enrichissement en Li était toutefois tributaire de la direction d'écoulement des eaux de drainage, les anomalies en Li pouvant montrer une certaine dispersion latérale.

Des observations similaires ont été faites dans le cas d'autres pegmatites pouvant être classifiées dans la famille LCT. Ainsi, pour la pegmatite à pétalite Dibs (secteur de Bernic Lake, Manitoba), non affleurante, Galeschuk et Vanstone (2005) rapportent une anomalie combinée (enrichissement immédiatement au-dessus de la pegmatite et appauvrissement autour d'elle) pour Rb et Cs, alors que le Li présente aussi des enrichissements mais décalés par rapport à la pegmatite, probablement selon la direction d'écoulement des eaux de drainage. Pour cette étude, les éléments donnant les meilleures réponses apicales (enrichissement immédiatement au-dessus de la pegmatite) sont Sr, Mo et Mn. Encore une fois, les facteurs d'enrichissement des éléments marquant l'emplacement de la pegmatite se limitent à quelques unités tout au plus (Galeschuk et Vanstone, 2005, 2007).

Matheis (1981) a trouvé que les paramètres Mg/Li, Li, Rb, Cs, Be et K/Rb (dans l'ordre), analysés dans l'horizon B, permettent de détecter les pegmatites à Sn-Nb-Ta des champs d'Ijero et d'Egbe (sud-ouest du Nigeria). Des contrastes variant entre 1,4 (Be) et 6,2 (Mg/Li) ont été trouvés entre les sols situés au-dessus des pegmatites et les sols situés au-dessus de la roche encaissante. Le Li montrait un contraste de 3. Toujours en étudiant l'horizon B, Marshall et Herman (1986) ont trouvé un enrichissement en Sn, Be, Li et U au-dessus d'une pegmatite « complexe » (Herbb No. 2, comté de Powhatan, Virginie), avec un contraste de 3,83 pour le Li. Un appauvrissement marqué en ces éléments était toutefois noté directement au-dessus du cœur de quartz de cette pegmatite, et l'analyse des sols était beaucoup moins concluante pour détecter une pegmatite « simple » (Herbb No. 1). Des contrastes notables entre les teneurs en Rb, Li et Cs de sols situés au-dessus de pegmatites LCT et des sols environnants sont aussi évidents dans d'autres études qui n'avaient pas pour but de localiser un corps minéralisé (*e. g.* Nieder et al., 2014). Des contrastes ne sont toutefois pas toujours trouvés. Ainsi, dans les environs d'une pegmatite portugaise (C57) exploitée à petite échelle (12 000 tonnes/année) pour ses feldspaths et sa lépidolite, Rodrigues *et al.* (2019) ont trouvé des teneurs en Li (moyenne de 284 mg/kg) semblables entre l'amont, l'aval et la mine elle-même (pas plus d'un ordre de grandeur de différence et pas de tendance spatiale) dans les sols entre 10 et 20 cm de profondeur (horizon non spécifié). Tout le secteur couvert dans l'étude de Rodrigues *et al.* (2019) est granitique avec plusieurs affleurements de pegmatites lithinifères ou stannifères, ce qui nuance ce résultat.

2.2.2.2 Eaux naturelles

Une pegmatite non exploitée, ou même non affleurante, peut laisser comme signature un halo de dispersion dans les eaux souterraines. L'étendue de ce halo peut se limiter au voisinage immédiat du corps minéralisé pour le Be et le Cs, atteindre quelques kilomètres pour le Rb ou jusqu'à quelques dizaines de kilomètres pour le Li, mais elle peut se réduire au voisinage immédiat si les eaux sont salines (Krainov, 1973). Quant au contraste avec les eaux environnantes, Krainov (1973) indique, à titre indicatif, qu'il peut aller jusqu'à un ordre de grandeur, avec des teneurs typiques de quelques microgrammes par litre à quelques dizaines (Rb) ou centaines (Li) de microgrammes par litre. Un tel halo n'est cependant pas toujours détectable, selon l'échelle de la campagne d'échantillonnage et les conditions hydrogéochimiques locales. Ainsi, Kavanagh *et al.* (2017) ont trouvé, à l'échelle du comté de Carlow (Irlande) des teneurs moyennes en Li de 0,02 mg/L dans les eaux de surface et de 0,023 mg/L dans les eaux souterraines, aucun échantillon ne dépassant 0,097 mg/L. Un champ de pegmatites à spodumène non affleurantes s'y trouve. Avec de telles teneurs à l'échelle du comté, les pegmatites ont un effet qualifié de « négligeable » par les auteurs sur la géochimie locale. Par contre, la méthode d'échantillonnage utilisée par Kavanagh *et al.* (2017), des lignes de transect distantes d'environ 10 km entre elles, ne rend pas compte de la signature géochimique de ces pegmatites dans leur voisinage immédiat, aucun transect ne passant directement au-dessus de pegmatites connues. Des teneurs en Li plus basses (maximum de 0,007 mg/L) ont toutefois été trouvées par Toupal *et al.* (2022) dans les ruisseaux traversant l'essai de pegmatites à spodumène de Sankt Radegund bei Graz (Autriche). Dans cette même étude (Toupal *et al.*, 2022), les eaux drainant trois granites riches en micas lithinifères ont aussi été analysées. Des concentrations un peu plus élevées en Li (jusqu'à 0,036 mg/L) et surtout en F (jusqu'à 3,806 mg/L) ont été trouvées près du gisement de zinnwaldite de Cínovec (République tchèque et Allemagne). Des calculs d'équilibre thermodynamique suggèrent que la zinnwaldite (mica lithinifère) est bien une source importante de ces éléments dans les eaux.

Évidemment, la mobilité d'un élément donné ne dépend pas seulement de sa présence dans la matrice rocheuse, mais aussi des conditions géochimiques locales. Ainsi, Krainov (1973) rapporte que des différents dépôts de Be, ce sont ceux de pegmatites pauvres en F et en sulfures qui génèrent les eaux les moins riches en cet élément. Alors que l'acidité et la présence de F permettent des concentrations en Be de plusieurs centaines de microgrammes par litre (Ivanov et Karavaiko [2004] rapportent même que ces concentrations peuvent atteindre 5 à 10 mg/L, mais sans donner de

détails), les eaux neutres (pH 7-8) de dépôts de pegmatite sont celles qui ont les teneurs en Be les plus faibles, quelques microgrammes par litre au maximum (Krainov [1973] rapporte des teneurs moyennes de 0,14 µg/L). D'ailleurs, un pH d'environ 8 constitue en quelque sorte une limite supérieure au-delà de laquelle le Be n'est que rarement présent (Krainov, 1973).

Toutes ces valeurs sont à comparer aux concentrations typiques retrouvées dans les eaux douces naturelles : entre 0,07 et 40 µg/L pour le Li (Aral et Vecchio-Sadus, 2008, 2011) et de 20 à 30 ng/L pour le Be (Vesely *et al.*, 2002). Le tableau 2.1 résume les valeurs rapportées dans la littérature spécifiquement dans le cas d'eaux, minières ou naturelles, influencées par une pegmatite à spodumène.

Tableau 2.1 Quelques teneurs en Li dans les eaux minières ou naturelles influencées par une pegmatite à spodumène telles que rapportées dans la littérature.

Site	Emplacement	Concentrations en Li (mg/L)	Références
Non spécifié (peut-être en URSS)	Suintements de paroi de fosse à ciel ouvert active	1,92	Karavaiko <i>et al.</i> (1979)
	Fond d'une fosse à ciel ouvert active	0,93-1,39	
Greenbushes (Australie)	Parc à résidus miniers actif	13-15	Aral et Vecchio-Sadus (2008, 2011)
Las Tapias (Argentine)	Ruisseaux à proximité d'une petite fosse à ciel ouvert active	0,034-0,114	Marqués <i>et al.</i> (2023)
Comté de Carlow (Irlande)	Eaux d'un comté où se trouve une pegmatite non exploitée	Jusqu'à 0,097	Kavanagh <i>et al.</i> (2017)
Sankt Radegund bei Graz (Autriche)	Ruisseaux traversant un essaim de pegmatites non exploitées	Jusqu'à 0,007	Toupal <i>et al.</i> (2022)

2.3 Altération du spodumène

Même lorsqu'il est retiré du minerai par flottation ou d'autres méthodes, le spodumène peut se retrouver en quantités non négligeables dans les résidus miniers (voir la section 2.2.1.1). En effet, même en considérant des taux de récupération élevés (> 90%), l'abondance du spodumène dans le

minéral de pegmatite (environ 20%) fait en sorte qu'il peut en rester quelques pourcentages résiduels dans les rejets. Les sections suivantes n'aborderont pas l'altération provoquée par une exposition à des réactifs concentrés, qui relève plutôt de l'hydrométallurgie. Elles n'aborderont pas non plus l'altération hydrothermale, qui se produit lors d'événements géologiques et non par exposition aux conditions de surface comme dans les parcs à résidus miniers.

2.3.1 Généralités

Le spodumène est un aluminosilicate de formule théorique $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ qui peut prendre 3 formes cristallines : α , γ et β . La forme α (inosilicate à chaîne simple de la famille des clinopyroxènes) est la seule à être retrouvée dans la nature. Il a été démontré expérimentalement que le β -spodumène ne peut exister à l'état naturel, car son champ de stabilité est situé au-dessus du solidus des pegmatites lithinifères (London et Burt, 1982). L' α -spodumène (monoclinique), lorsqu'il est chauffé à environ 950 à 1 100 °C, se transforme de manière irréversible en β -spodumène (tétragonal) en passant rapidement par l'état intermédiaire γ -spodumène (hexagonal), qui ne subsiste pas si la durée du chauffage est suffisante (Peltosaari *et al.*, 2015 ; Salakjani *et al.*, 2016, 2017). Les différentes propriétés physiques et chimiques du spodumène varient relativement peu d'un gisement à l'autre, qu'il s'agisse des propriétés optiques (Ginzburg, 1959), des paramètres de la maille cristalline ou de la composition chimique générale (Charoy *et al.*, 1992). Le spodumène est cependant reconnu (à l'exception de la variété gemme kunzite ; Charoy *et al.*, 1992) pour l'abondance et la variété d'impuretés et d'inclusions minérales qu'il peut contenir. Le spodumène contient généralement d'abondantes inclusions fluides (Charoy *et al.*, 1992), salines, qui peuvent ainsi compter pour une part significative de l'eau, du Na et du K trouvés en impuretés (Ginzburg, 1959 ; Gordienko et Kalenchuk, 1966 ; Heinrich *et al.*, 1978). Les inclusions minérales, très variées, peuvent inclure (liste non exhaustive) : feldspaths et micas, les plus communes (Ginzburg, 1959 ; Graham, 1975), mais aussi cassitérite, sidérite, apatite, lithiophilite, quartz, pentlandite, prehnite (Graham, 1975), pollucite (Ginzburg, 1959 ; Graham, 1975) ou encore As natif (Tsambourakis *et al.*, 1990). Le spodumène contient aussi couramment plusieurs impuretés élémentaires, certaines jouant le rôle de chromophores : fer (vert), chrome (vert, variété gemme hiddenite) et manganèse (rose, variété gemme kunzite), par exemple. La présence non négligeable de Ga dans le spodumène est notée depuis plusieurs décennies (Gabriel *et al.*, 1942 ; Ginzburg, 1959). Des cations monovalents (Na^+ , K^+) et divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) peuvent se

substituer au Li, alors que le Fe^{3+} peut remplacer l'Al (Ginzburg, 1959 ; Gordienko et Kalenchuk, 1966). Ginzburg (1959) propose la formule chimique alternative suivante afin de rendre compte de ces substitutions dans le spodumène : $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_m (\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})_n \text{Li}_{1-(m+2n)} (\text{Al},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_{6-p}(\text{OH},\text{F})_p]$. Heinrich (1975) postule même que tous les spodumènes naturels contiennent Fe^{2+} et Fe^{3+} , avec un ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ variant entre 1/1 et 8/1 (toujours avec $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$). Des tendances sont notées quant à la distribution et à l'abondance du Fe^{2+} et du Fe^{3+} dans le spodumène selon son origine géologique. Ainsi, les spodumènes provenant de pegmatites peu ou pas zonées (comme à King's Mountain, Caroline du Nord) sont riches en Fe^{3+} (entre 0,6 et 0,9% Fe_2O_3), ce qui leur donne une couleur verte ; les spodumènes provenant des zones intermédiaires et des cœurs de pegmatites zonées (comme dans les Black Hills, Dakota du Sud) ont un contenu faible en Fe (entre 0,01 et 0,03 % Fe_2O_3) et sont blanchâtres ou incolores ; le spodumène secondaire (issu de la décomposition isochimique de la pétalite, comme à la pegmatite Tanco, Manitoba) a lui aussi une teneur faible en Fe (entre 0,007 et 0,03% Fe_2O_3) et une couleur blanche ; enfin, quand plusieurs générations de spodumènes coexistent, le spodumène primitif est plus riche en Fe que le spodumène tardif (Heinrich, 1975 ; Heinrich *et al.*, 1978). Des procédés existent afin d'enlever le Fe du β -spodumène (Heinrich, 1975 ; Heinrich *et al.*, 1978).

Le spodumène est reconnu comme étant un minéral dont il est particulièrement difficile d'extraire le Li. Aral et Vecchio-Sadus (2011) rapportent des concentrations de Li en solution de 1,5 mg/L dans de l'eau distillée allant jusqu'à 12 mg/L dans du H_2SO_4 1 M après 24 h. Les procédés de lixiviation les plus courants requièrent la transformation de l' α -spodumène en β -spodumène, ce dernier ayant une structure beaucoup plus poreuse (figures 2.3 et 2.4) qui le rend beaucoup plus facilement lixiviable (*e. g.* Choubey *et al.*, 2016).

Des efforts ont été déployés récemment afin de développer des procédés pouvant extraire le Li directement à partir de l' α -spodumène (*e. g.* Guo *et al.*, 2017), mais ces méthodes font toutes intervenir du HF directement ou indirectement. D'autres méthodes sans HF existent pour extraire directement le Li de l' α -spodumène, mais elles nécessitent des températures élevées (750 °C et plus) et elles sont largement demeurées au stade expérimental (Li *et al.*, 2019).

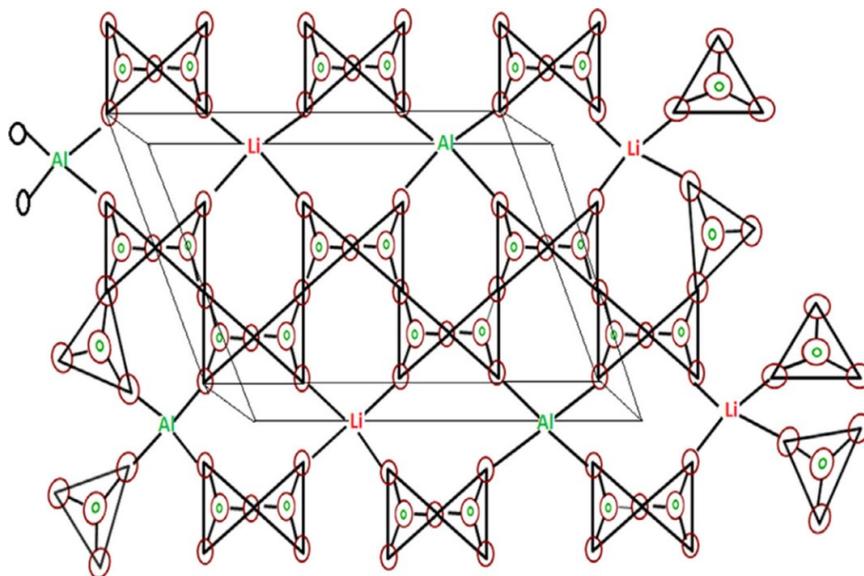


Figure 2.3 Structure cristalline de l' α -spodumène. Source : Typical structure of α -Spodumene. De : « Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources », par P. K. Choubey *et al.*, 2016, *Minerals Engineering*, 89, p. 122 (<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>). © 2016 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission.

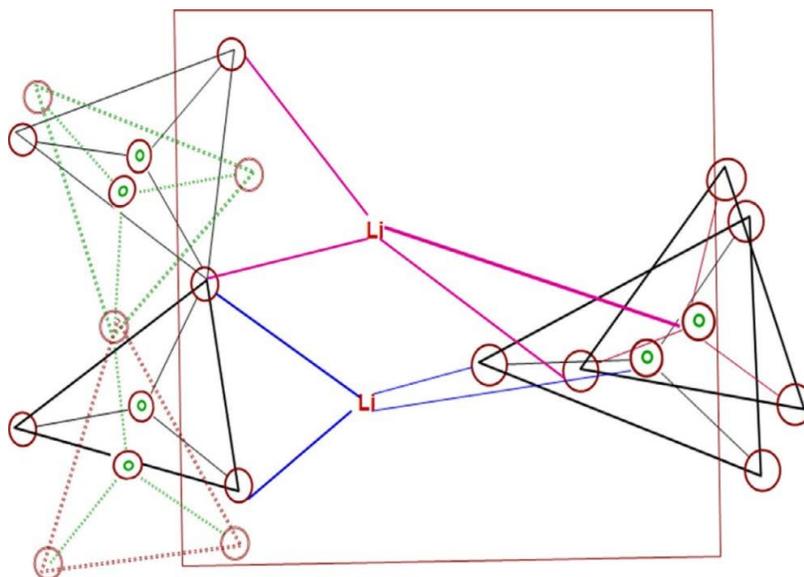
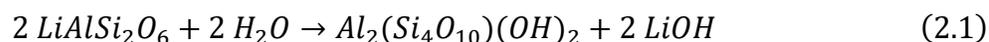


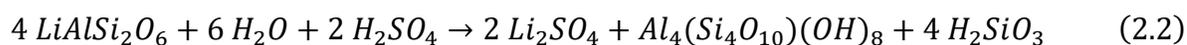
Figure 2.4 Structure cristalline du β -spodumène. Source : Typical structure of β -Spodumene De : « Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources », par P. K. Choubey *et al.*, 2016, *Minerals Engineering*, 89, p. 122 (<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>). © 2016 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission.

2.3.2 Altération météorique

Paradoxalement, il est connu depuis longtemps que le spodumène est sujet à l'altération météorique (Schwartz et Leonard, 1926 ; Ginzburg, 1959), même s'il n'est parfois pas évident de distinguer celle-ci de l'altération hydrothermale (Schwartz et Leonard, 1926 ; Schwartz, 1937). London (2017) rapporte le cas de la mine Harding (Nouveau-Mexique), exploitée à ciel ouvert dans les années 1950. Le spodumène, initialement frais, s'y est altéré en un matériau crayeux et friable, alors que les autres minéraux autour (principalement des feldspaths, des micas et de l'apatite) ne montrent pas d'altération visible. Le spodumène s'altère en divers minéraux argileux, selon les conditions physico-chimiques auxquelles il est soumis (Ginzburg, 1959 ; Krainov, 1973). Les clivages et les fractures jouent un rôle déterminant dans l'altération du spodumène, celle-ci y commençant avec l'infiltration d'eau (Schwartz et Leonard, 1926 ; Ginzburg, 1959 ; Tien *et al.*, 1975 ; Parisot, 1979 ; Singh et Gilkes, 1993). L'altération du spodumène peut être représentée par les équations 2.1 et 2.2 ci-dessous (Krainov, 1973). Des conditions de pH près de la neutralité favorisent la formation de smectite :



En conditions plus acides, la formation de kaolinite est favorisée :



Les minéraux argileux se développant par altération météorique du spodumène montrent un assemblage de forme radiale caractéristique (figure 2.5) (Schwartz et Leonard, 1926 ; Ginzburg, 1959 ; Singh et Gilkes, 1993).

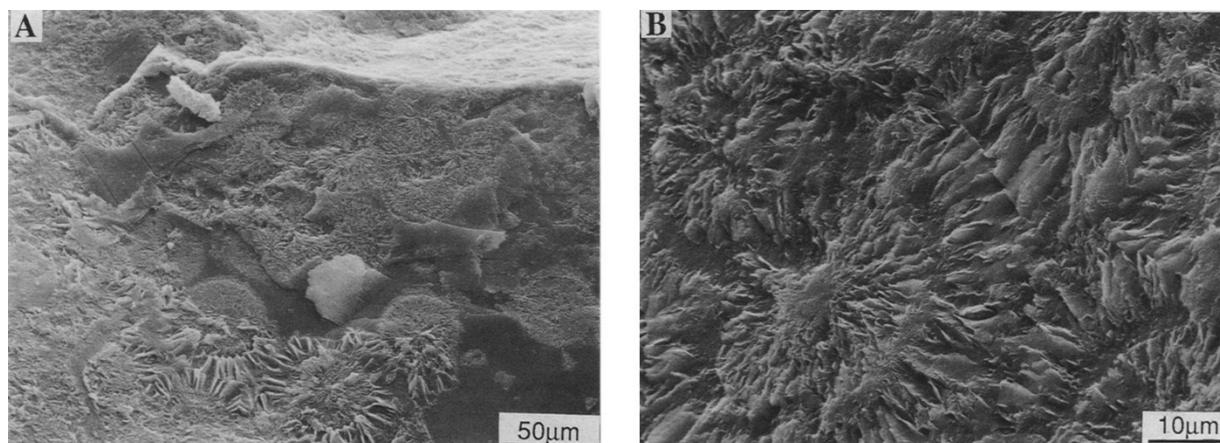


Figure 2.5 Grain de spodumène en voie d'altération observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires). A) Assemblages de forme radiale de minéraux argileux formés par l'altération météorique. B) Vue agrandie d'un assemblage radial montrant la texture dendritique des argiles néoformées. Source : Scanning electron micrographs of the cleaved surfaces of a partially weathered spodumene grain. De « Weathering of spodumene to smectite in a lateritic environment », par B. Singh et R. J. Gilkes, 1993, *Clays and Clay Minerals*, 41(5), p. 627 (<https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410513>). © 1993 par The Clay Minerals Society. Reproduit avec permission.

Une constante des processus d'altération du spodumène est la perte du Li (Schwartz et Leonard, 1926 ; Schwartz, 1937 ; Ginzburg, 1959 ; Karavaiko *et al.*, 1979 ; Charoy *et al.*, 1992) ; par rapport au minéral parent, celle-ci peut atteindre 95% (Parisot, 1979) à 97% (Singh et Gilkes, 1993) dans les produits d'altération. Le mécanisme d'altération, lui, semble compris avec moins de certitude. Singh et Gilkes (1993) n'ont pas trouvé d'indices de transformation topotactique (solide-solide), mais ont trouvé plusieurs indices suggérant qu'il y ait eu dissolution-précipitation : cavités en dents de scie dépourvues de produits d'altération, minéral amorphe semblable à la smectite et intimement mélangé à celle-ci et enrichissement en Fe, Mn et K des produits d'altération par rapport au spodumène parent. En plus d'être clairement visible sur des diffractogrammes de rayons X (Parisot, 1979), le degré d'altération du spodumène se voit aussi clairement en comparant les thermogrammes d'échantillons frais et altérés (Tumanov et Maslennikova, 1956), ces derniers générant un plus petit pic à environ 1 000 °C (conversion de l' α -spodumène en β -spodumène) et un autre pic autour de 550 °C (perte d'eau liée dans la kaolinite) absent dans le cas du spodumène frais.

2.3.3 Altération microbiologique

Il est connu que l'activité bactérienne et l'activité fongique peuvent favoriser la dégradation des silicates via divers mécanismes tels que la formation d'agents chélatants, d'acides, de bases et d'exopolysaccharides (Konhauser *et al.*, 2015). Cette dégradation peut survenir à des pH neutres (autour de 7), comme il a été montré par Vandevivere *et al.* (1994) pour divers minéraux silicatés (bytownite, quartz, albite, kaolinite). Vandevivere *et al.* (1994) notent que l'oxydation bactérienne du glucose en acide gluconique peut être un mécanisme prédominant pour la dissolution des silicates, sans même nécessiter de contact direct entre les bactéries et le minéral. Cependant, l'effet de la production biologique d'acide gluconique sur l'altération de minéraux plus complexes, tels que les phyllosilicates, n'est pas clairement démontré (Uroz *et al.*, 2009). L'altération bactérienne des silicates est parfois contrôlée par les besoins en nutriments de la population bactérienne. Bennett *et al.* (2001) ont observé *in situ* (aquifère anaérobie riche en C, mais pauvre en P) une corrélation presque parfaite entre la colonisation bactérienne et le taux d'altération d'un minéral donné, la séquence observée d'altérabilité des minéraux (microcline > olivine) étant complètement inversée par rapport à ce qui est généralement admis (olivine > microcline).

In situ, il a été observé que les bactéries et les *Fungi* peuvent montrer une sélectivité minérale marquée. Gleeson *et al.* (2005, 2006) ont ainsi trouvé des colonies de *Fungi* et de bactéries sur tous les minéraux d'un affleurement de pegmatite altérée des montagnes Wicklow (Irlande). Tant pour les *Fungi* que pour les bactéries, une variabilité importante des communautés a été observée et certains *Fungi* et bactéries n'ont été observés que sur un seul minéral. Le contenu minéral en Al, Si et Ca avait un impact important sur la composition des communautés. Les populations bactériennes et fongiques dépendaient beaucoup plus du minéral que du lieu d'échantillonnage (à l'échelle métrique) et la population bactérienne était plus minéralogiquement sélective que la population fongique (Hutchens *et al.*, 2010).

Il semble que la seule étude microbiologique *in situ* portant spécifiquement sur une pegmatite à spodumène soit celle de Karavaiko *et al.* (1979). Les bactéries les plus nombreuses qu'ils ont trouvées sont des *Arthrobacter* (*pascens*, *globiformis*, *simplex*), *Nocardia globerula*, des *Pseudomonas* (*fluorescens*, *putida*) et *Comamonas testoreronii*. Les microorganismes fixateurs d'azote et oligotrophes étaient aussi communs. Inversement, les bactéries anaérobies n'étaient pas caractéristiques de la zone d'altération de la pegmatite et les bactéries sulfato-réductrices étaient

surtout présentes dans les eaux souterraines. Globalement, peu de *Fungi* ont été trouvés sur le spodumène et la microflore était la moins active et la moins nombreuse sur le spodumène non altéré. Il faut noter que d'après la description donnée, l'encaissant, pyriteux, génère de l'acidité, ce qui expliquerait aussi la présence d'*Acidithiobacillus thioparus* et *thiooxidans* dans les minéraux les plus altérés et l'acidité des eaux (pH < 4,5).

La dégradation biologique du spodumène en laboratoire a été étudiée par quelques équipes de chercheurs, parfois dans le but d'évaluer la faisabilité d'une extraction hydrométallurgique du Li améliorée par inoculation de microorganismes (*e. g.* Ilgar et Torma, 1989 ; Rezza *et al.*, 1997, 2001). Ivanov et Karavaiko (2004) affirment que les microorganismes les plus impliqués dans la dégradation biologique du spodumène sont certaines bactéries (*Acidithiobacillus thiooxidans*, *Bacillus mucilaginosus*) et certains *Fungi* (*Penicillium notatum*, *Aspergillus niger*). C'est d'ailleurs *Aspergillus niger* qui a reçu le plus d'attention pour la lixiviation biologique du spodumène. Il faut toutefois noter que les conditions expérimentales, parfois fort différentes d'une étude à l'autre, rendent les comparaisons délicates. Ilgar et Torma (1989) ont obtenu une lixiviation de Li environ deux fois plus importante en inoculant du spodumène α et β avec *Aspergillus niger*. Celle-ci plafonnait autour de 10 mg/L maximum après quelques jours pour l' α -spodumène inoculé, par rapport à environ 90 mg/L après 20 jours pour le β -spodumène inoculé. Karavaiko *et al.* (1980) ont observé que les bactéries sulfato-réductrices et oligotrophes n'ont qu'un effet marginal sur la dégradation du spodumène, alors que les bactéries nitrifiantes n'ont que peu d'effet, les valeurs de Li lixiviées étant similaires à celles retrouvées dans les contrôles stériles. *Bacillus mucilaginosus* affaiblit le spodumène, mais lixivie préférentiellement le Si (jusqu'à 10 fois par rapport aux contrôles stériles) plutôt que le Li (même ordre de grandeur que les contrôles) (Karavaiko *et al.*, 1980). Karavaiko *et al.* (1980) ont aussi évalué l'effet de *Penicillium notatum* et *Aspergillus niger* (ensemble) et d'*Acidithiobacillus thiooxidans* à différents ratios solide:liquide. Ils ont obtenu des taux de lixiviation du Li jusqu'à 10 fois supérieurs aux contrôles stériles, et les résultats étaient meilleurs à un ratio solide:liquide de 1:5 plutôt que 1:50. L'affaiblissement de la structure cristalline du spodumène a été confirmée par un lessivage acide subséquent, qui a permis de lixivier encore plus de Li par rapport aux contrôles stériles. Des essais de lixiviation à long terme (7 mois) avec les *Fungi* *Trichoderma lignorum* et *Penicillium notatum* (isolés sur le minéral) ont donné une lixiviation de Li accrue de 1,4 à 1,7 fois par rapport aux contrôles (donc du même ordre de grandeur) et qui a duré plus longtemps (jusqu'à 2 mois, par rapport à 1 mois maximum en milieu

stérile) (Avakyan *et al.*, 1981). Lorsque testés séparément dans les mêmes conditions expérimentales, *Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus niger* et *Rhodotorula rubra* ont généré des concentrations en Li du même ordre de grandeur entre elles (ne dépassant pas 1,37 mg/L) et similaires à ce qui est obtenu séparément avec de l'acide gluconique ou de l'acide citrique seuls (Rezza *et al.*, 1997).

Dans la plupart des études précédemment citées (Karavaiko *et al.*, 1980 ; Avakyan *et al.*, 1981 ; Rezza *et al.*, 1997), une acidification nette des milieux inoculés a été observée, rendant difficile la distinction entre l'effet du pH et l'effet de l'activité biologique elle-même sur la dégradation du spodumène et la lixiviation du Li. Rezza *et al.* (2001) se sont donc intéressés aux mécanismes d'attaque du spodumène par les microorganismes. Ils ont trouvé que le mécanisme dominant varie d'un microorganisme à l'autre : sécrétion d'acides organiques (*Aspergillus niger*), de métabolites (*Penicillium purpurogenum*) ou encore activité métabolique (*Rhodotorula rubra* ; aucune lixiviation de Li n'ayant été observée après 15 jours si cette levure n'était pas en contact direct avec le spodumène). Il semble donc que la présence de microorganismes peut avoir un effet somme toute limité sur la dégradation du spodumène, celle-ci étant plus rapide d'un ordre de grandeur au mieux dans les meilleures conditions. De plus, il semble que plusieurs microorganismes n'agissent qu'indirectement sur l'altération du spodumène via la sécrétion de diverses substances qui, elles, affectent le minéral.

2.4 Altération du béryl

Le béryl, cyclosilicate de formule $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, n'est pas toujours récupéré lors de l'exploitation des pegmatites à spodumène (voir la section 2.1.1.1) et la toxicité importante du Be (voir la section 2.5) fait que le comportement géochimique du béryl mérite une attention particulière. L'altération météorique du béryl a été beaucoup moins étudiée que celle du spodumène, le béryl étant reconnu pour sa grande résistance à l'altération. Bien que faibles, les concentrations moyennes rapportées pour des eaux pegmatitiques neutres (0,14 $\mu\text{g/L}$; Krainov, 1973) excèdent de loin les concentrations moyennes générales des sources d'eau douce neutres (20-30 ng/L ; Veselý *et al.*, 2002). Doucet (1966) a mené des expériences de lixiviation abrasive (1 g de béryl et 30 g de quartz dans 100 mL de solution agitée) durant 3 mois. Après filtration à 10 nm, elle n'a pas détecté de Be à pH alcalin (1% K_2CO_3 , pH 10,5) et n'a détecté que 5 $\mu\text{g/L}$ dans l'expérience avec de l'eau déminéralisée (pH 5,5), la lixiviation étant maximale (210 $\mu\text{g/L}$) à pH acide (1% KHSO_4 , pH 1,5).

Fait intéressant, pour des pH comparables, la lixiviation de Be a été plus de 10 fois plus grande avec 2% de tourbe (170 µg/L, pH 6,8) que dans une solution saline de 3% NaCl + 0,3% MgCl₂ (15 µg/L, pH 6,5). Ces résultats sont en accord avec les observations de Krainov (1973) sur la quasi-absence de Be dans les eaux naturelles ayant un pH supérieur à 8, ce qui est facilement explicable par la solubilité quasi-nulle du Be(OH)₂, qui domine à pH élevés. Il est connu que la rétention par sorption du Be augmente avec le pH (Boschi et Willenbring, 2016), jusqu'à un pH de 6 environ, au-delà duquel le Be commence à précipiter sous forme d'hydroxyde plutôt que d'être adsorbé (Aldahan et al., 1999). Il est aussi connu que la présence de F favorise la mise en solution du Be par la formation de complexes stables (Krainov, 1973 ; Veselý *et al.*, 2002). L'altération du béryl en conditions acides donne de la kaolinite et peut être représentée par l'équation 2.3 ci-dessous (Krainov, 1973) :



Tout comme pour le spodumène, des microorganismes peuvent contribuer à dégrader le béryl, mais cela a très peu été étudié. Melnikova *et al.* (1990) ont trouvé que *Bacillus mucilaginosus* ou ses métabolites pouvaient lixivier le Be du béryl de 5 à 20 fois plus rapidement qu'en contrôle stérile. Ils ont aussi constaté qu'une concentration de Be²⁺ de 4,9 g/L n'était pas toxique pour *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

2.5 Toxicité d'éléments associés aux pegmatites à spodumène et contexte réglementaire québécois

Tant la D019 que le REMMMD comportent une série de critères de qualité que les effluents miniers doivent respecter. Si aucun des éléments typiques des pegmatites de la famille LCT (Li, Cs, Rb, Nb, Ta, Be) n'y figure explicitement, tous sont implicitement inclus dans le critère de létalité aiguë. Selon ce critère, aucun effluent provoquant une létalité aiguë (mortalité de plus de 50% des individus après une exposition de 48 h [*Daphnia magna*] ou de 96 h [*Oncorhynchus mykiss*], aussi appelée concentration létale médiane [CL50]) ne peut être rejeté dans l'environnement. Étonnamment, la littérature est peu complète quant à la quantification de la toxicité de plusieurs éléments sur ces organismes. Un intervalle de concentration efficace médiane (CE50, concentration ayant un effet biologique sur 50% des individus) entre 33 et 197 mg/L Li₂SO₄ (ou entre 4 et 25 mg/L Li) est rapporté par Aral et Vechhio-Sadus (2008, 2011) pour *Daphnia magna* après 24 h. La valeur de CE50 trouvée par Okamoto *et al.* (2015) avec LiCl (6 300 µg/L Li après 48 h) se

compare à cet intervalle. La valeur de CL50 trouvée par Nagato *et al.* (2013), 2 300 µg/L Li (provenant de LiCl), est toutefois significativement plus basse. L'information semble encore plus rare pour *Oncorhynchus mykiss* ; Emery *et al.* (1981) ont trouvé une LOEC (*Lowest Observable Effect Concentration*, concentration la plus basse ayant un effet observable) de 0,6 mg/L Li (provenant de Li₂CO₃) après 10 jours. Toutes ces études évaluent la toxicité du Li séparément à partir d'un sel, sans tenir compte de possibles interactions. À ce sujet, la présence de Na dans l'eau pourrait diminuer la toxicité du Li (Kszos *et al.*, 2003).

L'information concernant la toxicité d'autres éléments typiques des pegmatites LCT sur les daphnies semble rare elle aussi. Okamoto *et al.* (2015) ont trouvé des CE50 à 48 h de 23 µg/L Be (provenant de BeSO₄•4H₂O), 940 µg/L Rb (de RbCl) et 5 800 µg/L Cs (de CsCl). Ils n'ont pas pu atteindre la CE50 pour Nb et Ta, celle-ci étant supérieure à la solubilité des sels qu'ils ont utilisés (140 µg/L Nb de NbCl₅ et 4,6 µg/L Ta de TaCl₅). Le Ta n'a pas de rôle biologique connu et n'a reçu qu'une attention limitée d'un point de vue (éco)toxicologique, mais il est biocompatible (Filella, 2017).

Chez les humains, le Li n'est pas un nutriment essentiel et aucune carence n'est connue, bien qu'un apport insuffisant puisse possiblement provoquer des troubles de l'humeur (Aral et Vecchio-Sadus, 2008, 2011). Dans le sang, des symptômes d'intoxication sont notés à partir d'une concentration de 10 mg/L, alors qu'une concentration de 20 mg/L pose un risque de mort (Aral et Vecchio-Sadus, 2008, 2011). Chez les plantes, un léger apport en Li est connu pour stimuler la croissance (Aral et Vecchio-Sadus, 2008, 2011 ; Shahzad *et al.*, 2017), mais la tolérance varie d'une famille à l'autre. À titre d'exemple, une concentration de Li (provenant de Li₂SO₄) dans l'eau d'irrigation provoquant une diminution de 25% de la croissance peut varier de 6 mg/L pour les avocats à 70 mg/L pour le maïs sucré (Bingham *et al.*, 1964). Des symptômes communs d'empoisonnement au Li chez les plantes incluent notamment un rétrécissement des feuilles et une nécrose à leurs marges (Bingham *et al.*, 1964 ; Shahzad *et al.*, 2017).

En plus du critère de toxicité précédemment énoncé, la D019 et le REMMMD exigent que le pH de l'effluent final d'une mine soit compris entre 6 et 9,5. Si les rejets miniers ou les roches stériles encaissantes contiennent des minéraux sulfureux, il importe de déterminer, en plus de leur comportement géochimique au sens large, si ces matériaux sont ou non générateurs de DMA. Les

sections qui suivent offrent un aperçu des mécanismes de génération du DMA et des essais utilisés pour prédire sa génération ou plus généralement le comportement géochimique d'un matériau.

2.6 Drainage minier acide, drainage neutre contaminé et neutralisation

Les sulfures (minéraux contenant ensemble du soufre à l'état d'oxydation -II et au moins un métal) sont des minéraux très communs. La pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite (Fe_{1-x} où $0 \leq x \leq 0,125$) sont respectivement le sulfure le plus abondant et le second plus abondant dans l'écorce terrestre (Nordstrom *et al.*, 2015). Comme ils n'ont que peu ou voire pas de valeur, ils ne sont généralement pas récupérés lors de l'exploitation d'un gisement. Ils peuvent aussi être des minéraux accessoires dans une grande variété de roches, incluant les amphibolites. Lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène et à l'eau aux conditions de pression et de température de la surface terrestre, ils peuvent s'oxyder spontanément.

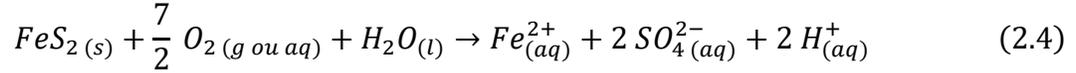
Nordstrom *et al.* (2015) définissent à la fois le DMA et le drainage neutre contaminé (DNC) comme étant issus de l'oxydation des sulfures. Cependant, la notion de contamination peut aussi s'appliquer à la toxicité ou à la conformité réglementaire, un lixiviat n'étant pas influencé par l'oxydation des sulfures pouvant très bien être toxique ou non conforme. Selon la définition donnée dans Nordstrom *et al.* (2015) et reprise dans Bussière et Guittonny (2020), le DMA a un pH inférieur à 6, un contenu modéré à élevé en métaux et un contenu élevé en sulfate ; le DNC a un pH compris entre 6 et 9,5 et un contenu faible à modéré en métaux et en sulfate. Le DNC peut être généré sans que le système dont il est issu ne produise d'acide ou peut résulter de la neutralisation d'un DMA. Un drainage minier alcalin peut être produit sous certaines conditions spécifiques qui ne seront pas abordées ici.

2.6.1 Oxydation de la pyrite et de la pyrrhotite

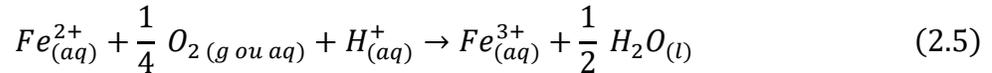
La génération du DMA est un sujet abondamment couvert dans la littérature scientifique et est l'objet de descriptions détaillées dans Blowes *et al.* (2014), Nordstrom *et al.* (2015) et Bussière et Guittonny (2020), notamment. Les paragraphes suivants résument succinctement les principaux mécanismes de génération du DMA.

Oxydation de la pyrite

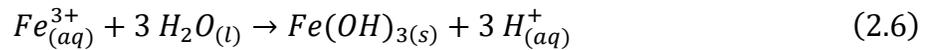
Tout d'abord, la pyrite peut être oxydée en présence d'eau et d'oxygène, à un pH autour de la neutralité (équation 2.4) :



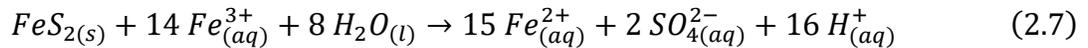
Le fer ferreux (Fe^{2+}) va éventuellement s'oxyder à son tour pour donner du fer ferrique (Fe^{3+}) (équation 2.5) :



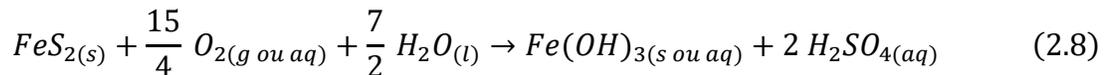
Tant que le pH est supérieur à environ 3,5, le fer ferrique précipite sous forme d'(oxy)hydroxydes (symbolisés dans l'équation 2.6 par $Fe(OH)_3$) :



Lorsque le pH devient inférieur à environ 3,5, le fer ferrique repasse en solution. Il peut dès lors oxyder lui aussi la pyrite, et ce, sans nécessiter d'oxygène (équation 2.7) :

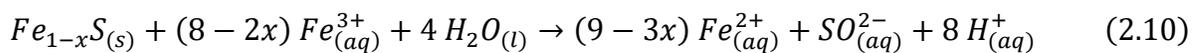
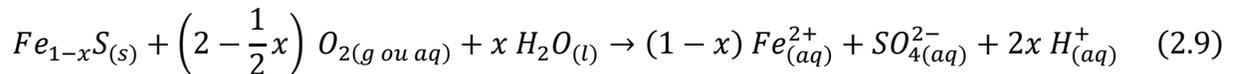


Il est possible de constater qu'une fois enclenché, le cycle des réactions 2.4 à 2.7 s'autosuffit et s'accélère de manière exponentielle. L'addition des réactions 2.4 à 2.6 donne la réaction globale d'oxydation directe de la pyrite (équation 2.8) :



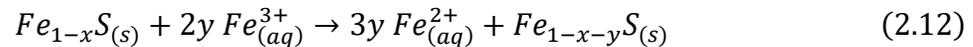
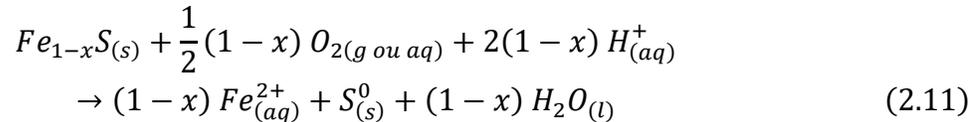
Oxydation de la pyrrhotite

Tout comme pour la pyrite, la pyrrhotite peut être oxydée à la fois par l'oxygène (équation 2.9) et par le fer ferrique (équation 2.10) :



Cependant, Janzen *et al.* (2000) rapportent que la pyrrhotite ne s'oxyde pas nécessairement complètement tel que selon les équations 2.9 et 2.10. Cette oxydation partielle peut soit produire

du soufre élémentaire (équation 2.11) qui peut éventuellement s'oxyder à son tour en générant de l'acidité, soit résulter en la formation de pyrrhotite enrichie en soufre (et donc appauvrie en fer) par rapport au minéral de départ (équation 2.12) :



À 25 °C, la pyrrhotite peut s'oxyder de 20 à 100 fois plus rapidement que la pyrite (Nordstrom *et al.*, 2015).

Principaux facteurs influençant l'oxydation des sulfures

En plus de la disponibilité de l'eau et de l'oxygène comme réactifs dans les équations 2.4 à 2.11, plusieurs autres paramètres physiques, chimiques ou encore biologiques peuvent influencer la vitesse de génération et la qualité du DMA et du DNC. Les énergies d'activation de l'oxydation de la pyrite et de l'oxydation de la pyrrhotite sont similaires et varient d'environ 50 kJ/mol à des pH entre 2 et 4 jusqu'au double, soit environ 100 kJ/mol, à des pH près de la neutralité (6-8) (Blowes *et al.*, 2014). Janzen *et al.* (2000) n'ont cependant pas trouvé de lien clair entre la structure cristalline de la pyrrhotite (la valeur de x dans sa formule) et l'énergie d'activation. Le pH influence aussi la spéciation des métaux et la solubilité de leurs hydroxydes. Par exemple, la solubilité de Fe^{3+} ($Fe[OH]_3$) est généralement (selon les conditions du système) minimale à un pH de 8 (figure 2.6 ; Cravotta, 2008). L'accumulation en grandes quantités de minéraux secondaires tels que $Fe(OH)_3$ peut finir par former une couche indurée (*hardpan*) de faibles perméabilité et porosité. Une telle couche peut entraver le mouvement de l'eau et de l'oxygène vers les résidus sous-jacents, réduisant ou arrêtant leur oxydation (Elghali *et al.*, 2019). Sans nécessairement former de couche indurée, les minéraux secondaires peuvent aussi passiver les surfaces des minéraux réactifs.

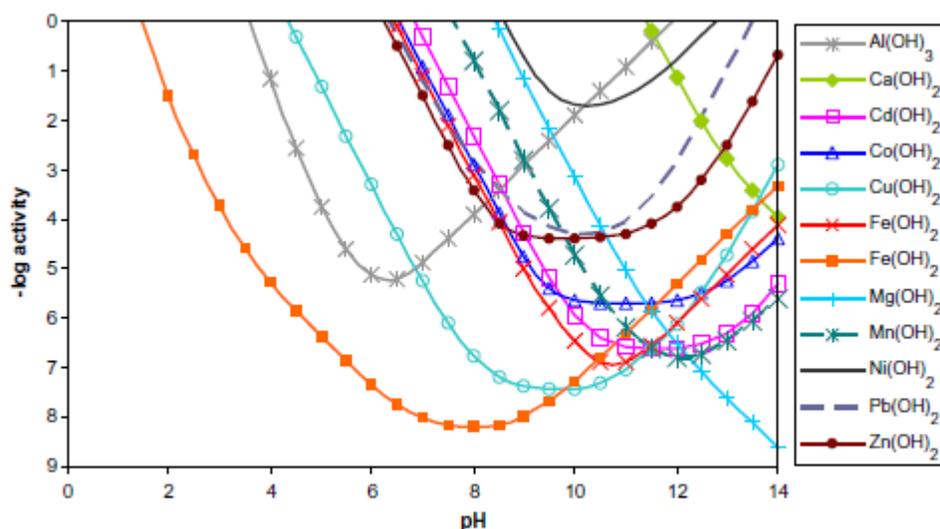


Figure 2.6 Solubilité de certains hydroxydes métalliques en fonction du pH à 25 °C. Note : la ligne avec des carrés pleins représente la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et non celle de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tel qu'indiqué dans la légende. Source : Solubilities of various metal hydroxide compounds as a function of pH at 25 °C. De « Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations », par C. A. Cravotta III, 2008, *Applied Geochemistry*, 23(2), p. 210 (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.003>). © 2014 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission.

Lorsque plusieurs sulfures métalliques différents sont en contact les uns avec les autres dans un milieu conducteur (tel qu'un DMA), il peut y avoir formation d'une cellule galvanique entre eux. Dans une cellule galvanique, le sulfure ayant le plus faible potentiel d'oxydoréduction sera oxydé préférentiellement, protégeant ainsi de l'oxydation le sulfure ayant le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé. Par exemple, la pyrite tend à être protégée en présence d'autres sulfures tels que la chalcopryrite et la sphalérite dont l'oxydation est, elle, accélérée (Chopard *et al.*, 2017).

Il est maintenant reconnu que de nombreux microorganismes peuvent vivre dans le DMA ou le DNC et catalyser, voire provoquer, certaines des réactions présentées précédemment. Parmi ceux-ci, deux bactéries acidophiles et mésophiles se démarquent. *Acidithiobacillus ferrooxidans* peut oxyder à la fois le Fe^{2+} et le S, alors qu'*Acidithiobacillus thiooxidans* peut oxyder le S seulement. L'action d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* permet d'accélérer la réaction 2.4 par un facteur 10 et la réaction 2.5 par un facteur allant jusqu'à 100 000 (Blowes *et al.*, 2014). Il est à noter que d'autres microorganismes peuvent être présents sur de larges intervalles de pH, acides ou neutres, et participer à ces réactions.

Enfin, la température est un important facteur d'influence sur la géochimie du drainage minier. Elle modifie la solubilité des minéraux (qui décroît généralement, mais augmente parfois, quand la température diminue), l'activité biologique et les taux de réaction (qui diminuent avec la température). La diminution du taux d'oxydation des sulfures quand la température diminue est conforme à la loi d'Arrhenius (Elberling, 2005). Il a été constaté que les résidus miniers pyriteux peuvent continuer de s'oxyder jusqu'à une température aussi basse que -11 °C (Elberling, 2005), tant que de l'eau non gelée est disponible (par exemple, si son point de congélation est abaissé par la présence importante d'espèces dissoutes).

2.6.2 Neutralisation du drainage minier acide et tamponnement du pH

Si l'oxydation des minéraux sulfureux peut générer de l'acidité, d'autres minéraux ont la capacité de neutraliser cette acidité via divers processus, notamment la libération d'ions OH^- ou CO_3^{2-} et la captation d'ions H^+ (par échange ionique ou hydratation). La calcite (CaCO_3) est l'un des principaux carbonates présents dans les rejets miniers et l'un des plus solubles, en plus d'avoir la capacité de maintenir le pH autour de la neutralité (Blowes *et al.*, 2014). Outre les carbonates, les hydroxydes et les silicates ont aussi un pouvoir neutralisant. Toutefois, la capacité d'un minéral à tamponner le pH est dépendante de sa réactivité (en plus des autres paramètres mentionnés précédemment qui ont aussi un effet sur la génération de DMA). Kwong (1993) a compilé les réactivités relatives (par rapport à la calcite) à un pH de 5 de divers minéraux potentiellement neutralisants (tableau 2.2).

Plusieurs minéraux typiques des pegmatites à spodumène, ou de leur environnement géologique, sont énumérés au tableau 2.2. Le spodumène, l'anorthite (feldspath calcique) et le grenat font partie du groupe des minéraux à « altération rapide » ; les amphiboles (présents dans l'amphibolite, roche encaissante commune des pegmatites à spodumène) et la biotite, du groupe des minéraux à « altération intermédiaire » ; les feldspaths plagioclases (dont l'albite, pôle sodique), du groupe à « altération lente » ; les feldspaths potassiques et la muscovite, du groupe à « altération très lente » ; enfin, le quartz fait partie du groupe des minéraux « inertes ».

Tableau 2.2 Réactivité relative (à un pH de 5) de certains minéraux potentiellement neutralisants.
Tableau adapté de Kwong (1993, p. 14).

Réactivité	Minéraux typiques	Réactivité relative (à un pH de 5)
Soluble	Calcite, aragonite, dolomite, magnésite, brucite	1
Altération rapide	Anorthite, néphéline, forstérite, olivine, grenat, jadéite, leucite, spodumène, diopside, wollastonite	0,6
Altération intermédiaire	Sorosilicates (épidote, zoïsite) Pyroxènes (enstatite, hypersthène, augite, hédénbergite) Amphiboles (hornblende, glaucophane, trémolite, actinolite, anthophyllite) Phyllosilicates (serpentine, chrysotile, talc, chlorite, biotite)	0,4
Altération lente	Feldspaths plagioclases (albite, oligoclase, labradorite) Argiles (vermiculite, montmorillonite)	0,02
Altération très lente	Feldspaths potassiques, muscovite	0,01
Inerte	Quartz, rutile, zircon	0,004

Dans un parc à résidus miniers sulfureux inactif et non restauré, les processus et considérations précédemment exposés font en sorte qu'il se développe une séquence caractéristique de réactions de neutralisation et de dissolution-précipitation des minéraux en réponse à la génération de DMA (figure 2.7). Cette séquence, qui migre le long du gradient hydraulique avec le temps, peut être résumée comme suit (Blowes *et al.*, 1994, 2014 ; Bussière et Guittonny, 2020) :

1. Dissolution de la calcite qui maintient le pH près de la neutralité (6,5-7,5), précipitation de sidérite, de gibbsite et de ferrihydrite ;
2. Une fois la calcite épuisée, dissolution de la sidérite qui maintient le pH entre 4,8 et 6,3, précipitation de gibbsite et de ferrihydrite ;
3. Une fois la sidérite épuisée, dissolution de la gibbsite qui maintient le pH entre 4,0 et 4,3 ;
4. Une fois la gibbsite épuisée, dissolution de la ferrihydrite qui maintient la pH autour de 3 ;
5. Une fois la ferrihydrite épuisée, dissolution des aluminosilicates à pH < 3,0.

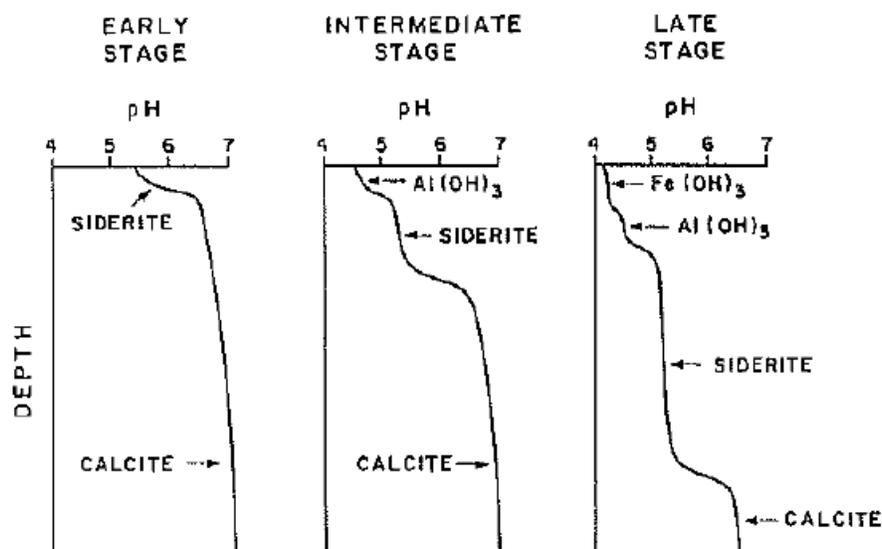


Figure 2.7 Séquence typique de neutralisation de l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Source : Development of pH-buffering zones during early, intermediate and late stages of sulfide oxidation. De « Acid-neutralization reactions in inactive mine tailings impoundments and their effect on the transport of dissolved metals » par D. W. Blowes, dans *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage* (p. 431), 1994, United States Department of the Interior (<https://doi.org/10.21000/JASMR94010429>). Publication du domaine public.

2.7 Essais de prédiction du comportement géochimique d'un matériau géologique

Il existe une grande variété d'essais, normés ou non, visant à prédire le comportement géochimique d'un matériau géologique. La plupart de ces essais ont pour but de déterminer si le matériau est générateur de DMA et d'estimer le temps de latence (*lag time*) avant que les lixiviats ne deviennent acides. Les essais prédictifs peuvent être regroupés en trois grandes catégories :

1. Les essais de lixiviation chimique, qui soumettent un échantillon à l'attaque d'un solvant à un ratio liquide/solide généralement élevé et durant une période de temps définie (quelques heures ou jours) ;
2. Les essais statiques, qui sont basés soit sur un titrage (qui dure quelques jours au maximum) de l'acidité ou de l'alcalinité de l'échantillon, soit sur des calculs effectués à partir des teneurs en soufre et en carbone (ou en minéraux acidogènes et neutralisants) de l'échantillon ;

3. Les essais cinétiques (ou dynamiques), lors desquels l'échantillon est soumis à des cycles répétés de mouillage-séchage, ou à une circulation continue de solvant, sur une durée de quelques semaines à plusieurs années.

Ces essais peuvent être exigés par les autorités réglementaires afin de déterminer les mesures de gestion à prendre pour un matériau minier donné, comme c'est le cas au Québec (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2020). Les essais de lixiviation, comme par exemple la *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2012), et les essais statiques n'ont pas pour but de prédire l'évolution temporelle des concentrations en métaux des lixiviats produits par les matériaux qui y sont soumis ; ils ne seront pas abordés ici. Des revues critiques des différents essais statiques et des essais cinétiques sont présentées dans Bouzahzah *et al.* (2014), Parbhakar-Fox et Lottermoser (2015) et Plante *et al.* (2020), notamment. Considérant que des essais cinétiques sont utilisés dans la présente thèse (section 3.1.4), les sections suivantes s'intéressent aux principaux types d'essais cinétiques et aux facteurs qui influencent les résultats obtenus selon le protocole et l'échelle de l'essai. Peu importe l'essai effectué, une caractérisation minéralogique détaillée est essentielle pour bien interpréter les résultats d'essais prédictifs (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013 ; Jamieson *et al.*, 2015). Il est possible qu'une fraction granulométrique minoritaire contrôle l'essentiel de la géochimie d'un matériau en raison du degré de libération des minéraux sources de contaminants (Ait-khouia *et al.*, 2023).

2.7.1 Cellule humide

L'essai en cellule humide est standardisé par la norme ASTM D5744-18 (ASTM International, 2018a). Un échantillon d'au moins 1 kg est rincé chaque semaine avec de l'eau déionisée qui est laissée en contact avec l'échantillon durant au moins 1 h. La norme impose un ratio liquide/solide de 1/1 ou 1/2. Il est suggéré que chaque cellule, cylindrique et munie d'un filtre ou d'un géotextile au fond, ait un diamètre interne de 10,2 cm et une hauteur de 20,3 cm dans le cas d'un échantillon passant 6,3 mm, ou un diamètre interne de 20,3 cm et une hauteur de 10,2 cm dans le cas d'un échantillon passant 150 µm. La norme ne prévoit pas de dispositif pour des échantillons plus grossiers. La cellule doit être maintenue à une température constante de 25 °C. L'humidité de l'échantillon doit être contrôlée selon deux options. L'option A impose de forcer l'aération de l'échantillon avec de l'air sec durant 3 jours, puis avec de l'air saturé en humidité relative (100%)

durant 3 autres jours avant de procéder au rinçage hebdomadaire. L'option B prévoit plutôt de garder l'échantillon sous une atmosphère dont l'humidité relative est maintenue entre 50 et 70% en tout temps. L'essai devrait durer au moins 20 semaines, voire plus selon les objectifs poursuivis.

Bien que centré sur la prédiction de la génération de DMA et couramment utilisé à cette fin, l'essai en cellule humide a aussi été utilisé plus récemment sur des matériaux potentiellement générateurs de DNC (*e. g.* Plante *et al.*, 2011a) et riches en terres rares (*e. g.* Edahbi *et al.*, 2018). Il y a plusieurs critiques récurrentes de cet essai dans la littérature scientifique, concernant en particulier les cycles d'aération sèche puis saturée de l'option A qui ne permettent pas une réactivité maximale des minéraux sulfureux (Bouzahzah *et al.*, 2015) et le ratio liquide/solide élevé, beaucoup plus élevé qu'en conditions réelles de terrain, qui lessive d'éventuels produits de réaction (Parbhakar-Fox et Lottermoser, 2015). La norme D5744-18 mentionne d'ailleurs que l'essai n'est pas conçu pour simuler des conditions de terrain, ce qui en constitue une limitation importante. Néanmoins, des comparaisons entre les résultats obtenus avec cet essai et ceux obtenus avec des essais de terrain à plus grande échelle ont parfois été tentées (*e. g.* Langman *et al.*, 2015).

2.7.2 Mini-cellule d'altération

La mini-cellule d'altération a été développée par Villeneuve *et al.* (2003) d'après les travaux de Cruz *et al.* (2001). Elle consiste en un entonnoir Büchner d'un diamètre interne de 5 à 10 cm au fond duquel se trouve un filtre en fibre de verre aux mailles de 0,45 μm . Une masse de 67 g d'échantillon est déposée sur le filtre. L'entonnoir est joint à un erlenmeyer muni d'un bouchon perforé (dans lequel l'extrémité de l'entonnoir est insérée) et d'un embout séparé. L'échantillon est mouillé avec 50 mL d'eau déionisée, qui est laissée en contact avec l'échantillon durant environ trois heures. Une succion est ensuite appliquée via l'embout afin de forcer la percolation du lixiviat dans l'erlenmeyer à travers le papier filtre. Le lixiviat est alors récupéré et analysé. L'échantillon est mouillé deux fois par semaine, typiquement aux jours 1 et 4, et laissé à l'air libre (ou sous atmosphère contrôlée, selon les objectifs poursuivis) le reste du temps. Cet essai a été conçu pour obtenir une réactivité des sulfures au moins semblable à celle observée durant l'essai en cellule humide, mais avec de petites quantités d'échantillon. Tout comme pour l'essai en cellule humide, l'essai en mini-cellule d'altération peut aussi être utilisé avec des matériaux peu ou pas générateurs d'acide (Plante *et al.*, 2011b) et le ratio liquide/solide demeure élevé.

2.7.3 Colonne

Le principe de l'essai en colonne est simple : un échantillon est placé dans un cylindre où le solvant est ajouté par le haut ou le bas. À la différence de l'essai en cellule humide ou de l'essai en mini-cellule d'altération, effectués sur des échantillons de faible masse, l'essai en colonne est hautement personnalisable et peut être utilisé selon une grande variété de configurations. Plante *et al.* (2020) mentionnent qu'un diamètre interne de 15 ou de 30 cm est courant et adapté pour des particules de diamètre inférieur à 2,3 ou 5 cm, respectivement. Cet essai permet d'avoir des colonnes suffisamment grandes pour y installer toutes sortes de capteurs (teneur en eau, température, succion, pression interstitielle, consommation d'oxygène) et de ports d'échantillonnage (gaz ou eaux interstitiels, échantillon lui-même) à diverses positions. Il est aussi possible de varier le ratio liquide/solide et la température ambiante afin de refléter plus fidèlement des conditions de terrain. Comme pour les cellules humides ou les mini-cellules d'altération, un filtre ou un géotextile (ou aussi ici une plaque poreuse, cette dernière permettant d'imposer une succion dans la colonne) est installé sous l'échantillon (et aussi au-dessus dans le cas d'un flux de liquide du bas vers le haut) afin d'empêcher la perte des particules les plus fines. La durée de l'essai devrait minimalement être de quelques semaines ou plus selon les objectifs poursuivis ; un essai ayant duré près de 14 ans est rapporté (White *et al.*, 2017). Toutes ces caractéristiques permettent d'utiliser les essais en colonnes pour divers objectifs, qu'il s'agisse du seul comportement géochimique à température ambiante (*e. g.* Benzaazoua *et al.*, 2004) ou de la simulation de scénarios de restauration d'aires d'entreposage (*e. g.* Demers *et al.*, 2009 ; Larochelle *et al.*, 2019).

2.7.4 Essais de terrain

Comme les essais en colonne, les essais de terrain peuvent être personnalisés selon les objectifs du projet, les quantités de matériaux disponibles et les moyens techniques et financiers à disposition (Plante *et al.*, 2020). Les barils de terrain (de simples barils remplis des matériaux à étudier et dont la face supérieure est retirée) et les cellules expérimentales (un tapis de géomembrane sur lequel les matériaux sont mis en place), autoportantes ou creusées, sont des dispositifs communs. Les cellules, en particulier, sont communément munies de divers capteurs et instruments (sondes, débitmètre, piézomètres, par exemple). Par rapport aux autres essais cinétiques, les essais de terrain ont l'avantage d'exposer les matériaux à des conditions climatiques réelles, donnant des résultats qui sont adaptés au site d'étude. Outre les coûts de construction et de suivi qui peuvent rapidement

devenir très importants, la disponibilité des matériaux en quantités suffisantes (les cellules de terrain font communément plusieurs dizaines de mètres cubes) est l'un des principaux obstacles à leur utilisation (Parbhakar-Fox et Lottermoser, 2015).

Dans la dernière décennie, quelques études où des résultats d'essais en cellules de terrain ont été comparés à ceux obtenus en laboratoire avec des essais à plus petite échelle ont été publiés. Ces études concernent les sites Lac Tio au Québec (Plante *et al.*, 2014), Diavik aux Territoires du Nord-Ouest (*e. g.* Langman *et al.*, 2015) et Antamina au Pérou (Vriens *et al.*, 2020) et portent sur des roches stériles (et non des résidus miniers). Parmi les principaux facteurs expliquant les différences entre les résultats obtenus à différentes échelles, se démarquent la surface minérale réactive disponible (Langman *et al.*, 2015 ; Vriens *et al.*, 2020) et le climat, qui influence la quantité d'eau non gelée disponible (Langman *et al.*, 2015) et le ratio liquide/solide (Plante *et al.*, 2014). Ces facteurs sont parmi les 16 que Maest et Nordstrom (2017) identifient pour expliquer pourquoi les résultats obtenus en laboratoire (cellules humides) peuvent différer des résultats obtenus sur le terrain. Plusieurs de ces 16 facteurs peuvent être regroupés en trois catégories : les propriétés physiques de l'échantillon (représentativité, granulométrie, surface réactive disponible, conditionnement subi), le climat (température, humidité, ratio liquide/solide) et le protocole expérimental (durée de l'essai, méthode de mouillage en laboratoire, écoulements préférentiels sur le terrain).

2.8 Considérations finales

2.8.1 État des connaissances sur la géochimie environnementale des pegmatites lithinifères

Le spodumène ne représente aujourd'hui qu'une part minoritaire des ressources connues de Li. Cependant, sa répartition sur tous les continents (par opposition aux salars sud-américains) lui confère des avantages géostratégiques et économiques certains. Le spodumène est extrait de quelques types spécifiques de pegmatites, où il peut être accompagné d'une variété de minéraux ayant eux aussi un potentiel économique tels que le béryl et les colombo-tantalates (pour ne nommer que ceux-là) ainsi que de roches stériles comme pour n'importe quel gisement. La production d'un concentré de spodumène se fait principalement au moyen de deux méthodes différentes qui peuvent être utilisées en complémentarité l'une de l'autre, la flottaison (séparation

par milieu dense, ou DMS [*dense medium separation*]) et la flottation (Tadesse *et al.*, 2019). Chacune de ces méthodes génère un résidu ayant des propriétés différentes, soit un rejet plutôt grossier et constitué de phases peu denses pour la DMS, et un rejet plus fin, ayant subi des conditionnements physico-chimiques et pouvant contenir des minéraux denses (si ceux-ci ne sont pas spécifiquement récupérés) pour la flottation. La composition finale de ces résidus (généralement composés de quartz et de feldspaths et, dans une moindre mesure, de spodumène résiduel et d'une variété de minéraux accessoires) dépend évidemment de la géologie propre à chaque site, mais ils ont tendance à se démarquer par leur teneur en spodumène résiduel (importante pour les résidus plus anciens ou provenant de gisements où la récupération du spodumène a été discontinuée). Ce constat est important d'un point de vue environnemental, car il est reconnu que le spodumène est un minéral facilement sujet à l'altération météorique et que cette altération libère le Li. De plus, cette altération peut être favorisée de manière observable par l'activité de divers microorganismes, notamment *Aspergillus niger*. Des données scientifiques, bien que très rares, montrent un enrichissement des eaux au voisinage d'une pegmatite lithinifère (ou de résidus issus d'une telle pegmatite) qui peut atteindre plusieurs milligrammes par litre. Ces valeurs sont similaires aux seuils où des effets délétères commencent à être observés lors de tests de toxicité effectués sur les daphnies (*Daphnia magna*), bien que, là encore, la littérature scientifique à ce sujet soit rare. La génération du DMA est beaucoup mieux décrite que la géochimie environnementale des pegmatites lithinifères (et des rejets issus de leur exploitation) et est l'objet d'un volume de recherche beaucoup plus important. Plusieurs essais, normés ou non et à différentes échelles, existent pour tenter de prédire le comportement géochimique des matériaux géologiques. La plupart d'entre eux ont été conçus avec l'objectif de prédire la génération de DMA ou de DNC, mais ils peuvent aussi être utilisés dans d'autres contextes. Les divergences entre les résultats obtenus avec des essais effectués en laboratoire et les comportements observés *in situ* ont de nombreuses causes qui ont parfois été quantifiées, les principales étant les conditions climatiques (en particulier la température et les ratios liquide/solide) et les caractéristiques des matériaux utilisés aux différentes échelles (granulométrie et surface spécifique, éventuel conditionnement). Peu importe l'échelle de l'essai, une caractérisation minéralogique détaillée est nécessaire pour interpréter ses résultats adéquatement.

2.8.2 Besoins en recherche

Très peu d'informations sont disponibles dans la littérature scientifique quant à l'impact, potentiel ou réel, de l'exploitation minière du spodumène. Les rejets miniers de pegmatites (lithinifères ou non) ont aussi été très peu étudiés, parfois sous l'angle d'une possible récupération de minéraux résiduels à valeur économique. Quelques études se sont penchées sur les eaux affectées par la présence de corps pegmatitiques minéralisés en Li, mais généralement dans un contexte autre que l'environnement (en exploration minière ou en microbiologie, par exemple) et sans beaucoup s'intéresser aux variabilités saisonnières ou à l'évolution temporelle de leur qualité. Même des publications récentes tentant de faire le point sur la question ne peuvent que constater l'extrême rareté de la documentation scientifique à ce sujet (Bradley *et al.*, 2017a,b ; Toupal *et al.*, 2022). Dans ce contexte, les différents aspects d'une évaluation complète du comportement hydrogéochimique de résidus miniers (cycles de mouillage-séchage répétés, effets des ratios liquide/solide et du climat, lien avec les propriétés physiques et hydrogéologiques, caractérisation minéralogique, effets d'échelle) n'ont pas encore été considérés ensemble, certains n'ayant pas été considérés du tout.

Pourtant, l'exploitation du spodumène n'est pas nouvelle et plusieurs aires d'accumulation de stériles et de résidus existent, certaines remontant à la première moitié du XX^e siècle. Il serait pertinent d'étudier la qualité des eaux de drainage et le degré d'altération des minéraux constitutifs de ces résidus afin d'avoir une idée de l'effet du vieillissement et d'une exposition prolongée aux conditions météorologiques de surface sur leur réactivité.

Certaines études semblent indiquer que les microorganismes ne favorisent qu'indirectement la dégradation du spodumène via la sécrétion de métabolites et l'acidification progressive du milieu. Les mécanismes d'interaction entre le spodumène et les microorganismes mériteraient d'être étudiés davantage, ainsi que la diversité microbiologique des pegmatites à spodumène, surtout que les études disponibles ne portent que sur un nombre somme toute limité de microorganismes.

La toxicité du lithium pour les organismes aquatiques (en particulier pour *Daphnia magna* et *Oncorhynchus mykiss*, utilisées dans la réglementation québécoise et canadienne) est elle aussi mal connue, et les seuils à partir desquels le contenu en Li devient néfaste varient d'une source à l'autre. L'évaluation de l'écotoxicité des eaux de drainage des résidus pegmatitiques, absente de la littérature scientifique disponible à ce jour, en devient d'autant plus compliquée.

En somme, l'étude du comportement hydrogéochimique des pegmatites à spodumène et des rejets qui en sont issus n'en est qu'à ses débuts, surtout en comparaison des rejets sulfureux. Alors que la demande mondiale en Li croît fortement et que les pegmatites lithinifères représentent toujours une source considérable et géostratégiquement intéressante de cet élément, il devient nécessaire de savoir quels sont les impacts environnementaux potentiels de ces matériaux, et à quoi ils sont dus, afin de pouvoir les gérer responsablement.

CHAPITRE 3 SITES D'ÉTUDE ET MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente les deux sites étudiés dans le cadre de cette thèse, Whabouchi et Québec Lithium, ainsi que la méthodologie suivie pour les caractérisations et les différents essais. La façon dont les essais et les caractérisations répondent aux OS et s'intègrent aux articles scientifiques produits est également détaillée à la fin du chapitre.

3.1 Site Whabouchi

Le site Whabouchi ($51^{\circ}40'55''\text{N}$, $75^{\circ}50'57''\text{O}$) est situé en Jamésie (Nord-du-Québec), à environ 28 km à l'est de la communauté crie de Nemaska et environ 300 km au nord-ouest de Chibougamau (figure 3.1). Le site est traversé par la route du Nord (km 276) et bordé à l'est par le lac du Spodumène. La compagnie Nemaska Lithium y construit présentement une mine de Li (spodumène) contenant des réserves (prouvées et probables) totalisant 36,6 Mt à une teneur moyenne de 1,30% Li_2O (Maguran *et al.*, 2019). Le secteur, dépourvu de pergélisol, est caractérisé par un climat sub-arctique (étés courts et frais, hivers longs et froids). Les températures quotidiennes moyennes sont de -20°C en janvier et de 17°C en juillet. Les précipitations moyennes totalisent annuellement 640 mm de pluie et 350 cm de neige (Maguran *et al.*, 2019).

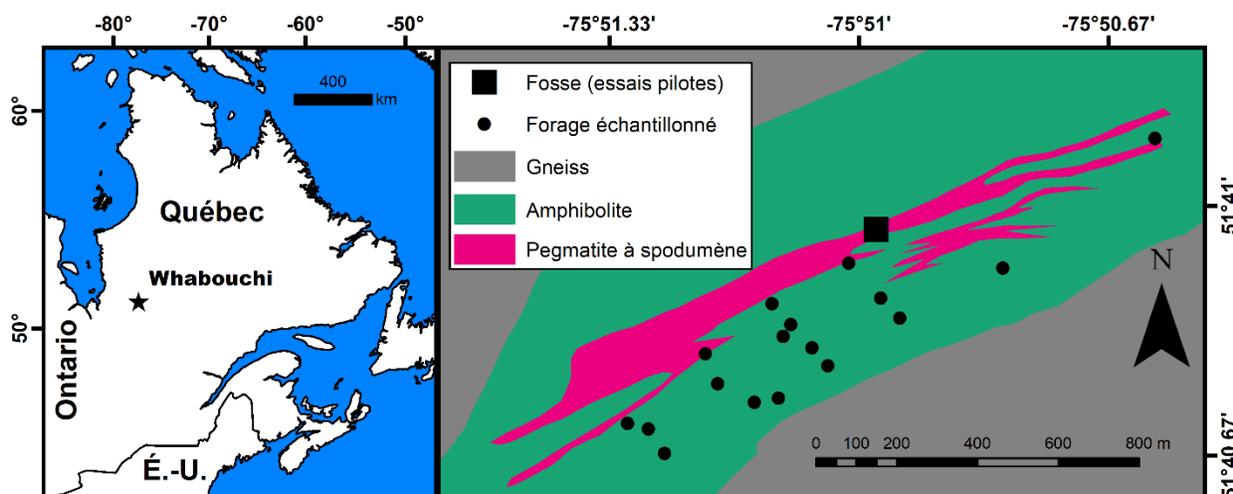


Figure 3.1 Localisation du site Whabouchi au Québec (gauche) et carte géologique générale de la pegmatite Whabouchi montrant l'emplacement des forages échantillonnés et de la fosse pour les essais pilotes (droite). À droite, tous les forages sont orientés vers le nord-ouest. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 2). Données géologiques tirées du SIGÉOM (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec, 2022).

3.1.1 Géologie du site

La pegmatite Whabouchi, du sous-type albite-spodumène de la famille LCT (figure 2.2), est en fait un essaim de filons interconnectés faisant 1,3 km de long pour une largeur variant entre 60 et 330 m (figures 3.1 et 3.2) et une profondeur de plus de 500 m. Elle est peu zonée, présentant aux contacts avec l'encaissant une zone aplitique (très finement grenue) riche en albite, suivie d'une zone riche en feldspaths potassiques et appauvrie en spodumène. Le reste (plus de 90% de la coupe transversale) est constitué d'une masse riche en quartz et en spodumène (Bynoe, 2014 ; Maguran *et al.*, 2019). L'intensité de la zonation peut varier d'un filon à l'autre, certains pouvant montrer un cœur de quartz-spodumène entouré d'une zone riche en albite (figure 3.3). Aucun cœur massif de quartz-spodumène n'a été trouvé pour l'essaim dans son ensemble, du moins pour l'instant (Maguran *et al.*, 2019). Le spodumène, se présentant sous forme de phénocristaux généralement verdâtres (figure 3.3) pouvant dépasser 50 cm de long, constitue jusqu'à 30% de la pegmatite ; le quartz en constitue environ 25%, la muscovite, plusieurs points de pourcentage, le reste étant surtout constitué de feldspaths (très majoritairement de l'albite). Plusieurs minéraux accessoires sont rapportés, tels que : béryl, apatite, grenat, lépidolite, biotite, oxydes (niobo-tantalates), pétalite et tourmaline (Bynoe, 2014). Certains filons de la pegmatite Whabouchi sont constitués de pegmatite stérile à quartz et feldspaths. La roche encaissante est constituée de metabasites : basalte (toit) et gabbro (mur) majoritairement composés d'amphiboles avec quartz et feldspaths et pouvant contenir quelques minéraux sulfureux accessoires (Maguran *et al.*, 2019). L'holmquistite (amphibole lithinifère) est abondante au contact avec la pegmatite Whabouchi (premiers 50 cm). La datation U-Pb de zircons et de monazites des pegmatites environnantes, incluant la pegmatite Whabouchi, donne un âge légèrement inférieur à 2,6 Ga (Bynoe, 2014).



Figure 3.2 Vue aérienne de la pegmatite Whabouchi en mai 2017. Le nord pointe vers le haut, un peu excentré vers la droite. L'image couvre une distance diagonale d'environ 1,5 km.

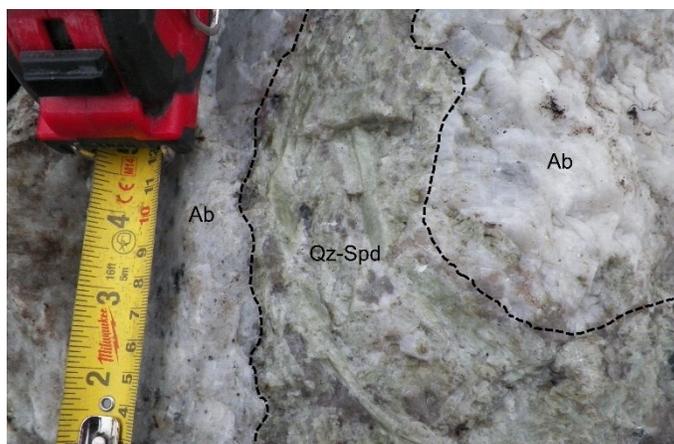


Figure 3.3 Exemple de zonation à l'échelle d'un filon individuel : cœur de quartz (Qz) et de spodumène (Spd) entouré d'une zone aplitique riche en albite (Ab). Figure tirée de Roy *et al.* (2023, p. 3).

3.1.2 Essais pilotes de concentration du spodumène

Entre 2016 et 2017, plusieurs centaines de tonnes de roche ont été extraites d'une petite fosse (figure 3.4, emplacement indiqué sur la figure 3.1) par Nemaska Lithium afin d'effectuer divers essais, dont des essais pilotes de concentration du spodumène (qui n'ont pas été réalisés dans le

cadre de cette thèse). Un diagramme généralisé présentant de façon simplifiée les étapes de ces essais est présenté à la figure 3.5. La figure 3.5 omet principalement les étapes de séparation magnétique, d'enlèvement des micas, de déschlammage (enlèvement des particules les plus fines) et les redondances ; une description complète et détaillée des essais pilotes effectués par Nemaska Lithium est donnée dans Maguran *et al.* (2019). Le minerai a d'abord été concassé à < 6,3 mm puis tamisé à 850 μm . La fraction retenue par le tamis a été soumise à une DMS en deux étapes (densité de 2,96 puis de 2,7) utilisant une suspension aqueuse de ferrosilicium comme milieu dense. Les particules dont la densité est supérieure à 2,96 sont considérées comme du concentré de spodumène. Celles ayant une densité inférieure à 2,7 sont rejetées. Les particules ayant une densité comprise entre 2,7 et 2,96, ainsi que la fraction passant le tamis de 850 μm , ont été broyées pour réduire leur granulométrie à 90% passant 500 μm et ont ensuite été utilisées pour alimenter des essais de flottation du spodumène effectués chez SGS Canada (Lakefield, Ontario). Les essais de flottation commençaient par une étape d'attrition des particules à un pH de 12 (ajusté avec du NaOH) suivie par une étape de conditionnement à un pH de 8 (ajusté avec du H₂SO₄) avant la flottation elle-même (avec un collecteur oléique). La teneur en eau massique des résidus a ensuite été abaissée à 14% avec un filtre-presse. Le taux de récupération du spodumène, tant par DMS que par flottation, n'a pas été optimal, ce qui a laissé beaucoup de spodumène résiduel dans les rejets produits (section 4.1.1).



Figure 3.4 Vue de la fosse (en mai 2017) d'où ont été prélevés le minerai ayant alimenté les essais pilotes de 2016-2017 et les roches stériles ayant servi à la construction des cellules de terrain.

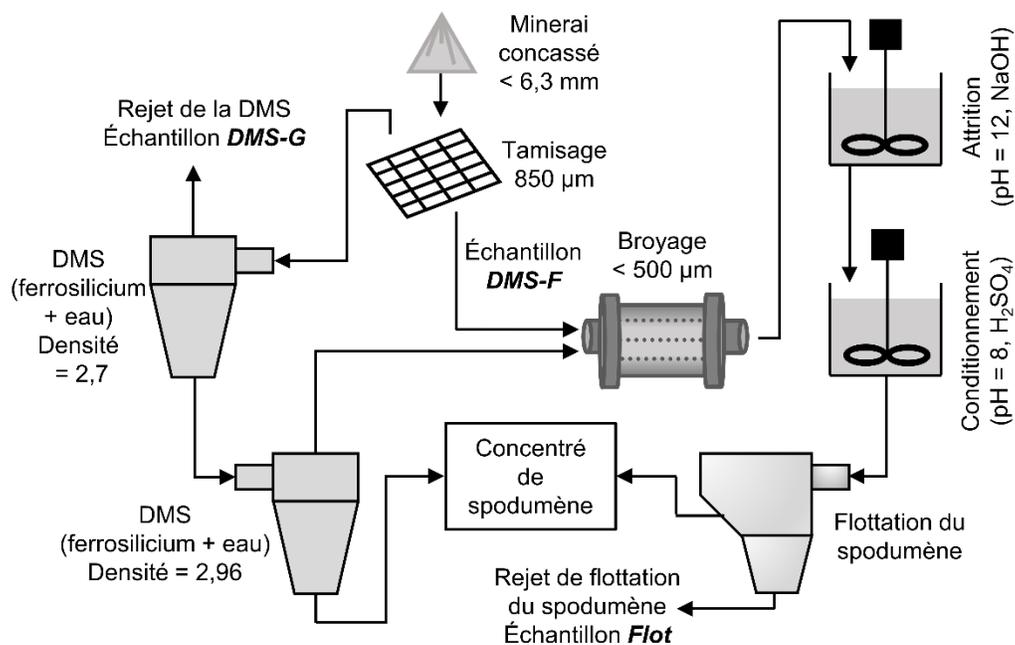


Figure 3.5 Schéma simplifié du circuit de traitement du minerai lors des essais pilotes de 2016-2017. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 4).

3.1.3 Échantillonnage et préparation des échantillons

3.1.3.1 Lithologies brutes

Des quarts ou des moitiés de carottes de forage (produites avant l'été 2016) ont été échantillonnées dans la carothèque du site Whabouchi, en dehors du cadre de cette thèse. Les géologues de Nemaska Lithium distinguaient cinq lithologies différentes qui ont toutes été échantillonnées. Deux lithologies proviennent de l'essaim de pegmatites : la pegmatite à spodumène (PàS, minerai) et la pegmatite stérile (Peg). Trois lithologies proviennent de la roche encaissante, stérile : du basalte (Bas), du gabbro (Gab) et une intrusion felsique (Fel). La sélection des échantillons avait pour but de maximiser la couverture spatiale du gisement selon ce qui était disponible à ce moment. La figure 3.1 indique l'emplacement des forages échantillonnés ; il est à noter que plusieurs lithologies pouvaient être présentes le long d'un même forage. Les quantités échantillonnées vont comme suit : 82,7 m de carottes provenant de 17 forages pour PàS ; 48,0 m provenant de 9 forages pour Peg ; 121,6 m provenant de 16 forages pour Bas ; 48,6 m provenant de 12 forages pour Gab ; et 30,1 m provenant de 3 forages pour Fel. L'annexe D présente la liste des forages (avec leur identifiant) et des intervalles échantillonnés pour chaque lithologie.

Pour chaque lithologie, tous les morceaux de carotte ont été concassés à sec à < 2 cm, mélangés, puis homogénéisés selon la méthode du quartage. Un sous-échantillon a été ensuite broyé à < 2 mm (pour les essais en mini-cellules d'altération) et un autre, pulvérisé à < 75 μm (pour certaines caractérisations chimiques).

3.1.3.2 Échantillon enrichi en oxydes de Nb-Ta

Des grains d'oxydes de Nb-Ta (Fe-Mn) de diamètre parfois millimétrique sont présents, bien que rares, dans le minerai (PàS). Sachant que les concentrés de tantalite peuvent contenir de l'U à la fois dans des inclusions micrométriques de minéraux uranifères et comme impureté dans la structure cristalline de la tantalite (Lehmann *et al.*, 2014) et que leur lavage libère de l'U dans l'eau (Carvalho *et al.*, 2021), l'effet de l'abondance en oxydes de Nb-Ta sur la lixiviation d'U a été étudié. Un sous-échantillon de PàS < 2 cm a été enrichi en oxydes de Nb-Ta en y ajoutant des grains triés manuellement dans un autre sous-échantillon de PàS < 2 cm. L'échantillon enrichi résultant (PàS-E) a été broyé à < 2 mm et séparé en deux sous-échantillons, l'un pour faire un essai en mini-cellule d'altération, l'autre pulvérisé à < 75 μm pour les caractérisations chimiques.

3.1.3.3 Rejets de traitement du minerai

Trois matériaux issus de la séquence de traitement du minerai pour la concentration du spodumène (figure 3.5) ont été échantillonnés au site Whabouchi dans le cadre de cette thèse. Le minerai tamisé à $< 850 \mu\text{m}$ (DMS-F), qui est conservé à l'extérieur (par terre sous une simple bâche), a été échantillonné en octobre 2017 à divers endroits aléatoires à la surface de sa pile (figure 3.6). Le rejet de flottation du spodumène (Flot) était lui aussi conservé par terre sous une bâche. Le tas a été échantillonné en divers endroits aléatoires après avoir été homogénéisé par la méthode du quartage (figure 3.7). Le rejet de la DMS (DMS-G) est conservé à l'extérieur sans protection en un empilement haut et large de plusieurs mètres. Des échantillons ont été prélevés à des endroits aléatoires à la surface de l'empilement (figure 3.8) en mai 2018, car il n'était pas possible de creuser beaucoup ou d'en déplacer une partie.



Figure 3.6 Pile de DMS-F au site Whabouchi en octobre 2017.

Un mélange (FlotF), constitué en parts égales (en masse) de Flot et de DMS-F, a été produit au site Whabouchi par la méthode du quartage avec une pelle mécanique (figure 3.9). Ce mélange a ensuite servi pour la construction de deux cellules expérimentales de terrain (voir la section 3.1.4.3). Des échantillons ont été prélevés à des moments aléatoires lors du remplissage des cellules de terrain.



Figure 3.7 Homogénéisation du rejet Flot (octobre 2017).



Figure 3.8 Vue partielle du sommet de l'empilement de rejet DMS-G (mai 2018).



Figure 3.9 Production du mélange FlotF en octobre 2017.

Pour chaque rejet et chaque mélange, les échantillons prélevés ont été combinés et homogénéisés selon la méthode du quartage. Un sous-échantillon a été prélevé et pulvérisé à $< 75 \mu\text{m}$ pour les caractérisations chimiques. Pour DMS-G, un autre sous-échantillon a été prélevé et broyé à $< 2 \text{ mm}$ pour un essai en mini-cellule d'altération.

3.1.4 Essais cinétiques

3.1.4.1 Mini-cellules d'altération

Les 5 lithologies (PàS, Peg, Bas, Gab, Fel) ainsi que les échantillons PàS-E et DMS-G (leur version broyée à $< 2 \text{ mm}$) et le ferrosilicium utilisé pour la DMS (FeSi) ont été soumis à un essai en mini-cellule d'altération au laboratoire selon un protocole inspiré de Villeneuve *et al.* (2003) et Plante *et al.* (2011b). Chaque cellule consiste en un entonnoir Büchner au fond duquel 67 g d'échantillon sont placés sur un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ de maille (figure 3.10). Le pourtour du filtre est enduit de graisse de silicone hydrophobe afin d'éviter les écoulements préférentiels. Les cellules sont rincées deux fois par semaine (aux jours 1 et 4) avec 50 mL d'eau déionisée. Le lixiviat est ensuite récupéré après un temps de contact de 4 h en appliquant une succion dans l'erlenmeyer sous-jacent. Le lixiviat du jour 1 est conservé au réfrigérateur ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) et combiné avec celui du jour 4, le mélange étant ensuite analysé (voir la section 3.1.8). Les cellules étaient laissées en permanence à température ambiante (environ $22 \text{ }^\circ\text{C}$) et protégées des poussières par une pellicule non scellée (qui laisse l'air circuler).



Figure 3.10 Vue de certaines des mini-cellules d'altération utilisées dans le cadre de cette thèse.

3.1.4.2 Colonnes

Les 5 lithologies, les 3 résidus et le mélange de résidus ont chacun été soumis à un essai cinétique en colonne au laboratoire (figure 3.11). Toutes les colonnes avaient un diamètre interne de 14 ou de 15 cm, ont été laissées en permanence à température ambiante (environ 22 °C) et étaient protégées des poussières par un filtre non scellé. Au début de chaque cycle de rinçage, 2 L d'eau déionisée sont ajoutés au sommet de chaque colonne. Cette quantité d'eau correspond à environ 110 mm (un mois) de pluie. Après un temps de contact de 4 h, la valve du drain de la colonne est ouverte, permettant au lixiviat de percoler par gravité. Le lixiviat est récupéré le lendemain puis analysé (voir la section 3.1.8).

Pour les 5 lithologies (PàS, Peg, Bas, Gab et Fel, leur version concassée à < 2 cm), les colonnes étaient hautes de 80 cm et contenaient environ 25 kg d'échantillon déposés sur un géotextile reposant sur des billes de plastique. Chaque cycle de rinçage durait 14 jours (rinçage au jour 1, collecte et analyse du lixiviat au jour 2, repos jusqu'au jour 14). Pour évaluer l'effet du régime hydrique sur la composition du lixiviat, le volume d'eau de rinçage a été doublé (4 L) aux cycles 10, 11 et 12, et réduit de moitié (1 L) aux cycles 16, 17 et 18.

Pour les trois résidus (DMS-F, Flot, DMS-G) et le mélange de résidus (FlotF), qui ont tous été étudiés tels qu'échantillonnés (sans modification de leur granulométrie), les colonnes étaient hautes de 50 cm et contenaient environ 15 kg d'échantillon déposés sur une céramique poreuse. Chaque cycle de rinçage durait 1 mois (rinçage au jour 1, collecte et analyse du lixiviat au jour 2, repos le reste du mois).



Figure 3.11 Vue de certaines des colonnes de laboratoire utilisées dans le cadre de cette thèse.

La porosité (n) calculée dans les colonnes de PàS, Peg, Bas, Gab, Fel, DMS-F, Flot et FlotF est comprise dans l'intervalle 0,35 – 0,40. Dans la colonne de DMS-G, $n = 0,28$ en raison de la granulométrie particulière de ce rejet (taille des particules comprise entre 850 μm et 6,3 mm).

3.1.4.3 Cellules expérimentales de terrain

En octobre 2017, trois cellules expérimentales ont été construites au site Whabouchi, sur un plateau de sable aménagé à environ 1 km au nord-ouest du gisement, dans les limites de la concession minière de Nemaska Lithium. Chaque cellule est une pyramide tronquée à base carrée (et est donc axisymétrique). Les roches stériles utilisées proviennent de la petite fosse ayant alimenté les essais pilotes (emplacement indiqué sur la figure 3.1) et se composent des quatre lithologies stériles (Peg, Bas, Gab, Fel) dans une proportion qui n'a pas été quantifiée. Les résidus utilisés sont le mélange FlotF. La géomembrane utilisée est en polychlorure de vinyle (PVC, *polyvinyl chloride*). Durant la saison chaude (de mai à octobre), un débitmètre à auget (TB0.5L, HyQuest Solutions) était installé à l'embouchure de chaque drain. La porosité des résidus après mise en place a été mesurée en enfonçant un anneau de volume connu dans les résidus et en mesurant la masse prélevée dans l'anneau. Dans le cadre de cette thèse, les cellules de terrain ont été utilisées jusqu'au 31 décembre 2021.

En octobre 2019, une station de mesures météorologiques (de la gamme HOBO de Onset) a été installée entre les trois cellules de terrain (figure 3.12). Elle comprend les capteurs suivants : température et humidité relative (S-THB-M002), irradiation solaire (S-LIB-M003), vitesse et direction du vent (S-WSET-B) et précipitations liquides (S-RGB-M002). Tous ces paramètres ont été mesurés à un intervalle d'une heure (ou une demi-heure en 2019-2020). La collecte de données a été brièvement interrompue entre juillet et août 2020 pour une raison inconnue et le pluviomètre n'a pas fonctionné en 2020.



Figure 3.12 Vue de la station de mesures météorologiques après son installation en octobre 2019.

Cellule de résidus seuls

La figure 3.13 présente une vue en coupe de la cellule de résidus seuls. La partie supérieure de la cellule fait 8 x 8 m à la base et 2 x 2 m au sommet pour une hauteur de 1 m. Son lysimètre, reposant sur la géomembrane, fait 8 x 8 m au sommet et 1 x 1 m à la base pour une hauteur de 0,5 m. La cellule contient en tout environ 40 m³ de résidus. Ceux-ci ont été déposés en deux couches qui ont chacune été compactées avec une plaque vibrante. La porosité finale obtenue est $n = 0,44$. Un drain situé au milieu de la base de la cellule permet de collecter le lixiviat. Une sonde de teneur en eau volumique (θ_w) et de température du sol (ECH₂O 5TM, METER Group Inc.) et une sonde de succion matricielle (ψ) (WATERMARK, Irrometer Company Inc.) ont été installées à 0,1 et 0,4 m de profondeur (par rapport au sommet) au milieu de la cellule. Les sondes ont été positionnées de façon à ne pas interférer avec leurs rayons de lecture respectifs. Des mesures avaient lieu à toutes les 6 heures (θ_w et température du sol) ou à toutes les 4 heures (ψ). Les mesures de ψ ont été intermittentes en 2018 pour une raison inconnue. Le débitmètre n'a fonctionné correctement que durant la saison 2018. Il a été débranché accidentellement au début de la saison 2019, n'a pas pu être installé en 2020 et n'a pas fonctionné correctement en 2021. Les étapes de la construction de cette cellule sont présentées à la figure 3.14.

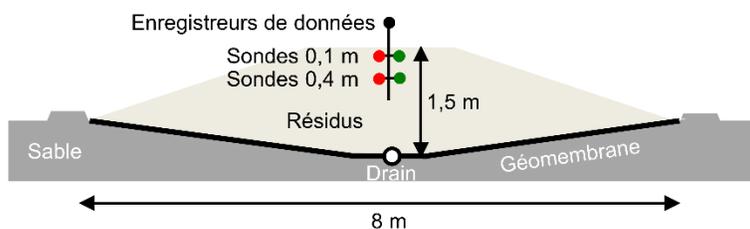


Figure 3.13 Schéma en coupe de la cellule de résidus seuls.

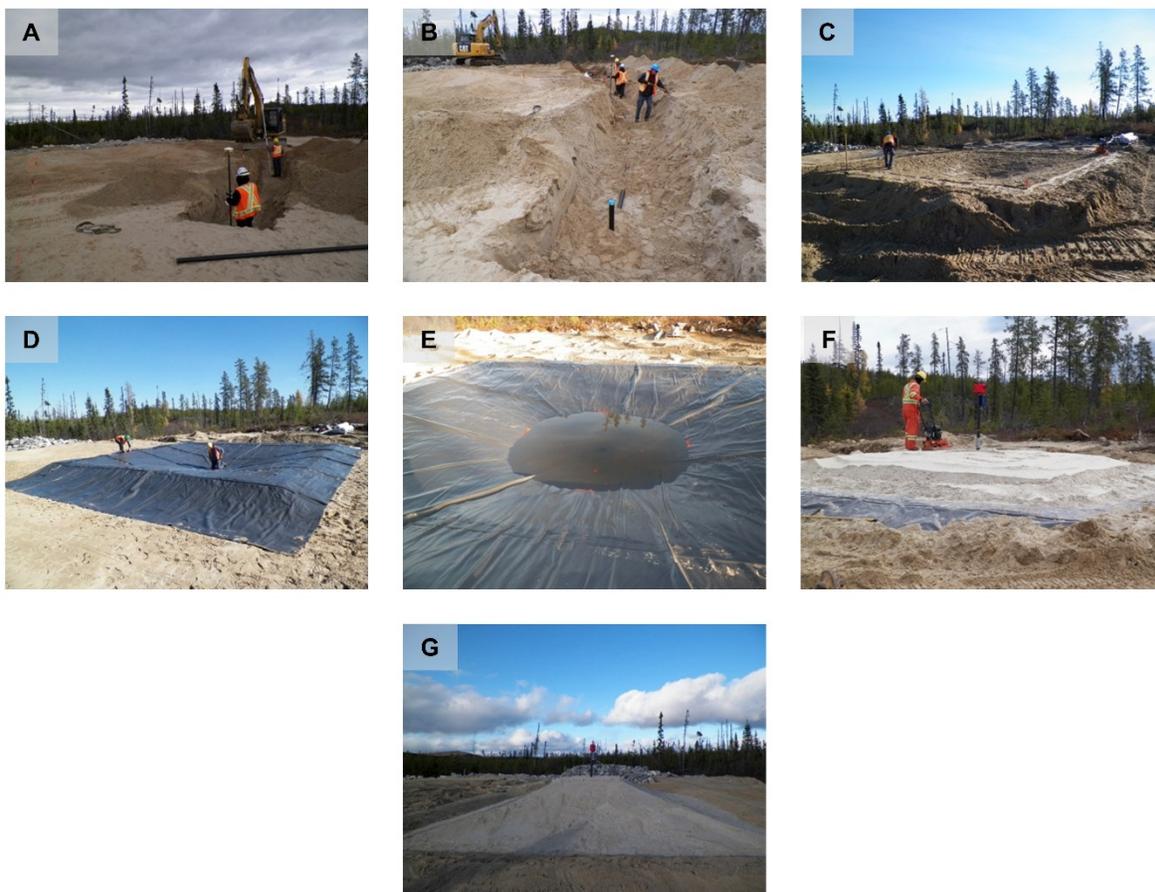


Figure 3.14 Étapes de la construction de la cellule de résidus seuls. A) Excavation d'une tranchée pour le drain. B) Mise en place du drain et remplissage de la tranchée. C) Mise en forme et compaction de l'empreinte de la cellule. D) Installation de la géomembrane et connexion du passe-paroi avec le drain. E) Test d'étanchéité. F) Remplissage de la cellule et compaction des résidus. G) Vue générale de la cellule achevée.

Cellule de roches stériles seules

La figure 3.15 présente une vue en coupe de la cellule de roches stériles seules. La partie supérieure de la cellule fait 8 x 8 m à la base et 6 x 6 m au sommet, pour une hauteur de 1 m. Son lysimètre, reposant sur la géomembrane, est constitué de sable (afin d'éviter de percer la géomembrane) et fait 8 x 8 m au sommet et 1 x 1 m à la base pour une hauteur de 0,5 m. La cellule contient en tout environ 49 m³ de roche et 12 m³ de sable. Un drain situé au milieu de la base de la cellule permet de collecter le lixiviat. Le débitmètre n'a pas pu être installé en 2020 et n'a pas fonctionné correctement en 2021. Les étapes de la construction de cette cellule sont présentées à la figure 3.16.

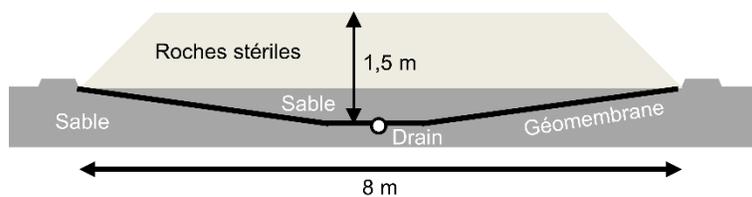


Figure 3.15 Schéma en coupe de la cellule de roches stériles seules.



Figure 3.16 Étapes de la construction de la cellule de roches stériles seules. A) Excavation d'une tranchée pour le drain. B) Mise en place du drain et remplissage de la tranchée. C) Mise en forme et compactation de l'empreinte de la cellule. D) Installation de la géomembrane et connexion du passe-paroi avec le drain. E) Test d'étanchéité. F) Remplissage du lysimètre avec du sable. G) Remplissage de la cellule. H) Vue générale de la cellule achevée.

Cellule de co-disposition des résidus et des stériles

La figure 3.17 présente une vue en coupe de la cellule de co-disposition. La cellule mesure 21 m x 21 m et est constituée d'une ceinture carrée de roches stériles (large de 6 m à sa base et de 2 m à son sommet pour une hauteur de 1 m) remplie en son centre de résidus ayant une hauteur maximale de 0,7 m par rapport au sol. Cette cellule contient deux lysimètres reposant chacun sur une géomembrane. L'un, situé au centre géométrique de la cellule et rempli de résidus, mesure 9 m x 9 m au sommet et 1 m x 1 m à la base pour une hauteur de 0,5 m. L'autre, situé sous le centre de la ceinture de stériles (côté est) et rempli de sable, mesure 3 m x 3 m au sommet et 1 m x 1 m à la base pour une hauteur de 0,5 m. La cellule contient en tout environ 201 m³ de roches stériles, 82 m³ de résidus et 2 m³ de sable. Un drain situé au milieu de la base de chaque lysimètre permet de collecter les lixiviats. Les résidus ont été déposés en deux couches qui ont chacune été compactées avec une plaque vibrante. La porosité finale obtenue est $n = 0,46$. Des sondes 5TM et WATERMARK ont été installées à 0,1 et 0,4 m de profondeur (par rapport à la surface de la cellule) à deux endroits dans les résidus : au milieu géométrique de la cellule et à 1 m de la bordure de stériles, côté ouest. Les sondes ont été positionnées de façon à ne pas interférer avec leurs rayons de lecture respectifs. Des mesures avaient lieu à toutes les 6 h (θ_w et température du sol) ou à toutes les 4 h (ψ). Au centre, en raison de divers problèmes avec l'enregistreur de données, les mesures de ψ n'ont commencé qu'en mai 2019. Près de la bordure, la prise de mesures a connu diverses interruptions intermittentes de moindres durées. Le débitmètre du centre n'a fonctionné correctement que durant la saison 2019, et celui sous les stériles a fonctionné en 2018 et en 2019. Ils n'ont pas pu être installés en 2020 et n'ont pas fonctionné correctement le reste du temps. Les étapes de la construction de cette cellule sont présentées à la figure 3.18.

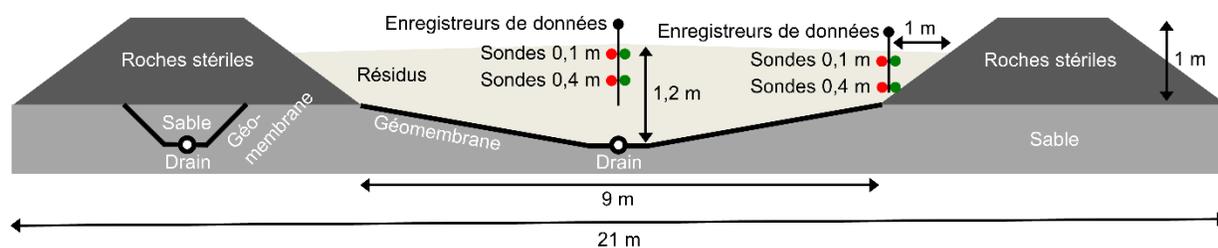


Figure 3.17 Schéma en coupe de la cellule de co-disposition des résidus et des roches stériles.
Exagération verticale : 1,4 x.



Figure 3.18 Étapes de la construction de la cellule de co-disposition des résidus et des stériles. A) Remplissage de la tranchée du drain principal (au centre) après son installation. B) Remplissage de la tranchée du drain secondaire (bordure est) après son installation. C) Mise en forme de l'empreinte du lysimètre principal. D) Installation de la géomembrane du lysimètre principal. E) Remplissage du lysimètre principal avec des résidus et compaction. F) Mise en place de la ceinture de roches stériles. G) Fermeture de la ceinture de roches stériles. H) Façonnement final de la cellule. I) Vue générale de la cellule achevée.

La figure 3.19 montre les trois cellules expérimentales de terrain achevées en octobre 2017.



Figure 3.19 Vue aérienne des cellules expérimentales de terrain en octobre 2017 après leur achèvement (gracieuseté de Nemaska Lithium).

3.1.5 Caractérisations physiques et chimiques

La granulométrie des échantillons utilisés tels quels (sans réduction de la taille de leurs particules) et de ceux concassés à < 2 cm a été déterminée par tamisage sec selon la norme ASTM D422-63 (ASTM International, 2007). La granulométrie des échantillons broyés à < 2 mm et du FeSi a été déterminée avec soit un granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000, soit un granulomètre laser Microtrac S3500. Les teneurs totales en soufre et en carbone ont été mesurées par infrarouge après combustion en utilisant un four à induction Eltra CS-2000. La composition chimique des échantillons a été déterminée par un laboratoire externe (SGS Canada) par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, *inductively coupled plasma mass spectrometry*) suivant une fusion au peroxyde de sodium, sauf pour Ca et Na et la composition chimique du FeSi, qui ont été déterminés par ICP-MS suivant une digestion par HCl/HClO₄/HF/HNO₃. Le potentiel de neutralisation d'acidité (PN) des lithologies de roches stériles a été établi selon la méthode Sobek

telle que modifiée par Lawrence et Wang (1997). La densité relative à l'eau (G_s) des échantillons a été déterminée avec un pycnomètre à hélium Micromeritics selon la norme ASTM D4892-14 (ASTM International, 2019). La surface spécifique (en m^2/kg) des échantillons a été estimée à partir de leur distribution granulométrique selon l'équation 3.1 :

$$Surface\ spécifique = \frac{6}{\rho} \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{d_i} \quad (3.1)$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon (en kg/m^3) et c_i est la masse (kg) de la fraction i ayant un diamètre d_i (m).

3.1.6 Caractérisations hydrogéologiques

La conductivité hydraulique à saturation (k_{sat}) des rejets DMS-F et Flot ainsi que du mélange FlotF a été mesurée en duplicata avec des perméamètres à charge constante en suivant la norme ASTM D2434-22 (ASTM International., 2022). Les résultats ont été corrigés pour la température. La courbe de rétention d'eau (CRE) du mélange FlotF a été déterminée au laboratoire avec une colonne de 1 m de haut ayant un diamètre interne de 15 cm suivant un protocole de Peregoedova (2012). Les essais de détermination de k_{sat} ($n = 0,42-0,43$) et de la CRE ($n = 0,44$) ont été effectués à une porosité similaire à celle des résidus des cellules de terrain ($n = 0,44-0,46$). La CRE du mélange FlotF a été utilisée pour obtenir les paramètres descriptifs de van Genuchten (α_{vG} et n_{vG}) avec le logiciel RETC (version 1.0) (van Genuchten *et al.*, 1991). Une calibration des sondes 5TM spécifique au mélange de résidus FlotF a été réalisée selon un protocole décrit dans Coulombe (2012) et basé sur les recommandations du fabricant. Cette calibration a par la suite été appliquée aux données brutes générées par les sondes 5TM. La courbe de calibration obtenue est montrée à l'annexe E.

3.1.7 Caractérisations minéralogiques

Les matériaux suivants ont été analysés par QEMSCAN® (*Quantitative Evaluation of Minerals by SCANNing electron microscope*, évaluation quantitative des minéraux par microscope électronique à balayage) chez XPS Expert Process Solutions : les 5 lithologies brutes (PàS, Peg, Bas, Gab, Fel) et le rejet DMS-G broyés à < 2 mm ainsi que les rejets Flot et DMS-F (à granulométrie non modifiée). Les analyses par QEMSCAN® ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 650 (ou 650F) avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

(EDS, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, détecteur Bruker SDD) à une résolution comprise entre 0,5 et 2,5 μm . Des analyses par microsonde électronique (EPMA, *electron probe microanalyzer*) Cameca SX-100 avec spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS, *wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*) calibrée sur des matériaux de référence ont été effectuées sur divers minéraux des échantillons pour QEMSCAN[®]. Ces analyses ont été effectuées à un voltage de 15 ou de 20 kV et sous un courant de 10 ou de 20 nA. Les analyses EPMA ont été effectuées en premier afin d'utiliser leurs résultats pour améliorer l'identification des minéraux par QEMSCAN[®]. Les minéraux lithinifères (spodumène, pétalite, micas lithinifères) et le béryl ont été identifiés par le système QEMSCAN[®] avec leurs ratios Al/Si et leur contenu accessoire en Fe (le spodumène du site Whabouchi étant connu pour contenir du fer, ce qui lui donne sa couleur verte).

Des grains individuels en sections polies ont aussi été observés au microscope optique (MO) et au MEB-EDS (Hitachi S-3500 N) à l'UQAT et au MEB-EDS (Zeiss Sigma 300) dans un laboratoire externe (IOS Services Géoscientifiques). La composition minéralogique des matériaux a aussi été analysée par diffraction des rayons X (DRX). L'identification des pics des diffractogrammes a été réalisée avec le logiciel DIFFRAC.EVA (version 5.2) (Bruker, 2018) et les proportions massiques des minéraux ont été estimées avec le logiciel DIFFRAC.TOPAS (version 4.2) (Bruker, 2009) par simulation Rietveld. Les diffractogrammes ont été acquis à deux endroits : à l'UQAT avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement $\text{CuK}\alpha$) à une vitesse de 0,02°/s pour des valeurs de 2θ entre 5 et 70° (Peg, PàS, Bas, Gab, Fel) ou chez XPS Expert Process Solutions avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement $\text{CoK}\alpha$) à un taux d'acquisition de 0,02° et 0,185 s par incrément pour des valeurs de 2θ entre 5 et 70° (Flot, DMS-F, DMS-G, FlotF). Cette méthode, avec ces paramètres d'acquisition, ne peut typiquement pas quantifier les minéraux constituant moins de 1% (en masse) environ de l'échantillon, en raison notamment du bruit de fond et de la superposition de pics. La forme des minéraux peut également introduire des biais de quantification, les minéraux plats et allongés (comme les micas, par exemple) tendant à être surestimés avec cette méthode.

3.1.8 Analyse des lixiviats

Le jour même de leur collecte, les lixiviats ont été analysés pour le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la conductivité électrique en utilisant des sondes calibrées de façon standard. L'alcalinité et l'acidité ont été déterminées par titrage avec du H_2SO_4 (pH de fin : 4,5) ou du NaOH

(pH de fin : 8,3), respectivement. Le contenu en ions majeurs et traces a été mesuré par ICP sur des sous-échantillons ayant été, le jour de leur collecte, filtrés avec un filtre de nylon de 0,45 µm de maille et acidifiés à 2% HNO₃ (grade environnemental). Un sous-échantillon filtré avec un filtre de nylon de 0,22 µm de maille était aussi produit avec les lixiviats des colonnes afin de vérifier si des colloïdes passant le filtre de 0,45 µm de maille avaient pu se former (Nordstrom, 2011). Deux autres sous-échantillons étaient aussi produits avec les lixiviats des cellules de terrain : l'un, filtré avec un filtre de nylon de 0,45 µm et sans préservatif ajouté, était analysé par chromatographie ionique pour la quantification d'anions communs ; l'autre était acidifié à 2% HNO₃ sans être filtré et analysé par ICP afin d'obtenir les concentrations « totales » incluant les colloïdes en suspension.

Les sous-échantillons acidifiés des colonnes, de certaines mini-cellules (Bas, Gab, Fel) et des cellules de terrain de 2017 à 2020 ont été analysés à l'interne à la fois par ICP-AES (*inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy*, spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif) et par ICP-MS. Les sous-échantillons acidifiés des autres mini-cellules et des cellules de terrain en 2021 ont été analysés par ICP-MS dans un laboratoire externe (Activation Laboratories).

3.1.9 Calculs d'équilibre thermodynamique

Le logiciel Visual MINTEQ (version 3.1) (Gustafsson, 2013) a été utilisé pour calculer la spéciation des espèces chimiques en solution et les indices de saturation (IS) de divers minéraux dans chaque lixiviat. La base de données incluse par défaut dans le logiciel a été utilisée en y ajoutant des minéraux (anorthite, feldspath potassique, haiweeite, muscovite, pétalite, spodumène et uranophane) pour lesquels les données thermodynamiques proviennent de la base de données « thermo.tdat » du logiciel Geochemist's Workbench (version 16) (Aqueous Solutions LLC, 2022). Pour l'uranophane, des données thermodynamiques provenant de Shvareva *et al.* (2011) ont aussi été utilisées. Les valeurs sous la limite de détection ont été traitées comme des 0 afin de permettre au logiciel d'effectuer tout de même des calculs.

3.2 Site Québec Lithium

Le site Québec Lithium (48°24'54''N, 77°48'11''O) est situé à environ 35 km au nord de Val-d'Or et environ 30 km au sud-est d'Amos, sur le territoire de la municipalité de La Corne (Abitibi-Témiscamingue). Le site a un climat continental froid et humide, les températures quotidiennes

maximales moyennes étant de 23,3 °C en juillet (la plus chaude) et de -11,5 °C en janvier (la plus froide) à Amos (Gouvernement du Canada, 2023). Les accumulations annuelles moyennes de pluie et de neige sont respectivement de 675,7 mm et de 253,3 cm (Gouvernement du Canada, 2023).

3.2.1 Historique du site et procédé de traitement du minerai

De 1955 à 1965, la *Québec Lithium Corporation* a exploité sur le site une mine souterraine et une usine de sels de lithium (figures 3.20 et 3.21). Le minerai était constitué de filons de pegmatite à spodumène d'âge archéen, les roches encaissantes étant de l'amphibolite, de la granodiorite et du schiste à biotite (Stone et Selway, 2009). Ces filons, ainsi que plusieurs autres dans ce secteur, sont liés au batholite de Preissac-La Corne (Boily *et al.*, 1988). Une faille d'importance régionale, la faille de Manneville, est visible près du gisement et marque la limite d'une vallée d'orientation est-ouest entre les lacs Lortie et Roy (figure 3.22A). Dans cette vallée, des résidus provenant surtout de la concentration du spodumène, mais aussi de la lixiviation du concentré, ont été déposés sous forme de pulpe acheminée par tuyaux (figure 3.22B). Des digues en enrochement ont été construites aux deux extrémités (est et ouest) du parc à résidus. Celui-ci est approximativement long de 450 m et large de 50 m, pour une épaisseur maximale d'environ 15 m à son extrémité est. Selon des données de production légèrement incomplètes (Plasse, 1972), environ 900 000 tonnes de minerai contenant en moyenne 1,42% Li_2O (environ 18% de spodumène en masse) ont été extraites et traitées sur place. Le taux de récupération du spodumène a varié entre 75,6 et 95,0%, pour une moyenne de 81,0%.



Figure 3.20 Vue des installations de surface de la mine Québec Lithium en 1955, durant leur construction. Source : Bibliothèque et Archives nationales du Québec (BANQ), Fonds du ministère des Richesses naturelles, Surface Plant., Québec Lithium Corp., Comté de Lacorne (Photographe inconnu – 1955). Reproduit avec permission.



Figure 3.21 Vue des installations de surface de la mine Québec Lithium le 15 octobre 1959. Source : Société d'histoire et de généalogie de Val-d'Or, fonds P107 – Armand Beaudoin. Reproduit avec permission.

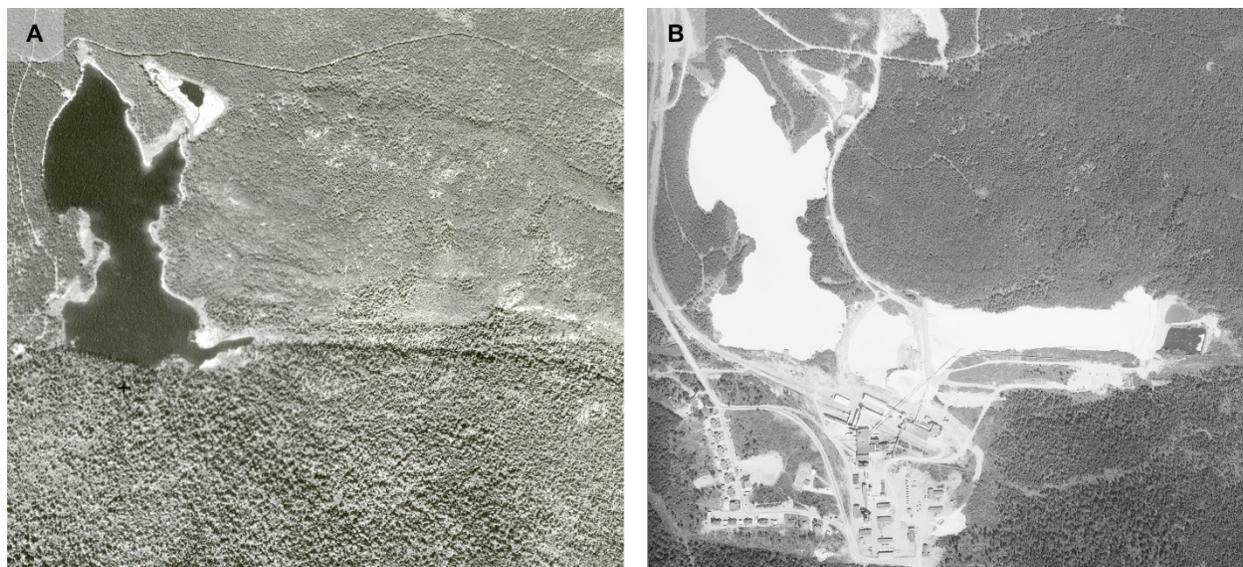


Figure 3.22 Photographies aériennes historiques du site Québec Lithium (le nord pointe vers le haut, le lac à gauche est le lac Lortie). A) Vue le 31 août 1945 (avant l'exploitation minière).

Source : Photo A9651-065, Photothèque nationale de l'air, Ressources naturelles Canada.

Reproduit avec permission. B) Vue le 25 juin 1963 (durant l'exploitation minière). Source : Photo A18077-173, Photothèque nationale de l'air, Ressources naturelles Canada. Reproduit avec permission.

Divers produits minéraux étaient fabriqués sur place : des concentrés de spodumène (6% Li_2O) pour la fabrication de verre (*glass grade*, à faible teneur en Fe) et de produits chimiques (*chemical grade*, à teneur en Fe plus élevée), produits de façon intermittente entre 1955 et 1965 ; du concentré de feldspaths (2 640 tonnes de 1958 à 1959) ; de l'hydroxyde de lithium monohydrate (540 tonnes de 1963 à 1964) ; du carbonate de lithium (2 600 tonnes de 1961 à 1965) ; et du chlorure de lithium (période et quantité non spécifiées) (Deland, 1961 ; Plasse, 1972). Pour la concentration du spodumène, le minerai était broyé à $< 500 \mu\text{m}$, puis le concentré était récupéré selon un procédé de flottation conventionnel utilisant de l'acide oléique comme collecteur. Pour la production de carbonate de lithium, le concentré de spodumène était calciné à $1\ 040\ ^\circ\text{C}$ pour convertir l' α -spodumène naturel en β -spodumène lixiviable, puis pulvérisé à 90% passant $75 \mu\text{m}$ avant d'être soumis à un procédé de carbonatation. Ce procédé, ayant un taux de récupération du lithium de 74%, soumettait le concentré calciné à une lixiviation en autoclave pressurisée par une liqueur saturée en Na_2CO_3 pendant 1 h à une température de $205\ ^\circ\text{C}$. Une fois le mélange refroidi à $26\ ^\circ\text{C}$, du CO_2 sous pression était injecté, puis la boue résultante était rincée et filtrée, le filtrat final étant rejeté (Surveyer, Nenniger & Chenevert Inc., 1974). Ce procédé pouvait être ajusté selon le sel de

Li qui était désiré et générant divers silicates sodiques, particulièrement des zéolites, comme sous-produits (Archambault *et al.*, 1963). Il semble que la production de sels de Li était mineure par rapport à la production de concentrés de spodumène. Les opérations ont cessé en 1965 et le complexe a été fermé et laissé sous une forme d'abandon surveillé durant plusieurs décennies, les installations de surface étant éventuellement démolies. La surface du parc à résidus a été végétalisée dans les années 1990 et 2000 par le dernier propriétaire privé du site, avant que le Gouvernement du Québec n'accepte d'en prendre la responsabilité (Stone et Selway, 2009). La végétalisation n'a consisté qu'à ensemercer la surface des résidus de façon répétée avec des espèces végétales indigènes. En 2020, la végétation était bien établie et autosuffisante (figure 3.23). De façon intermittente depuis 2013, le gisement est exploité à ciel ouvert avec de nouvelles installations sans lien avec le vieux parc à résidus.

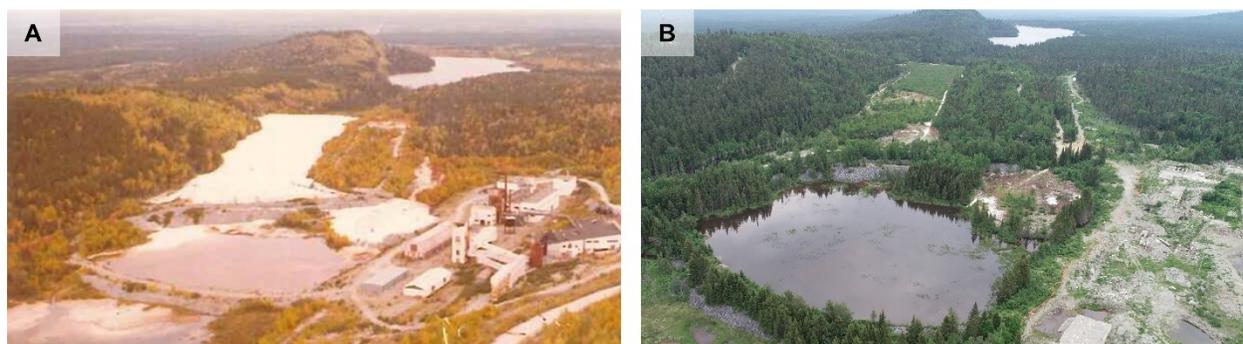


Figure 3.23 Vue aérienne du site Québec Lithium (regard vers l'est) après la fermeture du complexe. L'étendue d'eau en haut au centre est le lac Roy. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. 3). A) Vue du site le 21 septembre 1977. Gracieuseté du Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (photographe inconnu). B) Vue du site le 2 juillet 2020. Gracieuseté de Stéphan Grenier, Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec.

3.2.2 Carottage et préparation des échantillons solides

Afin de prélever des carottes de résidus, cinq forages verticaux (F1 à F5) positionnés le long d'une ligne diagonale reliant les deux extrémités du parc à résidus (figure 3.24) ont été réalisés du 16 au 19 juillet 2020. Chaque forage est continu de la surface jusqu'à des profondeurs allant de 6,10 à 9,75 m. Une foreuse mécanique à poussée directe (Geoprobe 540MT) a été utilisée (figure 3.25). Cette foreuse récolte directement les carottes dans des cylindres de PVC longs de 1,22 m et ayant un diamètre interne de 4,2 cm. Après remontée, chaque carotte a été immédiatement scellée avec des bouchons de vinyle afin d'éviter les pertes de matériel, le séchage ou la modification des

conditions redox de l'échantillon (figure 3.26). Les carottes ont ensuite été conservées congelées afin de faciliter leur manipulation et pour prévenir la migration de l'eau interstitielle et toute activité microbienne. Les carottes ont été coupées, à l'état congelé, en sections d'environ 20 cm de hauteur réparties de façon à ne pas chevaucher différentes strates lorsque celles-ci étaient visibles à l'œil nu. Chaque section a été séchée à l'air à 60 °C et homogénéisée selon la méthode du quartage. L'humus présent à la surface de chaque forage (< 5 cm) a été exclu des caractérisations.

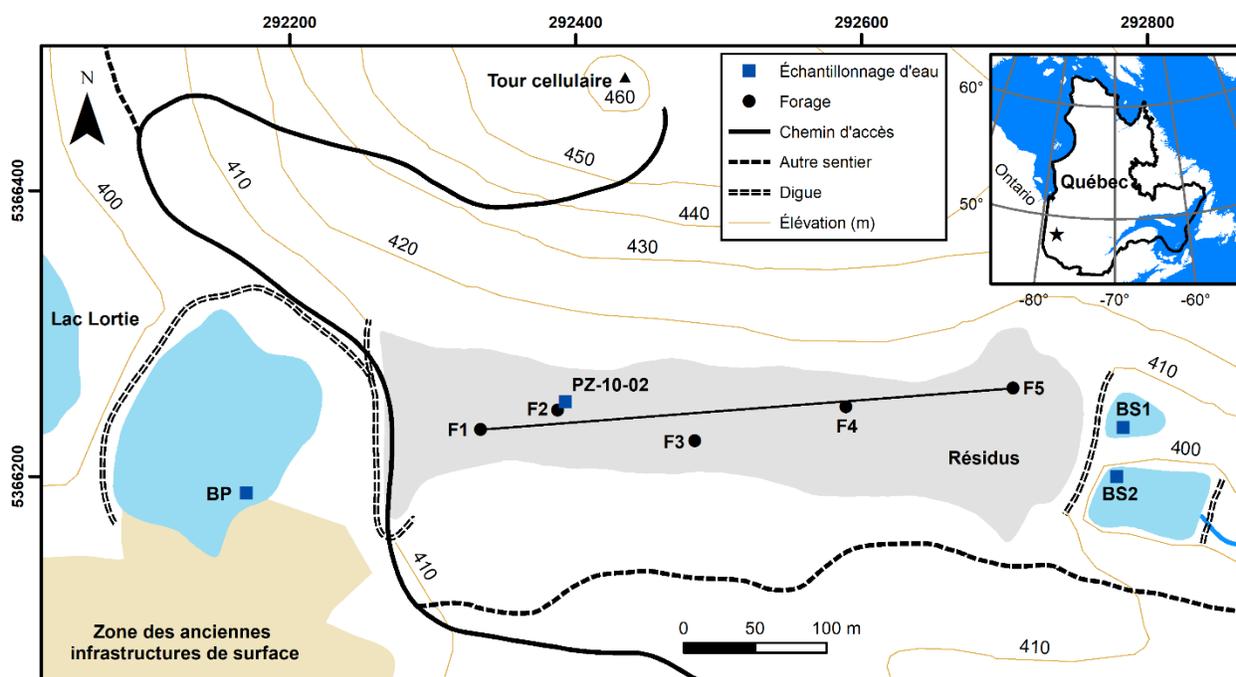


Figure 3.24 Plan schématique du site Québec Lithium en 2020 montrant l'emplacement des forages réalisés et des échantillons d'eau prélevés. Projection cartographique : UTM NAD 1983 zone 18N. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 2).



Figure 3.25 Foreuse Geoprobe 540MT en cours d'utilisation au site Québec Lithium.



Figure 3.26 Carottes de résidus prélevées lors du forage 4. Le ruban à mesurer fait 1,22 m.

3.2.3 Caractérisations physiques et chimiques

Soixante-et-un sous-échantillons ont été soumis à des caractérisations physiques et géochimiques détaillées (figure 3.27). La distribution granulométrique a été déterminée avec un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 pour la fraction $< 900 \mu\text{m}$ et par tamisage sec selon la norme

ASTM D422-63 (ASTM International, 2007) pour la fraction $> 900 \mu\text{m}$ (un seul sous-échantillon). Le pH de pâte a été mesuré avec une électrode de pH dans un mélange de 10 mL d'eau déionisée et 10 g d'échantillon sec ; ceci est aussi appelé *surface rinse pH* (pH de rinçage de surface) dans des publications de référence (*e. g.* Price, 2009). La mesure a été prise immédiatement après le mélange afin d'obtenir le pH de pâte instantané de l'échantillon dans son état actuel d'altération. Les contenus totaux en S et en C ont été déterminés par infrarouge après combustion en utilisant un four à induction Eltra CS-2000. Le contenu en carbone organique a été déterminé par coulométrie. La composition chimique des échantillons a été déterminée par ICP-MS suivant une fusion au peroxyde de sodium, sauf pour Ca et Na qui ont été déterminés par ICP-MS suivant une digestion par HCl/HClO₄/HF/HNO₃. Le contenu en carbone organique et la composition chimique ont été déterminés dans un laboratoire externe (SGS Canada). Des estimations en deux dimensions (2D) de la distribution spatiale de différents paramètres physico-chimiques individuels ont été réalisées par interpolation bilinéaire avec le logiciel Oasis Montaj version 20211201.32 (Seequent, 2021).

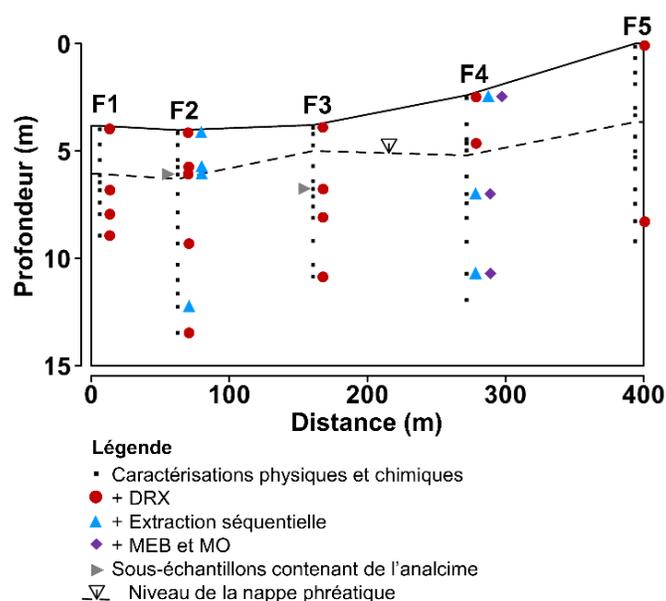


Figure 3.27 Coupe schématique du parc à résidus du site Québec Lithium indiquant la position spatiale des sous-échantillons analysés et les analyses effectuées sur chacun d'eux. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 4).

3.2.4 Minéralogie

Dix-sept sous-échantillons choisis à différentes profondeurs et provenant de tous les forages (figure 3.27) ont été analysés par DRX. Les diffractogrammes ont été acquis chez XPS Expert Process Solutions avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement CoK_α) à un taux d'acquisition de $0,02^\circ$ et $0,185$ s par incrément pour des valeurs de 2θ entre 5 et 70° . L'identification des pics des diffractogrammes a été réalisée avec le logiciel DIFFRAC.EVA (version 5.2) (Bruker, 2018) et les proportions massiques des minéraux ont été estimées avec le logiciel DIFFRAC.TOPAS (version 4.2) (Bruker, 2009) par simulation Rietveld. Trois sous-échantillons du F4 (figure 3.27) provenant de positions distinctes le long du forage (surface, milieu, fond) ont été observés de façon plus détaillée. Les textures de surface de grains de spodumène bruts (non polis et non métallisés) ont été observées dans un laboratoire externe (IOS Services Géoscientifiques) avec un MEB Zeiss Evo MA15 en mode électrons rétrodiffusés sous une pression variable en utilisant une source d'électron en LaB_6 . Des observations de sections polies au MO en lumière transmise ont aussi été effectuées à l'UQAT. Ces trois sous-échantillons ont aussi été montés en sections polies et soumis à une détection automatisée des particules porteuses d'U réalisée dans un laboratoire externe (IOS Services Géoscientifiques) en utilisant un MEB-EDS Zeiss Sigma 300 équipé d'un spectromètre avec détecteur à dérive en silicium Ultim-Max d'Oxford Instruments et du logiciel AZtec version 5.1 (Oxford Instruments, 2021).

3.2.5 Extraction séquentielle

Quatre sous-échantillons du F2, trois sous-échantillons du F4 (figure 3.27) et le rejet de flottation du site Whabouchi (Flot) ont été soumis à une extraction séquentielle en 5 étapes (tableau 3.1). Ces sous-échantillons ont été choisis à différentes positions (près de la surface, près du niveau de la nappe phréatique, et plusieurs mètres sous celui-ci) afin d'évaluer l'influence du degré de saturation et des cycles de mouillage-séchage sur la mobilité des éléments et proviennent de deux forages non adjacents (F2 et F4) afin d'évaluer la variabilité spatiale des résultats. L'un des sous-échantillons du F2 a été choisi en raison de son contenu en analcime (zéolite) (voir la section 4.3.2).

Tableau 3.1 Procédure d'extraction séquentielle utilisée dans cette étude. Tableau adapté de Roy *et al.* (2022, p. 4).

Étape	Fraction ciblée	Extractant (volume ajouté)	Conditions	Références
I	Phases solubles dans l'eau	Eau déionisée (25 mL)	95 °C (près de l'ébullition), 1 h, agitation occasionnelle	Quejido <i>et al.</i> (2005) ; Ahn <i>et al.</i> (2020)
II	Ions échangeables	MgCl ₂ 1 M (8 mL), pH 7	22 °C (température ambiante), 1 h, pH ajusté avec du NaOH, agitation continue	Tessier <i>et al.</i> (1979)
III	Carbonates, minéraux solubles dans des acides faibles	Na-acétate 1 M (8 mL), pH 5	22 °C (température ambiante), 5 h, pH ajusté avec du CH ₃ COOH, agitation continue	Tessier <i>et al.</i> (1979)
IV	Phases réductibles, spécialement (oxy)hydroxydes de Fe et Mn	NH ₂ OH-HCl 4 M dans 25% (en volume) CH ₃ COOH (20 mL)	95 °C, 6 h, agitation occasionnelle	Tessier <i>et al.</i> (1979)
V	(Phyllo)silicates solubles dans des acides forts	HCl 6 M (30 mL)	85 °C, 2 h, agitation occasionnelle	Quejido <i>et al.</i> (2005) ; Ahn <i>et al.</i> (2020)

La procédure d'extraction séquentielle du tableau 3.1 est basée sur celle de Tessier *et al.* (1979) (étapes II à IV) avec des étapes supplémentaires ciblant les minéraux solubles dans l'eau (étape I) et les phyllosilicates et autres minéraux peu résistants aux acides (étape V) (Quejido *et al.*, 2005 ; Ahn *et al.*, 2020), les échantillons étant surtout composés de silicates (voir la section 4.3.2). Les extractions ont été réalisées, en duplicata, dans des fioles en polypropylène contenant 1 g de matériel pulvérisé (< 75 µm). Après chaque étape, la solution d'extractant était récupérée après centrifugation de la fiole. Suivaient deux rinçages successifs avec 8 mL d'eau déionisée. Après chaque rinçage, la fiole était centrifugée et l'eau, récupérée et ajoutée à l'extractant récupéré. Cette solution (extractant + eau de rinçage) était immédiatement filtrée à 0,45 µm avec des filtres de nylon et acidifiée à 2% HNO₃ (grade environnemental). La solution était ensuite analysée par ICP-MS dans un laboratoire externe (Activation Laboratories). La fraction non extraite (résiduelle) de chaque élément a été calculée comme étant la différence entre l'analyse du solide et la somme de ce qui était récupéré dans les solutions à chaque étape.

3.2.6 Qualité de l'eau

Il y a deux bassins de sédimentation (BS1 et BS2) à l'extrémité est du parc à résidus et l'ancien bassin de polissage (BP) de l'usine chimique (qui faisait auparavant partie du lac Lortie) borde son extrémité ouest (figure 3.24). De plus, un piézomètre (PZ-10-02) a été installé en 2010 dans les résidus, près du F2 (figure 3.24) dans le cadre d'une étude environnementale menée préalablement à la reprise de l'exploitation du gisement (GENIVAR Inc., 2013). Ces quatre emplacements ont été échantillonnés une fois en juillet 2020 (BS1 et BS2 le 2 juillet, BP le 16 juillet, PZ-10-02 le 17 juillet) et rééchantillonnés le 25 septembre 2020 afin de tenir compte d'éventuelles variations saisonnières. L'eau du piézomètre a été échantillonnée après une purge à faible débit effectuée selon la norme ASTM D6771-18 (ASTM International, 2018b). Le jour de leur collecte, les échantillons non filtrés ont été analysés pour le pH, le Eh et la conductivité électrique avec des sondes calibrées de façon appropriée. L'alcalinité et l'acidité ont été déterminées par titrage avec du H₂SO₄ (jusqu'à un pH de 4,5) et du NaOH (jusqu'à un pH de 8,3), respectivement. Les ions inorganiques ont été quantifiés par chromatographie ionique sur des sous-échantillons sans conservateur ayant été filtrés avec des filtres de nylon de 0,45 µm de maille le jour de leur collecte. Le contenu en éléments majeurs et traces a été déterminé par ICP-AES et ICP-MS sur des sous-échantillons filtrés à 0,45 µm puis acidifiés à 2% HNO₃ (grade environnemental) le jour de leur collecte. Les résultats ont été projetés sur un diagramme de Piper (Piper, 1944) avec le logiciel *Diagrams* version 6.77 (Simler, 2022). Les IS de différents minéraux initiaux et secondaires possibles ont été calculés avec le logiciel Visual MINTEQ version 3.1 (Gustafsson, 2013) en utilisant la base de données incluse par défaut à laquelle d'autres minéraux pertinents ont été ajoutés (analcime, anorthite, feldspath potassique, illite, muscovite et spodumène) avec des données thermodynamiques provenant de la base de données « thermo.tdat » du logiciel *Geochemist's Workbench* (version 16) (Aqueous Solutions LLC, 2022).

3.3 Synthèse des essais et liens avec les objectifs spécifiques et les articles

Le tableau 3.2 présente un récapitulatif des différents essais effectués, de la façon dont ceux-ci répondent aux OS et comment ils ont été utilisés dans les différents articles.

Tableau 3.2 Récapitulatif des essais effectués, de leur lien avec les objectifs et de leur utilisation dans les articles.

	Lithologies brutes Whabouchi					PaS-E	Rejets Whabouchi					Québec Lithium		Légende	
	PaS	Peg	Bas	Gab	Fel		DMS-F	Flot	DMS-G	FlotF	FeSi	F1-F5	Eaux		
Caractérisations physiques	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Article 1 ✓ Article 2 ✓ Article 3 ✓ Thèse ✓
Caractérisations chimiques	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	OS 1.1 OS 1.2 OS 2.1 OS 2.2 OS 2.3 OS 3.1
DRX, MO, MEB-EDS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
QEMSCAN	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓						
Extraction séquentielle								✓					✓		
Mini-cellule d'altération	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓		✓				
Colonne de laboratoire	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓					
Cellule de terrain		✓								✓					
Hydrogéologie de terrain										✓					
Calculs d'équilibre thermo.	✓	✓					✓	✓	✓	✓			✓		

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES ARTICLES

Ce chapitre présente une synthèse des trois articles qui ont été rédigés dans le cadre de cette thèse. Étant donné que le contexte et la problématique ont été exposés au chapitre 1, qu'une revue de la littérature pertinente a été présentée au chapitre 2 et que les sites d'étude et la méthodologie utilisée ont été présentés au chapitre 3, le présent chapitre ne s'intéressera qu'aux résultats et à leur interprétation afin d'éviter les redondances.

4.1 Article 1 : « Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages »

Cet article, dont le titre peut se traduire par « Géochimie et minéralogie d'un minerai de pegmatite à spodumène à différentes étapes de valorisation minérale », a été publié le 12 août 2023 dans la revue *Minerals Engineering* (volume 202) sous le numéro 108312. Le texte intégral de l'article (en anglais) est reproduit à l'annexe A. Cet article traite principalement des résultats des caractérisations et des essais cinétiques de laboratoire menés sur les échantillons PàS, Peg, PàS-E, DMS-F, Flot et DMS-G.

4.1.1 Caractérisations physiques et chimiques

Tous les matériaux étudiés dans cette section étant géologiquement liés et (sauf Peg) résultant de la transformation de la pegmatite à spodumène Whabouchi, leurs compositions chimiques respectives sont similaires (tableau 4.1). L'une des principales différences entre les échantillons est leur teneur en Li ; les échantillons PàS et DMS-F (minerai « frais ») sont sans surprise les plus riches en Li, alors que la pegmatite stérile (Peg) est l'échantillon le plus pauvre en Li. Les résidus miniers étudiés (Flot, DMS-G) contiennent de 30 à 40% moins de Li que le minerai brut. À l'exception de Si et O (qui n'ont pas été quantifiés et qui sont les éléments les plus abondants dans les échantillons), le contenu en éléments majeurs tels que Al, Ca, Na et K varie peu d'un échantillon à l'autre et reflète leur richesse en feldspaths (voir la section 4.1.2). PàS étant plus riche en spodumène (voir la section 4.1.2), cet échantillon contient proportionnellement moins de feldspaths, ce qui se traduit par des teneurs en Ca et en Na légèrement inférieures à celles des autres échantillons. L'abondance en éléments traces associés à des minéraux denses et finement grenus (Nb, Ta, U) peut être affectée par le traitement du minerai (la DMS et le déschlammage ont tendance à retirer ces minéraux, réduisant l'abondance de ces éléments dans les résidus). De plus,

Tableau 4.1 Propriétés physiques et chimiques d'échantillons issus de la pegmatite Whabouchi
(suite).

Paramètre	Unité	PàS	Peg	DMS-F	Flot	DMS-G	PàS-E
Si	%	>30,0	>30,0	>30,0	>30,0	>30,0	>30,0
Sn	mg/kg	42	15	21	20	11	69
Ta	mg/kg	100	49	81	68	56	6318
U	mg/kg	12,00	6,96	3,28	2,34	2,64	54,63
W	mg/kg	8	6	7	7	7	40
Zr	mg/kg	11,0	5,6	11,9	6,5	7,6	75,4
Gs	-	2,68	2,62	2,69	2,68	2,65	2,82
D90	µm	7046* 268**	7263*	987	517	8405 1022**	1896**
D50	µm	2284* 39**	2191*	315	190	3934 351**	657**
D10	µm	167* 5**	136*	68	69	68 81**	207**
Surf. spéc.	m ² /kg	3,6* 148,8**	4,3*	12,1	15,2	0,7 10,3**	4,5**

Note : dans le tableau ci-dessus, les pourcentages sont massiques.

*Version concassée à < 2 cm

**Version broyée à < 2 mm

4.1.2 Minéralogie

La composition minéralogique massique des échantillons telle qu'elle a été déterminée par QEMSCAN[®] est présentée dans le tableau 4.2. Le quartz et les feldspaths sont les principaux minéraux dans tous les échantillons, dépassant parfois les 80% ensemble. Cela reflète les compositions chimiques données dans le tableau 4.1, la principale différence entre les échantillons en termes de minéralogie étant leur contenu en spodumène. En considérant les contenus en Li donnés au tableau 4.1 et la teneur théorique en Li dans le spodumène (3,73%), les analyses faites par QEMSCAN[®] semblent parfois surestimer la quantité de spodumène présente. Outre le sous-

échantillonnage, la stéréologie et les minéraux ayant une composition non stœchiométrique, ces divergences pourraient être expliquées par la résolution à laquelle les sections polies ont été analysées. Les échantillons PàS, Peg et DMS-F n'ont pas été soumis à une étape de déschlammage et peuvent ainsi contenir des particules trop petites pour être cartographiées. De plus, les grains de spodumène contiennent fréquemment des inclusions micrométriques, des intercroissances et des veines d'autres minéraux (figure 4.1) qui peuvent être d'une taille inférieure à la résolution de cartographie et ainsi ne pas être détectées par le système automatisé. En plus du quartz, des feldspaths et du spodumène, les autres minéraux détectés à des teneurs supérieures à 0,1% incluent la muscovite, le grenat, la pétalite, les amphiboles, la biotite, les oxydes de Fe-Ti, l'apatite et les oxydes de Nb-Ta. La vaste majorité des micas est constituée de muscovite (ce mica étant dominant) et de biotite, mais des micas accessoires de couleur rose ou jaune sont parfois aussi observés. Les amphiboles proviennent de la roche encaissante de la pegmatite Whabouchi. La pétalite présente dans les échantillons est difficile à observer et se présente fréquemment sous forme d'intercroissances dans des grains de spodumène (figure 4.1), pouvant être distinguée de ce dernier par son ratio Al/Si différent.

Les diverses étapes de traitement du minerai ayant été subies par les résidus ne modifient pas de manière marquée leur assemblage minéralogique, sauf en diminuant leur contenu en spodumène (et accessoirement en pétalite) et, ce faisant, augmentant légèrement leur proportion de quartz et de feldspaths. Dans l'échantillon Flot, des particules de ferrosilicium sont observées dans le voisinage immédiat de grains plus gros (figure 4.1), y adhérant possiblement.

En plus des minéraux listés dans le tableau 4.2, plusieurs minéraux accessoires ont été soit détectés (mais non quantifiés) par QEMSCAN[®], soit observés au MO ou au MEB. Malgré sa faible abondance de quelques mg/kg seulement, l'U forme communément divers minéraux de taille micrométrique dans les pegmatites à éléments rares (*e. g.* Kaeter *et al.*, 2021). Ici, les minéraux uranifères peuvent être divisés en deux grandes catégories : des minéraux trouvés en inclusion dans le zircon ou dans son voisinage immédiat (le zircon étant lui-même souvent trouvé comme inclusion dans des grains d'oxydes de Nb-Ta ou dans leur voisinage immédiat) et des minéraux, disséminés dans l'échantillon, ayant une forme globulaire ou aciculaire et tapissant ou remplissant des cavités et des fractures à l'intérieur d'autres minéraux. Un exemple intéressant de la première catégorie de minéraux uranifères est présenté à la figure 4.2, où un grain d'oxyde de Nb-Ta (provenant de l'échantillon PàS) est l'hôte de plusieurs inclusions de quartz, d'aluminosilicates et

de zircon interconnectées par des fractures longitudinales traversant le grain d'oxyde Nb-Ta ou radiales autour de certains zircons. Dans un contexte comme celui-ci, de l'uraninite (UO_2) riche en Pb se présente généralement sous forme de petits grains ($< 10 \mu\text{m}$, rarement jusqu'à $100 \mu\text{m}$ de diamètre) en inclusion dans des zircons riches en U ou ayant crû à leur bordure. Sur la figure 4.2B-D, l'uraninite est partiellement remplacée par de la microlite uranifère $((\text{U,Ca})_2(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6(\text{OH}))$. Qui plus est, dans cet assemblage, un enrichissement en Ca est évident le long des fractures, des marges d'autres grains d'uraninite et de zircon, et partiellement à l'intérieur même d'un grain de zircon (figure 4.2D). Un enrichissement en Ca dans les zircons constitue un marqueur connu d'altération hydrothermale (Geisler *et al.*, 2007).

Tableau 4.2 Composition minéralogique (% massique) d'échantillons issus de la pegmatite Whabouchi telle que déterminée par QEMSCAN[®]. Tableau adapté de Roy *et al.* (2023, p. 6).

Minéral	PàS	Peg	DMS-F	Flot	DMS-G
Quartz	26,3	36,5	30,0	35,7	33,6
Feldspaths plagioclases	29,6	40,3	31,8	31,4	36,9
Feldspaths potassiques	12,7	12,0	10,5	11,2	12,8
Spodumène	25,7	3,3	21,1	14,2	12,5
Muscovite	2,9	5,2	4,1	5,0	3,6
Pétalite	1,1	0,2	0,5	0,4	0,3
Grenat	0,5	1,3	0,6	1,0	0,1
Béryl	0,7	0,3	0,5	0,1	<0,1
Biotite	0,1	0,3	<0,1	0,1	<0,1
Apatite	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Oxydes de Fe-Ti	0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
Oxydes de Nb-Ta	0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
Amphiboles	0,1	0,5	0,6	0,7	0,1
Autres	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

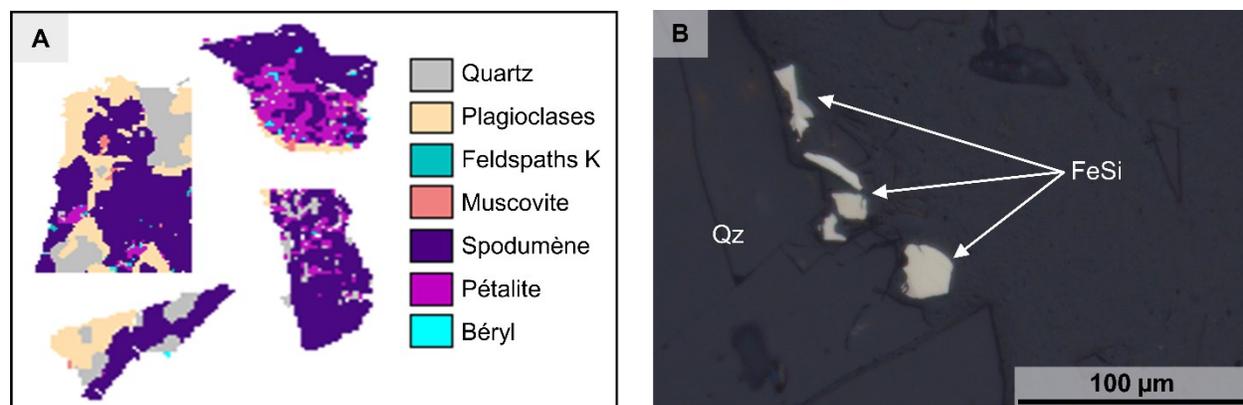


Figure 4.1 Observations minéralogiques des échantillons PàS (A) et Flot (B). Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 6) A) Images QEMSCAN® (pas à l'échelle) de divers grains de spodumène < 2 mm présentant des inclusions (ou des intercroissances) de quartz, feldspaths, muscovite, pétalite et béryl. B) Grain de quartz (Qz) avec des grains de ferrosilicium (FeSi) qui y adhèrent possiblement. MO, lumière réfléchie polarisée (LRP).

Contenir du Ca est aussi une caractéristique partagée par les minéraux globulaires ou aciculaires disséminés. Les minéraux de cette seconde catégorie sont retrouvés en association avec divers minéraux tant majeurs que mineurs. Un exemple d'une masse globulaire partiellement creuse d'un silicate de Ca et d'U est montré à la figure 4.3A. Ce minéral est identifié, sous toute réserve, comme étant de l'uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), mais sa petite taille et sa fragilité (le faisceau de rayons X de l'analyse EDS l'endommage) rendent difficile son identification précise. Il y a aussi, quoique moins communs, des phosphates d'uranium et de calcium, comme à la figure 4.3B où l'un de ces minéraux remplit des fractures autour d'un grain d'apatite. Il est connu que l'autunite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$) peut se former à partir d'apatite dans certains contextes géologiques (Abd El-Naby et Dawood, 2008) et que cela peut se faire en quelques heures (Ma *et al.*, 2021). Considérant ces observations, l'hypothèse peut être posée qu'il existe dans la pegmatite Whabouchi au moins deux générations de minéraux uranifères : une génération de minéraux géologiquement « primaires » (*e. g.* uraninite, zircon riche en U) desquels l'U a été partiellement mobilisé par un fluide contenant du Ca selon un processus similaire à ce qui est décrit dans Duran *et al.* (2016), et une autre génération de minéraux géologiquement « secondaires » (*e. g.* uranophane/haiweeite, autunite) qui ont ensuite précipité à partir de ce fluide à divers endroits disséminés dans la pegmatite, remplissant des cavités et des fractures. La coexistence de plusieurs générations de minéraux uranifères tirant leur origine de la mobilisation de l'U par un fluide a été observée ailleurs en contexte granitique et pegmatitique (*e. g.* Krall *et al.*, 2015). Sans être unique, un tel historique

semble spécifique à chaque site et ne peut pas être généralisé par défaut à toutes les pegmatites à spodumène. Déterminer plus précisément les liens génétiques entre les différents minéraux uranifères en présence ici nécessiterait des investigations supplémentaires qui débordent du cadre de cette étude.

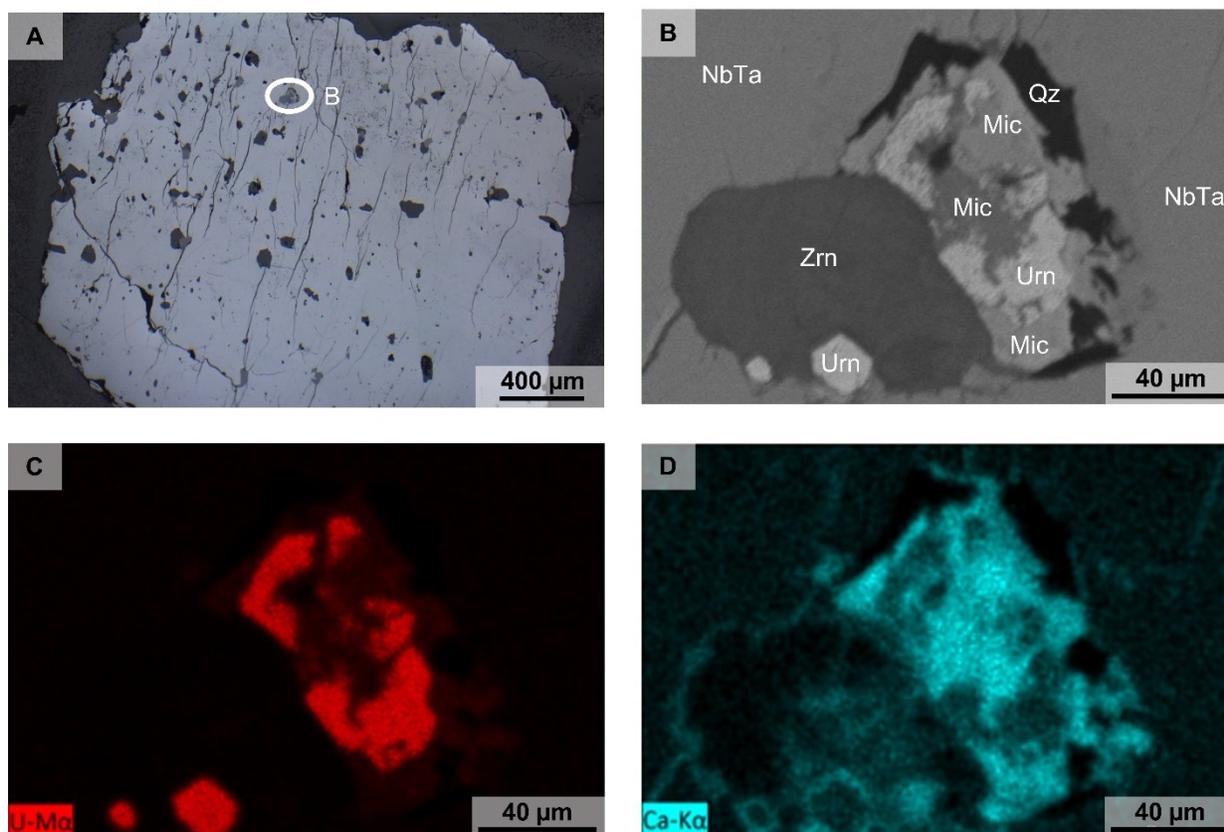


Figure 4.2 Observation de minéraux uranifères géologiquement « primaires » de l'échantillon PàS. Figure tirée de Roy *et al.* (2023, p. 7). A) Grain millimétrique d'oxyde de Nb-Ta (gris clair) traversé de fractures transversales et contenant de nombreuses inclusions de zircon, de quartz et de minéraux uranifères. La zone entourée d'un cercle blanc est agrandie en (B). OM, LRP. B) Assemblage complexe de quartz (Qz), zircon (Zrn), uraninite riche en Pb (Urn) partiellement remplacée par de la microlite uranifère (Mic), le tout dans une matrice d'oxyde de Nb-Ta (Fe-Mn). MEB, électrons rétrodiffusés. C) Cartographie X (MEB) en fausse couleur de la zone en (B) montrant la distribution de l'U. L'intensité du rouge est proportionnelle à l'abondance de l'U. D) Cartographie X (MEB) en fausse couleur de la zone en (B) montrant la distribution du Ca. L'intensité du bleu est proportionnelle à l'abondance du Ca. En dehors de la microlite, le Ca est distribué le long de fractures, dans le grain de zircon et aux marges des grains d'uraninite et de zircon.

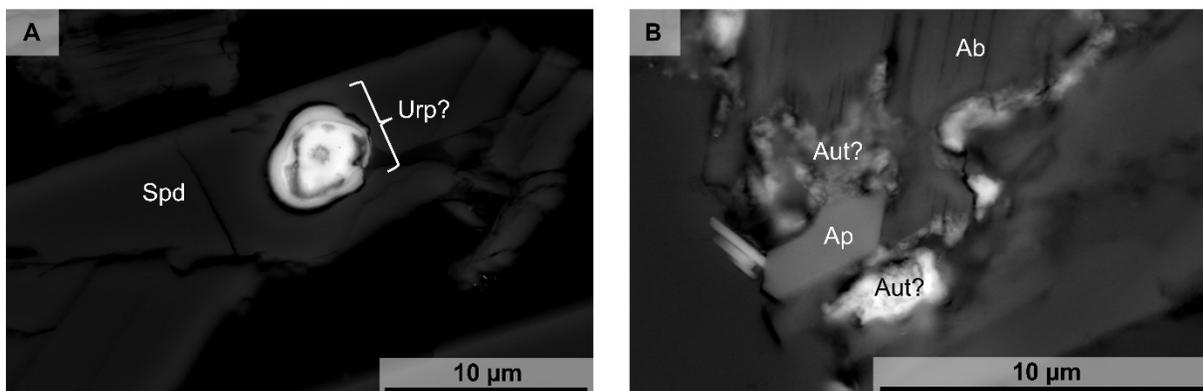


Figure 4.3 Exemples de minéraux uranifères géologiquement « secondaires » de l'échantillon PàS. Figure tirée de Roy *et al.* (2023, p. 7). A) Minéral uranifère globulaire (zone plus lumineuse) identifié comme étant potentiellement de l'uranophane (Urp) remplissant une cavité dans un grain de spodumène (Spd). MEB, électrons rétrodiffusés. B) Apatite (Ap) entouré d'un minéral d'U et de P identifié avec réserve comme étant de l'autunite (Aut) et remplissant des cavités et des fractures dans un grain d'albite (Ab). MEB, électrons rétrodiffusés.

Une proportion similaire des particules de spodumène, environ 80%, est libérée (figure 4.4) dans le rejet de flottation (Flot) et dans le minerai (PàS, DMS-F). Cela indique qu'il y aurait un bon potentiel pour améliorer encore la récupération de ce minéral. Les particules de spodumène qui ne sont pas libérées sont, sans surprise, principalement associées au quartz et aux feldspaths. Par contraste et à cause de leur plus grande taille, les particules de spodumène résiduel dans le rejet de la DMS (DMS-G) sont libérées à moins de 5% seulement. Améliorer la récupération du spodumène par DMS nécessiterait de réduire la granulométrie à laquelle cette séparation a lieu. Dans cet échantillon (DMS-G), le spodumène qui n'est pas libéré est principalement inclus dans des particules dites « complexes » (formées d'au moins deux autres minéraux constitutifs). De façon similaire au spodumène, les oxydes de Nb-Ta sont bien libérés dans les échantillons DMS-F (81%) et Flot (92%), ce qui permettrait d'envisager leur récupération sans broyage supplémentaire.

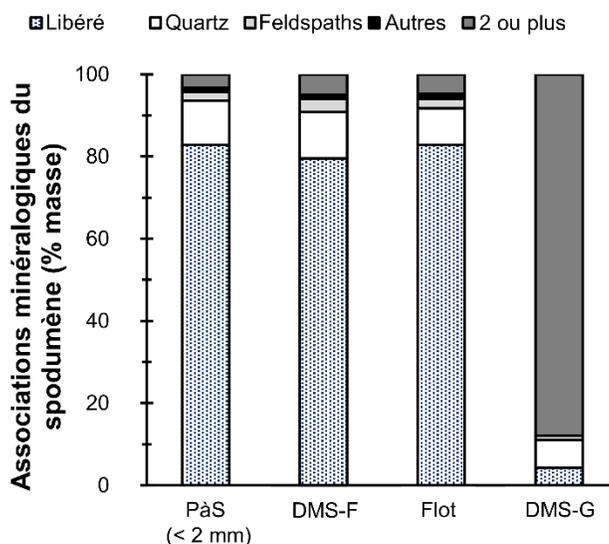


Figure 4.4 Associations minéralogiques des grains de spodumène dans les échantillons PàS (< 2 mm), DMS-F, Flot et DMS-G. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 8).

Les analyses à l'EPMA (tableau 4.3) révèlent plusieurs impuretés et variations dans la composition des minéraux analysés. Le spodumène contient des niveaux de FeO variant autour de 1% (en masse), ce qui lui donne sa couleur verdâtre (figure 3.3). Il contient aussi du Mn et du Na, qui sont des impuretés communes dans les spodumènes autour du monde (voir la section 2.3.1). Évidemment, H (H₂O), Li et Be sont trop légers pour être détectés par les microsondes conventionnelles, ce qui explique que la somme des éléments (exprimés sous forme d'oxydes) soit autour de 93% seulement pour le spodumène et de 86% pour le béryl. Contrairement au spodumène, la pétalite contient très peu de fer et d'autres impuretés, mais sa rareté dans les échantillons étudiés et sa présence sous forme de petites intercroissances dans le spodumène (voir la figure 4.1A) rendent peu envisageable sa récupération. Les oxydes de Nb-Ta ont une composition variable d'un grain à l'autre qui s'étend du pôle de la colombite (Nb >> Ta) à la tantalite presque pure. Ils contiennent aussi en impureté des teneurs variables en Ti, en Sn et en U, ces deux derniers éléments n'étant pas détectés dans tous les grains. Les ÉTR et l'U n'ont pas été détectés dans l'apatite par EPMA. Les silicates uranifères accessoires identifiés avec réserve comme étant de l'uranophane semblent contenir plusieurs molécules d'eau dans leur structure, en raison de leur faible somme des éléments (exprimés sous forme d'oxydes). De plus, leur composition non stœchiométrique soutient l'hypothèse d'une origine aqueuse secondaire. Bien que les résultats dans le tableau 4.3 proviennent d'un nombre relativement petit d'analyses, il semble

que le traitement du minerai (jusqu'à la flottation du spodumène ; figure 3.5) ne modifie pas de façon marquée la composition de l'apatite, du spodumène et des oxydes de Nb-Ta. Les grains de spodumène et d'apatite des échantillons PàS et Flot montrent des différences marginales dans leurs compositions ($\pm 1\%$, généralement beaucoup moins) et, tel que mentionné précédemment, les grains individuels d'oxydes de Nb-Ta montrent une grande variété de compositions se situant entre les pôles Nb-dominant et Ta-dominant.

Tableau 4.3 Compositions moyennes (% masse) de minéraux d'intérêt obtenues par EPMA.
Tableau adapté de Roy *et al.* (2023, p. 9).

Paramètre	Apatite		Spodumène		Pétalite	Béryl	Oxydes de Nb-Ta		Silicate d'U
	PàS (< 2 mm)	Flot	PàS (< 2 mm)	Flot	PàS (< 2 mm)	PàS (< 2 mm)	PàS (< 2 mm)	Flot	Peg
<i>n</i>	10	6	21	15	18	17	11	13	4
Al₂O₃	<0,04	<0,04	27,30	27,67	18,14	19,43	<0,05	<0,05	0,77
Al₂O₃/SiO₂	-	-	0,42	0,43	0,23	0,30	-	-	-
CaO	55,06	54,52	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,03	4,17
F	3,70	3,88	-	-	-	-	-	-	-
-O=F₂	1,56	1,63	-	-	-	-	-	-	-
FeO	<0,08	0,08	1,18	0,86	<0,04	0,18	9,48	12,73	0,66
K₂O	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	-	-	-
MgO	<0,05	<0,05	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,05	<0,05	-
MnO	0,73	1,64	0,11	0,11	<0,04	<0,04	7,28	4,06	0,67
Na₂O	-	-	0,12	0,11	<0,04	1,01	-	-	-
Nb₂O₅	-	-	-	-	-	-	40,15	34,81	-
P₂O₅	43,17	42,96	-	-	-	-	-	-	-
SiO₂	0,05	0,09	64,56	64,73	77,86	65,43	0,18	0,35	14,33
SnO	-	-	-	-	-	-	0,17	<0,07	-
Ta₂O₅	-	-	-	-	-	-	40,07	47,22	-
ThO₂	-	-	-	-	-	-	<0,07	<0,07	<0,17
TiO₂	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,93	0,40	-
UO₂	<0,04*	<0,04*	<0,04*	<0,04*	<0,04*	<0,04*	0,14	<0,06	45,20
Total	101,15	101,54	93,27	93,48	96,00	86,08	98,43	99,57	65,80

*Résultat provenant d'un plus petit nombre d'analyses (3-5).

4.1.3 Résultats des essais cinétiques de laboratoire

4.1.3.1 pH, Eh, conductivité électrique, alcalinité

Tous les échantillons ont produit des lixiviats au pH compris entre 7 et 8,5 (figure 4.5). Les échantillons étant pratiquement dépourvus de S (tableau 4.1), il n'était pas attendu que les lixiviats soient acides. Bien que les pH des essais en colonne aient varié autour de valeurs à peu près constantes, ceux des mini-cellules d'altération ont eu tendance à décroître lentement durant les essais. Des rinçages plus fréquents à un ratio liquide/solide plus élevé distinguent les essais en mini-cellule d'altération des essais en colonne. L'essai en mini-cellule d'altération a été conçu et est couramment utilisé afin d'accélérer l'oxydation des sulfures plus rapidement que durant les autres types d'essais cinétiques (Plante *et al.*, 2020). Cet essai a aussi pour effet de lessiver plus rapidement les phases solubles telles que les carbonates (Plante *et al.*, 2011b), qui contribuent à élever le pH. Qui plus est, les feldspaths (qui composent de 40 à 50% des échantillons) étant connus pour élever le pH de l'eau en échangeant des cations pour des H^+ (Mamonov *et al.*, 2020), des rinçages de fréquence et de volume plus grands épuisent plus rapidement la capacité d'échange de cations des surfaces exposées, expliquant le lent déclin des valeurs de pH de ces lixiviats. Au site Québec Lithium (voir la section 4.3), vieux de plus de 50 ans, les eaux interstitielles des résidus ont un pH compris entre 6,5 et 7, ce qui suggère un (très) lent et prolongé déclin de la capacité de tamponnement du pH par les feldspaths au fil des rinçages. Les valeurs de Eh (non montrées sur la figure 4.5) sont demeurées positives tout au long des essais (les échantillons étaient laissés à l'air libre) et ne montrent aucune tendance claire, variant généralement entre 300 et 600 mV. La conductivité électrique (figure 4.5) a, typiquement, diminué rapidement durant les premiers cycles de rinçage pour ensuite osciller autour d'une valeur moyenne. En colonne, les échantillons les plus finement grenus (DMS-F, Flot) ont donné des conductivités électriques plus importantes (150-300 $\mu S/cm$) que les échantillons les plus grossiers (les valeurs pour PàS et Peg s'étant stabilisées autour de 100 $\mu S/cm$). Un contenu plus faible en spodumène (reflétant un contenu plus important en feldspaths) est associé à des conductivités électriques légèrement plus élevées. L'échantillon DMS-G se distingue par ses conductivités électriques (et ses concentrations en solutés) constamment plus faibles que les autres, et ce, en raison de sa distribution granulométrique particulière constituée de particules de taille millimétrique ayant été tamisées pour en retirer les particules d'un diamètre inférieur à 850 μm . En raison du ratio liquide/solide plus élevé qu'en colonnes, les mini-cellules d'altération ont donné des conductivités électriques plus faibles (qui se

sont stabilisées autour de 10-20 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et sans grande différence entre les trois échantillons. L'acidité titrée (non montrée sur la figure 4.5) ne montre pas de tendance claire, mais est toujours demeurée plus faible (de plusieurs fois) que l'alcalinité correspondante. En raison de leur contenu en feldspaths et de leurs faibles teneurs en S généralement sous la limite de détection, il n'était pas attendu que les échantillons soient générateurs d'acidité, mais ils ont une modeste capacité de tamponnement du pH.

4.1.3.2 Concentrations des solutés

Pour tous les échantillons (sauf DMS-G en colonne) et à toutes les échelles, les concentrations des lixiviats (figure 4.5) ont suivi, pour la plupart des éléments d'intérêt, une évolution en deux étapes caractérisée par (1) un déclin rapide durant les trois à cinq premiers rinçages, puis (2) une stabilisation et un lent déclin. Le Li, le Na, le K et l'U sont parmi les solutés ayant évolué de cette façon ; Ca a plutôt eu tendance à varier autour d'une valeur moyenne.

Les concentrations en Li ont été plus élevées pour les échantillons ayant les plus grandes proportions de spodumène (PàS) et, en colonnes, avec la granulométrie la plus fine (Flot). Les concentrations en Li initiales atteignaient les mg/L, la concentration la plus élevée étant celle obtenue au premier rinçage de l'échantillon PàS en colonne (11,6 mg/L). Des concentrations similaires ont été trouvées dans les eaux de ruissellement de mines de spodumène ailleurs dans le monde, notamment dans des parcs à résidus (Aral et Vecchio-Sadus, 2008, 2011 ; Roy *et al.*, 2022) et dans un lac de fosse d'une mine active (Karavaiko *et al.*, 1979). Néanmoins, après quelques rinçages, les concentrations en Li ont convergé vers des valeurs similaires (< 1 mg/L en colonnes, $< 0,1$ mg/L en mini-cellules d'altération), estompant les différences dues au contenu en spodumène, au degré de transformation subi ou à la granulométrie. Le spodumène est connu pour perdre préférentiellement son Li durant son altération (Singh et Gilkes, 1993) parce que l'atome de Li est une faiblesse dans la structure cristalline de ce minéral en raison de sa faible taille (London, 2017).

Les feldspaths composant près de 50% de chacun des échantillons, les éléments Ca, Na et K sont aussi des solutés notables dans les lixiviats. En colonnes, le Ca se distingue non seulement parce que ses concentrations n'évoluent pas de la même manière que pour les autres solutés majeurs, mais aussi parce que ses concentrations restent stables à des valeurs jusqu'à dix fois plus importantes que Na et K, ce qui est l'inverse de leurs abondances respectives dans les solides. Cela

reflète la plus grande réactivité des feldspaths du pôle calcique, ce qui est connu depuis longtemps, par rapport à ceux des pôles sodique et potassique (*e. g.* Kwong, 1993 ; Plante *et al.*, 2011b ; Mamonov *et al.*, 2020). Bien que les concentrations en Na (jusqu'à 69 mg/L pour l'échantillon Peg en colonne) peuvent parfois dépasser celles de Ca dans les premiers rinçages, possiblement à cause de particules ultrafines de l'abondante albite qui sont lessivées et passent le filtre, elles diminuent rapidement vers des niveaux beaucoup plus faibles qui sont comparables à ceux de K (1-9 mg/L en colonnes, < 1 mg/L en mini-cellules d'altération). Les concentrations de K semblent indiquer une certaine dissolution des feldspaths potassiques (contrairement à ce qui est prédit par les calculs d'équilibre thermodynamique ; voir la section 4.1.3.5), mais K étant un constituant majeur d'autres minéraux tels que l'abondante muscovite et la réactive biotite, il est difficile dans ce cas-ci de relier le comportement d'un minéral donné aux concentrations d'un seul élément.

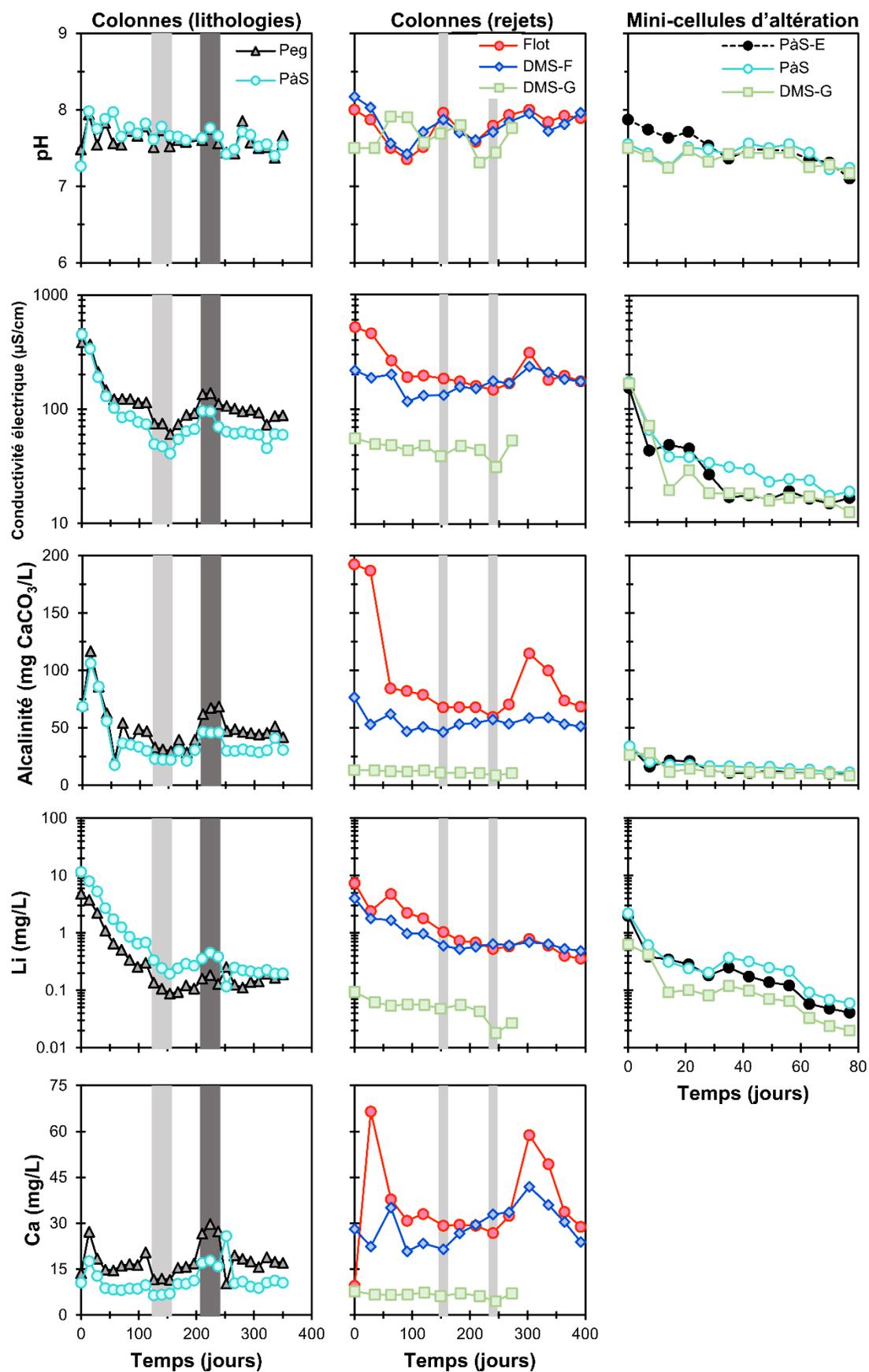
L'U se démarque pour sa mobilité en comparaison de son abondance dans les solides. En colonnes, les lithologies brutes (PàS, Peg) ont généré des concentrations de l'ordre des mg/L durant les premiers rinçages (jusqu'à 7,5 mg/L pour PàS) qui ont ensuite diminué pour se stabiliser autour de 100-200 µg/L durant les derniers rinçages. Les échantillons transformés (DMS-F, Flot) et la plupart des mini-cellules d'altération ont produit des concentrations d'un ordre de grandeur moins importantes. En mini-cellule d'altération, l'échantillon enrichi en U (PàS-E) a généré des concentrations légèrement plus élevées (mais du même ordre de grandeur) que son équivalent non enrichi (PàS) durant les premiers rinçages. Cependant, les concentrations produites par ces deux échantillons sont devenues pratiquement identiques après le quatrième rinçage ; ainsi, il peut être conclu que soit (1) l'U associé aux oxydes de Nb-Ta (qui ont été volontairement ajoutés à PàS-E afin d'augmenter son contenu en U ; voir la section 3.1.3.2) n'est pas la fraction la plus mobile de cet élément, soit (2) le système a atteint une limite de solubilité indépendante du contenu initial en U dans les solides. Des eaux naturelles ayant des concentrations élevées en U (centaines ou même milliers de µg/L) sont trouvées depuis longtemps dans des régions granitiques à travers le monde telles que le sud de la Finlande (Asikainen et Kahlos, 1979 ; Prat *et al.*, 2009), le nord-ouest de la Corée du Sud (Baik *et al.*, 2015), le Bouclier canadien au Manitoba (Gascoyne, 1989, 2004) et le centre-ouest du Yukon (Skierszkan *et al.*, 2020a,b). Dans ces études, des calculs thermodynamiques de spéciation de l'U (et aussi dans la présente thèse ; voir la section 4.1.3.5) soulignent la prédominance dans les eaux étudiées, à pH neutre, des complexes de calcium-uranyle-carbonate ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$ et $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$). Dans certains de ces cas (Prat *et al.*, 2009 ; Baik

et al., 2015), la présence de ces complexes de calcium-uranyle-carbonate, très mobiles, a été démontrée expérimentalement par spectroscopie laser de fluorescence résolue en temps (*time-resolved laser fluorescence spectroscopy*).

Les concentrations d'Al ont évolué de façon similaire, mais moins marquée, que celles des autres éléments majeurs (Na, K, Li), mais elles étaient inférieures à celles-ci de deux ordres de grandeurs. Cela souligne la différence de mobilité entre Al et les éléments plus mobiles que sont Li, Na et spécialement Ca en raison de divers phénomènes tels que l'échange de cations et la dissolution incongruente. Il est intéressant de constater que les concentrations d'Al sont similaires en mini-cellules d'altération et en colonnes (généralement entre 0,05 et 0,1 mg/L), alors que les concentrations des autres éléments sont généralement plus basses en mini-cellules d'altération. Le drainage de celles-ci par pompe à vide laisse possiblement moins d'eau résiduelle et donc moins d'opportunités pour des minéraux secondaires de précipiter et d'immobiliser l'Al que le drainage par simple gravité comme en colonnes. En colonnes, une immobilisation de l'Al par des particules colloïdales a été démontré (voir la section 4.1.3.4). La colonne de DMS-G fait exception car, ne contenant pratiquement pas de particules de diamètre inférieur à 850 µm, cet échantillon se draine facilement et ne retient pratiquement aucune humidité résiduelle.

Les concentrations de Fe et de Mn (non montrées sur la figure 4.5) n'ont jamais dépassé 0,5 mg/L et sont généralement restées bien inférieures à 0,1 mg/L pour tous les échantillons à toutes les échelles de laboratoire. Les concentrations de Be (non montrées sur la figure 4.5) n'ont jamais dépassé 1 µg/L, ce qui n'est pas étonnant avec des eaux pegmatitiques neutres ou légèrement alcalines (Krainov, 1973).

En plus d'avoir généré les plus faibles conductivités électriques, l'échantillon DMS-G en colonne a aussi constamment généré les plus faibles concentrations pour à peu près tous les éléments analysés, à cause de sa granulométrie grossière. Pour cet échantillon, les concentrations ont été moins variables, mais ont tout de même lentement décliné. Par contre, en mini-cellule d'altération, la version de cet échantillon broyée à < 2 mm a montré un comportement géochimique similaire à celui du minerai parent (PàS), avec quelques différences mineures attribuables à des différences minéralogiques telles que, par exemple, un contenu en spodumène plus faible dans DMS-G que dans PàS se traduisant en plus faibles concentrations de Li générées par DMS-G.



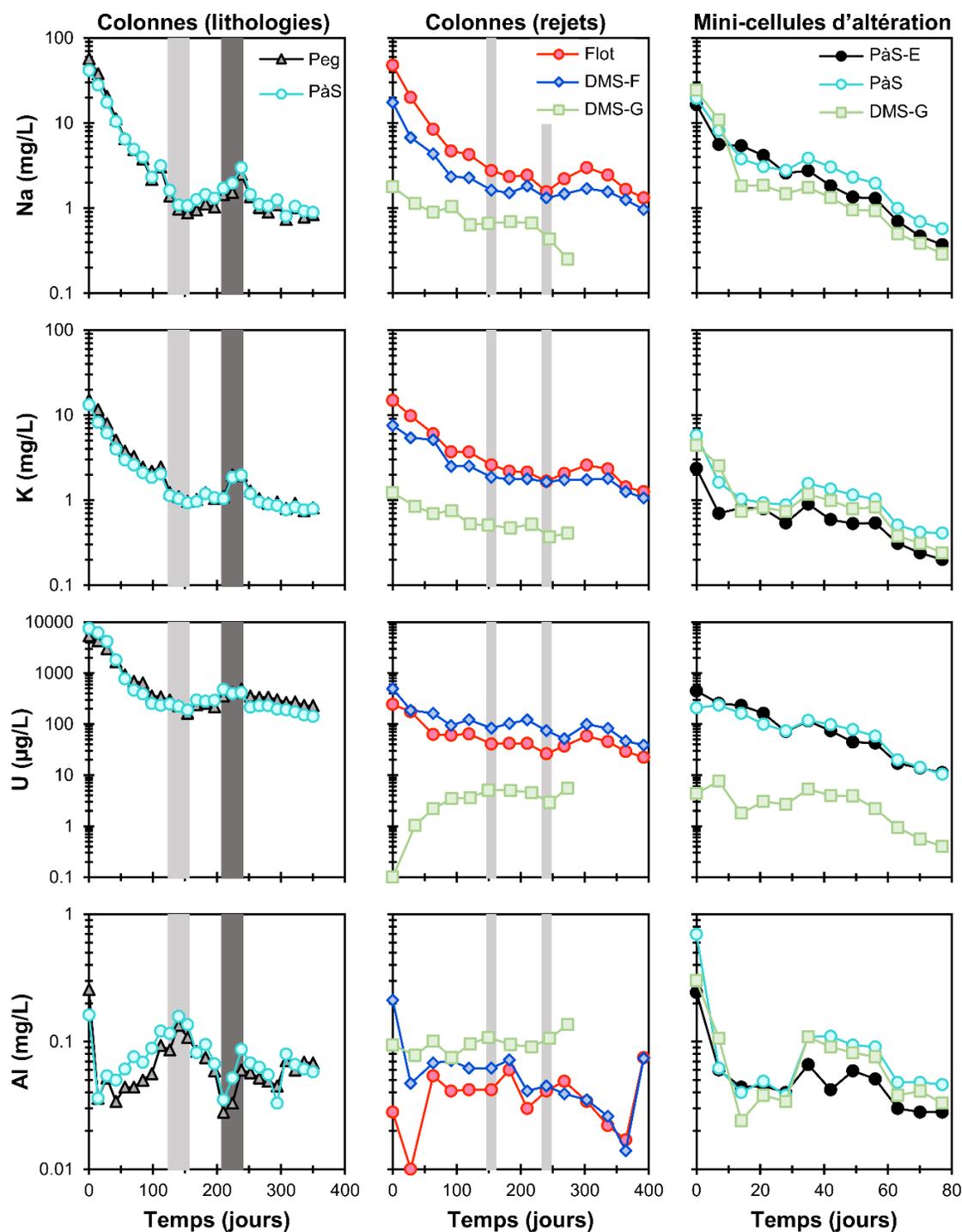


Figure 4.5 Résultats des essais cinétiques de laboratoire pour les échantillons issus de la pegmatite Whabouchi. Les zones grisées indiquent une augmentation (gris pâle) ou une diminution (gris foncé) du volume de rinçage. Les résultats du Ca pour les mini-cellules d'altération ont été omis en raison d'erreurs analytiques (blancs contaminés au Ca). Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 10-11).

4.1.3.3 Effets des changements dans le régime hydrique sur les qualités d'eau

Les changements dans le régime hydrique (zones grisées sur la figure 4.5) ont eu des effets contrastés sur les paramètres étudiés. Les valeurs de pH et de Eh n'ont été aucunement affectées par ces variations. Pour les échantillons Peg et PàS, de façon générale, une augmentation de la quantité d'eau de rinçage fait diminuer l'alcalinité, la conductivité électrique et les concentrations des solutés, alors qu'une diminution de la quantité d'eau reçue fait augmenter ces paramètres. Les variations de conductivité électrique et des concentrations de K et de Li ont été proportionnelles (à $\pm 15\%$) au changement appliqué, c'est-à-dire qu'un doublement (ou une diminution de moitié) du volume d'eau de rinçage a fait diminuer de moitié (ou doubler) ces paramètres, essentiellement comme un facteur de dilution. L'alcalinité et les concentrations de Ca, Na et U ont répondu de façon plus marquée et moins proportionnelle aux variations appliquées, mais ont tout de même diminué (ou augmenté) avec une augmentation (ou une diminution) du volume d'eau de rinçage. Toutefois, les concentrations d'Al ont réagi de façon opposée : augmenter le volume d'eau de rinçage a fait augmenter les concentrations et diminuer le volume les a fait diminuer, mais il faut noter qu'elles sont tout de même demeurées autour de 0,1 mg/L ou moins. Pour les échantillons de résidus (Flot, DMS-F, DMS-G), aucun effet notable des variations de régime hydrique appliquées n'est observé. Il semble que le protocole suivi pour ces échantillons (les changements n'ont pas été appliqués pour plusieurs rinçages consécutifs) n'a pas laissé assez de temps pour que les changements appliqués se répercutent ou non de façon claire sur les concentrations mesurées.

4.1.3.4 Comparaison entre les filtrations à 0,45 μm et à 0,22 μm

Pour les échantillons PàS et Peg, il est possible de constater que les différences entre les concentrations mesurées suivant une filtration à 0,45 μm et celles mesurées suivant une filtration à 0,22 μm sont toujours positives pour Al et Fe (*i. e.* les concentrations d'Al et de Fe sont toujours plus élevées dans les lixiviats filtrés à 0,45 μm que dans ceux filtrés à 0,22 μm), avec des écarts moyens de 23,2 et 33,4% pour Al et 14,2 et 32,6% pour Fe, respectivement (tableau 4.4). À des pH autour de la neutralité et en présence d'oxygène, ces deux éléments sont connus pour précipiter sous forme d'(hydr)oxydes (voir aussi la figure 2.6). Cela crée des particules colloïdales assez petites pour passer les filtres, augmentant artificiellement les concentrations en éléments supposés dissouts ; des concentrations erronément surestimées peuvent biaiser les calculs d'équilibre thermodynamique tels que ceux des IS de minéraux secondaires d'Al et de Fe (Nordstrom, 2011).

Pour Ca, K, Li, Mn, Na et U, les différences sont la plupart du temps proches de $\pm 1\%$, indiquant que ces éléments ne forment pas de colloïdes ou ne sont pas adsorbés par eux. De si petites différences sont plutôt attribuables à la reproductibilité analytique. Pour les échantillons transformés (DMS-F, Flot, DMS-G), les concentrations d'Al et de Fe étaient déjà très basses (généralement $< 0,1$ mg/L), rendant difficile l'attribution des petites différences entre les filtrations à $0,45 \mu\text{m}$ et à $0,22 \mu\text{m}$ à des phénomènes physico-chimiques particuliers ou simplement à la reproductibilité analytique. Pour ces échantillons, la différence moyenne entre les filtrations à $0,45 \mu\text{m}$ et à $0,22 \mu\text{m}$ n'excède pas $\pm 1,5\%$ pour Ca, Na, K et Li et $\pm 6\%$ pour Al (tableau 4.4) ; les différences moyennes pour Fe et Mn n'ont pas été calculées, car plusieurs valeurs étaient sous la limite de détection pour ces éléments (qui est respectivement de $0,006$ et de $0,002$ mg/L).

Tableau 4.4 Différence moyenne ($\% \pm$ écart-type) entre les concentrations obtenues avec les filtrations à $0,45 \mu\text{m}$ et à $0,22 \mu\text{m}$ pour certains essais en colonne. Tableau adapté de Roy *et al.* (2023, p. 12).

Élément	PàS	Peg	Flot	DMS-F	DMS-G
Al	$23,2 \pm 17,2$	$33,4 \pm 20,5$	$0,9 \pm 14,7$	$1,6 \pm 22,8$	$6,0 \pm 10,8$
Ca	$0,5 \pm 2,2$	$0,7 \pm 2,7$	$0,7 \pm 1,3$	$-0,8 \pm 1,4$	$-0,6 \pm 1,7$
Fe	$14,2 \pm 12,1$	$32,6 \pm 32,8$	*	*	*
K	$-0,9 \pm 6,8$	$1,6 \pm 7,5$	$0,8 \pm 1,7$	$-0,9 \pm 3,4$	$0,6 \pm 3,8$
Li	$-0,5 \pm 3,3$	$-1,1 \pm 6,6$	$0,8 \pm 1,6$	$-0,6 \pm 1,8$	$0,4 \pm 2,4$
Mn	$1,9 \pm 3,7$	$2,5 \pm 3,8$	*	*	*
Na	$-0,3 \pm 4,3$	$2,6 \pm 6,3$	$1,4 \pm 1,8$	$-0,3 \pm 2,4$	$0,8 \pm 4,5$
U	$-3,3 \pm 6,9$	$-4,7 \pm 7,6$	$-6,5 \pm 17,1$	$1,2 \pm 20,9$	*

*Les concentrations pour cet échantillon étaient trop faibles pour que le calcul d'une moyenne signifie quelque chose.

4.1.3.5 Calculs d'équilibre thermodynamique

Les IS des essais en colonnes (tableau 4.5) donnent des indications intéressantes sur l'éventualité qu'un minéral donné se dissolvait ou ne précipitait. Les feldspaths plagioclases ont des IS négatifs qui correspondent à leur réactivité relative, le pôle calcique (anorthite) ayant des IS plus bas que le

pôle sodique (albite). Bien que les principaux minéraux porteurs de K (feldspaths potassiques et muscovite) aient tous deux des IS positifs, les IS du second équivalent à environ trois fois les IS des premiers, indiquant que la muscovite est beaucoup moins susceptible de se dissoudre que les feldspaths potassiques. De façon similaire, les IS moyens du spodumène sont négatifs pour tous les échantillons, alors que ceux de la pétalite sont positifs. Considérant la rareté de la pétalite dans les échantillons étudiés et ses IS positifs, il est peu probable que ce minéral contribue significativement à la mise en solution de Li.

Parmi tous les minéraux présents dans la base de données du logiciel Visual MINTEQ, les précipités possibles pour lesquels les IS sont positifs peuvent être divisés en deux groupes : les (hydr)oxydes, surtout ceux d'Al ou parfois de Fe, et les minéraux argileux. De ces deux groupes, les minéraux argileux ont constamment les IS les plus élevés. Cela n'est pas étonnant, considérant que les minéraux argileux sont souvent le produit final de l'altération de plusieurs silicates, incluant les feldspaths et le spodumène (Singh et Gilkes, 1993 ; Wilson, 2004). Bien que les concentrations « réelles » d'Al et de Fe sont possiblement plus faibles en raison des particules colloïdales passant le filtre de 0,45 µm de maille (voir la section 4.1.3.4), effectuer les calculs avec les concentrations obtenues par filtration à 0,22 µm ne change que marginalement les IS obtenus et ne modifie pas ces constats généraux. Il est intéressant de noter que les IS des différents minéraux sont similaires d'une colonne à l'autre, ce qui signifie que la chimie des lixiviats et les assemblages minéralogiques initiaux ne sont pas suffisamment différents pour que les calculs d'équilibre thermodynamique donnent des résultats divergents d'une colonne à l'autre.

Alors que l'uraninite est, sans surprise, fortement sous-saturée dans les systèmes étudiés, qui sont légèrement alcalins et exposés à l'oxygène de l'air, les IS des silicates d'uranyle sont contrastés. Les IS de l'haiweeite ($\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{12}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, minéral similaire à l'uranophane) sont positifs pour les échantillons les moins transformés (PàS, Peg, DMS-F) et négatifs pour les résidus de traitement du minerai (Flot, DMS-G). Lorsque le logarithme de la constante du produit de solubilité ($\log K_{\text{sp}}$) de la base de données thermo.tdat ($\log K_{\text{sp}} = -33,363$) est utilisé, les IS de l'uranophane sont très élevés pour toutes les colonnes, excédant parfois 40, ce qui indiquerait que ce minéral devrait précipiter (ou qu'il serait improbable qu'il se dissolve). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par Baik et Cho (2022) pour des eaux granitiques ayant diverses teneurs en U. Par contre, lorsque la valeur expérimentale de Shvareva *et al.* (2011) est utilisée ($\log K_{\text{sp}} = 10,82$), les IS calculés pour l'uranophane sont alors négatifs, avec des moyennes

comprises entre -0,1 et -4,5 (tableau 4.5). Trouver des données thermodynamiques pertinentes dans ce contexte-ci est difficile, car les expériences de détermination de la solubilité sont souvent effectuées sous des conditions bien précises avec des minéraux synthétiques ayant une composition idéale (comme c'est le cas dans Shvareva *et al.*, 2011) ; ici, les minéraux uranifères ont de nombreuses impuretés et sont vieux de plusieurs milliards d'années pour certains, rendant leur seule identification délicate. De plus, les IS ne tiennent pas compte de la cinétique (le temps nécessaire pour les minéraux pour se dissoudre ou précipiter), sont calculés pour les lixiviats sortant des colonnes (la composition de la solution ayant été en contact avec les minéraux peut varier à l'intérieur de la colonne et dans le temps) et leur calcul assume que le système a atteint l'équilibre thermodynamique (ce qui n'est peut-être pas le cas). Néanmoins, le rôle que joue la complexation calcium-uranyle-carbonate dans la mobilité de l'U, favorisant celle-ci et inhibant la précipitation de minéraux uranifères secondaires (Schmeide *et al.*, 2014), est de plus en plus reconnu. Ici, les calculs d'équilibre thermodynamique indiquent que $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ et $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ représentent chacun entre 33 et 60% de l'U dissout (généralement plus de 90% ensemble), les complexes carbonatés d'U se partageant le reste de l'U dissout.

Tableau 4.5 Indices de saturation (moyenne \pm écart-type) d'une sélection de minéraux initiaux et de possibles précipités pour certains essais en colonnes (filtration 0,45 μ m). Tableau adapté de Roy *et al.* (2023, p. 13).

Minéral	Peg	PàS	DMS-F	Flot	DMS-G
Minéraux initiaux					
Albite	-0,81 \pm 0,85	-0,89 \pm 0,75	-0,35 \pm 0,62	-0,95 \pm 2,41	-1,67 \pm 0,18
Anorthite	-3,25 \pm 0,45	-3,42 \pm 0,39	-2,84 \pm 0,53	-4,49 \pm 5,14	-3,69 \pm 0,13
Feldspaths K	1,87 \pm 0,74	1,71 \pm 0,65	2,44 \pm 0,54	1,73 \pm 2,45	0,98 \pm 0,17
Muscovite	6,80 \pm 0,86	6,69 \pm 0,82	6,86 \pm 0,99	4,46 \pm 7,74	6,17 \pm 0,42
Pétalite	3,41 \pm 1,92	3,66 \pm 1,82	5,72 \pm 1,17	4,28 \pm 5,01	0,70 \pm 0,34
Spodumène	-1,76 \pm 0,66	-1,52 \pm 0,69	-0,98 \pm 0,52	-1,71 \pm 2,53	-2,69 \pm 0,14
Précipités possibles					
Ferrihydrite	-0,27 \pm 4,75	-2,52 \pm 4,45	-2,11 \pm 4,54	-1,60 \pm 4,46	-2,96 \pm 4,09
Gibbsite	1,96 \pm 0,28	1,99 \pm 0,27	1,71 \pm 0,28	0,86 \pm 2,66	2,09 \pm 0,20
Kaolinite	4,63 \pm 0,55	4,56 \pm 0,55	4,50 \pm 0,60	2,82 \pm 5,28	4,46 \pm 0,39
Minéraux uranifères					
Haiweeite	2,19 \pm 1,13	2,76 \pm 0,92	1,24 \pm 0,66	-0,59 \pm 0,59	-1,76 \pm 5,60
Uraninite	-17,78 \pm 2,93	-17,00 \pm 2,86	-17,83 \pm 1,96	-19,93 \pm 2,67	-16,03 \pm 4,00
Uranophane*	43,26 \pm 0,79	44,07 \pm 0,70	41,56 \pm 0,56	39,70 \pm 0,58	40,16 \pm 5,63
Uranophane**	-0,93 \pm 0,79	-0,11 \pm 0,70	-2,62 \pm 0,56	-4,48 \pm 0,58	-4,02 \pm 5,63

*Données thermodynamiques de la base de données thermo.tdat.

**Données thermodynamiques de Shvareva *et al.* (2011).

4.1.3.6 Comparaison des taux surfaciques de génération de solutés

Les différents échantillons étudiés ont chacun leur propre distribution granulométrique (tableau 4.1) et ont été soumis à des essais cinétiques utilisant différentes masses et différents ratios liquide/solide. Afin de comparer les réactivités respectives des différents échantillons en tenant compte de ces différences dans les protocoles des essais, les taux surfaciques de génération (en

mg/m²/jour) ont été calculés, pour un rinçage donné, en divisant la masse totale d'un analyte ayant été récupérée (en mg) par la surface de l'échantillon (en m²) et en divisant le résultat par le nombre de jours durant lesquels cet analyte a été récupéré (pour des essais cinétiques à intervalle de rinçage fixe comme dans la présente étude, cela correspond au nombre de jours entre deux rinçages consécutifs), selon l'équation 4.1 :

$$\text{Taux surfacique de génération} = \frac{(c_i m_L) / (\text{surf. spéc.} s m_S)}{j} \quad (4.1)$$

où c_i est la concentration de l'analyte i dans le lixiviat (en mg/kg), m_L est la masse de lixiviat collectée (en kg), $\text{surf. spéc.} s$ est la surface spécifique de l'échantillon solide (en m²/kg), m_S est la masse d'échantillon solide soumise à l'essai (en kg) et j est le nombre de jours du cycle de rinçage. Pour tous les échantillons, les quatre premiers rinçages ont été exclus des comparaisons afin de comparer les taux une fois que l'évolution des paramètres était stabilisée.

Il est possible de constater, sur la figure 4.6, que les taux de génération sont plus élevés (d'un à trois ordres de grandeur) en mini-cellules d'altération qu'en colonnes, ce qui est dû aux rinçages plus fréquents dans les premières. Les taux surfaciques de génération ont aussi tendance à décroître avec le degré de transformation subi par les échantillons : Flot, l'échantillon le plus transformé, a constamment produit les plus bas taux surfaciques de génération pour tous les éléments. Alors que l'échantillon DMS-G a systématiquement produit les concentrations les plus basses des essais en colonnes (voir la section 4.1.3.2), ses taux de génération surfacique sont similaires à ceux des échantillons DMS-F et Flot, les faibles concentrations des lixiviats étant le reflet d'une distribution granulométrique plus grossière (et d'une surface spécifique moins grande) plutôt que d'une plus faible réactivité en tant que telle.

Derrière ces considérations générales, il y a des particularités pour certains éléments. Les taux de génération de Na et K sont similaires, mais les taux de génération de Ca sont plus élevés d'un ordre de grandeur, et ce, en dépit du fait que Ca est 10 fois moins abondant dans les solides que Na (tableau 4.1). Ceci reflète les réactivités relatives des différents feldspaths, le pôle calcique étant beaucoup plus réactif que les pôles sodique et potassique (voir le tableau 2.2). De plus, les échantillons contiennent des traces de calcite (section 4.1.1), qui augmente les taux de génération de Ca. Malgré cela, seulement environ 1,2% (en masse) du Ca initial des solides passe en solution durant les essais (comparé à moins de 0,1% pour Li, par exemple), ce qui permettrait en théorie au

relargage de Ca de persister durant longtemps. Les taux de génération d'Al sont inférieurs d'un ordre de grandeur à ceux de Na et de K et ne suivent pas exactement les mêmes tendances, ce qui suggère que les feldspaths ne se dissolvent pas complètement, mais plutôt que leur dissolution est incongruente et qu'ils échangent des cations. Qui plus est, l'Al est aussi contenu dans d'autres minéraux d'importance (spodumène, muscovite), pas seulement dans les feldspaths. La précipitation d'(hydr)oxydes et d'argiles secondaires, prédite par les calculs d'équilibre thermodynamique, peut aussi immobiliser l'Al. Les taux de génération de Li sont moins variables d'un échantillon et d'une échelle à l'autre que les taux des éléments principalement associés aux feldspaths (Ca, Na, K), ce qui suggère que la réactivité du spodumène décline plus lentement que celle des feldspaths à la suite du traitement du minerai et durant les essais.

Enfin, les taux de génération d'U montrent une grande sensibilité au degré de transformation des échantillons, mais pas à la teneur initiale dans les solides. Tel qu'expliqué dans la section 4.1.2, les échantillons issus de la pegmatite Whabouchi comportent une grande variété de minéraux uranifères qui peuvent être grossièrement divisés en deux groupes : les minéraux géologiquement « primaires » (uraninite, zircons riches en U) qui sont souvent en association étroite avec les oxydes de Nb-Ta, et les minéraux géologiquement « secondaires » (uranophane, autunite) qui sont disséminés un peu partout, remplissant des cavités et des fractures. Même s'il contient cinq fois plus d'U que sa version non enrichie PàS, l'échantillon PàS-E génère de l'U à des taux identiques à ceux de PàS en mini-cellules d'altération ; en colonnes, PàS et Peg génèrent de l'U à des taux similaires bien que le premier contienne deux fois plus d'U que le second. Cela fait ressortir l'importance de la minéralogie et de l'hydrochimie de l'U, et non seulement de son abondance dans la roche, pour sa mobilité. La comparaison d'échantillons ayant des teneurs en U similaires, mais qui ont été transformés à divers degrés, est une indication supplémentaire que des minéraux accessoires solubles sont des sources majeures d'U : l'échantillon le plus transformé (*i. e.* ayant été mouillé à plusieurs reprises pour le conditionnement et la flottation), Flot, génère de l'U à des taux qui sont inférieurs d'un ordre de grandeur aux taux de génération des échantillons DMS-F et DMS-G, cette différence de taux entre ces échantillons étant plus prononcée que pour d'autres éléments. Ainsi, les taux de génération tenant compte de la surface spécifique et du ratio liquide/solide permettent des comparaisons plus poussées entre les échantillons que la seule chimie des lixiviats.

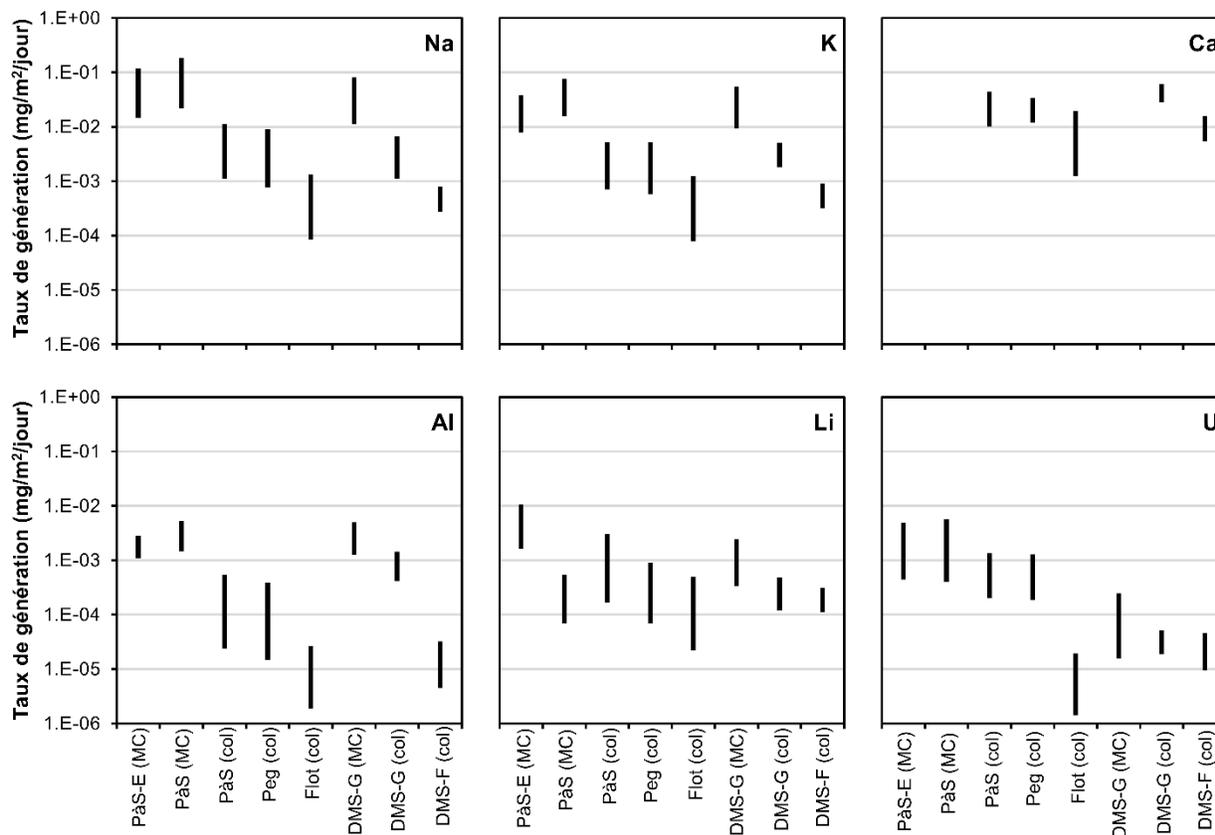


Figure 4.6 Comparaison des taux surfaciques de génération de solutés produits par différents échantillons à différentes échelles. Les taux de génération de Ca en mini-cellules d'altération n'ont pas été calculés en raison d'erreurs analytiques (blancs contaminés en Ca). MC = mini-cellule d'altération, col = colonne. Figure adaptée de Roy *et al.* (2023, p. 13).

4.2 Article 2 : « Multi-year in situ hydrogeochemical monitoring of hard rock lithium mine tailings in a large-scale experimental pile »

Cet article, dont le titre peut se traduire par « Suivi hydrogéochimique pluriannuel *in situ* de rejets d'une mine de lithium de roche dure dans un empilement expérimental à grande échelle », a été soumis au *Journal of Environmental Management* le 16 novembre 2023 et est en cours d'évaluation au moment de soumettre cette thèse (décembre 2023). Le texte intégral de l'article tel que soumis (en anglais) est reproduit à l'annexe B. Cet article traite principalement du mélange de résidus FlotF, sa caractérisation et son comportement hydrogéochimique en laboratoire et dans la cellule de co-disposition construite au site Whabouchi (voir la section 3.1.4.3).

4.2.1 Caractéristiques physiques de l'échantillon FlotF

La distribution granulométrique de l'échantillon FlotF (tableau 4.6) est typique de celle d'un sable et lui donne une surface spécifique (estimée avec l'équation 3.1) de $13,7 \text{ m}^2/\text{kg}$. Bien que de telles distributions granulométriques soient communes pour des résidus de mines de lithium de roche dure (Tadesse *et al.*, 2019), les mines de métaux de base produisent habituellement des résidus aux particules plus petites, silteux ou argileux (Bussière, 2007). La G_s mesurée au pycnomètre à hélium est de 2,67, ce qui est près des densités des principaux minéraux présents, le quartz et les feldspaths (voir la section 4.2.2). La k_{sat} (à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) du mélange FlotF a été mesurée à $5,8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ en perméamètre de laboratoire (à une porosité de $n = 0,42$). Les CRE mesurées en laboratoire et sur le terrain (figure 4.7) sont concordantes, cette dernière montrant de l'hystérésis (elle inclut à la fois du mouillage et du drainage). Les points de données de la CRE de terrain de la figure 4.7 proviennent uniquement de périodes où le matériau n'est pas gelé, les sondes de θ_w ne mesurant que l'eau liquide. La pression d'entrée d'air (AEV, *air entry value*) du matériau est d'environ 1 kPa (10 cm H_2O) et sa pression d'entrée d'eau (WEV, *water entry value*), d'environ 23 kPa (figure 4.7). Les valeurs typiques de ψ lorsque le matériau n'est pas gelé ne variant qu'entre 6 et 25 kPa dans la cellule (voir la section 4.2.4), le matériau est maintenu en conditions non saturées.

Tableau 4.6 Propriétés physiques et hydrogéologiques de l'échantillon FlotF.

Paramètre	Distribution granulométrique			Surf. spéc.	G_s	$k_{\text{sat}} (20 \text{ }^\circ\text{C})$	Courbe de rétention d'eau			
	D20	D50	D80				AEV	WEV	α_{vG}	n_{vG}
	μm	μm	μm	m^2/kg	-	cm/s	kPa	kPa	cm^{-1}	-
Valeur	85	227	622	13,7	2,67	$5,8 \times 10^{-4}$	1	23	0,040	1,902

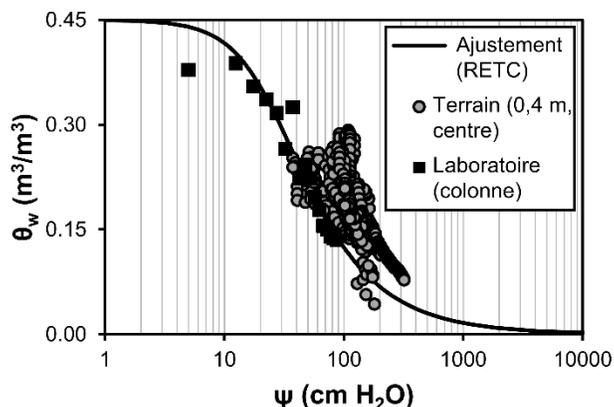


Figure 4.7 Courbes de rétention d'eau de l'échantillon FlotF obtenues en laboratoire, sur le terrain et numériquement avec RETC.

4.2.2 Caractéristiques chimiques et minéralogiques de l'échantillon FlotF

Les compositions chimique et minéralogique (déterminée par DRX) massiques de l'échantillon sont respectivement données aux tableaux 4.7 et 4.8. Des analyses minéralogiques plus détaillées et plus précises d'autres échantillons issus de la pegmatite Whabouchi, incluant les deux constituants de ce mélange (Flot et DMS-F), sont présentées à la section 4.1.2. L'échantillon FlotF ne contient pratiquement aucun C ni S (tableau 4.7), la calcite en étant un minéral accessoire rare. Ensemble, le quartz et les feldspaths constituent plus de 75% de l'échantillon (tableau 4.8), ce qui se traduit par une grande abondance de Si (tableau 4.7). L'albite est, de loin, le feldspath le plus abondant, expliquant la teneur en Na de près de 2%. Les autres minéraux les plus abondants sont les micas (muscovite et biotite) et le spodumène. À 11,8% (en masse), le contenu en spodumène est plutôt élevé, les essais pilotes dont cet échantillon est issu (voir la section 3.1.2) ayant parfois eu des taux de récupération insatisfaisants (Maguran *et al.*, 2019). Tout comme pour le rejet de flottation (Flot) dont il est à moitié constitué, cet échantillon contient plusieurs minéraux accessoires dignes de mention tels que du ferrosilicium résiduel (provenant de l'étape de DMS), du béryl et divers minéraux uranifères (uraninite, microlite, uranophane/haiweeite) de taille micrométrique.

Tableau 4.7 Composition chimique massique de l'échantillon FlotF.

Élément	Unité	Teneur
Al	%	7,5
Be	mg/kg	112
C_{Total}	%	< 0,05
Ca	%	0,2
Fe	%	0,89
K	%	2,0
Li	mg/kg	5283
Mn	mg/kg	889
Na	%	2,70
Nb	mg/kg	207
S_{Total}	%	< 0,009
Si	%	> 30,0
Ta	mg/kg	162
U	mg/kg	2,24

Tableau 4.8 Composition minéralogique massique de l'échantillon FlotF.

Minéral	Formule théorique	Abondance (%)
Feldspaths plagioclases (tous)	Entre NaAlSi ₃ O ₈ et CaAl ₂ Si ₂ O ₈	36,3
Quartz	SiO ₂	24,1
Feldspaths alcalins	Entre KAlSi ₃ O ₈ et NaAlSi ₃ O ₈	16,8
Spodumène	LiAlSi ₂ O ₆	11,8
Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂	4,0
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	3,9
Amphiboles	Variable ; inclut Mg, Fe, Si, O, OH	1,0
Autres	-	2,1

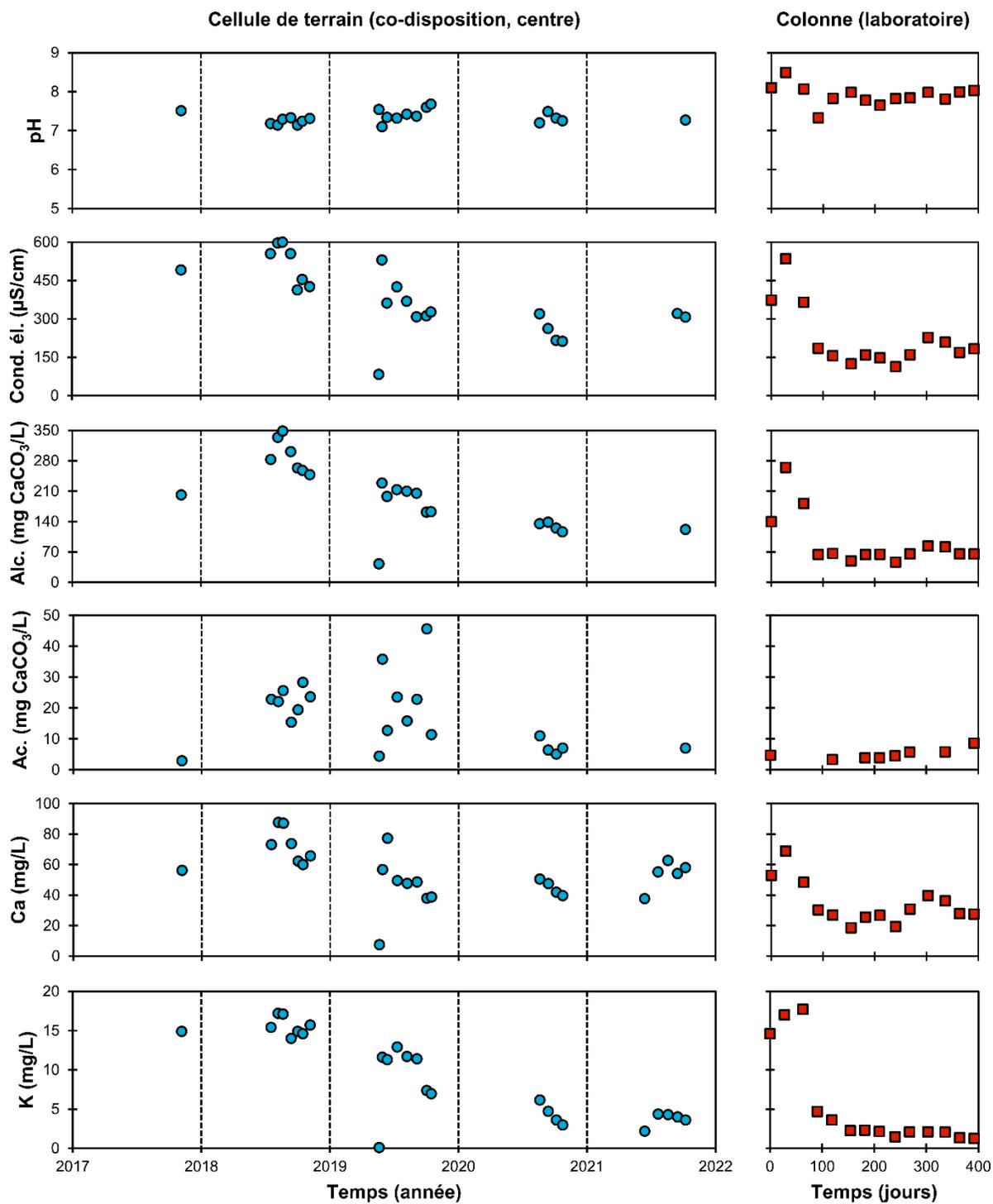
4.2.3 Qualité des lixiviats générés en laboratoire et *in situ*

4.2.3.1 Considérations générales

Tous les lixiviats, tant en laboratoire que sur le terrain, sont demeurés neutres ou légèrement alcalins avec des valeurs de pH variant entre 7 et 8,1, ne montrant aucune tendance temporelle ou saisonnière (figure 4.8). Les valeurs de Eh (non montrées en graphique sur la figure 4.8), bien que plus variables, ne montrent pas de tendance claire et ont oscillé entre 330 et 600 mV. Les autres paramètres de qualité d'eau étudiés (figure 4.8) ont, eux, varié selon les saisons et à long terme. La conductivité électrique, l'alcalinité, l'acidité et les concentrations de la plupart des solutés ont suivi une tendance à la baisse qui a été plus prononcée durant les deux premières années et moins marquée ou même arrêtée durant les deux dernières années de suivi sur le terrain. Cette tendance reflète en quelque sorte ce qui a été observé avec l'essai cinétique en colonne au laboratoire, où ces paramètres ont décliné rapidement sur les trois ou quatre premiers rinçages pour ensuite se stabiliser sans guère plus varier. Pour quelques paramètres (alcalinité, Ca, U), les valeurs mesurées sur le terrain en 2021 (dernière année du suivi) étaient toujours légèrement plus élevées qu'à la fin de l'essai cinétique au laboratoire, ce qui suggère que leur déclin n'était pas terminé sur le terrain. Une alcalinité et des concentrations en Ca élevées sont des facteurs connus pour favoriser la mobilité de l'U (Smedley et Kinniburgh, 2023) ; ainsi, les concentrations d'U plus élevées dans les lixiviats de la cellule de terrain sont possiblement liées à l'alcalinité et aux concentrations en Ca qui étaient aussi plus élevées dans les lixiviats de la cellule de terrain que dans ceux de la colonne de laboratoire. Le Ca est le cation le plus abondant dans les lixiviats, étant de cinq à dix fois plus abondant que Na ou K même si Na est plus abondant dans le solide. Une telle différence entre la mobilité et la teneur dans le matériau est expliquée par les réactivités respectives des feldspaths, le pôle calcique (anorthite) étant connu pour être plus réactif que les pôles sodique (albite) et potassique (orthose) (*e. g.* Kwong, 1993 ; Mamonov *et al.*, 2020). Cela a été observé avec les essais cinétiques menés sur les autres matériaux du site Whabouchi (section 4.1.3.2) et aussi avec des essais de terrain sur d'autres sites où la roche est riche en feldspaths et pauvre en carbonates (*e. g.* Lac Tio ; Plante *et al.*, 2014). Le Ca est probablement le soluté contribuant le plus à la conductivité électrique, ce qui est particulièrement évident en 2018 et en 2019 lorsque ces deux paramètres ont évolué de façons très semblables. Les concentrations de K et de Li mesurées dans les lixiviats de la cellule de terrain sont similaires à celles mesurées dans les lixiviats de la colonne de laboratoire. Il est connu que le spodumène est un minéral réactif (pour un silicate), plus réactif que les

feldspaths alcalins ou la muscovite, par exemple (voir la section 2.3.2). Ici, les concentrations en Li sont toujours au niveau du mg/L après 4 ans, ayant eu des pics initiaux autour de 5 mg/L (cellule de terrain) et de 3 mg/L (colonne de laboratoire). Ces concentrations sont similaires à celles ayant été obtenues durant les essais cinétiques menés sur les autres matériaux du site Whabouchi (section 4.1.3.2) et peuvent être attribuées au spodumène résiduel présent dans l'échantillon. Des concentrations de Li dépassant le mg/L ont été retrouvées au site Québec Lithium, vieux de plus de 50 ans (voir la section 4.3.4), signifiant que de telles concentrations peuvent continuer d'être générées à long terme.

Parmi les autres espèces chimiques analysées, Be, F, l'ion phosphate (PO_4^{3-}) et Tl (non montrés en graphique) sont toujours demeurés à des concentrations inférieures aux limites de détection pour chacun d'eux (respectivement 0,1 $\mu\text{g/L}$, 0,2 mg/L, 0,9 mg/L et 0,7 $\mu\text{g/L}$), tant dans les lixiviats de la cellule de terrain que dans ceux de la colonne de laboratoire. Les concentrations d'Al (non montrées sur la figure 4.8) sont toujours demeurées inférieures à 0,08 mg/L.



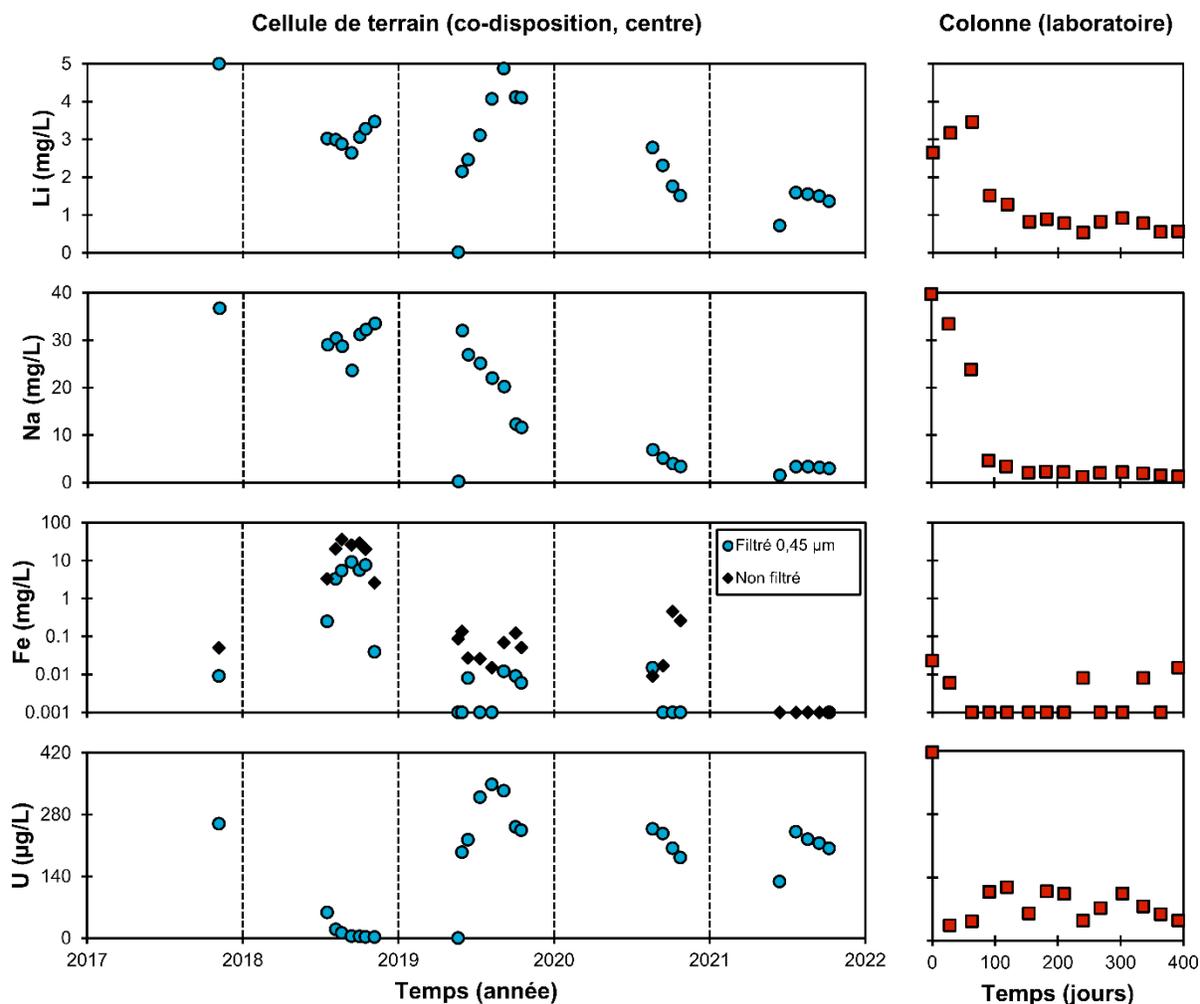


Figure 4.8 Qualité des lixiviats produits par l'échantillon FlotF dans la cellule de co-disposition (centre) au site Whabouchi et durant l'essai cinétique en colonne de laboratoire.

4.2.3.2 Fer, acidité, uranium et leur interdépendance

Un paramètre pour lequel les concentrations mesurées dans les lixiviats générés sur le terrain et en laboratoire ont évolué différemment est le Fe (qui, en retour, affecte à la fois l'acidité et l'U). Alors que les concentrations de Fe dissout n'ont que parfois atteint 0,01 mg/L pour l'essai en colonne de laboratoire, un pic bref mais prononcé a été constaté en 2018 sur le terrain. Les concentrations en Fe dissout (filtré à 0,45 µm) y ont atteint 9 mg/L, et les concentrations totales (des lixiviats acidifiés mais non filtrés) ont connu un pic à 36 mg/L. Les concentrations totales se sont maintenues à un niveau variant entre 0,1 et 0,5 mg/L durant deux autres années avant de redescendre aux bas niveaux usuels en 2021. L'échantillon FlotF n'est pas particulièrement riche en Fe (0,89%, tableau

4.7) et, considérant son faible contenu en S (< 0,009%, tableau 4.7), il est peu probable qu'un début de génération de DMA causé par l'oxydation de sulfures soit à l'origine des concentrations élevées en Fe. Le ferrosilicium résiduel de la DMS semble une source plus plausible. Les fragments de précipités ferrifères récupérés sur le lysimètre à l'automne 2018 (figure 4.9) contiennent de 1 à 3% de Si et 58-62% de Fe, le reste de leur composition déterminée par MEB-EDS étant constitué de 1-4% Ca, d'oxygène et de quelques traces occasionnelles de Mn ou de Ba (H n'étant pas mesuré par MEB-EDS). Le ferrosilicium utilisé durant la DMS réalisée lors des essais pilotes est 100% passant 100 μm et est libéré à 100%. Plus de détails sur ce ferrosilicium sont donnés aux sections 5.1 et 5.2.1. Ces petites particules sont disséminées un peu partout dans l'échantillon et prêtes à s'oxyder toutes en même temps, expliquant l'augmentation rapide des concentrations en Fe suivie d'une disparition quasi-complète du Fe dans les lixiviats après 3 ans. Bien que peu de littérature pertinente à propos de l'altération du ferrosilicium soit disponible en ce moment, il est connu que le ferrosilicium n'est stable qu'en conditions réductrices et que sa corrosion peut être favorisée par divers facteurs incluant la présence d'oxygène et de gradients de potentiel redox dans le système et quand les conditions Eh-pH qui prévalent favorisent ses produits d'altération, comme Fe^{2+} (Williams et Kelsall, 1992). Dans un système exposé à l'air ambiant comme la cellule de terrain, le Fe^{2+} va éventuellement s'oxyder en Fe^{3+} (équation 2.5) qui, lui, n'est pas soluble à pH neutre (figure 2.6) et précipite sous forme d'hydroxyde en générant de l'acidité (équation 2.6). Cela explique pourquoi l'acidité titrée des lixiviats de la cellule de terrain a augmenté à 3-5 fois son niveau habituel quand les concentrations de Fe étaient plus élevées. Les concentrations de Fe n'équivalent qu'à quelques douzaines de grammes de ferrosilicium résiduel par tonne de résidu, et celui-ci étant riche en feldspaths, la neutralité du pH a pu être maintenue durant l'oxydation du ferrosilicium.

La colonne de laboratoire contenant exactement le même matériau que le centre de la cellule de co-disposition sur le terrain, les différences observées entre les concentrations de Fe peuvent seulement être expliquées par les conditions climatiques et la configuration différentes. La colonne de laboratoire avait une plaque poreuse à son extrémité inférieure (contrairement à la cellule de terrain, dont le drain central n'est couvert ni par une plaque, ni par un géotextile), ce qui a pu empêcher à la fois d'éventuels colloïdes de sortir de la colonne et l'air d'y pénétrer par le bas. En colonne, l'équivalent d'un mois de précipitations était ajouté d'un seul coup à chaque rinçage, alors

que la cellule de terrain a reçu des précipitations variables et a maintenu un gradient de θ_w marqué en raison d'un drainage facile et de son exposition au soleil et au vent (voir la section 4.2.4.2).

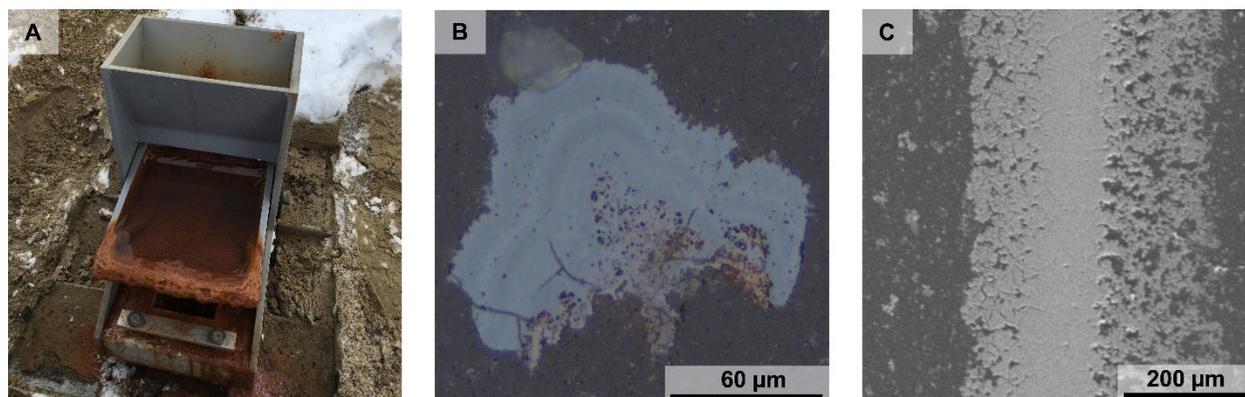


Figure 4.9 Précipités ferrugineux provenant du lysimètre du centre de la cellule de co-disposition en 2018. A) Vue du débitmètre en octobre 2018 (après le premier été) montrant l'accumulation de boue ferrugineuse qui s'est formée. B) Image d'un grain d'(hydr)oxyde de Fe montrant des cernes de croissance. MO, LRP. C) Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'un grain d'(hydr)oxyde de Fe montrant sa structure poreuse.

Quand les concentrations de Fe dépassaient un certain seuil (environ 1 mg/L après filtration à 0,45 µm), les concentrations d'U dans les lixiviats de la cellule de terrain diminuaient considérablement, passant de 200-350 µg/L (leur niveau habituel) à aussi peu que 2 µg/L (figure 4.8). Bien que l'effet de la présence de Fe sur les concentrations d'U puisse sembler évident au premier regard, les oxydes de Fe étant connus pour adsorber l'U efficacement (Smedley et Kinniburgh, 2023) et aucun autre des paramètres étudiés n'ayant varié en dehors des niveaux usuels durant ce temps, les phénomènes précis qui sont impliqués ne sont pas nécessairement simples. La complexation de l'U avec CO_3^{2-} est connue pour favoriser sa mobilité en phase aqueuse, en particulier lorsque la complexation implique aussi Ca, les complexes ainsi formés étant soit neutres ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$) ou chargés négativement ($\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$) alors que la plupart des oxydes de Fe ont un point de charge nulle compris entre des pH de 7 à 9,5 (Smedley et Kinniburgh, 2023). Ici, les calculs d'équilibre thermodynamiques réalisés avec Visual MINTEQ indiquent que près de la totalité de l'U dissout est compris dans des complexes d'uranyle-carbonate ou de calcium-uranyle-carbonate. Les concentrations d'U dissout (dans les échantillons filtrés à 0,45 µm) sont pratiquement identiques aux concentrations d'U dans les échantillons non filtrés, indiquant que les particules colloïdales de Fe fraîchement formées (qui sont encore en suspension dans les lixiviats) n'immobilisent pas l'U. D'autres phénomènes peuvent aussi réduire la mobilité de l'U, comme par

exemple le vieillissement des précipités de Fe (la ferrihydrite recristallisant en goëthite) et la réduction de l'U(VI) par Fe^{2+} (Smedley et Kinniburgh, 2023) et ne peuvent pas être écartés d'office sur la base des résultats obtenus. En 2019, quand les concentrations de Fe dans les lixiviats de la cellule de terrain sont redescendues sous la barre du mg/L et qu'aucune nouvelle accumulation de précipités n'a été constatée sur le tuyau du drain, les concentrations d'U sont immédiatement revenues à leurs niveaux initiaux. En comparaison, les concentrations d'U dans les lixiviats de la colonne de laboratoire ont plutôt oscillé autour de 100 $\mu\text{g/L}$ (figure 4.8). Sans augmentation majeure des concentrations en Fe dans les lixiviats de la colonne, les concentrations d'U n'ont pas varié de manière spéciale durant l'essai.

4.2.3.3 Calculs d'équilibre thermodynamique

Les IS calculés pour les lixiviats de la colonne de laboratoire et ceux de la cellule de terrain sont similaires (figure 4.10). Les variations saisonnières sont très limitées pour les IS de la cellule de terrain et sont comprises dans les intervalles obtenus pour ceux de la colonne de laboratoire (qui était maintenue à une température à peu près constante de 22 °C et soumise à des cycles de rinçage réguliers). Parmi les minéraux secondaires possibles inclus dans la base de données du logiciel (ceux dont la précipitation à partir d'une solution aqueuse à la surface de la Terre est possible et pour lesquels $\text{IS} > 0$), la plupart sont des (hydr)oxydes métalliques (tels que la ferrihydrite) ou des minéraux argileux (tels que la kaolinite). Les IS de la ferrihydrite dans les lixiviats de la cellule de terrain ont augmenté de 3 à 6 durant l'été 2018, quand les concentrations en Fe ont augmenté rapidement (voir la section 4.2.3.2). Même si la kaolinite est toujours sursaturée ($\text{IS} > 0$) dans tous les lixiviats, elle ne sera pas nécessairement détectable immédiatement si tant est qu'elle se forme réellement. Les IS des principaux minéraux suivent le même ordonnancement à la fois dans les lixiviats de la cellule de terrain et dans ceux de la colonne de laboratoire (feldspaths potassiques $> 0 \pm$ albite $>$ spodumène $>$ anorthite). Les positions relatives des IS des différents feldspaths concordent avec les concentrations mesurées dans les lixiviats ($\text{K} < \text{Na} < \text{Ca}$).

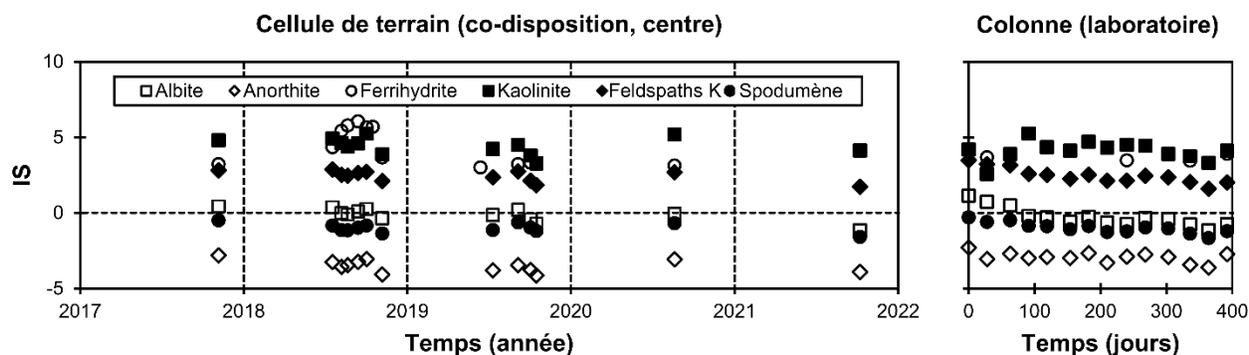


Figure 4.10 Indices de saturation (IS) de quelques minéraux initiaux et secondaires possibles pour les lixiviats de la cellule de terrain (gauche) et de la colonne de laboratoire (droite).

4.2.3.4 Comparaison des taux surfaciques de génération de solutés

Des taux surfaciques de génération de solutés ont été calculés avec les résultats de la cellule de terrain et ceux de la colonne de laboratoire de la façon décrite à la section 4.1.3.6. Cette comparaison est d'autant plus intéressante qu'ici, la cellule de terrain et la colonne de laboratoire contenaient le même échantillon ayant la même distribution granulométrique ; seules les conditions hydriques et climatiques et la configuration sont différentes. Pour la colonne, les quatre premiers rinçages ont été exclus. Pour la cellule de terrain, la masse d'analyte récupérée a été calculée en utilisant le débit journalier sortant du lysimètre principal (celui sous l'échantillon FlotF). Seules les données de débit de mai à octobre 2019 sont suffisamment fiables et complètes pour être utilisées ; les taux de génération calculés pour la cellule de terrain ne couvrent donc que cette période, soit une fois le pic de concentrations de Fe passé et alors que les concentrations d'U étaient revenues à leurs niveaux habituels.

Les taux de génération de Ca, K, Li, Na et U sont très similaires sur le terrain et en laboratoire (figure 4.11). Les taux de génération de K, Li et U sont même pratiquement identiques aux deux échelles. Pour Ca et Na, les taux de génération divergent un peu plus entre le terrain et le laboratoire, mais pour ces deux éléments, les intervalles de taux des deux échelles se chevauchent. Il est intéressant de noter que les différences entre les taux de génération de ces deux éléments sur le terrain et en laboratoire sont l'inverse l'une de l'autre : les taux de génération de Ca sont plus élevés en laboratoire que sur le terrain, alors que les taux de génération de Na sont proportionnellement moins élevés en laboratoire que sur le terrain. La colonne de laboratoire recevait 2 L d'eau à la fois, alors que les précipitations naturelles sont plus étalées dans le temps

(les débits sortants de 2019 semblent indiquer qu'aucune pluie exceptionnelle n'est survenue en 2019). Les ratios liquide/solide élevés favorisent le lessivage des minéraux neutralisants (Plante *et al.*, 2014) tels que la calcite présente ici à l'état de traces. Une autre différence entre les conditions au laboratoire et *in situ* est l'acidité plus élevée dans les lixiviats de terrain de 2019 que dans ceux de la colonne de laboratoire (figure 4.8). Une plus grande acidité a pu en retour augmenter la neutralisation du pH par les feldspaths, qui sont principalement sodiques (albite). Aussi, la cellule de terrain reçoit de la pluie naturelle qui est potentiellement plus acide qu'une simple eau déionisée comme en laboratoire. Néanmoins, ces différences entre les taux de génération au laboratoire et *in situ* sont faibles considérant que leurs intervalles se chevauchent et que les taux pour un élément donné varient à l'intérieur d'un seul ordre de grandeur. Également, les taux de la figure 4.11 sont similaires, pour un soluté donné, à ceux de la figure 4.6.

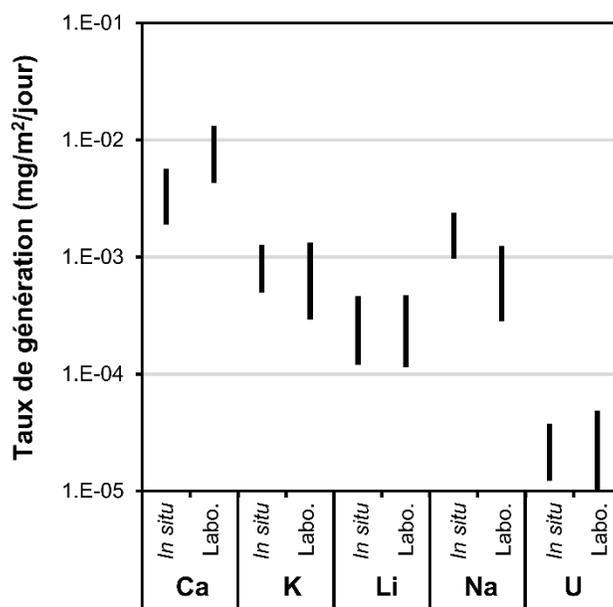


Figure 4.11 Comparaison des taux surfaciques de génération de solutés produits par l'échantillon FlotF en laboratoire et dans la cellule de co-disposition sur le terrain.

4.2.4 Comportement hydrogéologique *in situ*

4.2.4.1 Variations saisonnières récurrentes

Les conditions climatiques ambiantes exercent une forte influence sur la circulation et la rétention de l'eau à travers des rejets miniers non couverts. Les données de la température interne, de θ_w et de ψ de l'échantillon FlotF dans la cellule de co-disposition, collectées durant quatre années

complètes (figure 4.12), montrent les cycles annuels auxquels ces paramètres sont soumis sous le climat sub-arctique du site Whabouchi et font également ressortir des événements plus ponctuels. Durant un cycle annuel typique, la température du matériau est de 0 °C ou moins de la fin octobre/début novembre à la fin avril/début mai. Durant cette période, θ_w non gelée descend à 0 et les valeurs de ψ atteignent la limite supérieure des sondes WATERMARK (254 kPa). Pendant l'autre moitié du cycle annuel, les températures positives provoquent la fonte de la neige et θ_w augmente jusqu'à atteindre la saturation presque complète. Habituellement, la surface (0,1 m de profondeur) dégèle d'abord alors que le matériau est encore gelé plus en profondeur (0,4 m sous la surface), empêchant un drainage rapide de l'eau de fonte et permettant ainsi aux valeurs de θ_w d'atteindre la quasi-saturation. Une fois le dégel complété, le comportement hydrogéologique du matériau est dicté par ses propriétés non saturées et sa température interne suit de près celle de l'air ambiant jusqu'à l'automne suivant. Un fait notable de la figure 4.12 est que les valeurs de θ_w en surface (0,1 m) sont constamment plus faibles et moins variables qu'à 0,4 m de profondeur ; inversement, les valeurs de ψ sont toujours plus élevées (jusqu'au double) à 0,1 m qu'à 0,4 m de profondeur. Des différences entre les valeurs mesurées au centre et à la bordure de la cellule sont aussi dignes de mention : alors que les températures internes à ces deux emplacements se ressemblent, θ_w et ψ sont habituellement plus basses près de la bordure qu'au centre de la cellule. Cela dénote fort probablement un meilleur drainage et une succion réduite à cet emplacement en raison de la proximité à la fois latérale et verticale avec les roches stériles grossières (figure 3.17). Dans une étude numérique (portant sur des résidus à la granulométrie beaucoup plus fine que celle de l'échantillon FlotF), Nguyen et Pabst (2023) ont estimé que la zone d'influence latérale où une inclusion linéaire et perméable de roches stériles accélère le drainage dans les résidus s'étend sur 1,8 à 3,4 fois l'épaisseur des résidus (pour les scénarios qu'ils ont considérés). Dans la cellule de co-disposition, il y a une épaisseur de FlotF de 0,6 m près de la bordure de roches stériles ; la zone latérale d'influence de la bordure serait d'environ 1,08 à 2,04 m, soit assez pour inclure les sondes situées près de la bordure mais pas celles situées au centre de la cellule.

Les mesures de ψ ont été affectées par des dysfonctionnements des sondes et des enregistreurs de données durant toutes les années et particulièrement en 2018, ce qui a causé une perte presque complète des données durant une période prolongée. La sonde 5TM à 0,1 m sous la surface près de la bordure a aussi connu des dysfonctionnements intermittents.

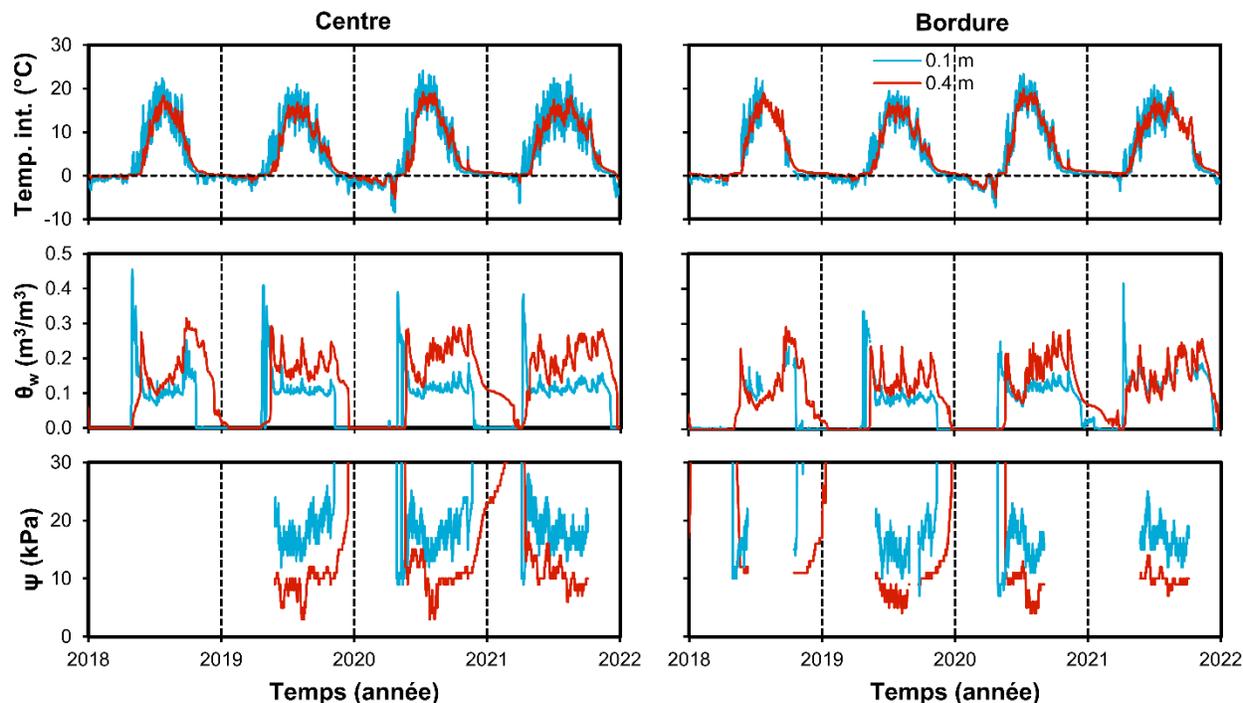


Figure 4.12 Suivi pluriannuel de la température interne, de la teneur en eau volumique et de la succion matricielle dans la cellule de co-disposition à 0,1 et 0,4 m de profondeur.

4.2.4.2 Effet des cycles de mouillage-séchage

L'effet des événements de mouillage-séchage et des conditions climatiques sur les propriétés hydrogéologiques de l'échantillon FlotF dans la cellule de co-disposition est mis en évidence sur la figure 4.13 (qui se concentre sur l'été 2021). La température à la surface de la cellule (0,1 m sous la surface) suit de près la température de l'air, alors que la température à 0,4 m de profondeur est similaire à la moyenne mobile sur 48 heures de la température de l'air. En l'absence d'une oxydation substantielle de minéraux sulfureux ou d'autre réaction exothermique dans le matériau, sa température est uniquement contrôlée par les conditions climatiques et leur répond immédiatement. Des épisodes de gel nocturne surviennent de façon récurrente durant l'été, mais durent seulement quelques heures, ce qui ne refroidit pas le système suffisamment pour que l'eau interstitielle ne gèle. La conductivité hydraulique de l'échantillon (tableau 4.6) permet aux précipitations d'augmenter rapidement θ_w et, inversement, de diminuer ψ . L'effet des précipitations sur les propriétés hydrogéologiques du matériau devient graduellement plus prononcé à mesure que l'été avance et que la température de l'air et l'irradiation solaire diminuent toutes deux, évaporant moins d'eau moins rapidement. La réponse aux événements de mouillage et de séchage

est plus marquée en profondeur (0,4 m) qu'à la surface de la cellule, où θ_w reste près de la capacité au champ (*field capacity*, θ_{FC}) qui est estimée ici à environ $0,11 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (soit la teneur en eau à laquelle le matériau granulaire se stabilise par drainage gravitaire quelques jours après un événement de mouillage). La surface de la cellule étant nue (non couverte), elle est aussi exposée au vent. Tel que mentionné précédemment, en bordure de la cellule, la présence des roches stériles plus grossières accélère le drainage et maintient θ_w à des niveaux plus bas qu'au centre de la cellule, en particulier à 0,4 m sous la surface. Cependant, aucun effet de barrière capillaire n'est constaté entre l'échantillon FlotF et les roches stériles. Les périodes sèches font augmenter ψ alors que les précipitations substantielles la font diminuer. À la surface de la cellule (0,1 m), ψ est plus sujette aux variations quotidiennes suivant les conditions météorologiques, alors que ces variations sont très estompées en profondeur (0,4 m). Évidemment, la ψ mesurée (minimum 6 kPa) étant toujours supérieure à la valeur d'AEV du matériau (1 kPa ; voir le tableau 4.6 et la figure 4.7) et ce, à toute profondeur dans la cellule, l'infiltration d'eau et l'échange de vapeur (avec l'atmosphère et à l'intérieur du matériau) sont rapides et sans entrave.

Durant l'été 2021, les précipitations reçues ont été de 92,4 mm en juin, 93,2 mm en juillet, 125,8 mm en août et 157,6 mm en septembre. Ces valeurs, bien que n'étant pas identiques aux précipitations simulées durant l'essai cinétique en colonne au laboratoire (où chaque rinçage mensuel de 2 L équivaut à 110 mm de précipitations), en divergent par moins d'un ordre de grandeur.

Estimation du bilan hydrique

Bien qu'il n'ait pas été possible de calculer directement l'infiltration d'eau dans le matériau, les mesures de précipitations et de débits sortants n'étant pas disponibles simultanément en raison des divers dysfonctionnements des appareils, une estimation du bilan hydrique au centre de la cellule de co-disposition a été réalisée pour 2021 (entre le 30 mai et le 12 octobre). L'équation de Penman-Monteith de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (ONUAA) a été utilisée tel qu'indiqué dans Allen *et al.* (1998). Le taux d'évapotranspiration de référence, ou évapotranspiration potentielle (ET_0), a été calculé avec le logiciel ETo calculator version 3.2 (ONUAA, 2009) et le taux d'évapotranspiration (ET) estimée a été calculé suivant la méthode du coefficient cultural double (Allen *et al.*, 1998) en posant les hypothèses que la surface du sol est nue (aucune végétation), qu'il n'y a pas de ruissellement de surface (la cellule de co-disposition est

à peu près plate en son centre) et que 100% de la surface est exposée (pas d'ombrage ni de canopée). Ensuite, l'infiltration nette dans le matériau a été calculée comme étant la différence entre les précipitations et l'ET. Tel qu'il est possible de le constater sur la figure 4.13, l' ET_0 et l'ET ont tendance à décroître graduellement au cours de l'été, suivant en cela l'irradiation solaire et, de façon moins marquée, la température de l'air. L'ET baisse souvent à 0 durant les périodes sèches, comme à la mi-juin 2021, car l'humidité du matériau baisse jusqu'à sa θ_{FC} en quelques jours seulement. L'infiltration nette cumulée représente 55% des précipitations liquides totales (pluie) à la mi-octobre (avant les premières accumulations de neige). Cependant, ce n'est pas avant la mi-septembre, lorsque la pluie devient plus fréquente et que la température de l'air décroît continuellement, que l'infiltration nette cumulée dépasse réellement l'ET cumulée.

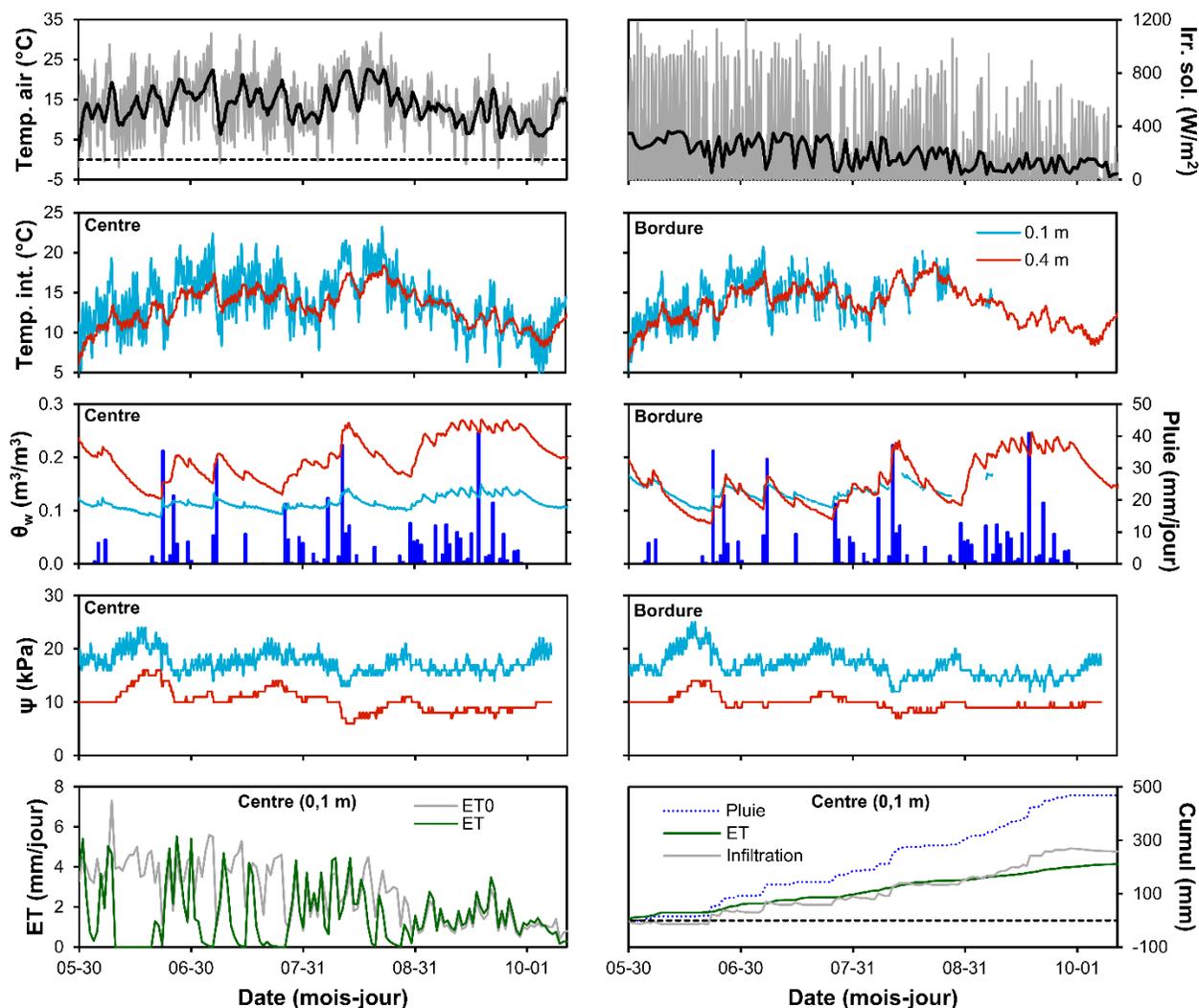


Figure 4.13 Paramètres climatiques et hydrogéologiques de la cellule de co-disposition au site Whabouchi entre le 30 mai et le 12 octobre 2021. Les courbes noires représentent la moyenne mobile sur 48 heures (température de l'air) et la moyenne quotidienne (irradiation solaire), respectivement.

4.2.4.3 Effet des cycles de gel-dégel

Par contraste avec les mois d'été (figure 4.13), durant lesquels la température interne du matériau suit de près celle de l'air ambiant, la température interne du matériau reste autour de 0 °C dès que la température ambiante est négative durant plusieurs jours consécutifs (à partir de la mi-novembre sur la figure 4.14). Cela reste ainsi durant la majeure partie de l'hiver, avec seulement de petites variations (quelques °C) en réponse à des fluctuations climatiques qui sont elles-mêmes beaucoup plus prononcées. Vers la fin du mois de février, la température interne du matériau commence à suivre une tendance baissière alors même que cela coïncide avec une augmentation de la

température de l'air et de l'irradiation solaire. Puis, après deux périodes prolongées de températures ambiantes positives (qui n'ont toutefois pas dégelé le matériau), la température interne du matériau se met à suivre de plus près la température ambiante et atteint ses plus basses valeurs de l'année (deuxième moitié d'avril sur la figure 4.14) quand bien même le printemps est déjà arrivé. Cette contradiction apparente dans les cycles saisonniers de la température interne du matériau peut être expliquée par l'épais couvert neigeux (habituellement 0,5 à 1,5 m, voire plus) qui commence à s'accumuler aussi tôt qu'en novembre. Toute cette neige isole le matériau, ce qui explique pourquoi les températures internes restent stables autour de 0 °C malgré une température ambiante qui descend fréquemment sous -25 °C. Le moment où le matériau gèle est visible sur la figure 4.14 ; cela correspond à un brusque déclin de θ_w (qui est la teneur en eau *non gelée* volumique) jusqu'à 0. Ce moment est décalé d'environ un mois à une profondeur de 0,4 m (milieu-fin décembre) par rapport à 0,1 m (mi-novembre). Alors que le printemps arrive, l'augmentation de l'ensoleillement et de la température ambiante fait graduellement fondre le couvert neigeux, permettant des échanges thermiques plus libres entre l'air et le matériau. Puis, tard en avril, la température ambiante qui se maintient pratiquement toujours au-dessus du point de congélation fait complètement fondre la neige et dégeler le matériau, provoquant un pic momentané de θ_w . Tel que mentionné précédemment, les roches stériles, plus poreuses, se trouvant près du matériau au bord de la cellule facilitent et accélèrent le drainage de celui-ci par rapport au centre de la cellule. Cela se traduit par des pics de θ_w plus brefs et moins prononcés en bordure de la cellule.

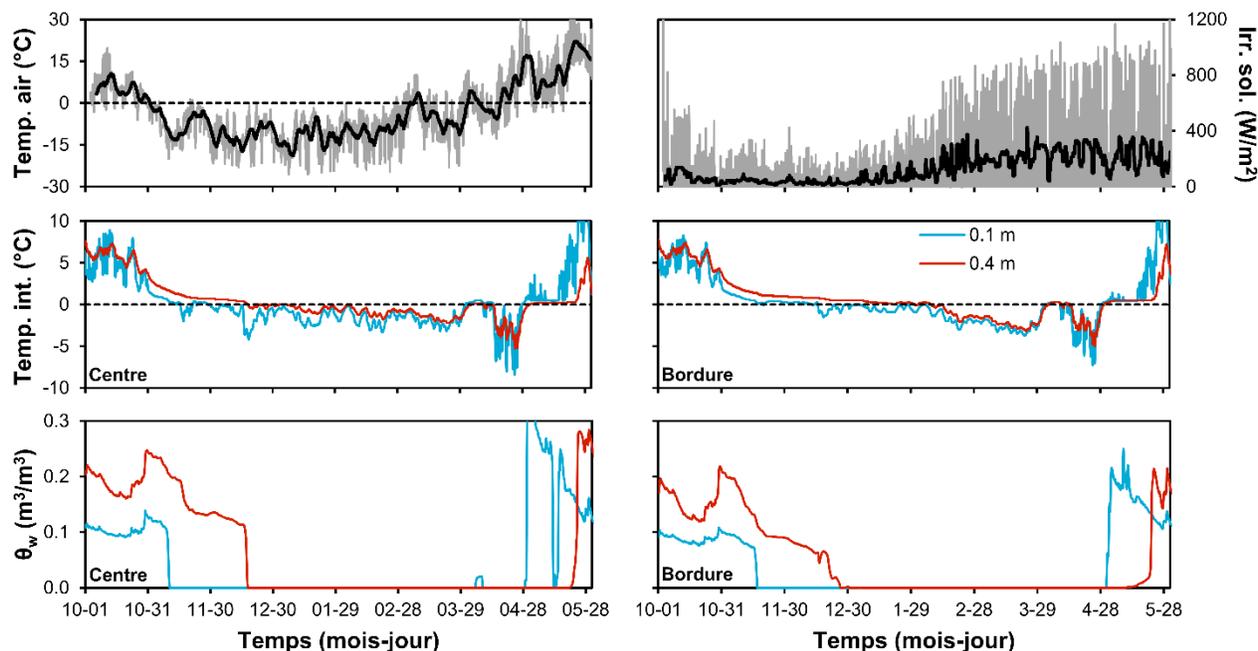


Figure 4.14 Paramètres climatiques et hydrogéologiques de la cellule de co-disposition au site Whabouchi entre le 1^{er} octobre 2019 et le 31 mai 2020. Les courbes noires représentent la moyenne mobile sur 48 heures (température de l'air) et la moyenne quotidienne (irradiation solaire), respectivement.

4.3 Article 3 : « Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate »

Cet article, dont le titre peut se traduire par « Géochimie de résidus de mine de spodumène vieux de plusieurs décennies sous un climat continental humide », a été publié le 13 octobre 2022 dans la revue *Applied Geochemistry* (volume 146) sous le numéro 105481. Le texte intégral de l'article (en anglais) est reproduit à l'annexe C. Cet article présente les résultats des analyses effectuées sur les échantillons solides et liquides prélevés au site Québec Lithium (voir la section 3.2).

4.3.1 Caractérisations physiques et géochimiques

Les propriétés physiques et géochimiques moyennes des résidus échantillonnés sont données dans le tableau 4.9. Le pH de pâte instantané est en moyenne près de la neutralité, ce qui était prévisible compte tenu de l'assemblage minéralogique riche en feldspaths (voir la section 4.3.2) et pauvre en S. Le D90 (diamètre auquel 90% des particules sont inférieures en taille) moyen des résidus est de 333 μm , ce qui n'est pas étonnant considérant que le minerai était broyé à $< 500 \mu\text{m}$ à l'ancienne mine (section 3.2.1). Même si la plupart des sous-échantillons ont une distribution granulométrique

unimodale, quelques-uns ont plutôt une distribution granulométrique bimodale (en particulier autour des zones où les résidus sont les plus fins). Les plans et les photographies du circuit de traitement du minerai indiquent que des résidus provenant de deux secteurs du complexe (la flottation du spodumène et la production de sels de lithium) étaient rejetés via des conduites qui se rejoignaient avant de les déverser dans le parc à résidus sous forme de pulpe (voir notamment la figure 3.22B), ce qui aurait permis à ces deux types de résidus de se mélanger quelque peu.

Les carbonates et les sulfures ne sont que des composants très accessoires des résidus. Le contenu massique en C inorganique (0,16% maximum) a été mesuré au-dessus de la limite de détection (0,05%) dans seulement 5 des 61 sous-échantillons. De façon similaire, le contenu en S (0,030% maximum) a été mesuré au-dessus de la limite de détection (0,009%) dans seulement 7 sous-échantillons. Le C organique (0,18% maximum) n'a été détecté que dans les cinq sous-échantillons provenant de la surface. Cela est attribué à une contamination en humus durant les forages par poussée à partir de la surface et indique que la végétation ne pénètre que les premiers centimètres des résidus.

Le contenu en éléments majeurs et traces (tableau 4.9) est le reflet de la minéralogie riche en minéraux silicatés des résidus, le Si dépassant 28% (en masse) dans tous les sous-échantillons. L'abondance des éléments majeurs suit l'ordre $Si > Al > Na > K > Fe > Ca$. Les éléments traces les plus abondants sont $Rb > Li > Mg > Be > Cs$. Sauf Y, aucun ÉTR ne dépasse une teneur moyenne de 2 mg/kg dans les forages. Les teneurs moyennes d'U (4,3 mg/kg) et de Th (2,1 mg/kg) sont similaires à celles des principaux ÉTR.

Parmi les teneurs en éléments chimiques dans les 61 sous-échantillons analysés, des corrélations peuvent être établies entre certaines paires d'éléments sans tenir compte de la position dans le parc à résidus. Les paires d'éléments donnant les meilleurs coefficients de détermination (r^2) sont présentées à la figure 4.15. Elles incluent des éléments qui sont connus pour être retrouvés ensemble dans les mêmes minéraux ($r^2 = 0,87$ pour Nb et Ta) ou se substituer facilement l'un à l'autre (r^2 entre 0,77 et 0,89 pour les paires formées avec K, Rb, Tl). D'autres corrélations intéressantes entre Ta et U ($r^2 = 0,78$) et, jusqu'à un certain point, entre Ta et Li ($r^2 = 0,59$) suggèrent que ces éléments étaient enrichis dans les mêmes zones du gisement. D'autres éléments, particulièrement Be, ne montrent aucune corrélation particulière avec un autre élément.

Tableau 4.9 Propriétés physiques et géochimiques (moyenne \pm écart-type) des résidus prélevés au site Québec Lithium. Tableau adapté de Roy *et al.* (2022, p. 5).

Paramètre	Unité	F1	F2	F3	F4	F5	Tous
<i>n</i>		9	14	12	12	14	61
pH de pâte	pH	6,27 \pm 0,86	7,50 \pm 0,90	7,50 \pm 1,15	6,85 \pm 0,96	6,34 \pm 0,26	6,93 \pm 0,99
D90	μm	445 \pm 324	236 \pm 167	287 \pm 166	261 \pm 120	459 \pm 66	333 \pm 195
Al	%	7,04 \pm 0,36	7,04 \pm 1,02	6,99 \pm 0,57	6,67 \pm 0,54	6,44 \pm 0,20	6,82 \pm 0,65
C_{Total}	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
C_{Organique}	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ca	%	0,28 \pm 0,14	0,33 \pm 0,11	0,31 \pm 0,26	0,23 \pm 0,08	0,20 \pm 0,01	0,26 \pm 0,14
Fe	%	0,49 \pm 0,18	0,47 \pm 0,11	0,47 \pm 0,32	0,45 \pm 0,14	0,50 \pm 0,09	0,47 \pm 0,18
K	%	2,5 \pm 0,2	2,5 \pm 0,4	2,5 \pm 0,2	2,4 \pm 0,1	2,3 \pm 0,1	2,4 \pm 0,3
Mg	%	0,08 \pm 0,10	0,09 \pm 0,06	0,13 \pm 0,27	0,07 \pm 0,07	0,03 \pm 0,01	0,08 \pm 0,13
Na	%	3,15 \pm 0,20	3,29 \pm 0,45	3,22 \pm 0,18	3,23 \pm 0,15	3,32 \pm 0,16	3,25 \pm 0,26
P	%	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
S_{Total}	%	< 0,009	< 0,009	< 0,009	< 0,009	< 0,009	< 0,009
Si	%	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
Ti	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Be	mg/kg	138 \pm 24	125 \pm 18	138 \pm 22	129 \pm 20	161 \pm 23	139 \pm 25

Tableau 4.9 Propriétés physiques et géochimiques (moyenne \pm écart-type) des résidus prélevés au site Québec Lithium (suite).

Paramètre	Unité	F1	F2	F3	F4	F5	Tous
<i>n</i>		9	14	12	12	14	61
Cs	mg/kg	102,7 \pm 8,8	95,0 \pm 17,4	100,4 \pm 22,6	96,3 \pm 17,3	86,9 \pm 10,3	95,6 \pm 16,7
Ga	mg/kg	57 \pm 3	58 \pm 12	57 \pm 7	57 \pm 8	50 \pm 4	56 \pm 8
La	mg/kg	1,4 \pm 1,0	1,6 \pm 1,2	1,3 \pm 1,1	1,0 \pm 1,0	0,6 \pm 0,1	1,2 \pm 1,0
Li	mg/kg	2550 \pm 774	2115 \pm 967	2205 \pm 999	1622 \pm 1157	1524 \pm 685	1964 \pm 975
Mn	mg/kg	379 \pm 163	414 \pm 398	353 \pm 254	279 \pm 181	178 \pm 54	316 \pm 253
Nb	mg/kg	35 \pm 12	29 \pm 16	27 \pm 12	23 \pm 12	20 \pm 6	26 \pm 13
Rb	mg/kg	2566 \pm 135	2565 \pm 443	2595 \pm 227	2328 \pm 265	2306 \pm 186	2465 \pm 303
Sn	mg/kg	10 \pm 3	11 \pm 8	11 \pm 5	7 \pm 4	7 \pm 2	9 \pm 5
Sr	mg/kg	70 \pm 19	72 \pm 18	72 \pm 15	71 \pm 19	67 \pm 8	70 \pm 15
Ta	mg/kg	42,9 \pm 13,5	40,1 \pm 21,7	37,4 \pm 17,1	26,7 \pm 15,5	28,5 \pm 9,5	34,7 \pm 16,8
Th	mg/kg	2,2 \pm 0,8	2,8 \pm 1,8	2,2 \pm 1,3	2,0 \pm 1,4	1,2 \pm 0,5	2,1 \pm 1,4
Tl	mg/kg	21 \pm 1	21 \pm 4	20 \pm 2	20 \pm 2	18 \pm 2	20 \pm 2
U	mg/kg	5,05 \pm 2,53	5,28 \pm 3,18	4,55 \pm 2,44	3,98 \pm 3,03	2,97 \pm 1,10	4,32 \pm 2,62
Y	mg/kg	2,8 \pm 1,4	3,2 \pm 2,7	2,8 \pm 2,1	2,0 \pm 1,2	1,4 \pm 0,3	2,4 \pm 1,9
Zr	mg/kg	18,7 \pm 5,7	19,5 \pm 7,5	18,2 \pm 7,6	11,6 \pm 5,8	13,2 \pm 1,4	16,1 \pm 6,7

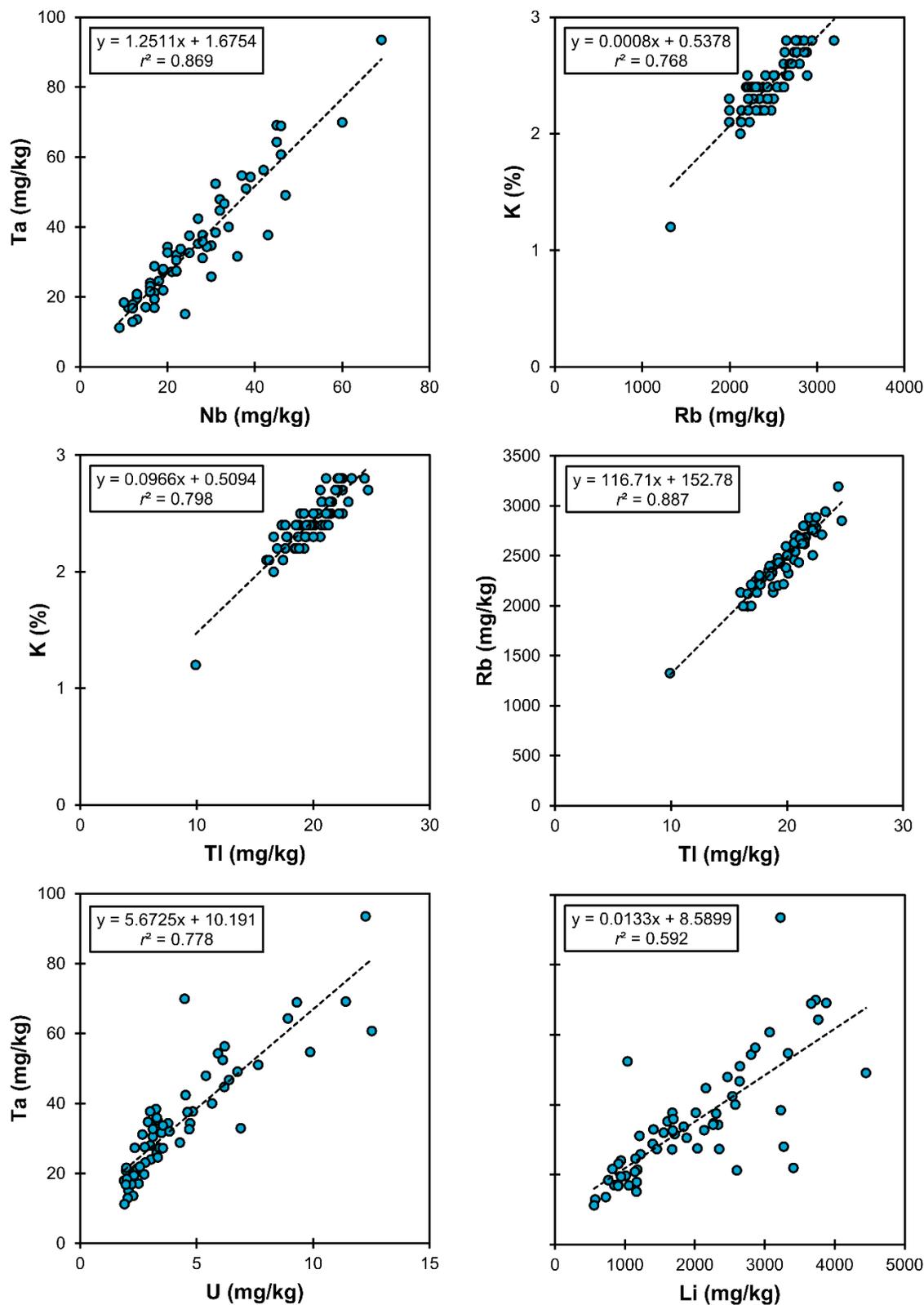
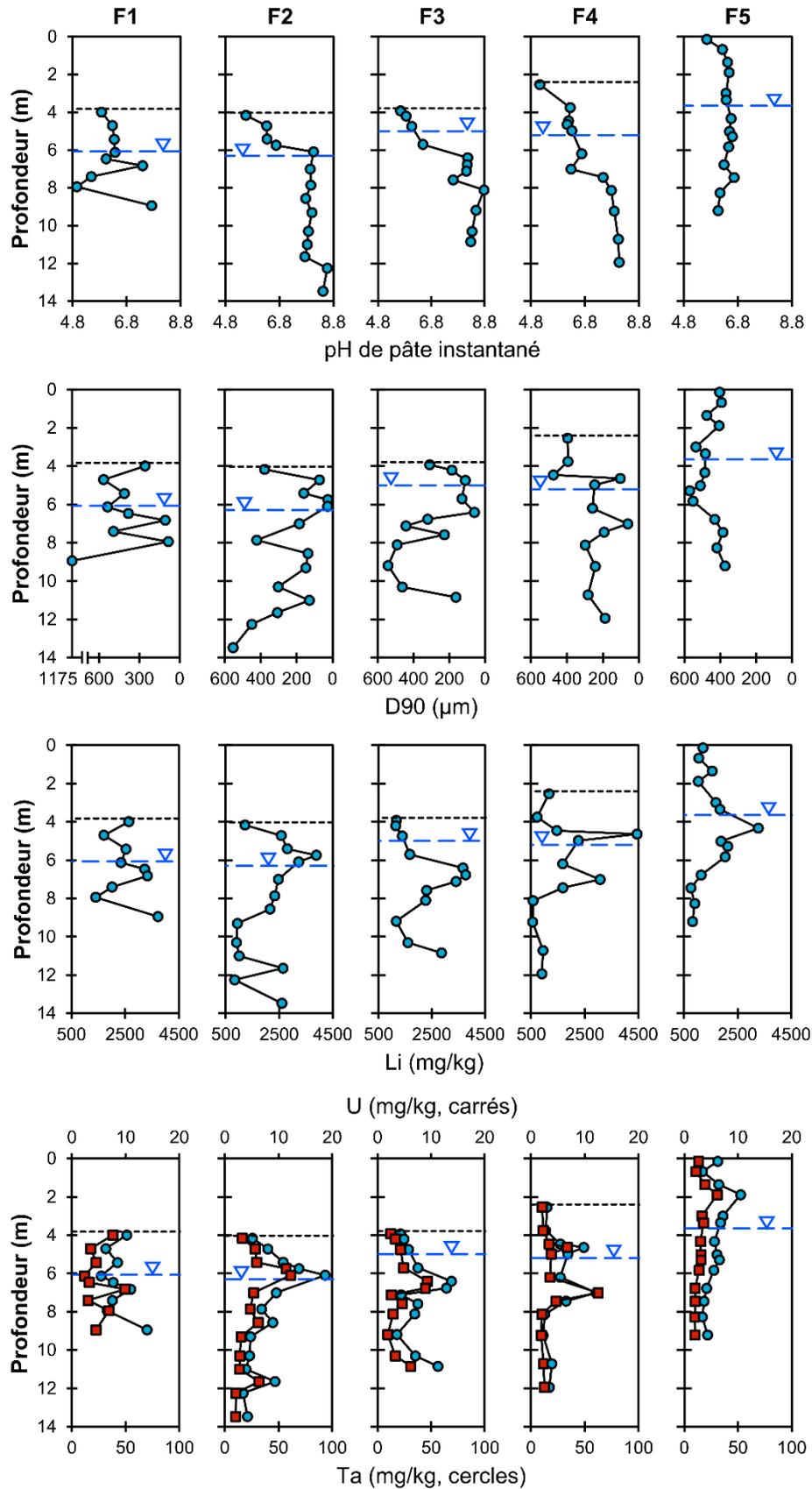


Figure 4.15 Corrélations bivariées entre certaines paires d'éléments dans les résidus du site Québec Lithium. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. S1).

La répartition spatiale des propriétés physiques et géochimiques des résidus est variable d'un profil vertical à l'autre (figure 4.16). Le pH de pâte instantané augmente généralement avec la profondeur, en particulier dans le secteur central du parc à résidus (F2 à F4), atteignant jusqu'à 8,8 pour certains sous-échantillons en profondeur. Des pH similaires (entre 8 et 9) ont été mesurés par Rahn *et al.* (1996) dans des lacs de fosses d'anciennes mines de pegmatite, y compris de pegmatite à spodumène. Tel que mentionné précédemment, du C organique a été détecté dans tous les sous-échantillons de surface (et seulement dans ceux-ci). De plus, les sous-échantillons de surface sont ceux qui sont les plus exposés à la pluie naturellement légèrement acide. La présence de matière organique et les cycles de mouillage-séchage peuvent expliquer les plus faibles valeurs de pH de pâte instantané données par les sous-échantillons de surface. Le sous-échantillon donnant le pH de pâte le plus faible (près de 5) provient cependant de F1 à plus de 4 m sous la surface. Ce sous-échantillon n'étant pas plus riche en S que les autres ni différent minéralogiquement, ce pH plus faible n'a pas d'explication évidente. La taille des particules (exprimée ici sous forme de D90) ne montre pas de tendances spécifiques selon la profondeur, mais des strates de résidus plus fins sont interceptées à des profondeurs concordantes dans des forages adjacents, en particulier dans les premiers mètres de F2 et F3. Sans nécessairement que cela ne se traduise par une corrélation directe, les plus fines tailles de particules sont souvent associées à de plus fortes teneurs en Li, Ta et U, spécialement dans les forages F2 et F4. Les profils verticaux obtenus sont similaires pour certaines paires d'éléments qui montrent une bonne corrélation, notamment Ta avec U et K avec Rb. Les autres éléments majeurs que sont Ca et Na sont distribués de manière plus homogène dans les résidus.



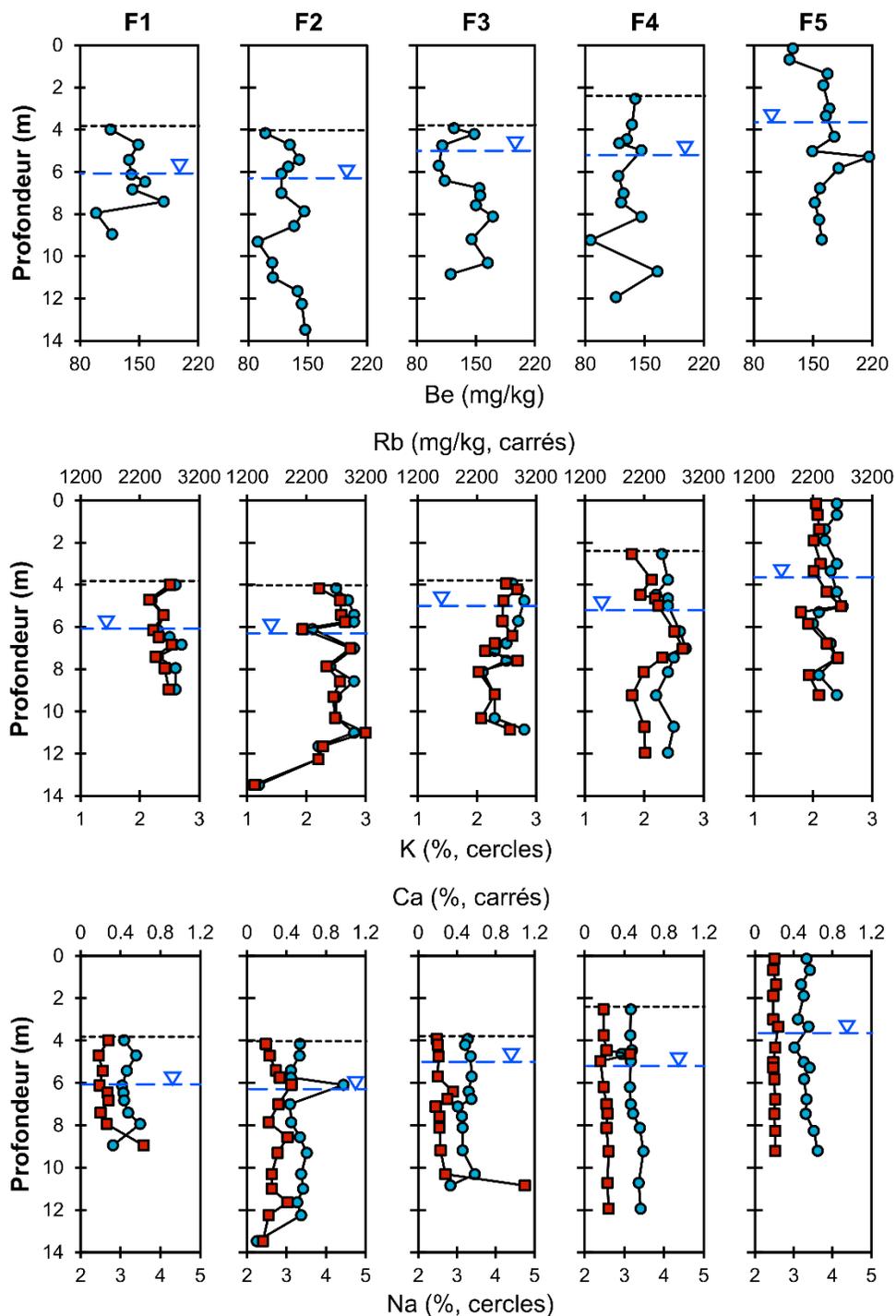


Figure 4.16 Quelques propriétés physiques et géochimiques des résidus du site Québec Lithium en fonction de la profondeur. Les lignes pointillées noires indiquent la position de la surface. Les lignes pointillées bleues avec un triangle inversé indiquent le niveau de la nappe phréatique. Notez l'échelle inversée pour D90. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 6-7).

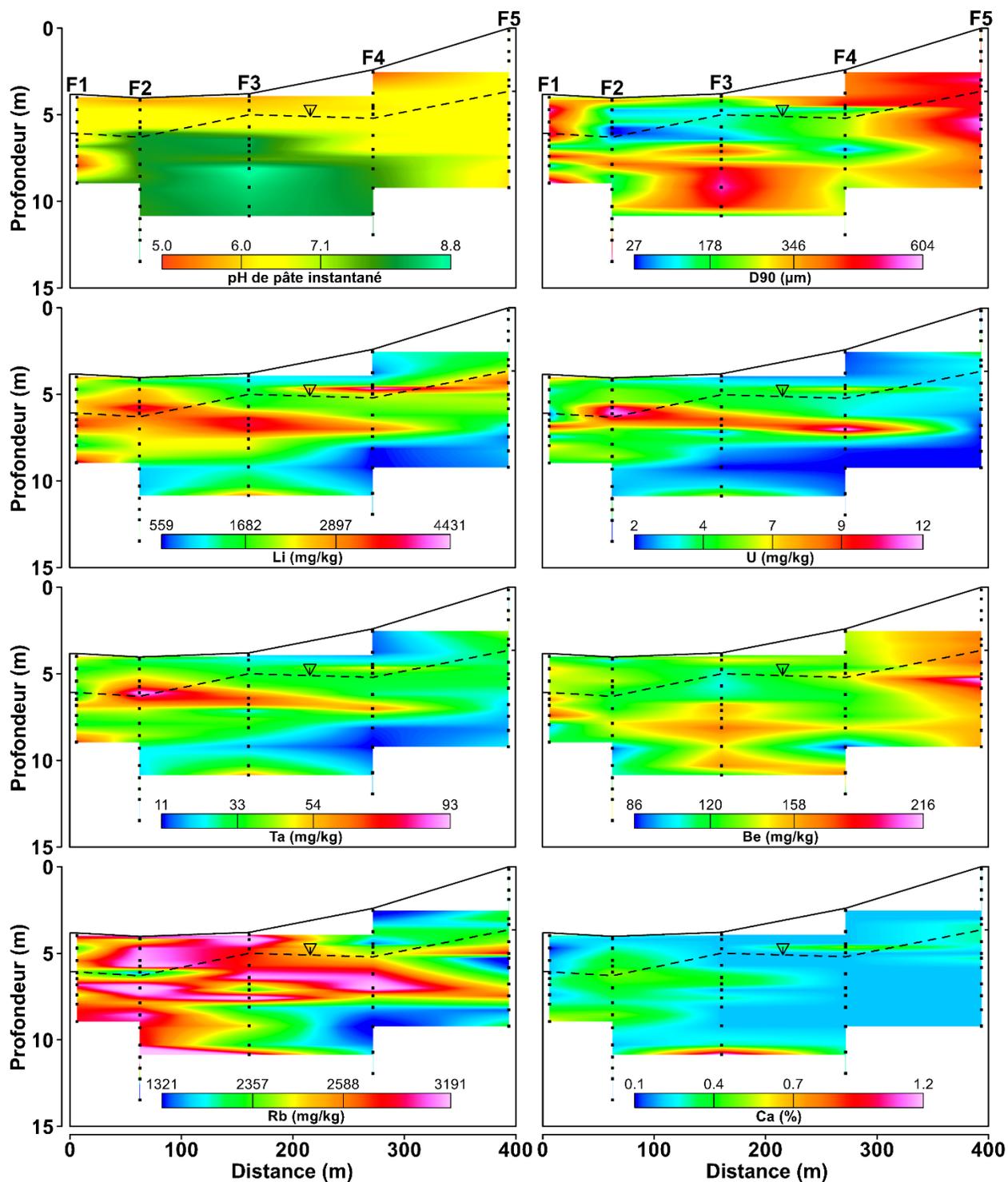


Figure 4.17 Coupes schématisées du parc à résidus Québec Lithium montrant l'interpolation de quelques propriétés physiques et géochimiques. Les lignes pointillées avec un triangle inversé indiquent le niveau de la nappe phréatique. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 8).

Bien qu'elle doive être considérée comme une simple estimation remplissant les intervalles entre les positions des sous-échantillons analysés, l'interpolation des propriétés physiques et géochimiques des résidus (figure 4.17) permet de faire ressortir certaines observations. Le cœur du parc à résidus, centré autour de F3, a un pH de pâte instantané légèrement alcalin, alors que les zones périphériques (en particulier à la surface et près des digues) ont des pH légèrement acides. Même en tenant compte du fait que l'interpolation bilinéaire exagère les tendances qui sont perpendiculaires aux lignes de données, deux strates sub-horizontales riches en Li ressortent sur la figure 4.17. Ces strates, en particulier la plus large et profonde, sont aussi enrichies en Ta et en U. Rb et Be varient plutôt de façon aléatoire sans suivre de tendance claire (en excluant les artéfacts de l'interpolation bilinéaire). La distribution spatiale du D90, bien qu'hétérogène, suggère que de la ségrégation des particules a pu se produire lors de la déposition des résidus en pulpe. Sauf peut-être indirectement pour le pH de pâte instantané, le niveau de la nappe phréatique ne semble pas avoir d'influence sur quelque paramètre physique ou chimique que ce soit. Aucun enrichissement ou appauvrissement en un quelconque élément n'est noté au voisinage du niveau phréatique. Des zones géochimiquement distinctes sont plutôt traversées par le niveau phréatique sans que cela ne semble influencer les paramètres étudiés. Dans un système pauvre en S comme celui-ci, la diffusion de l'oxygène n'exerce pas un contrôle aussi important sur l'évolution géochimique des résidus qu'en présence d'abondants minéraux sulfureux. Les facteurs qui affectent la minéralogie au moment de la déposition, tels que les teneurs de départ dans le minerai et les taux de récupération du spodumène (qu'ils soient liés à la flottation ou à la granulométrie à laquelle elle est effectuée), exercent ici une influence de premier plan sur la géochimie du parc à résidus.

4.3.2 Minéralogie

La composition minéralogique des résidus telle que déterminée par DRX est résumée à la figure 4.18. L'albite, le quartz et les autres feldspaths sont les principaux minéraux dans tous les sous-échantillons analysés, formant ensemble plus de 85% de la masse de la plupart d'entre eux. Le spodumène a été détecté dans tous les sous-échantillons en proportions variables directement liées au contenu en Li et jamais inférieures à 2-3%. Les autres minéraux ayant été identifiés par DRX incluent les micas (principalement la muscovite, mais aussi un peu de biotite et de lépidolite) et les amphiboles. Aussi, l'analcime (une zéolite sodique qui est un sous-produit du procédé de fabrication de carbonate de lithium qui était utilisé au site ; voir la section 3.2.1) a été identifié par DRX dans deux sous-échantillons sur les 17 analysés (30% à 207 cm de profondeur par rapport à

la surface dans F2 et 7% à 298 cm de profondeur dans F3). Ce minéral est particulièrement finement grenu, les particules ayant un diamètre ne dépassant pas 30 μm . D'autres procédés d'extraction du Li similaires à ceux qui étaient utilisés au site donnent aussi de l'analcime comme sous-produit (*e. g.* Chen *et al.*, 2011). Il n'est pas possible de distinguer d'autres minéraux du bruit de fond sur les diffractogrammes, mais plusieurs minéraux accessoires formant chacun moins de 1% de l'assemblage minéralogique ont été observés par MO ou par MEB : le béryl, les oxydes de Nb-Ta, les oxydes de Fe-Ti, le zircon, la calcite, le grenat et l'apatite sont les plus communs. À l'exception de la présence d'analcime dans deux sous-échantillons, la minéralogie est autrement très similaire d'un échantillon à l'autre, seules les proportions des différents minéraux en présence variant quelque peu. Aucun sulfure, argile ou carbonate (autre que la calcite) n'a été identifié ni par DRX, ni par observation aux microscopes. Aucun minéral ayant une origine secondaire certaine (*i. e.* formé par altération météorique post-déposition des résidus) n'a été identifié. Il semble donc que, si présents, les produits d'altération tels que les minéraux argileux sont toujours très rares dans les résidus plus de 5 décennies après leur déposition.

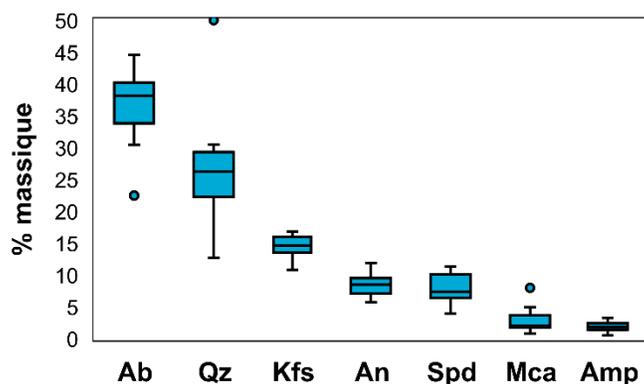


Figure 4.18 Diagrammes en boîte à moustaches montrant l'abondance des différents minéraux présents dans les 17 sous-échantillons du site Québec Lithium analysés par DRX. Les points isolés représentent des valeurs extrêmes. L'analcime ($n = 2$) est exclue des diagrammes. Ab = albite, Qz = quartz, Kfs = feldspaths potassiques, An = anorthite, Spd = spodumène, Mca = micas et Amp = amphiboles. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 9).

Les surfaces des grains de spodumène présentent des textures variables. Certains grains ont une surface lisse (figure 4.19A), alors que d'autres grains d'un même sous-échantillon ont des surfaces rugueuses qui sont attribuées à des défauts ou à des dommages mécaniquement causés (figure 4.19B). Quelques vides possiblement causés par dissolution (figure 4.19C) sont visibles à une échelle très rapprochée. Cependant, aucun des grains de spodumène observés au MEB ne présente

d'agrégats dendritiques radiaux comme ceux observés par Singh et Gilkes (1993, figure 2.5) sur du spodumène prélevé dans une pegmatite latéritisée. Également, aucune tendance quant aux textures de surface du spodumène n'a été constatée avec la profondeur.

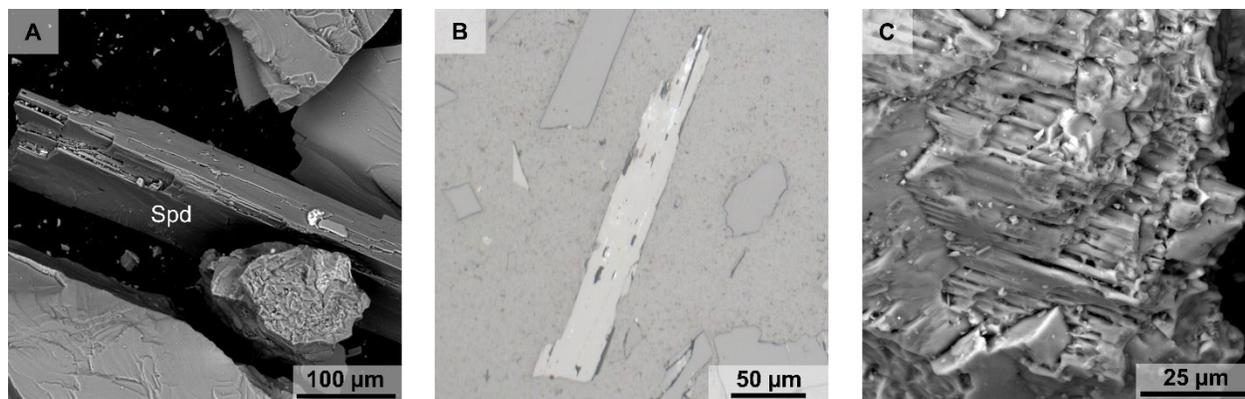


Figure 4.19 Grains de spodumène typiques provenant du forage 4. A) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain de spodumène (Spd) ayant une surface lisse exempte de défauts. B) Image d'un grain de spodumène poli montrant quelques défauts. MO, LRP. C) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain de spodumène montrant des dommages mécaniquement causés et de possibles vides de dissolution. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. 9).

Étant donné que leur présence peut représenter un risque environnemental potentiel avec les matériaux d'origine granitique (voir notamment la section 4.3.1.2), une détection automatisée des minéraux uranifères a été réalisée par MEB sur certains sous-échantillons du F4 (figure 3.27). La plupart des minéraux uranifères trouvés ont un très petit diamètre (5 à 25 µm), seuls quelques spécimens dépassant les 25 µm. Leur identification précise est rendue difficile par les compositions chimiques variables retrouvées au sein d'un même grain et les interférences provenant des minéraux avoisinants (en raison de leur petite taille), mais deux principaux types de minéraux se distinguent (figure 4.20). La majorité des minéraux uranifères détectés contient aussi Ta, Nb, Ti, Ca et parfois Y et a une composition chimique proche de celle des minéraux du groupe de l'euxénite, qui comprend l'euxénite elle-même $((Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6)$, le polycrase $((U,Y)(Ti,Nb,Ta)_2O_6)$ et la bêtafite $((Ca,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_6(OH))$. Les impuretés communément trouvées dans ces minéraux sont Pb (sûrement d'origine radiogénique), Th, Bi, Fe, Mn et des ÉTR. Ces minéraux ont parfois l'air bien cristallins (particulièrement ceux avec un contenu élevé en Ta), mais présentent souvent des dommages importants semblant être causés par métamictisation. Cela, avec leur petite taille, rend leur identification précise extrêmement difficile et ce n'est pas le but de cette étude. L'autre principal minéral uranifère est le zircon riche en U. Les autres minéraux

uranifères trouvés, moins abondants, sont les oxydes de Nb-Ta, l'uraninite et le xénotime (YPO₄). Aucune association préférentielle avec d'autres minéraux ou de tendance liée à la profondeur n'a été remarquée. Cependant, malgré leur petite taille, plusieurs de ces minéraux étaient libérés, avaient au moins un côté exposé ou étaient connectés à (ou même traversés par) des fissures se rendant jusqu'à l'extérieur de la particule hôte, ce qui fait que l'eau de ruissellement pourrait les atteindre.

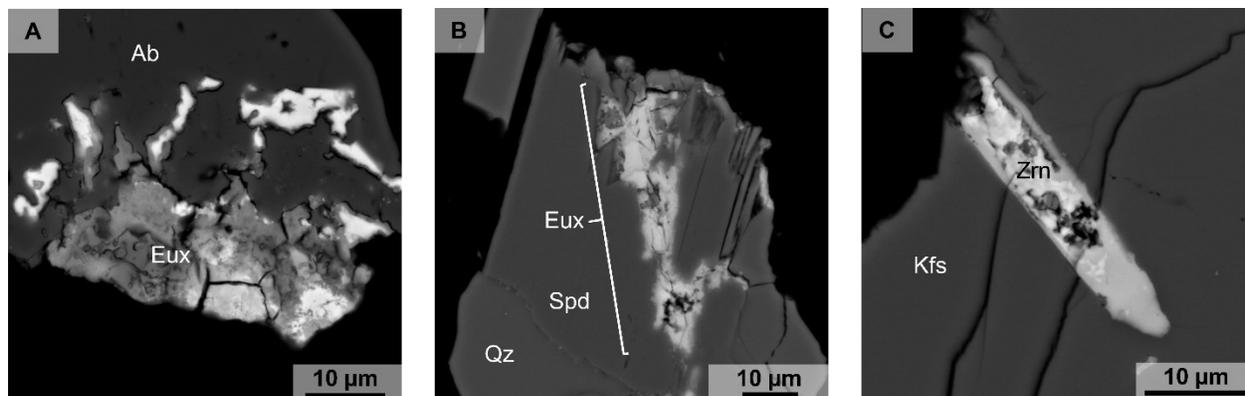


Figure 4.20 Images MEB en électrons rétrodiffusés de minéraux uranifères typiques du forage 4 au site Québec Lithium. A) Minéral métamict du groupe de l'euxénite (Eux, zone claire au centre), contenant aussi U, Th et des ÉTR, à l'extrémité d'un grain d'albite (Ab). B) Minéral métamict (?) du groupe de l'euxénite, contenant aussi U et des ÉTR, dans une matrice de spodumène (Spd) avec du quartz (Qz). C) Zircon (Zrn) métamict dans une matrice de feldspath potassique (Kfs). Notez les larges fissures traversant les minéraux. Figure tirée de Roy *et al.* (2022, p. 10).

4.3.3 Évaluation de la mobilité d'éléments majeurs et associés aux pegmatites par extraction séquentielle

Les résultats de l'extraction séquentielle en 5 étapes à laquelle des échantillons de F2 et de F4 ont été soumis sont présentés à la figure 4.21. Le total du Li extrait durant les 5 étapes varie généralement entre 2 et 4%, dépassant à peine 7% au maximum. Des quantités négligeables de Li (sous la limite de détection de l'analyse ICP) ont été extraites aux étapes II (ions échangeables) et III (carbonates). Une petite proportion du Li, entre 0,1 et 0,3%, est extraite à l'eau déionisée (étape I). Néanmoins, rapportée à l'abondance en Li à l'échelle du parc à résidus, cela semble suffisant pour expliquer les concentrations de Li retrouvées dans les eaux (section 4.3.4). Après 55 ans d'exposition aux conditions climatiques de surface, le Li le plus mobile semble avoir déjà été lessivé sans être retenu par échange ionique. Les autres éléments provenant surtout

d'aluminosilicates tels qu'Al, Be, K et Rb ont été extraits dans des proportions similaires à celles du Li. Il y a toutefois quelques différences dans leurs mobilités respectives : alors que Be n'est pas extrait avant l'étape IV (phases réductibles, en particulier les oxydes de Fe) dans la plupart des sous-échantillons, K et Rb sont plus mobiles, étant extraits à presque chaque étape.

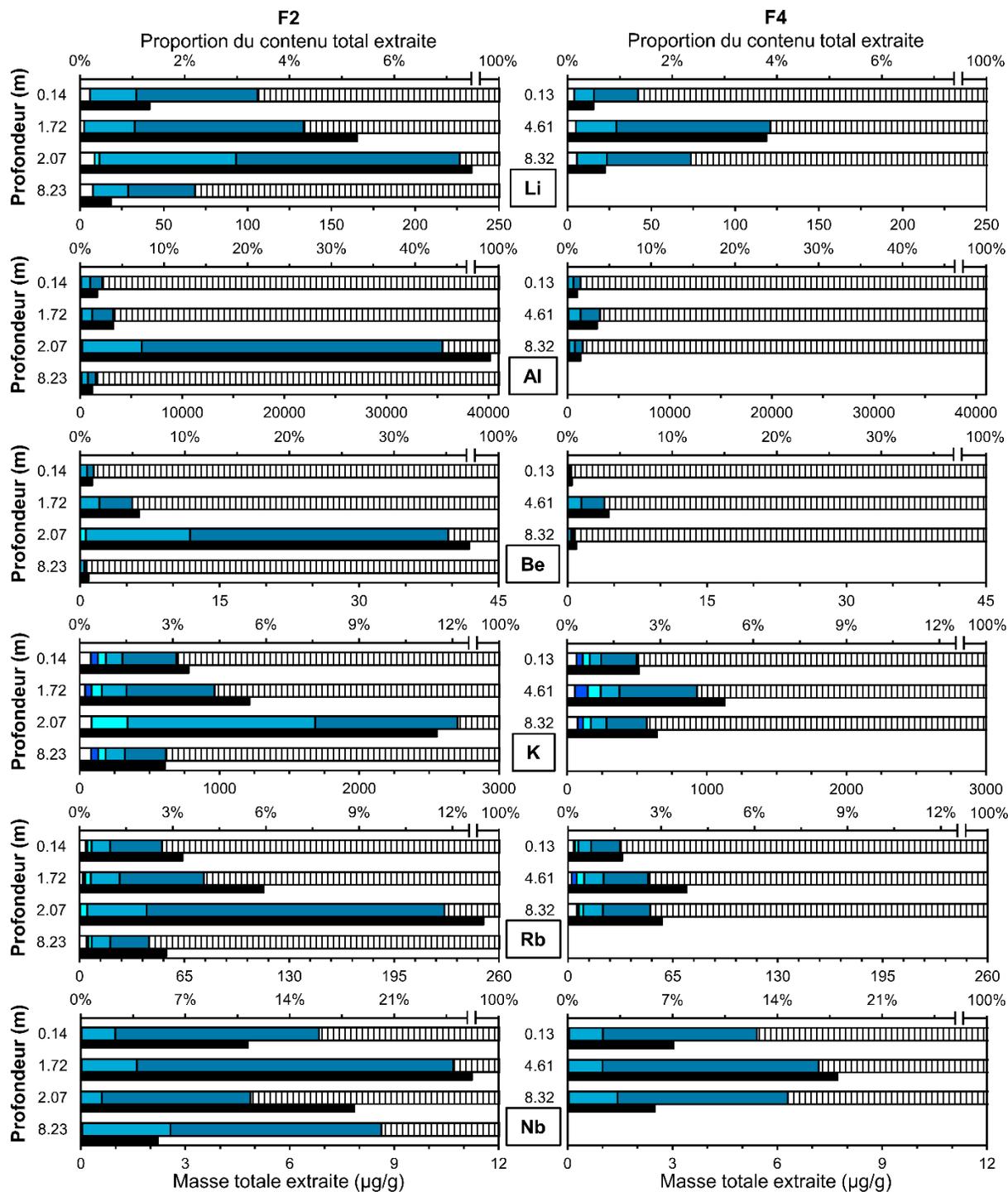
Les éléments trouvés ensemble dans les solides et dont l'abondance est corrélée (figure 4.15) ne sont pas extraits dans les mêmes proportions en même temps. Par exemple, des proportions similaires de K et de Rb ont été extraites au total (figure 4.21), mais proportionnellement moins de Rb que de K a été extrait durant les quatre premières étapes, ce qui indique que Rb est moins mobile que K. Bien que Nb n'ait pas été extrait avant l'étape IV, des proportions totales variant entre 10 et 25% ont tout de même été extraites. Par contraste, Ta (non montré en graphique) n'a pratiquement pas été extrait (moins de 0,06% après les 5 étapes, et ce, dans tous les sous-échantillons étudiés). Cependant, les résultats pour Nb et Ta doivent être interprétés prudemment, car ces deux éléments (Ta en particulier) sont connus pour présenter des difficultés lors de leur analyse dans les liquides telles que de s'adsorber sur les parois des fioles, d'avoir des solubilités extrêmement faibles et de causer des « effets de mémoire » dans les analyseurs ICP si du HF n'est pas utilisé pour la préservation des échantillons (*e. g.* Filella et Rodushkin, 2018), ce qui était le cas ici.

Les éléments ayant atteint les plus grandes proportions extraites au bout des 5 étapes comprennent Fe, Mn, U, Th, Zr et Y. Le Fe a surtout été extrait durant l'étape IV, de petites proportions provenant des fractions solubles dans l'eau et échangeables pour les sous-échantillons de surface. Bien qu'ayant été moins extrait que Fe en proportion, Mn est, de manière intéressante, l'un des rares éléments dont une part non négligeable (1,3 à 8,2%) est extraite à l'étape II (ions échangeables), particulièrement dans les sous-échantillons de surface. Environ la moitié de l'U total et un quart de l'Y total avaient déjà été extraits avant l'étape la plus agressive (V). En plus d'être l'un des éléments les plus extractibles, l'U est aussi l'un des rares commençant à être extrait en proportions notables à l'étape III (carbonates). Le Th est proportionnellement moins extrait que l'U avant l'étape V, mais des extractions quasi-complètes ont été atteintes pour certains sous-échantillons. Aussi, l'extraction de Zr a parfois atteint 60% au total. Cela suggère que les dommages provoqués par la métamictisation (section 4.3.2) peuvent affaiblir la structure cristalline de minéraux qui sont, autrement, réfractaires (comme le zircon) au point qu'ils en deviennent lixiviables à l'acide. De plus, les fractures causées par la métamictisation peuvent aussi augmenter l'efficacité des

extractions en permettant aux solutions d'extraction d'atteindre les minéraux micrométriques et encapsulés contenant l'U, le Th et les ÉTR.

Pour tous les éléments étudiés, les deux étapes les plus agressives (IV et V) ont donné les meilleures extractions, soulignant la stabilité chimique de l'assemblage minéralogique. Aucune tendance particulière reliée à la profondeur ou différence majeure entre les résultats obtenus dans les deux forages n'est évidente. Lorsque de plus grandes masses étaient extraites, cela se traduisait généralement (mais pas systématiquement) en de meilleures extractions. Le sous-échantillon du F2 à 2,07 m sous la surface est celui qui contient 30% d'analcime, un sous-produit de la lixiviation du spodumène- β pour en extraire le Li (voir la section 3.2.1). Ce sous-échantillon a habituellement donné à la fois les plus grandes proportions totales extraites et les plus grandes masses extraites, notamment à l'étape la plus agressive (V) ciblant justement les silicates solubles dans l'acide tels que l'analcime. Il semble que cette analcime n'est pas pure et contient plusieurs impuretés telles que Be, K, Rb et du Li résiduel, ou bien que le concentré de spodumène lui-même contenait d'autres minéraux comme du béryl et des feldspaths qui ont été affaiblis par le procédé de calcination et de lixiviation alcaline. Il est peu probable que l'adsorption par cette zéolite ou la co-précipitation avec des oxydes de Fe puisse expliquer les plus grandes extractibilités et abondances de ces éléments dans ce sous-échantillon considérant la composition de l'eau interstitielle (section 4.3.4) provenant du piézomètre situé à proximité de F2, les taux d'extraction pratiquement nuls obtenus à l'étape II (ions échangeables) pour plusieurs de ces éléments et l'abondance et l'extractibilité du Fe (qui sont similaires ou inférieures à celles dans les autres sous-échantillons).

Bien que les extractions séquentielles soient couramment utilisées afin de lier les éléments extraits à une étape donnée à des familles ou catégories de minéraux, les résultats doivent être interprétés avec grande prudence alors que le chevauchement d'étapes (*i. e.* un minéral se dissolvant durant plus d'une étape) peut se produire, comme Quejido *et al.* (2005) et Yanase *et al.* (1991) le soulignent avec l'exemple des oxydes d'U et Heikkinen et Räsänen (2008), avec celui des silicates. Cela semble aussi être le cas dans la présente étude, car une proportion notable de l'Al et du Be extraits (par exemple), des éléments qui sont connus pour venir pratiquement uniquement des aluminosilicates, l'est à l'étape IV, une étape qui n'a pas été pensée pour cibler ces minéraux. Ainsi, les résultats sont ici considérés comme une expression de la mobilité des éléments plutôt que de leur origine minéralogique, sachant que cela n'est pas mutuellement exclusif.



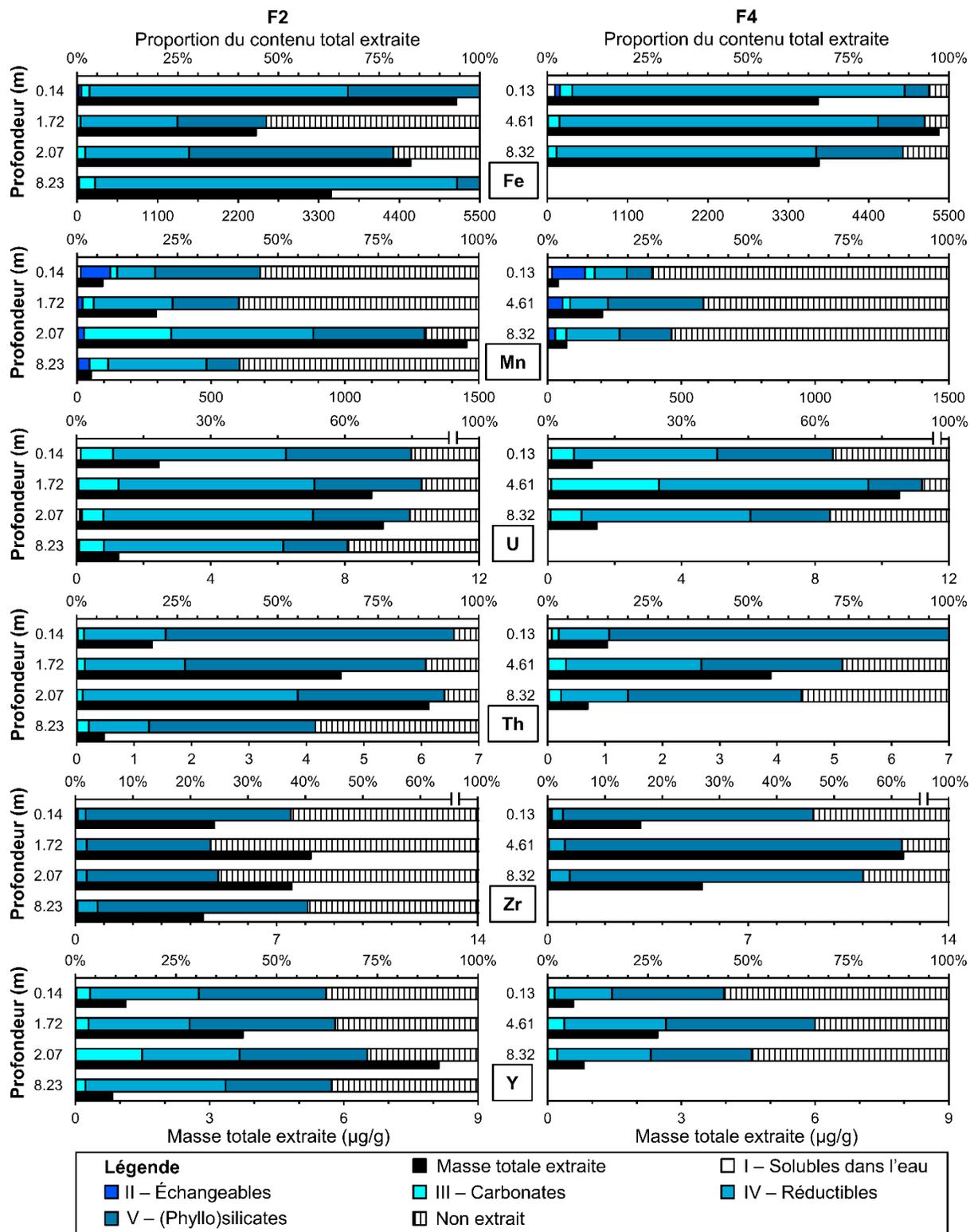


Figure 4.21 Résultats des extractions séquentielles réalisées sur les résidus du site Québec Lithium. La profondeur est donnée par rapport à la surface. Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 11-12).

Dans plusieurs sous-échantillons, les éléments étudiés atteignent des extractions totales (au bout des 5 étapes) inférieures à 10% et les étapes les plus agressives (IV et V), lors desquelles des acides concentrés sont utilisés, y contribuent le plus. Certains éléments pouvant potentiellement être environnementalement dangereux, comme Be, ne sont extraits que durant ces deux étapes. À la lumière des résultats obtenus, la mobilité et la rétention secondaire des éléments sont toutes deux plutôt faibles dans les résidus sous les conditions y prévalant aujourd'hui (aucune protection contre la pluie et la colonisation végétale, pratiquement aucun sulfure ni carbonate). Il aurait toutefois pu en être autrement si les résidus avaient été exposés à des acides concentrés par la génération de DMA, par exemple.

4.3.4 Qualité des eaux

Les eaux de surface (des bassins) et l'eau interstitielle des résidus présentent des similarités, cette dernière ayant des concentrations plus élevées pour la plupart des éléments analysés (tableau 4.10). Le spodumène résiduel génère des concentrations en Li de l'ordre du mg/L dans l'eau interstitielle. Ces concentrations diminuent d'un ordre de grandeur dans les bassins, même si ceux-ci se trouvent à proximité immédiate des résidus. Cela est également le cas pour d'autres paramètres tels que la conductivité électrique, l'alcalinité et les concentrations d'autres éléments comme Ca, Na, K, Mg, Mn et Fe, les valeurs mesurées pour ces paramètres étant systématiquement de deux à dix fois plus grandes dans l'eau interstitielle que dans les eaux des bassins. Toutes les eaux échantillonnées ont des pH près de la neutralité, plus élevés que l'équilibre avec l'eau de pluie (qui donnerait des valeurs entre 5 et 6), mais plus bas que l'équilibre avec les feldspaths (qui donnerait des valeurs entre 8 et 10 ; *e. g.* Mamonov *et al.*, 2020). Ni Be, ni U n'ont été détectés à des niveaux dépassant les µg/L. Lorsqu'ils sont projetés sur un diagramme de Piper (Piper, 1944), les résultats indiquent que toutes les eaux échantillonnées appartiennent au faciès calcium-bicarbonate, les eaux interstitielles des résidus étant légèrement plus sodiques-potassiques (figure 4.22). Tous les échantillons prélevés en septembre sont plus fortement campés dans le secteur calcium-bicarbonate du diagramme. De façon générale, en excluant les teneurs en Li, ces eaux ont une composition proche de celles des eaux naturelles de surface et peu profondes dans ce secteur (Cloutier *et al.*, 2013) et non d'un DMA typique riche en sulfate (Nordstrom *et al.*, 2015).

Offrant une comparaison intéressante avec ces résultats, une étude d'évaluation environnementale (GENIVAR Inc., 2013), réalisée avant la reprise des activités d'exploitation minière du gisement, comprenait un volet de suivi de la qualité des eaux des lacs Lortie et Roy ainsi que d'autres ruisseaux et étangs naturels. Durant la période couverte par cette étude (2009 à 2012), les eaux de ces lacs ont été près de la neutralité ou légèrement alcalines, avec des concentrations notables en Li (0,272 à 0,377 mg/L dans le lac Lortie, < 0,005 à 0,442 mg/L dans le lac Roy), alors que seuls quelques µg/L de Li étaient parfois détectés ailleurs dans le secteur. Ces résultats d'il y a plus de 10 ans sont similaires à ceux obtenus dans la présente étude pour les bassins du parc à résidus, ce qui suggère que les lacs Lortie et Roy ont été affectés par l'exploitation du Li (et possiblement par du ruissellement provenant d'affleurements de pegmatites à spodumène) et que ces eaux ont possiblement atteint une sorte d'équilibre géochimique. En comparaison, la teneur de fond régionale en Li est de 0,0054 mg/L dans les eaux souterraines (Cloutier *et al.*, 2013), mais aucun échantillon provenant du voisinage immédiat d'une pegmatite à spodumène n'a été inclus dans le calcul de cette valeur. Toupal *et al.* (2022) ont trouvé une teneur moyenne en Li (0,005 mg/L ; section 2.2.2.2) similaire dans les eaux de surface près (0-3 km) de pegmatites à spodumène à Sankt Radegund Bei Graz (Autriche).

Tableau 4.10 Paramètres physico-chimiques des bassins de surface et de l'eau interstitielle au parc à résidus Québec Lithium en 2020. Tableau adapté de Roy *et al.* (2022, p. 13).

Paramètre	Unité	BS1		BS2		BP		PZ-10-02	
		Juil.	Sept.	Juil.	Sept.	Juil.	Sept.	Juil.	Sept.
pH	pH	6,40	7,17	6,78	6,90	6,38	7,47	6,47	7,00
Eh	mV	472	259	458	230	592	259	174	141
Conductivité électrique	µS/cm	80,2	115,3	69,4	132,7	66,6	133,4	270,3	251,0
Alcalinité	mg éq. CaCO ₃ /L	40	42	38	52	33	52	170	124
Acidité	mg éq. CaCO ₃ /L	7	8	<4	13	<4	6	30	22
Al	mg/L	<0,01	<0,01	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03
Ca	mg/L	15,3	18,0	14,3	19,7	10,9	18,5	38,8	32,7
Fe	mg/L	0,18	0,09	0,40	1,38	0,88	0,22	8,77	4,31
K	mg/L	1,29	1,25	1,43	1,52	0,73	0,98	8,92	4,11
Li	mg/L	0,19	0,25	0,25	0,30	0,21	0,26	2,03	1,17
Mg	mg/L	0,58	0,57	0,60	0,58	0,64	0,89	1,34	1,01
Na	mg/L	1,73	1,99	2,41	2,81	2,84	3,43	18,20	10,70
Be	µg/L	0,5	1,0	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,3	1,0
Mn	µg/L	147	120	9	119	14	8	881	581
Si	mg/L	9,73	11,0	3,06	6,76	1,70	2,69	6,68	5,67
U	µg/L	2	3	<1	1	<1	1	<1	1
F	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl	mg/L	2,0	<0,7	1,9	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
SO₄	mg/L	6	3	5	2	3	1	1	<1

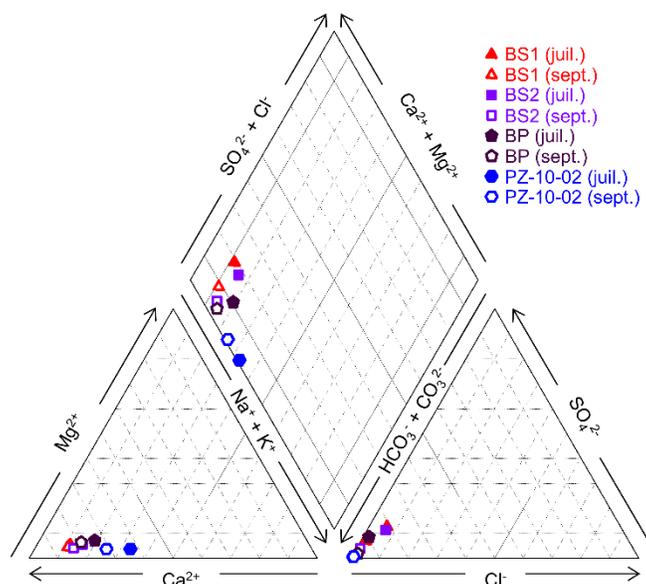


Figure 4.22 Diagramme de Piper des eaux échantillonnées au site Québec Lithium en 2020.
Figure adaptée de Roy *et al.* (2022, p. 13).

4.3.4.1 Calculs d'équilibre thermodynamique

Parmi tous les minéraux présents dans la base de données du logiciel Visual MINTEQ, seuls les divers (hydr)oxydes d'Al(III), de Fe(III) et de Mn(III) sont sursaturés ($IS > 0$) dans tous les échantillons d'eau (tableau 4.11). Cela n'est pas étonnant, considérant que tous ces échantillons ont des valeurs de Eh positives et des pH près de la neutralité (tableau 4.10). Les autres minéraux occasionnellement sursaturés se répartissent entre les argiles (illite, kaolinite, imogolite, halloysite), d'autres minéraux potassiques (muscovite, feldspaths potassiques) et le quartz. Les minéraux argileux sont des produits communs des altérations hydrothermale et météorique de plusieurs aluminosilicates, dont les feldspaths (Wilson, 2004) et le spodumène (Singh et Gilkes, 1993). Tous les autres minéraux pour lesquels un IS a été calculé, incluant l'analcime, le spodumène et les feldspaths sodique (albite) et calcique (anorthite), sont toujours sous-saturés ($IS < 0$). Les IS de l'analcime suggèrent qu'il est improbable que ce minéral précipite à partir des eaux du site actuelles ; cela conforte l'idée selon laquelle ce minéral provient ici de la transformation du concentré de spodumène. Une caractéristique intéressante des IS du tableau 4.11 est leur augmentation générale entre juillet et septembre. Dans plusieurs cas, cette augmentation est suffisante pour passer de la sous-saturation à la sursaturation. Cela suggère qu'il y a des variations saisonnières dans l'altérabilité des différents minéraux et implique que certains moments

de l'année (autre l'hiver) ne sont pas propices à la formation de potentiels produits d'altération tels que des argiles. Cependant, les IS ne tenant pas compte d'importants facteurs comme les cinétiques de réaction, il n'est pas garanti qu'une dissolution ou précipitation prédite sur la base du seul IS survienne réellement.

Dans tous les échantillons, la différence des charges est positive (*i. e.* somme des charges positives > somme des charges négatives) et dépasse les seuils communément acceptés, même si plusieurs anions ont été analysés par chromatographie ionique plutôt qu'estimés. De possibles sources d'erreur dans le calcul des charges incluent le calcul des ions carbonate et bicarbonate à partir de l'alcalinité titrée et le choix de traiter comme 0 les résultats inférieurs à leur limite de détection dans les calculs.

Tableau 4.11 Indices de saturation des principaux minéraux en présence et de quelques minéraux secondaires possibles calculés pour les eaux du site Québec Lithium en 2020. Tableau adapté de Roy *et al.* (2022, p. 13).

Minéral	BS1		BS2		BP		PZ-10-02	
	Juil.	Sept.	Juil.	Sept.	Juil.	Sept.	Juil.	Sept.
Albite	-11,06	-2,20	-3,07	-0,21	-10,48	-0,82	-2,05	-0,66
Quartz	0,54	0,04	-0,22	0,38	0,59	0,38	-0,02	0,31
Feldspaths potassiques	-8,41	0,36	-0,88	2,27	-7,90	1,69	0,19	1,71
Anorthite	-24,36	-4,94	-5,92	-3,65	-23,46	-3,56	-4,61	-3,87
Spodumène	-12,25	-2,92	-3,68	-1,23	-11,68	-1,87	-2,84	-1,62
Muscovite	-22,57	5,88	5,08	8,63	-22,88	7,53	4,67	6,99
Analcime	-11,78	-2,42	-3,04	-0,77	-11,26	-1,39	-2,21	-1,14
Ferrihydrite	3,43	4,17	4,11	2,21	3,55	3,64	4,46	2,94
Illite	-18,39	2,95	1,95	5,31	-18,30	4,66	2,25	4,17
Kaolinite	-14,04	4,65	4,57	6,16	-14,75	5,65	3,49	4,94
Différence des charges (%)	68,8	66,6	80,1	95,4	62,2	73,7	60,2	92,5

CHAPITRE 5 DISCUSSION

Au chapitre 4, les résultats ayant été utilisés pour la rédaction des articles scientifiques ont été présentés. D'autres résultats ont aussi été générés dans le cadre de cette thèse (voir le tableau 3.2) et seront présentés dans la première partie du présent chapitre (sections 5.1 à 5.4). Ces résultats permettent d'avoir une compréhension plus approfondie de la géochimie des rejets produits au site Whabouchi. Ils portent principalement sur les lithologies de roches stériles encaissantes (Bas, Gab, Fel), sur les cellules expérimentales de terrain et sur quelques caractérisations complémentaires de matériaux issus de la pegmatite Whabouchi. Dans la seconde partie de ce chapitre (sections 5.5 et 5.6), les implications des résultats de l'ensemble du projet pour la gestion des rejets miniers seront discutées et un retour sur les hypothèses de départ sera effectué.

5.1 Caractérisation des lithologies de roches stériles encaissantes (Bas, Gab, Fel) et du ferrosilicium (FeSi) du site Whabouchi

Les deux principales lithologies de roches stériles encaissantes, Bas (basalte) et Gab (gabbro) ont une composition chimique très similaire (tableau 5.1). À eux seuls, Si, Fe, Al et Ca en constituent près de 50%. En comparaison avec les matériaux issus de la pegmatite Whabouchi, elles sont moins riches en K et Na (associés aux feldspaths dans la pegmatite) et en éléments associés aux minéraux typiques de la pegmatite tels que Be, Nb, Ta et Li. Pour ce dernier élément, les teneurs dans les lithologies de roches stériles ne sont tout de même pas négligeables, ce qui indique, outre quelques traces de spodumène détectées par DRX, un peu d'incorporation de cet élément dans l'encaissant par métasomatisme, notamment avec l'amphibole lithinifère holmquistite qui est retrouvée au contact immédiat avec la pegmatite. La densité (G_s) de ces deux lithologies (près de 3) est plus élevée que celles de Fel et des rejets issus de la pegmatite Whabouchi et dénote leur richesse en amphiboles (tableau 5.2). La lithologie Fel est, quant à elle, plus riche en Na et en Si et plus pauvre que Bas et Gab en éléments constitutifs des amphiboles comme Ca, Fe et Mg.

Une caractéristique chimique notable partagée par les trois lithologies de roches stériles est leur teneur en S allant de 0,2 à 0,8%. Cette teneur est associée à des sulfures accessoires visibles à l'œil nu. Combinée à un PN de seulement 5 à 7 mg CaCO_3/kg et une teneur en C inférieure à la limite de détection (0,05%), elle pose la question de la génération potentielle de DMA par ces lithologies qui sera abordée à la section 5.2.

Le ferrosilicium (FeSi) qui a été utilisé durant les essais pilotes ayant produit plusieurs des matériaux étudiés dans cette thèse (figure 3.5, le FeSi étant ajouté durant la DMS) est constitué presque entièrement de Fe et de Si, ces deux éléments comptant pour respectivement environ 83 et 17% de l'échantillon. FeSi contient aussi quelques autres métaux en tant qu'impuretés, seuls Mn et Cu étant présents à un niveau dépassant 0,1%. Ce matériau est particulièrement finement grenu, plus de 90% de ses particules ayant un diamètre inférieur à 75 μm , ce qui favorise sa réactivité.

Tableau 5.1 Propriétés physiques et chimiques des lithologies de roches stériles (Bas, Gab, Fel) et du ferrosilicium (FeSi) du site Whabouchi.

Élément	Unité	Bas	Gab	Fel	FeSi
Al	%	7,85	7,70	8,07	1,28
Be	mg/kg	< 5	< 5	< 5	-
C_{Total}	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-
Ca	%	7,4	6,8	2,4	< 0,1
Co	mg/kg	51,1	48,6	11,7	137
Cu	mg/kg	121	136	74	1150
Fe	%	9,51	10,7	3,94	83,9
K	%	0,3	0,4	0,9	< 0,1
Li	mg/kg	610	575	308	< 5
Mg	%	3,86	3,23	0,76	< 15
Mn	mg/kg	1666	1764	574	1729
Na	%	1,20	1,28	3,04	< 0,01
Nb	mg/kg	4	6	9	-
Ni	mg/kg	121	70	23	561
S_{Total}	%	0,228	0,501	0,802	-
Si	%	23,0	23,2	29,6	18,9
Ta	mg/kg	< 0,5	3,7	0,9	-
Th	mg/kg	0,8	0,9	6,1	-
Ti	%	0,56	0,74	0,31	2,6

Tableau 5.1 Propriétés physiques et chimiques des lithologies de roches stériles (Bas, Gab, Fel) et du ferrosilicium (FeSi) du site Whabouchi (suite).

Élément	Unité	Bas	Gab	Fel	FeSi
U	mg/kg	0,29	0,39	1,74	-
Y	mg/kg	19,6	25,4	23,2	-
PN	mg CaCO ₃ /kg	5	7	6	-
G _s	-	2,98	2,99	2,69	-
D90	µm	7046*	6512*	7420	72
		157**	203**	267**	
D50	µm	2423*	2460	2686	38
		43**	61**	120**	
D1	µm	80*	97*	116	15
		5**	7**	19**	

Note : dans le tableau ci-dessus, les pourcentages sont massiques.

*Version concassée à < 2 cm

**Version broyée à < 2 mm

Tout comme leurs compositions chimiques respectives sont très semblables, les compositions minéralogiques des lithologies Bas et Gab sont elles aussi très proches (tableau 5.2). Les amphiboles (dont l'identification exacte est complexe et n'est pas l'objet de la présente thèse) représentent environ 60% de leur masse, le reste étant surtout constitué de feldspaths plagioclases. Le quartz, la biotite et les sulfures sont leurs principaux minéraux accessoires. Parmi les sulfures, la pyrrhotite est de loin le plus abondant (figure 5.1) les autres sulfures communs dans ces échantillons (pyrite et chalcopirite) étant beaucoup moins abondants. De la pentlandite est aussi retrouvée en exsolution (en « flammes ») dans la pyrrhotite (figure 5.1C). Typiquement, les sulfures se présentent en groupes de petits grains inclus dans la matrice silicatée et de taille atteignant parfois quelques centaines de micromètres, mais généralement beaucoup moins (figure 5.1). Ils sont parfois alignés parallèlement à la foliation de leur matrice silicatée (comme sur la figure 5.1B), mais forment plutôt rarement de réels agrégats, ce qui affecte leur degré de libération

lorsque ces lithologies sont broyées (figure 5.2). Bien qu'il soit commun de trouver des grains de deux sulfures différents en contact les uns avec les autres, la plupart des grains, en particulier ceux de pyrrhotite, sont isolés dans la matrice silicatée, ce qui réduit fortement les possibilités de formation de cellules galvaniques. Les sulfures des trois lithologies sont similaires, bien que la pyrite et la pyrrhotite soient un peu plus abondantes dans l'échantillon Fel. Autrement, ce dernier est minéralogiquement distinct de Bas et de Gab. Il est surtout constitué de feldspaths plagioclases, de quartz et de biotite et contient peu d'amphiboles.

Tableau 5.2 Composition minéralogique (% massique) des échantillons Bas, Gab et Fel telle que déterminée par QEMSCAN®.

Minéral	Bas	Gab	Fel
Amphiboles	62,5	59,5	5,8
Biotite	1,1	1,8	7,9
Chalcopyrite	< 0,1	0,1	< 0,1
Feldspaths plagioclases	28,2	24,2	52,5
Feldspaths potassiques	0,3	0,4	0,5
Muscovite	0,1	0,2	0,1
Pentlandite	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pyrite	< 0,1	< 0,1	0,2
Pyrrhotite	0,3	0,8	2,5
Quartz	5,4	10,6	29,1
Spodumène	0,2	< 0,1	0,1
Autres	1,9	2,4	1,3

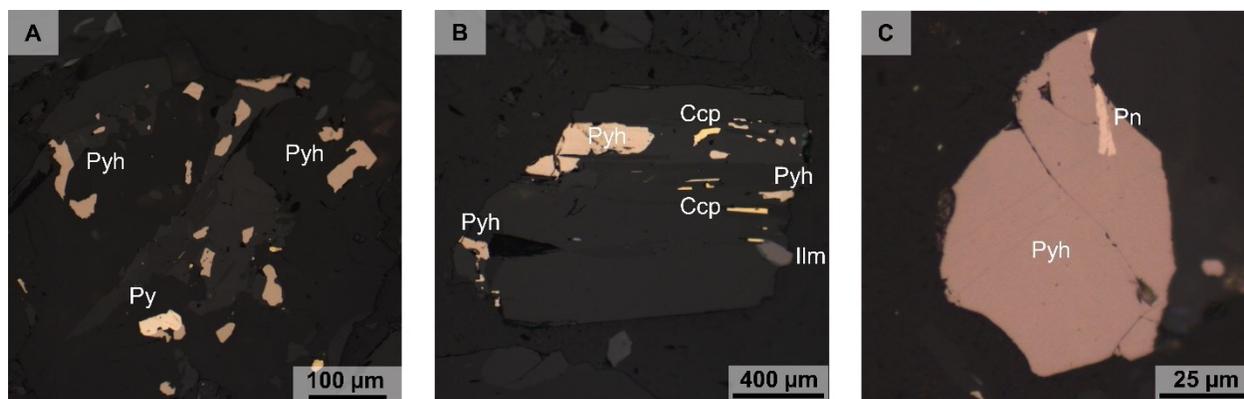


Figure 5.1 Sulfures typiques des lithologies de roches stériles encaissantes du site Whabouchi. A) Grains de pyrrhotite (Pyh) et de pyrite (Py) dispersés dans une matrice d'amphiboles. MO, LRP, échantillon Bas. B) Grains de pyrrhotite et de chalcopyrite (Ccp) orientés parallèlement au litage de leur matrice d'amphiboles et accompagnés d'un grain d'ilménite (Ilm). MO, LRP, échantillon Gab. C) Exsolution de pentlandite (Pn) en « flammes » dans un grain de pyrrhotite. MO, LRP, échantillon Gab.

Les analyses effectuées par EPMA sur les lithologies de roches stériles (tableau 5.3) indiquent que les amphiboles contiennent $Fe > Ca > Mg$ avec de petites traces d'autres éléments pouvant entrer dans la composition des minéraux de cette famille (Na, K, Ti, Mn). Cela correspond bien aux abondances chimiques du tableau 5.1. Encore une fois, il y a peu de différences dans la composition des minéraux d'une lithologie de roche stérile à l'autre. Les sulfures analysés ne contenaient pas d'As au-dessus de la limite de détection de la microsonde (0,09%). Les deux impuretés notables dans la pyrrhotite sont Co et Ni, avec des teneurs variant autour de 0,1-0,2% d'un grain à l'autre, parfois moins. Une nuance importante doit être considérée ici avec ces deux éléments : des exolutions de pentlandite ayant été observées dans la pyrrhotite (figure 5.1C), ces deux éléments ne sont pas nécessairement toujours présents dans la structure cristalline de la pyrrhotite elle-même, mais souvent dans des exolutions de taille micrométrique. Sinon, les sulfures analysés à l'EPMA ont des compositions chimiques proches des compositions théoriques. Le Cu n'en est pas une impureté notable ici et est surtout retrouvé dans la chalcopyrite.

Tableau 5.3 Compositions moyennes (% massique) des amphiboles et des sulfures des lithologies de roches stériles encaissantes du site Whabouchi (Bas, Gab, Fel) obtenues par EPMA.

Élément (%)	Amphiboles			Chalcopyrite	Pyrrhotite			Pyrite	
	Bas	Gab	Fel	Bas	Bas	Gab	Fel	Gab	Fel
Échantillon d'origine									
n	3	8	4	1	4	7	4	2	4
As	-	-	-	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Ca	8,47	7,97	8,23	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	< 0,08	0,14	0,14	0,11	0,16	< 0,08
Cu	-	-	-	35,14	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Fe	14,45	14,04	13,95	30,22	60,17	59,58	59,73	46,68	46,54
K	0,24	0,23	0,32	-	-	-	-	-	-
Mg	6,04	5,79	6,43	-	-	-	-	-	-
Mn	0,26	0,24	0,36	-	-	-	-	-	-
Na	0,67	0,84	0,80	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	< 0,09	0,21	0,13	< 0,09	< 0,09	0,14
O	41,05	40,43	41,08	-	-	-	-	-	-
S	-	-	-	34,96	39,08	39,46	39,32	53,92	53,90
Si	21,40	20,73	21,48	-	-	-	-	-	-
Ti	0,33	0,40	0,40	-	-	-	-	-	-
Total	98,07	96,41	97,97	100,41	99,63	99,38	99,21	100,73	100,68

Même dans les sous-échantillons broyés à < 2 mm utilisés dans les essais en mini-cellules d'altération, moins de 50% de la surface de la pyrrhotite est libérée (figure 5.2). Dans l'échantillon Bas < 2 mm, c'est près de 70% de la surface de ce minéral qui n'est fonctionnellement pas libérée. C'est dans l'échantillon Fel < 2 mm que la libération de la pyrrhotite est la meilleure, mais ici encore, près de 15% de la pyrrhotite n'est pas bien libérée. La pyrite est peu libérée dans les échantillons Bas et Fel < 2 mm, et plus de 80% de la chalcopyrite n'est pas libérée (< 30%) dans les trois sous-échantillons. Cependant, ces deux sulfures sont largement minoritaires par rapport à

la pyrrhotite. Compte tenu de la petite taille des grains de sulfures et de leur répartition dispersée dans les minéraux hôtes (plutôt qu'en masses ou agrégats), ces taux de libération ne sont pas étonnants. Cette faible libération des sulfures, même à une granulométrie plus fine comme en mini-cellule d'altération, est un facteur clé permettant de mieux comprendre le comportement géochimique des roches stériles (section 5.2).

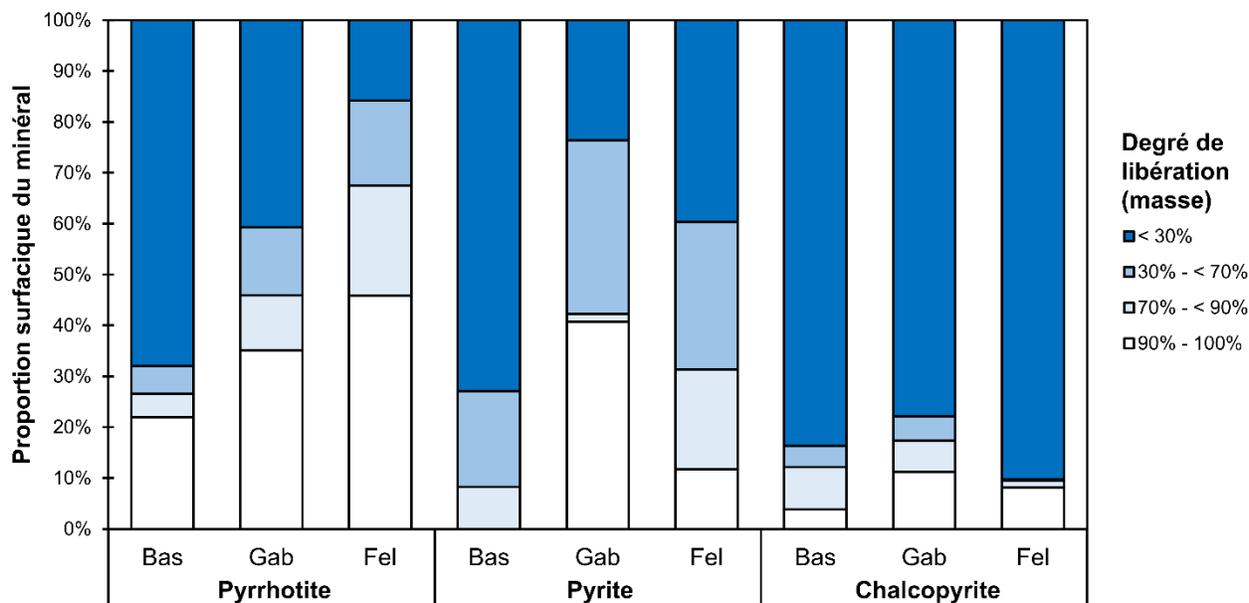


Figure 5.2 Degré de libération des principaux sulfures dans les lithologies de roches stériles encaissantes du site Whabouchi (Bas, Gab, Fel) broyées à < 2 mm.

5.2 Essais cinétiques complémentaires

5.2.1 En laboratoire (Bas, Gab, Fel, FeSi)

Toutes les lithologies de roches stériles ont généré des pH autour de la neutralité durant toute la durée des essais cinétiques de laboratoire, tant en colonne qu'en mini-cellule d'altération (figure 5.3). À aucun moment le pH n'est descendu sous 6, restant même supérieur à 7 la plupart du temps en colonne. En colonne, les pH se sont rapidement stabilisés environ une demi-unité sous leurs valeurs de départ, alors qu'en mini-cellule d'altération, les pH ont décliné durant environ la moitié de l'essai avant de se stabiliser. La lithologie Gab se démarque un peu, les valeurs de pH de cette lithologie en colonne ayant plutôt décliné lentement tout en restant neutres.

Parmi les paramètres présentés à la figure 5.3, deux types généraux d'évolution temporelle peuvent être remarqués pour les essais en colonne. Le premier, suivi par les concentrations de K, Li, Na et

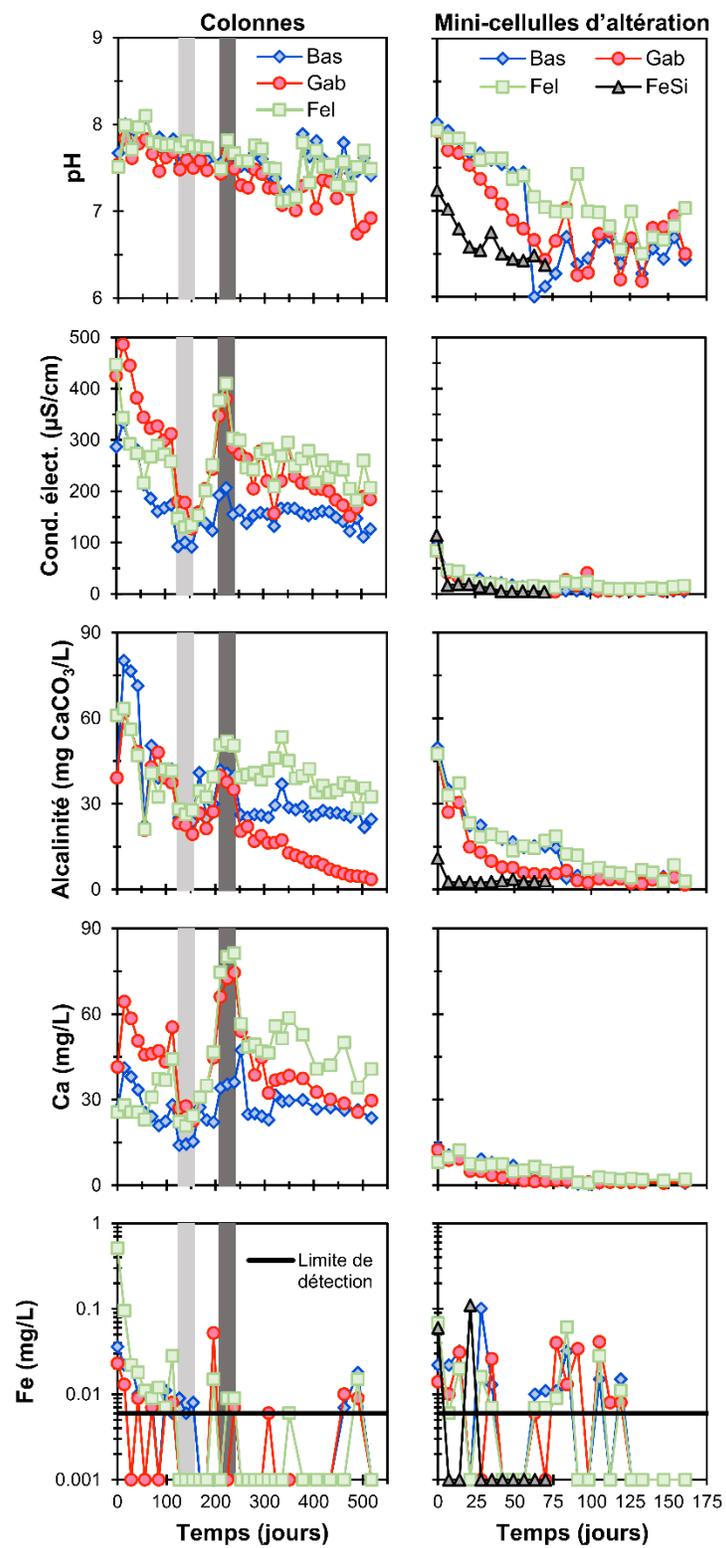
U, est caractérisé par un déclin rapide (7 à 8 premiers rinçages) suivi par une stabilisation autour d'une valeur beaucoup plus faible que les valeurs initiales, jusqu'à 10 fois moins importante. Le second type général d'évolution est suivi par S, Ca, Mg, la conductivité électrique et, dans une moindre mesure, l'alcalinité. Initialement, les valeurs semblent se stabiliser plus rapidement (après les 5 à 6 premiers rinçages), puis elles montrent une sensibilité parfois importante aux variations de régime hydrique appliquées avant de se stabiliser de nouveau, voire de décliner lentement. L'essai en colonne a été poursuivi jusqu'à ce que l'alcalinité titrée de l'échantillon Gab devienne nulle, mais même à ce moment, le pH est resté près de la neutralité et les autres paramètres n'ont pas montré de tendance à la hausse comme cela aurait été le cas si du DMA avait été en train de se former. L'acidité titrée (non montrée sur la figure 5.3) n'a jamais dépassé 10 mg CaCO₃/L (variant généralement autour de 2 mg CaCO₃/L) et les valeurs de Eh (non montrées sur la figure 5.3) ont oscillé dans l'intervalle 220-600 mV, sans suivre de tendance claire. Ainsi, les résultats des essais en colonne indiquent qu'une certaine oxydation des sulfures se produit, mais n'est pas suffisante pour rendre le système acide. Entre un (Fel) et deux tiers (Bas) de la pyrrhotite est mal libérée (0 à 70% de libération ; voir la figure 5.2), ce qui diminue d'autant la quantité de ce minéral réellement disponible pour l'oxydation.

Il est intéressant de noter que les solutés dont les concentrations suivent le plus celles de S sont Ca et Mg. Bien que Ca puisse aussi provenir du pôle calcique des feldspaths plagioclases (le plus réactif), ces deux éléments sont surtout contenus, dans les lithologies Bas et Gab, dans les amphiboles. L'essai en mini-cellule d'altération, censé favoriser l'oxydation des sulfures et la génération de DMA, n'a pas non plus montré de signes d'un début d'acidification. Les valeurs de conductivité électrique et les concentrations des différents solutés se sont stabilisées rapidement durant l'essai en mini-cellule d'altération et sont demeurées nettement inférieures aux concentrations obtenues avec l'essai en colonne. Les concentrations de Fe, qui aurait pu provenir à la fois de l'oxydation des sulfures et de la dissolution des amphiboles, n'ont jamais dépassé 0,6 mg/L et n'ont que rarement atteint 0,1 mg/L. Cependant, la présence d'un filtre de 0,45 µm de maille (au fond de chaque mini-cellule d'altération) ou d'un géotextile (au fond de chaque colonne) a certainement pu retenir au moins une partie du Fe généré et qui aurait commencé à former des colloïdes, comme cela s'est vu avec le ferrosilicium (sections 4.2.3.2 et ci-dessous).

Ici, des distinctions entre les lithologies sont remarquées. L'échantillon Gab est celui qui génère les valeurs de pH et d'alcalinité les plus faibles et les concentrations en S les plus élevées, suivi de près par Fel, et ce, même si les sulfures sont plus abondants et mieux libérés dans l'échantillon Fel (figure 5.2). Une différence fondamentale entre ces deux lithologies est que l'échantillon Fel est plus pauvre en amphiboles et est surtout plus riche (deux fois plus) en feldspaths plagioclases (tableau 5.2). Fel contient aussi beaucoup plus de biotite, un mica réputé être réactif (pour un silicate). Ces différences de composition minéralogique se reflètent dans les concentrations des différents solutés dans les lixiviats générés. Fel a généré, particulièrement lors des premiers rinçages, des concentrations plus élevées en K (associé à la fois à la biotite et aux feldspaths potassiques) et en Na (associé aux feldspaths plagioclases) que Bas et Gab. Fel est aussi l'échantillon ayant maintenu l'alcalinité la plus élevée, quoique de peu. Inversement, Fel est l'échantillon de roche stérile ayant le moins généré de Mg (associé principalement aux amphiboles) dans les lixiviats. L'échantillon Bas, étant chimiquement et minéralogiquement très similaire à l'échantillon Gab mais ayant les sulfures à la fois les moins abondants et les moins bien libérés, a maintenu des conductivités électriques et des concentrations en S, Ca et Mg plus basses que Gab et des alcalinités plus élevées. En comparaison avec les lithologies brutes de pegmatite à spodumène et de pegmatite stérile (section 4.1.3), les lithologies de roches encaissantes stériles ont généré des conductivités électriques et des concentrations en Ca un peu plus élevées (mais du même ordre de grandeur) et des concentrations en K, Li, Na et U souvent plus faibles. Aucune des trois lithologies de roches stériles encaissantes ne génère des concentrations d'U similaires à celles des matériaux issus de la pegmatite Whabouchi. Après quelques rinçages, les concentrations produites par Bas et Gab sont stables autour de 1-4 µg/L ; celles produites par Fel sont plus élevées et tournent autour de 10-30 µg/L après avoir été plus importantes lors des premiers rinçages. Cette lithologie peut donc contribuer un peu, elle aussi, à la génération d'U dans les eaux.

La mini-cellule d'altération de ferrosilicium (FeSi), montée afin de déterminer si cet alliage pouvait être à l'origine de l'important, mais bref, épisode de teneurs en Fe élevées dans les lixiviats de la principale cellule de terrain (section 4.2.3.2), a partiellement rempli cet objectif. Si les concentrations en Fe obtenues ont à peine dépassé 0,1 mg/L (étant la plupart du temps inférieures à la limite de détection de 0,006 mg/L) et que le pH des lixiviats est demeuré autour de la neutralité (figure 5.3), la présence du filtre de 0,45 µm de maille au fond de la mini-cellule d'altération a affecté ces valeurs. En effet, au moment du démantèlement de cette mini-cellule d'altération, il a

été constaté que la surface du filtre était tapissée d'(hydr)oxydes de Fe (figure 5.4), ce qui n'était pas visible de la surface de l'échantillon. Ainsi, en étant rincé seulement à l'eau déionisée et exposé à l'air ambiant, le ferrosilicium s'est bien oxydé, mais cela n'a pas eu d'effet sur la qualité des lixiviats recueillis en raison de la rétention des précipités par le filtre. Il est donc plausible d'affirmer que le ferrosilicium résiduel est à l'origine des précipités et des concentrations en Fe observés sur le terrain, mais pas en colonne de laboratoire.



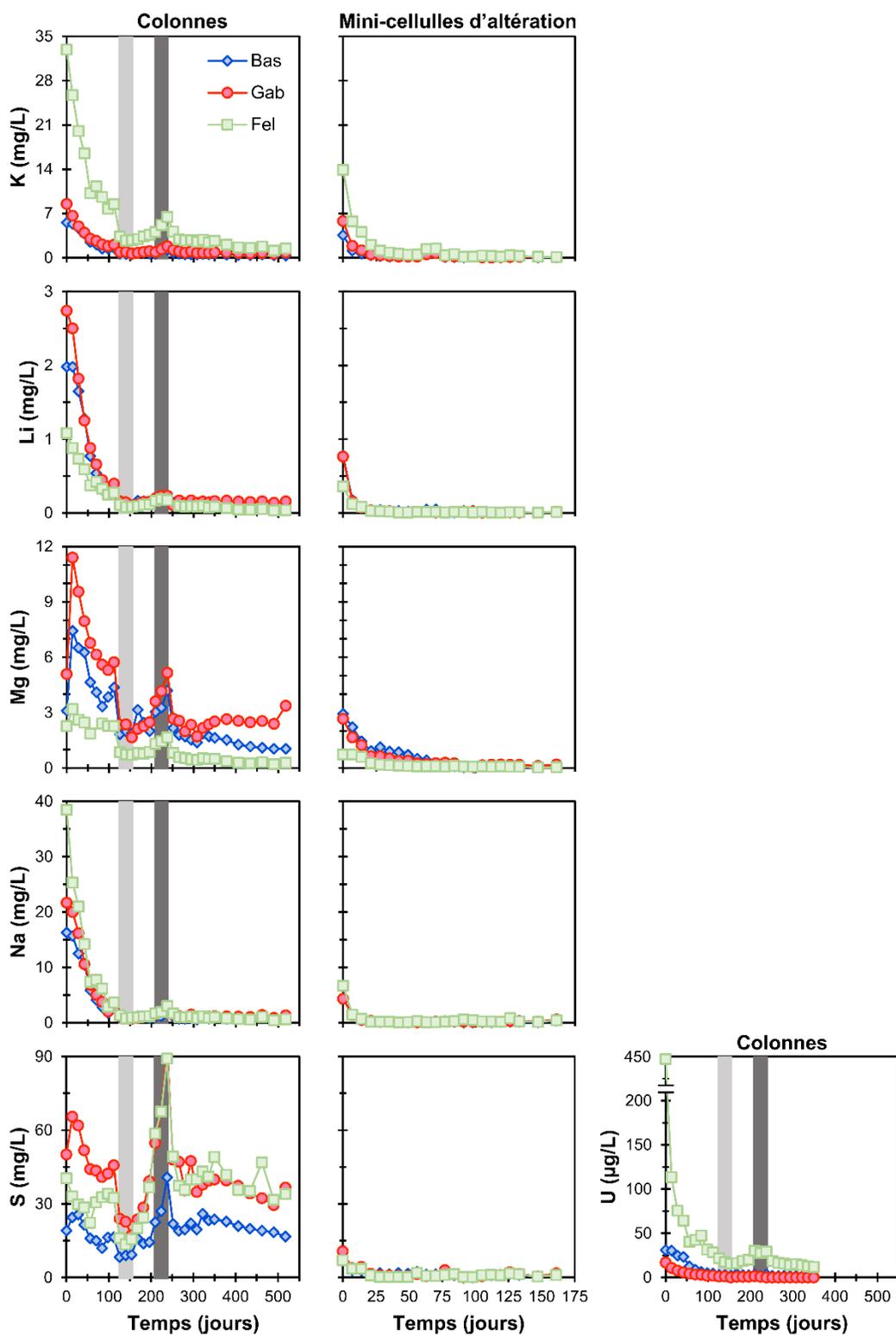


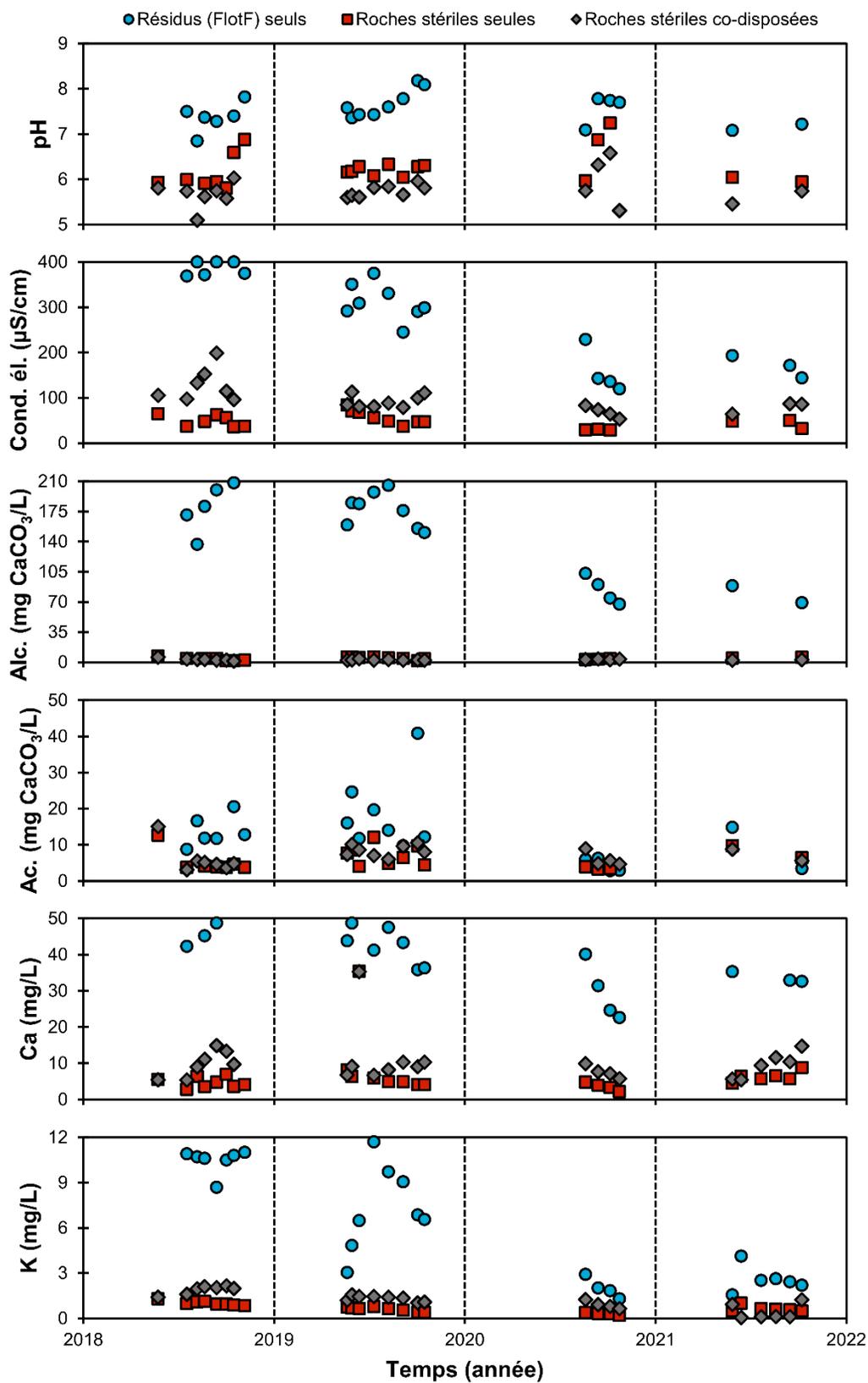
Figure 5.3 Résultats des essais cinétiques de laboratoire effectués sur les lithologies de roches encaissantes du site Whabouchi (Bas, Gab, Fel) et sur le ferrosilicium (FeSi). Les zones grisées indiquent une augmentation (gris pâle) ou une diminution (gris foncé) du volume de rinçage.



Figure 5.4 Fond de la mini-cellule d'altération de ferrosilicium au terme de l'essai cinétique.

5.2.2 Au site Whabouchi

En plus de celui sous l'échantillon FlotF dans la cellule de co-disposition, trois autres lysimètres recueillaient les lixiviats générés par les cellules expérimentales au site Whabouchi : un sous le côté est de la bordure de roches stériles ceinturant la cellule de co-disposition (figure 3.17), un sous la cellule pyramidale de résidus FlotF seuls (figure 3.13) et un autre sous la cellule de roches stériles seules (figure 3.15). Les résultats du suivi de la qualité des eaux de ces trois lysimètres sont présentés à la figure 5.5.



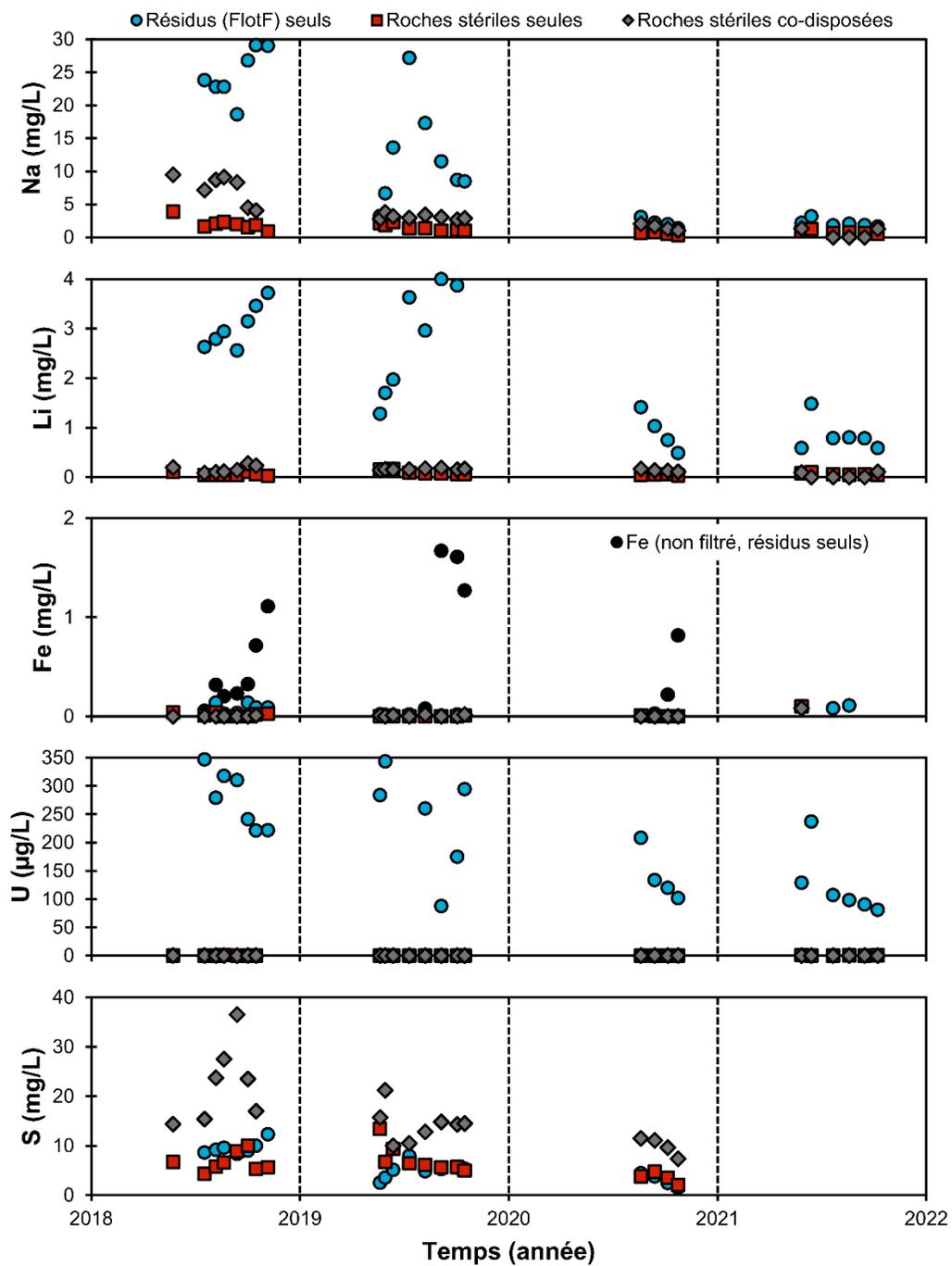


Figure 5.5 Qualité des lixiviats produits durant les essais cinétiques au site Whabouchi par les roches stériles (seules et co-disposées) et par l'échantillon de résidus FlotF (cellule pyramidale).

5.2.2.1 Roches stériles

La comparaison des résultats des essais cinétiques en colonne et des résultats obtenus au site Whabouchi (figure 5.5) fait ressortir une surestimation du pH et des concentrations de certains solutés par les premiers. Sur le terrain, le pH des lysimètres placés sous les roches stériles a souvent varié entre 5,5 et 6, ce qui est proche des valeurs de l'eau de pluie en équilibre avec le CO₂ atmosphérique, mais plus bas que les pH obtenus en colonne. Les concentrations de Ca sont aussi environ trois fois plus importantes dans les lixiviats produits par les colonnes de Bas et de Gab que celles relevées dans les lixiviats de terrain, alors que l'U n'a été détecté au-dessus de la limite de détection (0,7 µg/L) qu'une seule fois. Il est possible que le temps de contact de la pluie avec les roches stériles dans les cellules de terrain soit trop court pour que celles-ci puissent laisser une signature géochimique similaire à celle observée durant l'essai cinétique en colonne. Toutefois, pour d'autres solutés notables (K, Na, Li), les concentrations des derniers lixiviats de terrain sont similaires à celles de la fin de l'essai cinétique en colonne : le lysimètre sous la bordure de la cellule de co-disposition donne des concentrations proches de celles de la colonne Gab, alors que celui sous la cellule de roches stériles seules donne plutôt des concentrations proches de celles de la colonne Bas.

Un événement notable survenu à l'été 2018 dans les roches stériles co-disposées a été une augmentation rapide des concentrations en S dans les lixiviats, qui ont plus que doublé, suivie d'un retour des concentrations à leur niveau initial durant l'automne. Cette augmentation des concentrations en S a été accompagnée en parallèle par une augmentation similaire de la conductivité électrique et des concentrations de Ca (et, de façon beaucoup moins marquée, de celles de Na). Cependant, cela n'a pas été accompagné d'une augmentation de l'acidité titrée et des concentrations de Fe et d'une diminution du pH (l'alcalinité titrée étant déjà presque nulle). Les concentrations en S ont retrouvé leurs niveaux initiaux en 2019 et n'ont par la suite plus augmenté. Cela indique qu'une certaine oxydation des sulfures a eu lieu durant les premières années suivant la construction de la cellule, mais n'a pas été suffisante pour que les lixiviats puissent être qualifiés de DMA (les conductivités électriques sont d'ailleurs repassées sous les 100 µS/cm en 2020), la (faible) capacité neutralisante des roches stériles ayant ici été suffisante. Un tel épisode d'oxydation des sulfures n'a pas été observé avec la cellule de roches stériles seules, qui contient des blocs visiblement plus grossiers et moins de particules fines. Ainsi, il semble que la présence et l'oxydation de sulfures en quantité suffisante pour être détectée est variable au sein des roches

stériles encaissantes et dépend également fortement de la distribution granulométrique des stériles miniers qui seront produits.

5.2.2.2 Effets de la configuration pyramidale sur les paramètres géochimiques et hydrogéologiques du mélange de résidus FlotF

La cellule pyramidale de résidus seuls et le centre de la cellule de co-disposition contiennent le même mélange de résidus (FlotF) exposé au même climat. Seule la configuration varie, l'une favorisant le ruissellement de surface et l'autre, l'infiltration. Étant donné qu'il s'agit du même matériau ayant les mêmes propriétés physiques, chimiques et minéralogiques, la qualité des lixiviats recueillis dans ces deux lysimètres est très similaire, mais quelques différences attribuables à la configuration sont tout de même évidentes. Les lixiviats issus de la cellule de résidus pyramidale (figure 5.5) ont systématiquement une conductivité électrique, une alcalinité et des concentrations en solutés moins élevées que ceux issus du centre de la cellule de co-disposition (figure 4.8), bien qu'un paramètre donné suive à peu près la même évolution temporelle dans ces deux cellules et que ces différences tendent à s'estomper dès 2019. Ces différences sont inférieures à un ordre de grandeur et ne représentent au maximum qu'un facteur de 2. Le pH, quant à lui, varie peu d'une configuration à l'autre. La principale différence géochimique entre les deux configurations est l'évolution des concentrations de Fe et d'U et de l'acidité titrée. Les concentrations en Fe n'ont jamais atteint le mg/L dans les lixiviats de la cellule pyramidale après filtration à 0,45 µm. Dans les lixiviats acidifiés sans être filtrés, les concentrations en Fe ont atteint à quelques reprises 1 à 2 mg/L de la fin 2018 à l'été 2020 et, à l'automne 2019, une accumulation de précipités ferrugineux a été observée à la sortie du drain de la cellule. Cet épisode de concentrations élevées en Fe ayant été moins intense, il a eu un effet moins marqué sur l'acidité titrée et les concentrations d'U. Il a cependant été suffisant pour les faire varier en dehors de leurs intervalles habituels, en particulier pour l'U dont les concentrations ont varié entre 88 et 344 µg/L durant le seul été 2019.

La configuration pyramidale affecte également la température interne et les paramètres hydrogéologiques des résidus. Sur la figure 5.6, il est possible de constater que les variations de température interne ont une plus forte amplitude, que les teneurs en eau sont beaucoup plus faibles et que les succions matricielles sont plus élevées que dans les résidus disposés à plat (figure 4.12). La cellule de résidus seuls ayant cinq faces exposées au soleil et au vent tout au long de la journée

et dans toutes les directions (plutôt qu'une seule face plane à niveau) et une forme pyramidale favorisant le ruissellement des précipitations reçues, l'infiltration y est plus faible et elle perd son humidité plus facilement. Pour la température interne, les variations sont ainsi encore plus proches de celles de l'air ambiant que dans la cellule de co-disposition. Il semble également y avoir une moins grande accumulation de neige à la surface de cette cellule, puisque les températures internes hivernales y descendent largement sous 0 °C et varient tout au long de l'hiver, contrairement à la cellule de co-disposition où les températures internes restent près de 0 °C jusque vers la fin de l'hiver. Cela résulte aussi en un moins grand pic, parfois même absent, de teneur en eau durant la fonte des neiges. Du printemps à l'automne, la teneur en eau des résidus est généralement très basse (sauf quelques pics momentanés), autour de 0,05 m³/m³ à 0,1 m de profondeur et de 0,08 m³/m³ à 0,4 m de profondeur, ce qui est largement inférieur à θ_w du centre de la cellule de co-disposition. En retour, les succions matricielles sont plus élevées : celles à 0,4 m de profondeur sont semblables à celles à la surface (0,1 m) de la cellule de co-disposition, et le niveau moyen de celles à 0,4 m de profondeur est similaire aux succions de surface de la cellule de co-disposition durant les moments les plus secs de l'été. Avoir quatre faces latérales exposées aux aléas climatiques réduit fortement les différences entre les valeurs de températures, de θ_w et de ψ aux deux profondeurs étudiées. La cellule pyramidale étant de dimensions restreintes (base de 8 m² et hauteur au-dessus du sol de seulement 1 m ; figure 3.13), les effets de l'exposition des faces latérales aux événements météorologiques sont toutefois exacerbés.

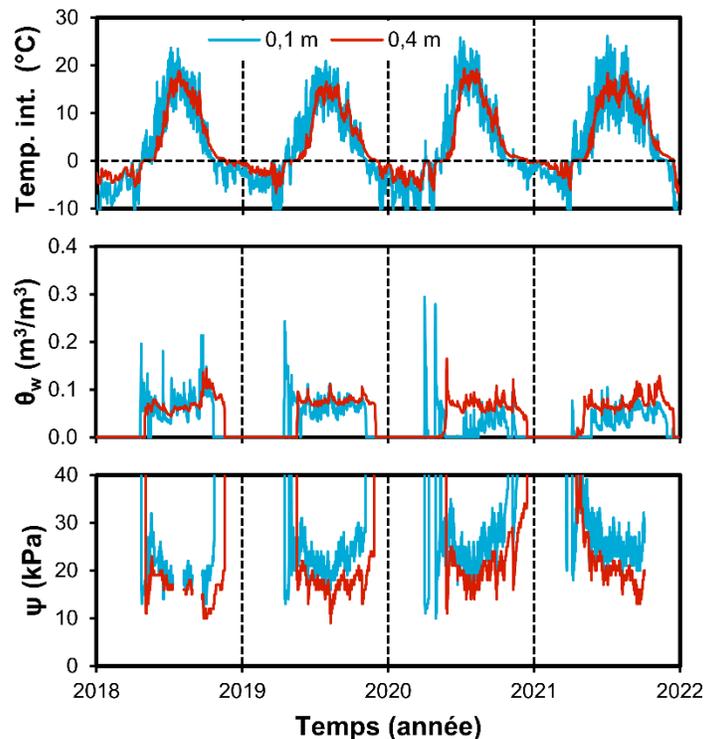


Figure 5.6 Suivi pluriannuel de la température interne, de la teneur en eau volumique et de la succion matricielle dans la cellule pyramidale de résidus seuls à 0,1 et 0,4 m de profondeur.

5.3 Minéralogie et géochimie du thorium dans la pegmatite Whabouchi

Dans les échantillons du site Québec Lithium, du Th a été trouvé dans des minéraux du groupe de l'euxénite (section 4.3.2). Dans la pegmatite Whabouchi (échantillon PàS), c'est plutôt de la thorite (ThSiO_4) riche en Ca qui a été observée à quelques reprises. Un exemple d'assemblage minéralogique thorifère est montré à la figure 5.7, où la thorite (en rouge) est étroitement associée à de l'apatite (en bleu), l'une remplaçant possiblement l'autre. À l'œil nu, cet assemblage est visible et prend la forme de fines veinules brunes. Des inclusions de thorite sont aussi trouvées dans de l'apatite plus massive et, plus rarement, dans des zircons altérés.

Contrairement à l'U, la présence d'un minéral thorifère accessoire dans la pegmatite Whabouchi n'a qu'une influence extrêmement limitée sur la qualité des eaux. Les lixiviats produits lors de douze rinçages, dont les cinq premiers, de l'essai cinétique en colonne mené avec les échantillons PàS et Peg ont aussi été analysés par ICP-MS pour le Th. Dans les deux cas, seule l'eau du premier rinçage (respectivement 0,8 et 0,5 $\mu\text{g/L}$) avait une teneur en Th supérieure à la limite de détection (0,1 $\mu\text{g/L}$).

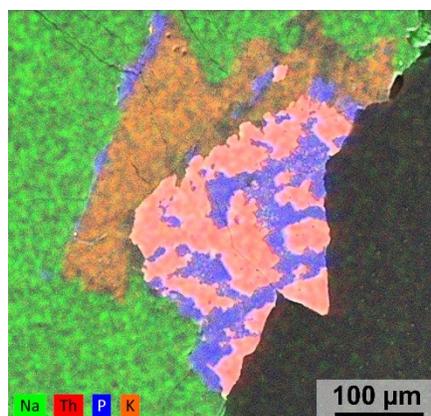


Figure 5.7 Cartographie X (MEB) en fausses couleurs montrant de la thorite (rouge) mélangée à de l'apatite (bleu) dans une matrice de feldspaths plagioclases (vert) et potassiques (orange).

5.4 Comparaison de la mobilité de divers éléments par extraction séquentielle dans les rejets de flottation du spodumène des sites Whabouchi et Québec Lithium

Le rejet de flottation produit durant les essais pilotes effectués avec le minerai du site Whabouchi en 2016-2017 (l'échantillon Flot) a été soumis à la même extraction séquentielle que certains sous-échantillons du site Québec Lithium (sections 3.2.5 et 4.3.3) afin de comparer la mobilité d'éléments d'intérêt entre les matériaux de ces deux sites, d'une part, et entre un rejet « frais » (tout juste produit et n'ayant pas été exposé au climat extérieur) et des rejets âgés, d'autre part. Les résultats obtenus (figure 5.8) montrent que cette mobilité est semblable entre les rejets des deux sites miniers. Les proportions d'un élément donné extraites à chaque étape pour l'échantillon Flot sont comprises dans les intervalles de variation observés pour les différents sous-échantillons du site Québec Lithium, à peu de choses près. Plus spécifiquement, la figure 5.8 compare directement l'échantillon Flot avec le sous-échantillon prélevé à la surface (0,13 m de profondeur) du forage 4, en utilisant la même échelle que sur la figure 4.21. Aux deux sites (en excluant l'échantillon contenant de l'analcime au site Québec Lithium), Al et Be sont très peu extraits, et pas avant l'étape IV. Par rapport aux sous-échantillons de surface du site Québec Lithium, l'échantillon Flot a une plus grande proportion de Li, K et Rb extraite à l'étape I (eau déionisée), et inversement, une proportion quasi-nulle de Fe et Mn extraite avant l'étape III (acétate de sodium à pH 5). Li, K et Rb sont contenus ici dans des silicates et, pour Li et K, leur présence dans les eaux de drainage du rejet Flot a été mesurée à hauteur de plusieurs mg/L (section 4.1.3.2). Il n'est pas attendu que ces

trois éléments précipitent sous forme d'(hydr)oxydes. Fe et Mn, en revanche, forment divers (hydr)oxydes sous les conditions aérobies prévalant à la surface de la Terre. Ainsi, le rejet âgé, ayant été abondamment rincé à l'eau de pluie (au moins des milliers de fois depuis les plus de 55 ans qu'il est entreposé en surface), a perdu ses Li, K et Rb les plus mobiles et a pu voir précipiter des minéraux secondaires de Fe et de Mn peu résistants aux solutions extractantes utilisées. Nb est beaucoup moins extrait (en proportion) dans l'échantillon Flot que dans n'importe quel sous-échantillon du site Québec Lithium, et Th est généralement moins extrait. Cela est dû à des différences minéralogiques entre les deux sites : au site Whabouchi, Nb est contenu dans des oxydes de Nb-Ta (Fe-Mn) qui sont reconnus pour leur résistance à l'altération chimique, et Th est contenu dans de la thorite en association étroite avec l'apatite ; au site Québec Lithium, ces deux éléments sont principalement contenus dans des minéraux métamictisés du groupe de l'euxénite. L'U du site Whabouchi est plus mobile à l'étape III que celui du site Québec Lithium, ce qui peut être expliqué par la minéralogie différente de cet élément aux deux sites. Les masses extraites sont elles aussi souvent similaires entre les deux sites, bien que, pour une proportion totale extraite similaire, la masse totale extraite puisse différer selon l'abondance d'un élément donné. Par exemple, le rejet Flot étant plus riche en Li que les rejets du site Québec Lithium, une masse plus grande de Li est extraite du rejet Flot même si la proportion totale extraite est presque identique à celle de l'échantillon de surface du forage 4. Ainsi, malgré quelques particularités d'un site à l'autre, un minerai du même type (pegmatite LCT à albite-spodumène) traité d'une même façon (flottation du spodumène avec un collecteur oléique) produit un rejet ayant des caractéristiques géochimiques similaires et variant peu sur plusieurs décennies lorsqu'il n'est exposé qu'aux conditions climatiques ambiantes.

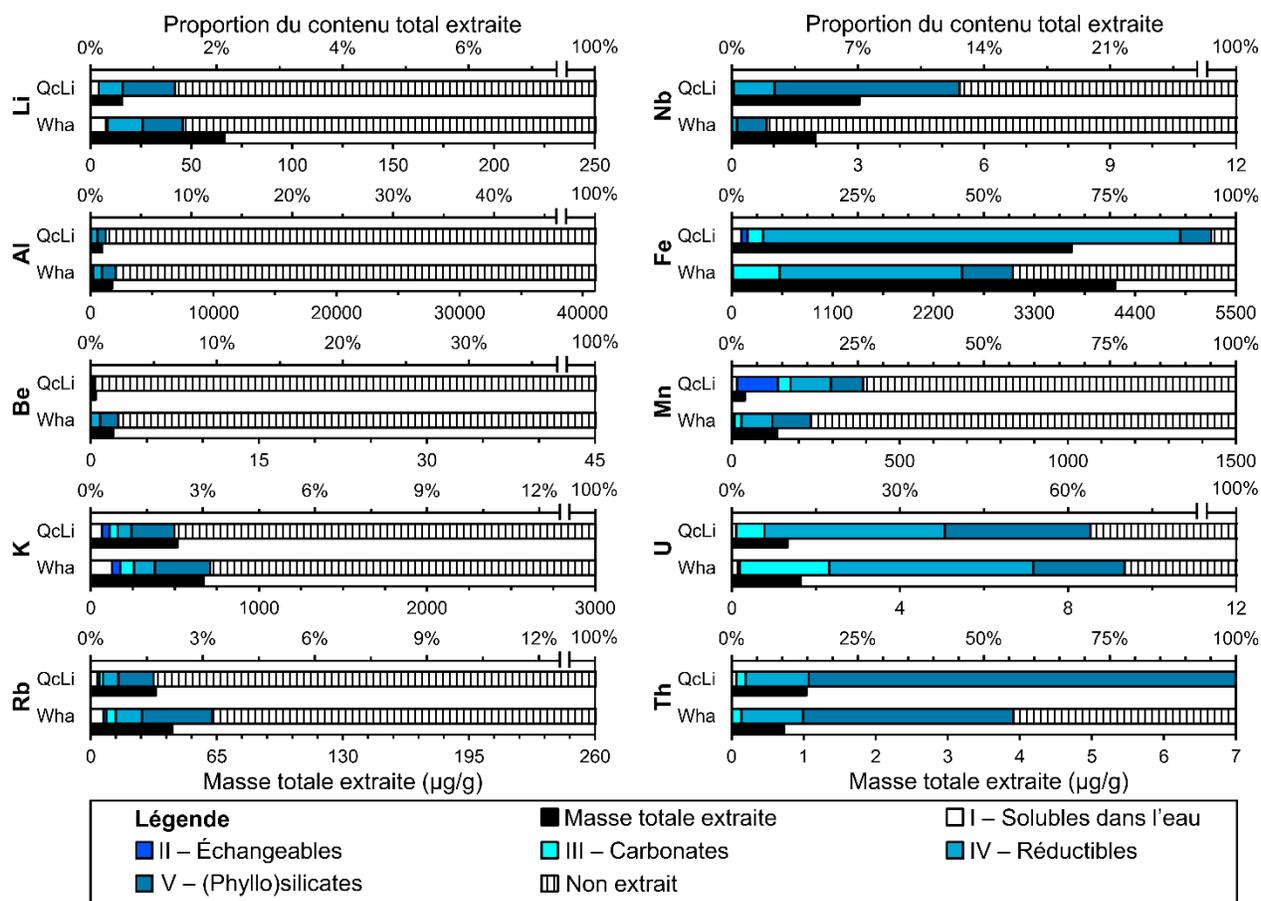


Figure 5.8 Résultats de l'extraction séquentielle réalisée sur le rejet de flottation du site Whabouchi (Wha) comparés aux résultats pour l'échantillon de surface (0,13 m de profondeur) du forage 4 au site Québec Lithium (QcLi). Les échelles utilisées sont les mêmes que sur la figure 4.21 afin de faciliter les comparaisons.

5.5 Implications pour la gestion des rejets miniers issus de l'exploitation de pegmatites à spodumène

5.5.1 Au site Whabouchi

Les résultats obtenus et présentés aux chapitres 4 et 5 indiquent que les différents rejets issus de la pegmatite Whabouchi génèrent des pH neutres à légèrement alcalins et des concentrations notables en Ca, Na, K, Li et U dans leurs eaux de drainage. De plus, l'oxydation du ferrosilicium résiduel, introduit dans les matériaux à l'étape de la séparation par milieu dense (DMS), peut provoquer la mise en solution de Fe à des niveaux dépassant plusieurs mg/L accompagnée d'une augmentation de l'acidité titrée ainsi qu'une accumulation de précipités ferrugineux dans les drains. Quant à elles,

les roches stériles ne sont pas, au maximum de ce que les essais cinétiques effectués permettent d'affirmer, génératrices de DMA. Leur capacité de tamponnement du pH est toutefois très limitée et, durant les essais en cellules expérimentales de terrain, des pH entre 5 et 6 ont régulièrement été obtenus. Parmi les critères explicites de qualité de l'effluent dans la D019 et le REMMMD, seuls ceux du pH (entre 6 et 9,5) et du Fe (moyenne de 3 mg/L) ne sont pas respectés à tout moment. Il est important de préciser que le présent projet ne comportait pas d'essais de toxicité et que les combinaisons des différentes concentrations dans les lixiviats n'ont pas été évaluées pour ce critère. Par rapport à des DMA ou des DNC typiques, les qualités d'eau produites par les matériaux du site Whabouchi sont peu chargées en solutés et représentent ainsi un risque environnemental moins important. Si une diminution des teneurs en Li ou en Fe était tout de même souhaitée, il serait possible de tenter d'améliorer la récupération du spodumène et du ferrosilicium, ceux-ci étant bien libérés dans les rejets de flottation. En revanche, il serait plus difficile de réduire celles en U, car les minéraux facilement récupérables qui en contiennent en inclusions (les oxydes de Nb-Ta et les zircons) ne semblent pas être les seuls contributeurs à ces concentrations. Des minéraux de taille micrométrique et dispersés dans la pegmatite sont aussi porteurs d'U et la formation de complexes de calcium-uranyle-carbonate à pH neutre favorise sa mobilité (voir les sections 4.1.2 et 4.1.3.2).

La distribution granulométrique des rejets miniers du site Whabouchi (les plus fins étant sableux) facilite l'infiltration d'eau et les échanges d'humidité avec l'air ambiant. Près des bordures, la perte d'humidité est amplifiée. Un éventuel plan de végétalisation de la surface des rejets miniers devra tenir compte de la facilité qu'ont les rejets à sécher, en plus de la tolérance des espèces végétales considérées aux concentrations en Li générées. Les rejets ne sont pas nécessairement un milieu hostile à la croissance de végétaux puisque des plantes indigènes pionnières ont naturellement commencé à coloniser la surface des cellules expérimentales (figure 5.9).



Figure 5.9 Vue de la cellule de co-disposition au site Whabouchi le 7 octobre 2021 montrant la colonisation végétale naturelle de cette cellule.

En plus des critères explicites présents dans la D019 et le REMMMD, il existe, au Québec, une série de critères de qualité indicatifs, donc non contraignants, pour les eaux de surface (Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs du Québec, s.d.). Parmi ceux-ci, le critère de « vie aquatique chronique » se veut une limite en deçà de laquelle il n'y a pas d'effet néfaste d'une exposition chronique des organismes aquatiques à la substance. Pour Li et U, ce critère est respectivement de 0,44 et de 0,1 mg/L. Pour certains paramètres, comme le Be, les critères varient en fonction de la dureté de l'eau ; par exemple, pour une dureté de 150 mg CaCO₃/L, ce critère est de 21 µg/L. Si les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse respectent aisément ce critère pour Be, les dépassements sont fréquents, importants et durables pour Li et U. Ces deux éléments pourraient donc représenter un risque environnemental. Le rejet de flottation (Flot) respectait toutefois ces critères à la fin de l'essai cinétique en colonne, ce qui suggère que le risque de persistance des dépassements à moyen terme est modéré.

5.5.2 Considérations générales

La présence de Li dans les eaux de drainage des rejets miniers issus de pegmatites à spodumène à des niveaux dépassant souvent le mg/L ressortait comme une propriété caractéristique de celles-ci dans la revue de littérature (chapitre 2) et cela a été confirmé avec les résultats obtenus. Même 55 ans après leur déposition, les rejets du site Québec Lithium génèrent encore ces niveaux de Li dans l'eau (section 4.3.4). L'abondance de feldspaths dans les pegmatites à spodumène se traduit

par des concentrations notables en Ca, Na et K dans les eaux de drainage, à des niveaux qui ne sont toutefois pas exceptionnels. Les autres propriétés des eaux de drainage de ces matériaux (pH autour de la neutralité, alcalinité modérée) se maintiennent aussi dans le temps. Ces propriétés ne sont pas favorables à la mise en solution de Be à partir du béryl. Au-delà de ces propriétés communes, l'histoire géologique propre à chaque site et la minéralogie qui en résulte ont aussi une influence sur la qualité des eaux, comme pour l'U au site Whabouchi. Les calculs d'équilibre thermodynamique prédisent souvent, pour les eaux pegmatitiques comme ici, la précipitation de divers minéraux argileux (par exemple, kaolinite) et d'(hydr)oxydes de Fe (à pH neutre, dès que du Fe est détecté dans les eaux). La formation de minéraux secondaires de Fe a effectivement été observée ou déduite des résultats obtenus, mais pas explicitement la formation de minéraux argileux. Cela a des implications importantes : la distribution granulométrique des résidus ne devrait pas évoluer significativement sur un horizon de plusieurs décennies et, avec peu ou pas d'argiles, la rétention secondaire par échange ionique de la plupart des métaux mis en solution est négligeable, comme l'ont montré les résultats des extractions séquentielles.

Les caractéristiques géologiques des pegmatites à spodumène (des grains grossiers bien cristallisés, une abondance de minéraux durs, une teneur en spodumène variant généralement entre 15 et 30%, peu ou pas de minéraux sulfureux) donnent aux rejets miniers qui en sont issus des particularités par rapport aux rejets produits par des mines de métaux précieux et de base. La taille des grains fait en sorte qu'il n'est pas nécessaire de broyer la roche très finement pour atteindre des degrés de libération opérationnellement satisfaisants, donnant aux résidus de pegmatite à spodumène la granulométrie d'un sable. Comme dans tout sable, l'infiltration et l'échange d'humidité avec l'air ambiant sont faciles et rapides, ce qui maintient les résidus en conditions non saturées la vaste majorité du temps. L'abondance du principal minéral d'intérêt, le spodumène, se comptant en dizaines de points de pourcentage, un excellent taux de récupération de celui-ci en laissera tout de même des quantités se comptant encore en pourcentage dans les rejets.

5.6 Retour sur les hypothèses de recherche

Au vu des résultats obtenus dans ce projet, il est possible de faire un retour sur les hypothèses de recherche posées à la section 1.2 afin de valider ou d'infirmer celles-ci.

Hypothèse 1 : *les pegmatites à spodumène, les rejets qui en sont issus ainsi que les autres lithologies apparentées (roches stériles, roches encaissantes) peuvent laisser une signature géochimique dans les eaux de drainage.*

Cette hypothèse est validée. Même si les différences ne sont parfois pas radicales et peuvent même être minimales entre deux matériaux apparentés, les matériaux pegmatitiques laissent une signature caractérisée par ses teneurs en Li, Ca, Na (et, au site Whabouchi, U) et les roches stériles et encaissantes étudiées laissent, quant à elles, une signature distincte où S est l'un des principaux éléments.

Hypothèse 2 : *cette signature géochimique est influencée par la composition chimique et minéralogique des matériaux et les conditions sous lesquelles elle est obtenue (climat, ratio liquide/solide, fréquence et durée des cycles de mouillage-séchage, traitement et conditionnement préalables des matériaux, configuration des essais de laboratoire et de terrain ou des aires d'entreposage).*

Cette hypothèse est en grande partie validée. Les différences chimiques et minéralogiques, le conditionnement préalablement subi et le ratio liquide/solide ont exercé une influence détectable directement (qualité des eaux) et indirectement (taux surfaciques de génération des solutés). Ces paramètres ont toutefois exercé une influence variable. Par exemple, à la fois les valeurs ponctuelles de la plupart des paramètres étudiés et les taux surfaciques de génération ont été très similaires entre les essais cinétiques en colonne de laboratoire et au centre de la cellule de co-disposition pour l'échantillon FlotF. Cependant, la présence d'un obstacle physique au fond de la colonne (ici, une céramique poreuse) et, possiblement, le régime hydrique différent entre le laboratoire et le terrain ont affecté l'oxydation du ferrosilicium résiduel et la formation de précipités secondaires de fer, qui a été observée sur le terrain mais pas en laboratoire.

Hypothèse 3 : *à long terme (plusieurs dizaines d'années), les rejets miniers issus de pegmatites à spodumène peuvent voir leurs propriétés géochimiques évoluer différemment selon leur position au sein d'une aire d'accumulation.*

Cette hypothèse est infirmée pour la plupart des propriétés étudiées. Au site Québec Lithium, s'il est vrai qu'en surface, le pH de pâte instantané est plus faible et que la mobilité de Fe et de Mn est légèrement plus importante, aucun autre effet notable de la position spatiale sur les propriétés des résidus n'a été observé. Le niveau de la nappe phréatique ne semble pas influencer la composition chimique des résidus ni leur minéralogie, et ce, même après 55 ans.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les travaux de recherche de cette étude portent sur l'évaluation du comportement géochimique et hydrogéologique de matériaux issus de l'exploitation minière de pegmatites à spodumène. L'électrification des transports fait augmenter de façon importante la demande mondiale en Li, qui est utilisé notamment dans la fabrication de batteries. Plusieurs gouvernements, dont ceux du Québec et du Canada, considèrent cet élément comme étant alternativement « critique » ou « stratégique » en raison de l'importance économique et technologique qu'il est appelé à prendre au cours des prochaines années. Malgré l'importance d'autres sources telles que les salars, les pegmatites à spodumène ont historiquement été et continuent d'être une source majeure de Li et ont, de plus, l'avantage géostratégique d'être réparties dans plusieurs pays sur tous les continents.

Toutefois, les impacts environnementaux de l'extraction du Li à partir de pegmatites à spodumène sont largement sous-étudiés et ne font que commencer à recevoir un peu d'attention. De la littérature disponible, il ressort que la génération de Li dans les eaux de drainage des rejets miniers à des niveaux s'approchant ou dépassant le milligramme par litre et la présence de spodumène résiduel à des teneurs se comptant encore en pourcentage sont des caractéristiques communes de ces rejets, qui sont autrement peu étudiés. Le spodumène est d'ailleurs reconnu depuis longtemps pour sa faible résistance (pour un silicate) à l'altération météorique. Les pegmatites à spodumène peuvent aussi contenir divers minéraux peu fréquents qui sont porteurs d'éléments devant recevoir une attention particulière en raison de leur toxicité (Be) ou de leur mobilité (U). Au Québec comme au Canada, les eaux minières rejetées dans l'environnement doivent répondre à des critères de qualité, qui n'incluent pas nécessairement implicitement de seuils pour ces éléments, mais qui comprennent des exigences en matière de toxicité aquatique. Pour divers éléments n'étant pas l'objet d'un critère chiffré dans les textes réglementaires, tels que Be, Li et U, il existe cependant des critères non contraignants indiquant des seuils maximaux recommandés afin de limiter les impacts sur la vie aquatique.

Il existe divers essais pouvant être réalisés à différentes échelles, tant en laboratoire qu'*in situ*, afin de tenter de prédire la qualité des lixiviats produits par les matériaux géologiques. Leurs configurations sont variées et personnalisables, mais leur principe est simple : soumettre un échantillon à des cycles de mouillage-séchage et recueillir les lixiviats pour les analyser. La plupart de ces essais ont été conçus avec l'objectif de déterminer si un matériau donné est générateur de

DMA. Les mécanismes de génération de DMA par l'oxydation des minéraux sulfureux sont largement documentés dans la littérature, incluant leur évolution à long terme, ce qui n'est pas le cas des rejets de mines de Li de roche dure. La présente thèse s'articule autour de l'utilisation d'essais cinétiques prédictifs à différentes échelles en laboratoire et *in situ* sur le minerai, les roches stériles et les rejets de transformation d'un gisement de pegmatite à spodumène (Whabouchi) et sur l'étude d'un parc à résidus miniers de Li âgés (Québec Lithium).

Les essais cinétiques de laboratoire et les caractérisations effectués sur les matériaux issus de la pegmatite Whabouchi forment le cœur de l'article 1 (section 4.1 et annexe A). Les résultats obtenus indiquent que tous les matériaux pegmatitiques étudiés, sans égard à leur degré de transformation et à l'échelle de l'essai, produisent des lixiviats neutres à légèrement alcalins (pH 7-8). De façon générale, les concentrations des solutés diminuent rapidement durant les premiers rinçages, sont plus élevées en colonnes qu'en mini-cellules d'altération et sont plus élevées pour les matériaux transformés les plus finement grenus. La mobilité aqueuse des éléments n'est pas nécessairement proportionnelle à leur abondance dans les solides ni au ratio liquide/solide de l'essai et suit généralement l'ordre Ca (dizaines de mg/L) > Na, K (dixièmes à dizaines de mg/L), Li, U (dixièmes à unités de mg/L) > Mn, Fe, Al (< 1 mg/L). La mobilité de l'U semble liée à la présence de minéraux micrométriques d'uranyle-Ca-(Si ou P), dispersés et remplissant des vides et des fractures, plutôt qu'à la présence d'uraninite primaire (un enrichissement en uraninite ne se traduit pas en concentrations d'U plus importantes dans les lixiviats). La littérature et les calculs d'équilibre thermodynamique suggèrent que la formation de complexes d'uranyle-calcium-carbonate, favorisée à pH neutre et en présence de Ca dissout comme ici, est un facteur clé de cette mobilité. Selon ces calculs, seuls les argiles et les oxyhydroxydes de métaux (Al, Fe, Mn) seraient de possibles minéraux secondaires. La formation de colloïdes d'Al et de Fe peut être inférée au regard des résultats obtenus. La comparaison des taux surfaciques de génération de métaux fait ressortir l'influence du ratio liquide/solide utilisé et du degré de transformation subi par un matériau : les taux les plus faibles sont calculés pour le rejet de flottation du spodumène, le matériau le plus transformé parmi ceux étudiés, et les taux les plus élevés sont calculés pour les essais en mini-cellules d'altération, où le ratio liquide/solide est le plus élevé.

L'article 2 (section 4.2, annexe B) porte sur le suivi de la qualité des lixiviats et des propriétés hydrogéologiques du mélange FlotF dans la cellule de co-disposition construite au site Whabouchi. Les résultats obtenus *in situ* sont globalement similaires à ceux obtenus en laboratoire avec ce

mélange, tant pour les concentrations que pour les taux surfaciques de génération de métaux. La grande différence entre les résultats du laboratoire et du terrain est l'importante (plusieurs mg/L), mais brève (moins de 2 ans) augmentation des concentrations de Fe dans les lixiviats du terrain (ayant causé une accumulation de précipités ferrugineux à la sortie du drain), ce qui n'a pas été observé durant les essais en laboratoire. Ce fer provient très probablement de l'oxydation du ferrosilicium résiduel (utilisé pour la DMS) présent dans les résidus. Certains facteurs (présence d'un filtre, d'un géotextile ou d'une céramique poreuse au fond des montages expérimentaux au laboratoire, précipitations irrégulières et présence d'un gradient de teneur en eau au sein de la cellule de terrain) peuvent expliquer le fait que ces concentrations importantes en Fe n'ont pas été obtenues avec les essais de laboratoire. Sur le terrain, la présence de ce fer a modifié momentanément la qualité des lixiviats en faisant augmenter l'acidité titrée (par la précipitation d'oxyhydroxydes) et diminuer les concentrations d'U. Ces paramètres sont revenus à leur niveaux initiaux lorsque les concentrations en Fe ont baissé. Quant aux paramètres hydrogéologiques des rejets, compte tenu de leur distribution granulométrique (sable), ceux-ci sont maintenus en conditions non saturées la vaste majorité du temps et répondent rapidement aux variations climatiques. Durant l'été, les teneurs en eau volumiques sont stables autour de $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ en surface et plus variables et élevées (dans l'intervalle $0,1-0,3 \text{ m}^3/\text{m}^3$) en profondeur, pour une porosité *in situ* de 0,46. La pression d'entrée d'air du mélange n'est que de 1 kPa, ce qui est inférieur aux succions matricielles relevées durant l'été (5-30 kPa). L'infiltration nette dans les résidus a été estimée à 55% du total des précipitations pour la période de juin à octobre 2021.

Le vieillissement des rejets miniers de pegmatite à spodumène a été abordé dans l'article 3 (section 4.3, annexe C). Cet article présente les résultats des caractérisations effectuées sur 61 sous-échantillons provenant de 5 forages verticaux réalisés dans le parc à résidus du site Québec Lithium, fermé depuis 55 ans au moment de l'échantillonnage. Bien que la distribution des propriétés physiques (granulométrie) et géochimiques (pH de pâte, composition chimique, minéralogie, mobilité des métaux par extraction séquentielle) étudiées présente des hétérogénéités, celles-ci ne sont pour la plupart pas liées à la position au sein du parc à résidus ou au niveau de la nappe phréatique. Les résidus ne se sont à toute fin pratique pas altérés en 55 ans et aucune argile secondaire n'a été détectée dans ceux-ci. Les résultats des extractions séquentielles indiquent que, selon le métal, les mécanismes de rétention secondaires (précipitation, sorption, échange ionique) n'exercent que peu ou pas de contrôle sur leur mobilité. Les éléments associés à des silicates (Al,

Li, Be, K, Rb) ne sont extraits qu'à moins de 5% au bout des 5 étapes dans les résidus de flottation du spodumène. Cette faible mobilité est cependant suffisante pour que les eaux de surface et interstitielles du parc à résidus contiennent du Li dans l'intervalle 0,1-10 mg/L, ce qui est nettement supérieur aux teneurs de fond locales (0,0054 mg/L). Les résidus de lixiviation du Li (ceux contenant de l'analcime) sont néanmoins beaucoup moins résistants à l'acide, en plus d'être enrichis en Be, notamment.

Enfin, des résultats complémentaires ont aussi été présentés dans la discussion. Les roches stériles encaissantes du site Whabouchi contiennent quelques sulfures (jusqu'à 0,8% S), principalement de la pyrrhotite, et une faible capacité de neutralisation de l'acidité ($PN < 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{kg}$). Par contre, elles n'ont pas généré de DMA durant les essais cinétiques en laboratoire (mini-cellules d'altération et colonnes, ces dernières ayant été suivies durant 18 mois) et sur le terrain (4 ans), bien qu'une certaine oxydation des sulfures ait lieu et que l'alcalinité de leurs lixiviats (*in situ* et au laboratoire après 14 mois pour la lithologie gabbro) soit presque nulle. L'extraction séquentielle effectuée sur le rejet de flottation du spodumène du site Whabouchi donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec les rejets de flottation du spodumène du site Québec Lithium, âgés d'au moins 55 ans. Ces résultats impliquent que la granulométrie, la minéralogie et la mobilité de divers éléments (*e. g.* Li, Ca, K, Na, Be) devraient peu varier sur un horizon de plusieurs décennies.

Pour conclure, à la lumière des résultats présentés dans cette thèse, des recommandations portant sur la gestion des rejets au site Whabouchi ou ailleurs et sur des études supplémentaires qui pourraient être effectuées peuvent être formulées :

- Dans les rejets du site Whabouchi, des efforts pourraient être faits afin d'améliorer la récupération du spodumène et du ferrosilicium résiduels et d'explorer la possibilité de récupérer les oxydes de Nb-Ta (hôtes d'inclusions uranifères). En plus de l'intérêt économique potentiel d'une telle opération, cela pourrait améliorer la qualité des eaux en diminuant leurs concentrations en Li et en Fe (pour l'U, l'effet que cela aurait sur les eaux est incertain) ;
- Compte tenu de la faible capacité de tamponnement du pH par les roches stériles observée *in situ*, il sera important, tout au long de la durée de vie de la mine Whabouchi et même avant son ouverture, de surveiller étroitement les teneurs en sulfures et leurs textures à travers l'ensemble du gisement et des roches encaissantes. Des sulfures un peu plus

abondants ou un peu mieux libérés (dans des fractions plus fines ou se présentant sous forme plus massive) que dans les échantillons étudiés ici pourraient rapidement altérer la qualité des eaux ;

- La toxicité des lixiviats n'a pas été évaluée dans le cadre de cette thèse. En l'absence de critères chiffrés à respecter dans les eaux minières rejetées pour plusieurs éléments associés aux pegmatites à spodumène (notamment Li), la tolérance des milieux récepteurs aux teneurs typiques dans les eaux de drainage des rejets miniers mériterait davantage d'attention ;
- Des méthodes analytiques plus poussées pourraient être utilisées pour valider ou infirmer la complexation de l'U et l'absence d'argiles secondaires ;
- Sous les conditions étudiées, le Be n'est pas mobile. Il existe cependant des facteurs (pH plus faible, présence de F ou de tourbe) qui pourraient favoriser sa mise en solution à partir du béryl. Une attention particulière devrait être portée à ces facteurs durant la caractérisation et la gestion des rejets, incluant la présence de micro-environnements réunissant des conditions délétères ;
- Plusieurs difficultés ont été rencontrées dans l'analyse de la minéralogie de l'U. En si faible quantité dans les solides et dans des minéraux souvent de si petite taille, les systèmes automatisés (tels que le QEMSCAN[®]) ou les humains peuvent carrément faire l'impasse sur les minéraux accessoires uranifères si des instructions explicites ne leur sont pas données afin de s'y intéresser. L'utilisation d'un système automatisé ne doit pas dispenser d'observations minéralogiques détaillées effectuées par un humain, d'autant plus qu'elles permettent d'obtenir des informations certes parfois qualitatives, mais très pertinentes, sur des textures particulières ou des associations indirectes (non adjacentes et donc non quantifiées automatiquement), par exemple ;
- La surface des cellules expérimentales construites au site Whabouchi commence à être colonisée par des plantes indigènes pionnières (figure 5.9). Si la végétalisation est désirée, les conditions de succès de son établissement et la tolérance des divers végétaux aux particularités des rejets de mines de pegmatite à spodumène (granulométrie d'un sable, présence de Li dans les eaux) pourraient être étudiées, spécialement au site Québec Lithium dont la surface est presque entièrement végétalisée depuis plusieurs années.

RÉFÉRENCES

- Abd El-Naby, H. H., & Dawood, Y. H. (2008). Natural attenuation of uranium and formation of autunite at the expense of apatite within an oxidizing environment, south Eastern Desert of Egypt. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3741-3755. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.011>
- Ahn, H., Oh, Y., Ryu, J. H., & Jo, H. Y. (2020). Uranium sequestration in fracture filling materials from fractured granite aquifers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 225, 106440. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106440>
- Ait-khouia, Y., Benzaazoua, M., Morozova, I., & Demers, I. (2023). Moving towards sustainable mine waste rock management through automated mineral and geochemical analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 248, 107182. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107182>
- Aldahan, A., Haiping, Y., & Possnert, G. (1999). Distribution of beryllium between solution and minerals (biotite and albite) under atmospheric conditions and variable pH. *Chemical Geology*, 156(1-4), 209-229. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00186-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00186-7)
- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D., & Smith, M. (1998). *Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements - FAO Irrigation and drainage paper 56*. Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (ONUAA), Rome.
- Aqueous Solutions LLC (2022). *The Geochemist's Workbench*® (Release 16) [Logiciel]. <https://www.gwb.com/thermo.php>
- Aral, H., & Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(3), 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.02.026>
- Aral, H., & Vecchio-Sadus, A. (2011). Lithium: Environmental Pollution and Health Effects, in: Nriagu, J.O. (ed.). *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, pp. 499-508.

- Archambault, M., Olivier, C. A., Panneton, J. J., & Fortier, P. (1963). *Production of various lithium salts* (Brevet n° US3112172A). U.S. Patent and Trademark Office. <https://patents.google.com/patent/US3112172A/en>
- Asikainen, M., & Kahlos, H. (1979). Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(10), 1681-1686. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90187-X)
- ASTM International (2007). *Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils* (Norme ASTM D422-63(2007)e2).
- ASTM International (2018a). *Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell* (Norme ASTM D5744-18). <https://doi.org/10.1520/D5744-18>
- ASTM International (2018b). *Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used for Ground-Water Quality Investigations* (Norme ASTM D6771-18). <https://doi.org/10.1520/D6771-18>
- ASTM International (2019). *Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method)* (Norme ASTM D4892-14(2019)e1). <https://doi.org/10.1520/D4892-14R19E01>
- ASTM International (2022). *Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Coarse-Grained Soils* (Norme ASTM D2434-22). <https://doi.org/10.1520/D2434-22>
- Avakyan, Z. A., Karavaiko, G. I., Mel'nikova, E. O., Krutsko, V. S., & Ostroushko, I. I. (1981). Role of microscopic fungi in the process of weathering of pegmatite deposit rocks and minerals. *Mikrobiologiya*, 50(1), 156-162.
- Baik, M. H., & Cho, H. R. (2022). Roles of uranyl silicate minerals in the long-term mobility of uranium in fractured granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08084-1>
- Baik, M. H., Jung, E. C., & Jeong, J. (2015). Determination of uranium concentration and speciation in natural granitic groundwater using TRLFS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 305, 589-598. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3971-2>

- Bennett, P. C., Rogers, J. R., Choi, W. J., & Hiebert, F. K. (2001). Silicates, silicate weathering, and microbial ecology. *Geomicrobiology Journal*, 18(1), 3-19. <https://doi.org/10.1080/01490450151079734>
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46, 1086-1101. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1113-1>
- Bingham, F., Bradford, G., & Page, A. (1964). Toxicity of lithium to plants. *California Agriculture*, 18(9), 6-7.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Frind, E. O., Johnson, R. H., Robertson, W. D., & Molson, J. W. (1994). Acid-neutralization reactions in inactive mine tailings impoundments and their effect on the transport of dissolved metals, in: *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburgh, 25-29 April 1994. Bureau of Mines Special Publication SP 06A-94, United States Department of the Interior, Washington. <https://doi.org/10.21000/JASMR94010429>
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Pktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). 11.5 – The Geochemistry of Acid Mine Drainage, in: Holland, H. D., & Turekian, K. K. (eds). *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition). Elsevier, Amsterdam, Oxford, Waltham. <https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0>
- Boily, M., Pilote, P., & Rallon, H. (1988). *La métallogénie des métaux de haute technologie en Abitibi-Témiscamingue* (Rapport n° MB 89-29). Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec.
- Boschi, V., & Willenbring, J. K. (2016). The effect of pH, organic ligand chemistry and mineralogy on the sorption of beryllium over time. *Environmental Chemistry*, 13(4), 711-722. <https://doi.org/10.1071/EN15107>
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier

- acide. *Environnement, Ingénierie & Développement*, 66, 14-31. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.340>
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2015). ASTM Normalized Humidity Cell Kinetic Test: Protocol Improvements for Optimal Sulfide Tailings Reactivity. *Mine Water and the Environment*, 34(3), 242-257. <https://doi.org/10.1007/s10230-014-0307-3>
- Bradley, D. C., Stillings, L. L., Jaskula, B. W., Munk, L., & McCauley, A. D. (2017a). Lithium, in: Schulz, K. J., DeYoung, J. H., Jr., Seal, R. R., II, & Bradley, D. C. (eds). *Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply*. United States Geological Survey Professional Paper 1802, pp. K1-K21. <https://dx.doi.org/10.3133/pp1802K>
- Bradley, D. C., McCauley, A. D., & Stillings, L. L. (2017b). *Mineral-deposit model for lithium-cesium-tantalum pegmatites*. Scientific Investigations Report 2010-5070O, United States Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20105070O>
- Browning, J., McVay, T., & Bennett, P. (1964). *Continuous flotation of beryl from spodumene mill tailings. Foote Mineral Company, Kings Mountain, NC*. US Bureau of Mines Report of Investigations 6466.
- Bruker (2009). *DIFFRAC.TOPAS* (version 4.2) [Logiciel]. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-topas.html>
- Bruker (2018). *DIFFRAC.EVA* (version 5.2) [Logiciel]. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.html>
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052. <https://doi.org/10.1139/T07-040>
- Bussière, B., & Guittonny, M. (eds.) (2020). *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (1st ed.). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781315166698>

- Bynoe, L. (2014). *Shear zone influence on the emplacement of a giant pegmatite: The Whabouchi Lithium Pegmatite, Québec, Canada* [Mémoire de maîtrise, University of Western Ontario].
- Carvalho, F. P., Tufa, M. B., Oliveira, J. M., & Malta, M. (2021). Radionuclides and radiation exposure in tantalite mining, Ethiopia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(4), 648-659. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00858-8>
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2012). *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Rév. 1. Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>
- Černý, P., & Ercit, T. S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6), 2005-2026. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2005>
- Charoy, B., Lhote, F., Dusausoy, Y., & Noronha, F. (1992). The crystal chemistry of spodumene in some granitic aplite-pegmatite of northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 30(3), 639-651.
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., & Liao, T. (2011). Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy*, 109(1-2), 43-36. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.006>
- Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2017). Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides. *Chemosphere*, 166, 281-291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.129>
- Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., & Lee, J. Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
- Cloutier, V., Blanchette, D., Dallaire, P.-L., Nadeau, S., Rosa, E., & Roy, M. (2013). *Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue (partie 1)* (Rapport n° P001). Groupe de recherche sur l'eau souterraine, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

- Coulombe, V. (2012). *Performance de recouvrements isolants partiels pour contrôler l'oxydation de résidus miniers sulfureux* [Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Cravotta III, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations. *Applied Geochemistry*, 23(2), 203-226. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.003>
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 803-819. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Deland, A. (1961). *Lithium in Quebec (Prov. of)* (Rapport n° GM-11030). Quebec Department of Mines, Mineral Deposits Branch.
- Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(4), 454-469. <https://doi.org/10.1139/T08-132>
- Desbarats, A. J., Percival, J. B., & Venance, K. E. (2016). Trace element mobility in mine waters from granitic pegmatite U-Th-REE deposits, Bancroft area, Ontario. *Applied Geochemistry*, 67, 153-167. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.010>
- Diogo, R. V. C., Bizimana, M., Nieder, R., Rukazambuga Ntirushwa, D. T., Naramabuye, F.-X., & Buerkert, A. (2017). Effects of compost type and storage conditions on climbing bean on Technosols of Tantalum mining sites in Western Rwanda. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 180(4), 482-490. <https://doi.org/10.1002/jpln.201600485>
- Doucet, S. (1966). Sur les conditions géochimiques d'altération, de migration et d'accumulation de quelques minéraux détritiques. *Bulletin de Minéralogie*, 89(1), 120-127.
- Duran, C. J., Seydoux-Guillaume, A. M., Bingen, B., Gouy, S., De Parseval, P., Ingrin, J., & Guillaume, D. (2016). Fluid-mediated alteration of (Y, REE, U, Th)–(Nb, Ta, Ti) oxide minerals in granitic pegmatite from the Evje-Iveland district, southern Norway. *Mineralogy and Petrology*, 110, 581-599. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0436-4>

- Edahbi, M., Plante, B., Benzaazoua, M., & Pelletier, M. (2018). Geochemistry of rare earth elements within waste rocks from the Montviel carbonatite deposit, Québec, Canada. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*, 10997-11010. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1309-7>
- Elberling, B. (2005). Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings. *Cold Regions Science and Technology*, *41*(2), 121-133. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2004.09.004>
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kennedy, C., Parwani, R., & Graham, S. (2019). The role of hardpan formation on the reactivity of sulfidic mine tailings: A case study at Joutel mine (Québec). *Science of The Total Environment*, *654*, 118-128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.066>
- Emery, R., Klopfer, D. C., & Skalski, J. R. (1981). *Incipient toxicity of lithium to freshwater organisms representing a salmonid habitat*. PNL-3640, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland.
- Fernandes, M., Soares, A., & de Oliveira, C. (2009). Agronomic feasibility on the use of pegmatite mining residues in the District of Araçuaí, MG. *Anais I Congresso Brasileiro de Rochagem, Brasília, DF*, 21 a 24 de setembro de 2009.
- Filella, M. (2017). Tantalum in the environment. *Earth-Science Reviews*, *173*, 122-140. <https://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.002>
- Filella, M., & Rodushkin, I. (2018). A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *141*, 80-84. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.01.004>
- Gabriel, A., Slavin, M., & Carl, H. F. (1942). Minor constituents in spodumene. *Economic Geology*, *37*(2), 116-125. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.37.2.116>
- Galeschuk, C., & Vanstone, P. (2005). Exploration for buried rare-element pegmatites in the Bernic lake area of southeastern Manitoba. *GAC Short Course Notes*, *17*, 159-173.
- Galeschuk, C. R. & Vanstone, P. J. (2007). Exploration techniques for rare-element pegmatite in the Bird River Greenstone Belt, Southeastern Manitoba, in: Milkereit, B. (ed.).

Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration. Decennial Mineral Exploration Conferences, Toronto.

- Gascoyne, M. (1989). High levels of uranium and radium in groundwaters at Canada's Underground Research Laboratory, Lac du Bonnet, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*, 4(6), 577-591. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90068-1](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90068-1)
- Gascoyne, M. (2004). Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. *Applied Geochemistry*, 19(4), 519-560. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00155-0)
- Geisler, T., Schaltegger, U., & Tomaschek, F. (2007). Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, 3(1), 43-50. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.43>
- GENIVAR Inc. (2013). *Projet d'exploitation minière de carbonate de lithium Québec Lithium Inc. : étude approfondie* (Rapport n° 121-21686-00).
- Ginzburg, A. (1959). Spodumen i processy ego izmeneniya [Le spodumène et ses processus d'altération]. *Trudy mineralogicheskogo muzeya*, 9, 19-52.
- Gleeson, D. B., Clipson, N., Melville, K., Gadd, G. M., & McDermott, F. P. (2005). Characterization of fungal community structure on a weathered pegmatitic granite. *Microbial Ecology*, 50(3), 360-368. <https://doi.org/10.1007/s00248-005-0198-8>
- Gleeson, D. B., Kennedy, N. M., Clipson, N., Melville, K., Gadd, G. M., & McDermott, F. P. (2006). Characterization of bacterial community structure on a weathered pegmatitic granite. *Microbial Ecology*, 51(4), 526-534. <https://doi.org/10.1007/s00248-006-9052-x>
- Gordienko, V. V., & Kalenchuk, G. E. (1966). O khimicheskoy prirode spodumena [Sur la nature chimique du spodumène]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva*, 95(2), 169-180.
- Gouvernement du Canada (2023). *Données des stations pour le calcul des normales climatiques au Canada de 1981 à 2010* [AMOS]. https://climat.meteo.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_f.html?searchType=stnProv&lstProvince=QC&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&stnID=6019&dispBack=0

- Graham, J. (1975). Some notes on α -spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 60(9-10), 919-923.
- Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735-1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Guo, H., Kuang, G., Wang, H., Yu, H., & Zhao, X. (2017). Investigation of enhanced leaching of lithium from α -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid. *Minerals*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/min7110205>
- Gustafsson, J. P. (2013). *Visual MINTEQ* (version 3.1) [Logiciel]. <https://vminteq.com/>
- Heikkinen, P. M., & Räsänen, M. L. (2008). Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Journal of Geochemical Exploration*, 97(1), 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.09.001>
- Heinrich, E. W. (1975). Economic geology and mineralogy of petalite and spodumene pegmatites. *Indian Journal of Earth Sciences*, 2, 18-29.
- Heinrich, E. W., Salotti, C. A., & Giardini, A. A. (1978). Hydrogen-mineral reactions and their application to the removal of iron from spodumene. *Energy*, 3(3), 273-279. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(78\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0360-5442(78)90023-3)
- Hutchens, E., Gleeson, D., McDermott, F., Miranda-CasoLuengo, R., & Clipson, N. (2010). Meter-scale diversity of microbial communities on a weathered pegmatite granite outcrop in the Wicklow Mountains, Ireland; evidence for mineral induced selection? *Geomicrobiology Journal*, 27(1), 1-14. <https://doi.org/10.1080/01490450903232157>
- Ilgar, E., & Torma, A. E. (1989). Fundamentals of Microbial Degradation of Spodumene. *SME Annual Meeting*, Society of Mining Engineers, Las Vegas, February 26, 1989.
- Ivanov, M. V., & Karavaiko, G. I. (2004). Geological microbiology. *Microbiology*, 73(5), 493-508. <https://doi.org/10.1023/B:MICI.0000044241.17848.38>

- Jamieson, H. E., Walker, S. R., & Parsons, M. B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *Applied Geochemistry*, *57*, 85-105. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.014>
- Janzen, M. P., Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*(9), 1511-1522. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00421-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00421-4)
- Johnson, R., Blowes, D., Robertson, W., & Jambor, J. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, *41*(1-2), 49-80. doi: 10.1016/S0169-7722(99)00068-6
- Kaeter, D., Barros, R., & Menuge, J. F. (2021). Metasomatic high field strength element, tin, and base metal enrichment processes in lithium pegmatites from Southeast Ireland. *Economic Geology*, *116*(1), 169-198. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4784>
- Karavaiko, G. I., Avakyan, Z. A., Krutsko, V. S., Mel'nikova, E. O., Zhdanov, A. V., & Piskunov, V. P. (1979). Microbiological investigations of a spodumene deposit. *Mikrobiologiya*, *48*(3), 502-508.
- Karavaiko, G., Krutsko, V., Melnikova, E., Avakyan, Z., & Ostroushko, Y. I. (1980). Role of microorganisms in spodumene degradation. *Microbiology*, *49*(3), 402-406.
- Kavanagh, L., Keohane, J., Cleary, J., Garcia Cabellos, G., & Lloyd, A. (2017). Lithium in the natural waters of the South East of Ireland. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *14*(6), 561-576. <https://doi.org/10.3390/ijerph14060561>
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, *48*, 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>
- Konhauser, K., Ehrlich, H. L., Newman, D. K., & Kappler, A. (2015). Geomicrobial Interactions with Silicon, in: Ehrlich, H. L., Newman, D. K., & Kappler, A. (eds). *Ehrlich's Geomicrobiology* (Sixth Edition). CRC Press, Boca Raton, pp. 237-255. <https://doi.org/10.1201/b19121>

- Krainov, S. R. (1973). *Geokhimiya redkikh elementov v podzemnykh vodakh* [Géochimie des éléments rares dans les eaux souterraines]. Nedra, Moscou.
- Krall, L., Sandström, B., Tullborg, E. L., & Evins, L. Z. (2015). Natural uranium in Forsmark, Sweden: The solid phase. *Applied Geochemistry*, 59, 178-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.020>
- Kszos, L. A., Beauchamp, J. J., & Stewart, A. J. (2003). Toxicity of Lithium to Three Freshwater Organisms and the Antagonistic Effect of Sodium. *Ecotoxicology*, 12(5), 427-437. <https://doi.org/10.1023/A:1026160323594>
- Kwong, Y. T. J. (1993). *Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective*. MEND Project 1.32.1, Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier. <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/1.32.1.pdf>
- Langman, J. B., Blowes, D. W., Sinclair, S. A., Krentz, A., Amos, R. T., Smith, L. J., ... & Smith, L. (2015). Early evolution of weathering and sulfide depletion of a low-sulfur, granitic, waste rock in an Arctic climate: A laboratory and field site comparison. *Journal of Geochemical Exploration*, 156, 61-71. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.05.004>
- Larochelle, C. G., Bussière, B., & Pabst, T. (2019). Acid-generating waste rocks as capillary break layers in covers with capillary barrier effects for mine site reclamation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4114-0>
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage, in: *Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*. Ressources naturelles Canada, Ottawa.
- Lehmann, B., Halder, S., Munana, J. R., de la Paix Ngizimana, J., & Biryabarema, M. (2014). The geochemical signature of rare-metal pegmatites in Central Africa: magmatic rocks in the Gatumba tin–tantalum mining district, Rwanda. *Journal of Geochemical Exploration*, 144, 528-538. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.012>
- Leite, J. Y. P., Silva, J., Araújo, F., Veras, M., & Lima, R. (2012). Application of concentration centrifuge in tailings of small scale plant - province pegmatite Borborema (Brazil). *XXVI*

International Mineral Processing Congress (IMPC) 2012 Proceedings. New Delhi, 24-28 September 2012.

- Lemougna, P. N., Yliniemi, J., Ismailov, A., Levanen, E., Tanskanen, P., Kinnunen, P., ... & Illikainen, M. (2019a). Spodumene tailings for porcelain and structural materials: Effect of temperature (1050–1200°C) on the sintering and properties. *Minerals Engineering*, 105843. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105843>
- Lemougna, P. N., Yliniemi, J., Ismailov, A., Levanen, E., Tanskanen, P., Kinnunen, P., ... & Illikainen, M. (2019b). Recycling lithium mine tailings in the production of low temperature (700–900°C) ceramics: Effect of ladle slag and sodium compounds on the processing and final properties. *Construction and Building Materials*, 221, 332-344. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.078>
- Li, H., Eksteen, J., & Kuang, G. (2019). Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives—A review. *Hydrometallurgy*, 189, 105129. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105129>
- Lingard, A. L., & Roberts, W. (1968). Sampling of Pegmatite Dumps, Black Hills, South Dakota. *Black Hills Area: South Dakota, Montana, Wyoming; 20th Field Conference Guidebook*. Wyoming Geological Association.
- Linnen, R. L., Van Lichtervelde, M., & Černý, P. (2012). Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8(4), 275-280. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.4.275>
- Ljungberg, J., & Öhlander, B. (2001). The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3), 57-72. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(01\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00175-3)
- London, D. (2008). Pegmatites. *The Canadian Mineralogist, Special Publication 10*.
- London, D. (2014). A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites. *Lithos*, 184-187, 74-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.025>
- London, D. (2017). Reading Pegmatites: Part 3. What Lithium Minerals Say. *Rocks and Minerals*, 92, 144-157. <https://doi.org/10.1080/00357529.2017.1252636>

- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, *101*, 349-383. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020>
- London, D., & Burt, D. M. (1982). Lithium aluminosilicate occurrences in pegmatites and the lithium aluminosilicate phase diagram. *American Mineralogist*, *67*(5-6), 483-493.
- Luecke, W. (1984). Soil Geochemistry above a Lithium Pegmatite Dyke at Aclare, Southeast Ireland. *Irish Journal of Earth Sciences*, *6*(2), 205-211.
- Ma, L., Huang, Y., Zhao, K., Deng, H., Tian, Q., & Yan, M. (2021). Removal of uranium from acidic aqueous solution by natural fluorapatite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(6), 106600. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106600>
- Maest, A. S., & Nordstrom, D. K. (2017). A geochemical examination of humidity cell tests. *Applied Geochemistry*, *81*, 109-131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.016>
- Maguran, D., Dupéré, M., Gagnon, R., Anson, J., Boyd, A., Gravel, A.-F., ... & Tremblay, D. (2019). *NI 43-101 Technical Report: Report on the Estimate to Complete for the Whabouchi Lithium Mine and Shawinigan Electrochemical Plant, Nemaska Project*. DRA/Met-Chem.
- Mamonov, A., Puntervold, T., Strand, S., Hetland, B., Andersen, Y., Wealth, A., & Nadeau, P. H. (2020). Contribution of Feldspar Minerals to pH during Smart Water EOR Processes in Sandstones. *Energy Fuels*, *34*, 55-64. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01064>
- Marqués, M., Pasquini, A. I., García, M. G., Campodonico, V. A., Colombo, F., Gaiero, D. M., & Lecomte, K. L. (2023). The impact of Li-bearing pegmatite mining on the dissolved geochemical signature of a mountain stream in the Pampean ranges, Central Argentina. *Sustainable Water Resources Management*, *9*(4), 101. <https://doi.org/10.1007/s40899-023-00878-3>
- Marshall, B. T., & Herman, J. S. (1986). Trace element distribution in the soils above deeply weathered pegmatites, Virginia, USA: implications for exploration. *Applied Geochemistry*, *1*(6), 681-690. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(86\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(86)90089-2)
- Matheis, G. (1981). Trace-element patterns in lateritic soils applied to geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, *15*(1-3), 471-480. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(81\)90080-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(81)90080-7)

- Melnikova, E. O., Avakyan, Z. A., Karavaiko, G. I., & Krutsko, V. S. (1990). Microbiological destruction of silicate minerals containing beryllium. *Mikrobiologiya*, 59(1), 63-69
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (2012). *Directive 019 sur l'industrie minière*. https://environnement.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/directive019.pdf
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (2020). *Plan québécois pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2020-2025*. https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/adm/min/energie-ressources-naturelles/publications-adm/plan-strategique/PL_valorisation_mineraux_critiques_strategiques.pdf
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (2022). Système d'information géominière du Québec (SIGÉOM). https://sigeom.mines.gouv.qc.ca/signet/classes/I1102_indexAccueil?l=f (consulté le 4 octobre 2022).
- Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs du Québec (s.d.). *Critères de qualité de l'eau de surface*. https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec (2020). *Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai*. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/Industriel/secteur-minier/guide-caracterisation-minerai.pdf>
- Müller, A., Reimer, F., Wall, F., Williamson, B., Menuge, J., Brönnner, M., ... & Rausa, A. (2022). GREENPEG – exploration for pegmatite minerals to feed the energy transition: first steps towards the Green Stone Age. *Geological Society, London, Special Publications*, 526, 193-218. <https://doi.org/10.1144/SP526-2021-189>
- Nagaraju, A., & Prasad, K. (1998). Growth of *Prosopis juliflora* on pegmatite tailings from Nellore Mica Belt, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, 36(3-4), 320-324. <https://doi.org/10.1007/s002540050347>
- Nagato, E. G., D'Eon, J. C., Lankadurai, B. P., Poirier, D. G., Reiner, E. J., Simpson, A. J., & Simpson, M. J. (2013). ¹H NMR-based metabolomics investigation of *Daphnia magna*

- responses to sub-lethal exposure to arsenic, copper and lithium. *Chemosphere*, 93(2), 331-337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.085>
- Nguyen, N. D., & Pabst, T. (2023). Consolidation behavior of various types of slurry tailings co-disposed with waste rock inclusions: a numerical study. *Environmental Earth Sciences*, 82(2), 65. <https://doi.org/10.1007/s12665-023-10750-4>
- Nieder, R., Weber, T. K., Paulmann, I., Muwanga, A., Owor, M., Naramabuye, F.-X., . . . & Pohl, W. (2014). The geochemical signature of rare-metal pegmatites in the Central Africa Region: Soils, plants, water and stream sediments in the Gatumba tin–tantalum mining district, Rwanda. *Journal of Geochemical Exploration*, 144, 539-551. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.025>
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777-1791. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.002>
- Nordstrom, D. K., Blowes, D., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Okamoto, A., Yamamuro, M., & Tatarazako, N. (2015). Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. *Journal of Applied Toxicology*, 35(7), 824-830. <https://doi.org/10.1002/jat.3078>
- Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (ONUAA) (2009). *ETo Calculator* (version 3.2) [Logiciel]. Land and Water Digital Media Series, N° 36, FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Oxford Instruments (2021). *AZtec* (version 5.1) [Logiciel]. <https://nano.oxinst.com/products/aztec/>
- Parbhakar-Fox, A., & Lottermoser, B. G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, 82, 107-124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.015>

- Parbhakar-Fox, A., Lottermoser, B., & Bradshaw, D. (2013). Evaluating waste rock mineralogy and microtexture during kinetic testing for improved acid rock drainage prediction. *Minerals Engineering*, 52, 111-124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.022>
- Parisot, J.-C. (1979). L'altération météorique des sills de pegmatites lithinifères de Sao Joao del Rei et de leur encaissant (Minas Gerais, Brésil) : application à la prospection géochimique de minéralisations de columbotantalite et de cassiterite non affleurantes. *Cahiers ORSTOM. Série Géologie*, XI(1), 55-73.
- Peltosaari, O., Tanskanen, P., Heikkinen, E. P., & Fabritius, T. (2015). $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Minerals Engineering*, 82, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.012>
- Peregoedova, A. (2012). *Étude expérimentale des propriétés hydrogéologiques des roches stériles à une échelle intermédiaire de laboratoire* [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
- Piper, A. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914-928. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Plante, B., Benzaazoua, M., & 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. <https://doi.org/10.1007/s10230-010-0127-z>
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011b). Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water and the Environment*, 30, 22-37. <https://doi.org/10.1007/s10230-010-0131-3>
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2014). Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration*, 137, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>
- Plante, B., Schudel, G., & Benzaazoua, M. (2020). Prediction of Acid Mine Drainage, in: Bussière, B., & Guittonny, M. (eds.). *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to*

- Management of Acid Mine Drainage* (1st ed.). CRC Press, Boca Raton, pp. 21-46.
<https://doi.org/10.1201/9781315166698>
- Plasse, R. (1972). *Étude de rentabilité de la propriété de lithium de Groupe Minier Sullivan Ltée*. Groupe Minier Sullivan Ltée.
- Prat, O., Vercouter, T., Ansoborlo, E., Fichet, P., Perret, P., Kurttio, P., & Salonen, L. (2009). Uranium speciation in drinking water from drilled wells in southern Finland and its potential links to health effects. *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3941-3946.
<https://doi.org/10.1021/es803658e>
- Price, W. A. (2009). *Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials*. MEND Report 1.20.1, Ressources naturelles Canada. http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/1.20.1_PredictionManual.pdf
- Quejido, A. J., Del Villar, L. P., Cózar, J. S., Fernández-Díaz, M., & Crespo, M. T. (2005). Distribution of trace elements in fracture fillings from the “Mina Fe” uranium deposit (Spain) by sequential leaching: implications for the retention processes. *Applied Geochemistry*, 20(3), 487-506. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.09.010>
- Rahn, P., Davis, A., Webb, C., & Nichols, A. (1996). Water quality impacts from mining in the Black Hills, South Dakota, USA. *Environmental Geology*, 27(1), 38-53.
<https://doi.org/10.1007/BF00770601>
- Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants*. DORS/2002-222.
<https://www.laws-lois.justice.gc.ca/fra/reglements/dors-2002-222/index.html>
- Ressources naturelles Canada (2022). *Stratégie canadienne sur les minéraux critiques, de l'exploration au recyclage : alimenter l'économie verte et numérique du Canada et du monde entier*. https://www.canada.ca/content/dam/nrcan-rncan/site/critical-minerals/Critical-minerals-strategy_FR_9dec.pdf
- Rezza, I., Salinas, E., Calvente, V., Benuzzi, D., & De Tosetti, M. I. S. (1997). Extraction of lithium from spodumene by bioleaching. *Letters in Applied Microbiology*, 25(3), 172-176.
<https://doi.org/10.1046/j.1472-765X.1997.00199.x>

- Rezza, I., Salinas, E., Elorza, M., Sanz de Tosetti, M., & Donati, E. (2001). Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms. *Process Biochemistry*, 36(6), 495-500. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00164-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00164-3)
- Roberts, W., & Cope, J. H. (1968). Utilization of mine dumps in the Black Hills, South Dakota, Ingersoll and Tin Mountain mines. *Proceedings of the South Dakota Academy of Science*, 47, 75-85.
- Rodrigues, P. M. S. M., Antão, A. M. M. C., & Rodrigues, R. (2019). Evaluation of the impact of lithium exploitation at the C57 mine (Gonçalo, Portugal) on water, soil and air quality. *Environmental Earth Sciences*, 78, 533. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8541-4>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2022). Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate. *Applied Geochemistry*, 146, 105481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2023). Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages. *Minerals Engineering*, 202, 108312. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108312>
- Salakjani, N. K., Nikoloski, A. N., & Singh, P. (2017). Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: Microwave heating. *Minerals Engineering*, 100, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.004>
- Salakjani, N. K., Singh, P., & Nikoloski, A.N. (2016). Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional heating. *Minerals Engineering*, 98, 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.07.018>
- Schaar, R. G. (2009). In situ soil stabilization for source control of a lithium and bromate groundwater plume. *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, 19(2), 85-97. <https://doi.org/10.1002/rem.20205>
- Schmeide, K., Gürtler, S., Müller, K., Steudtner, R., Joseph, C., Bok, F., & Brendler, V. (2014). Interaction of U (VI) with Äspö diorite: A batch and in situ ATR FT-IR sorption study. *Applied Geochemistry*, 49, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.003>
- Schwartz, G. M. (1937). Alteration of spodumene to kaolinite in the Etta Mine. *American Journal of Science*, 196, 303-307.

- Schwartz, G. M., & Leonard, R. (1926). Alteration of spodumene in the Etta Mine, Black Hills, South Dakota. *American Journal of Science*, 63, 257-264.
- Seequent (2021). *Oasis Montaj* (version 20211201.32) [Logiciel]. <https://www.seequent.com/products-solutions/geosoft-oasis-montaj/>
- Shahzad, B., Mughal, M. N., Tanveer, M., Gupta, D., & Abbas, G. (2017). Is lithium biologically an important or toxic element to living organisms? An overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 103-115. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7898-0>
- Shvareva, T. Y., Mazeina, L., Gorman-Lewis, D., Burns, P. C., Szymanowski, J. E., Fein, J. B., & Navrotsky, A. (2011). Thermodynamic characterization of boltwoodite and uranophane: Enthalpy of formation and aqueous solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18), 5269-5282. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.041>
- Simler, R. (2022). *Diagrammes* (version 6.77) [Logiciel]. Département d'Hydrogéologie, Avignon Université. <https://terre-et-eau.univ-avignon.fr/equipements-de-terrain-et-de-laboratoire/logiciels/>
- Simmons, W. B. S., & Webber, K. L. (2008). Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy*, 20(4), 421-438. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1833>
- Singh, B., & Gilkes, R. J. (1993). Weathering of spodumene to smectite in a lateritic environment. *Clays and Clay Minerals*, 41(5), 624-630. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410513>
- Skierszkan, E. K., Dockrey, J. W., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2020a). Release of geogenic uranium and arsenic results in water-quality impacts in a subarctic permafrost region of granitic and metamorphic geology. *Journal of Geochemical Exploration*, 217, 106607. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106607>
- Skierszkan, E. K., Dockrey, J. W., Mayer, K. U., Bondici, V. F., McBeth, J. M., & Beckie, R. D. (2020b). Geochemical Controls on Uranium Release from Neutral-pH Rock Drainage Produced by Weathering of Granite, Gneiss, and Schist. *Minerals*, 10(12), 1104. <https://doi.org/10.3390/min10121104>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2023). Uranium in natural waters and the environment: Distribution, speciation and impact. *Applied Geochemistry*, 105534. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105534>

- Smith, L. J., Moncur, M. C., Neuner, M., Gupton, M., Blowes, D. W., Smith, L., & Segeo, D. C. (2013). The Diavik Waste Rock Project: Design, construction, and instrumentation of field-scale experimental waste-rock piles. *Applied Geochemistry*, 36, 187-199. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.026>
- Solylo, P. (2012). *Mobility of elements from cesium formate residue emplaced on pegmatite tailings, Bernic Lake, Manitoba, Canada* [Mémoire de maîtrise, University of Manitoba].
- Sousa, R., Ramos, V., Guedes, A., Noronha, F., De Sousa, A. B., Leite, M. M., . . . & Dolgoplova, A. (2018). The Alvarrões-Gonçalo Li project: An example of sustainable lithium mining. *Advances in Geosciences*, 45, 1-5. <https://doi.org/10.5194/adgeo-45-1-2018>
- Stone, M., & Selway, J. (2009). *Independant Technical Report: Quebec Lithium Property*. Caracle Creek International Consulting Inc.
- Surveyer, Nenniger & Chenevert Inc. (1974). *Report on Lithium Property, Barraute, Quebec* (Rapport n° 3458).
- Tabelin, C. B., Dallas, J., Casanova, S., Pelech, T., Bournival, G., Saydam, S., & Canbulat, I. (2021). Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives. *Minerals Engineering*, 163, 106743. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106743>
- Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Tien, P.-I., Leavens, P. B., & Nelen, J. A. (1975). Swinefordite, a dioctahedral-trioctahedral Li-rich member of the smectite group from Kings Mountain, North Carolina. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 60(7-8), 540-547.
- Toupal, J., Vann, D. R., Zhu, C., & Gieré, R. (2022). Geochemistry of surface waters around four hard-rock lithium deposits in Central Europe. *Journal of Geochemical Exploration*, 234, 106937. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106937>

- Tsambourakis, G., Frost, M. T., & Clynick, G. B. (1990). Spodumene from the lithium pegmatite at Greenbushes, Western Australia. *Australian Mineralogist*, 5, 19-23.
- Tumanov, S. G., & Maslennikova, G. N. (1956). Termicheskiy analiz kak metod opredeleniya stepeni kaolinizatsii spodumena [L'analyse thermique comme méthode pour déterminer le degré de kaolinisation du spodumène]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 107(1), 119-121.
- United States Geological Survey (USGS) (2023). *Mineral commodity summaries 2023*. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M. P., & Frey-Klett, P. (2009). Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8), 378-387. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2009.05.004>
- Vandevivere, P., Welch, S. A., Ullman, W. J., & Kirchman, D. L. (1994). Enhanced dissolution of silicate minerals by bacteria at near-neutral pH. *Microbial Ecology*, 27(3), 241-251. <https://doi.org/10.1007/BF00182408>
- van Genuchten, M. T., Leij, F. J., & Yates, S. R. (1991). *The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils* (version 1.0) [Logiciel]. EPA/600/2-91/065, United States Environmental Protection Agency.
- Vesely, J., Norton, S., Skřivan, P., Majer, V., Krám, P., Navrátil, T., & Kaste, J. (2002). Environmental Chemistry of Beryllium. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50(1), 291-317. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.50.7>
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., & Monroy, M. (2003). The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings, in: *Proceeding of the Tailings and mine waste '03 conference*. Sweets & Zeitlinger.
- Vriens, B., Seigneur, N., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2020). Scale dependence of effective geochemical rates in weathering mine waste rock. *Journal of Contaminant Hydrology*, 234, 103699. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103699>
- White, A. F., Schulz, M. S., Lawrence, C. R., Vivit, D. V., & Stonestrom, D. A. (2017). Long-term flow-through column experiments and their relevance to natural granitoid weathering rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202, 190-214. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.042>

- Williams, R. A., & Kelsall, G. H. (1992). Degradation of ferrosilicon media in dense medium separation circuits. *Minerals Engineering*, 5(1), 57-77. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90006-U](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90006-U)
- Wilson, M. J. (2004). Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, 39(3), 233-266. <https://doi.org/10.1180/0009855043930133>
- Yanase, N., Nightingale, T., Payne, T., & Duerden, P. (1991). Uranium distribution in mineral phases of rock by sequential extraction procedure. *Radiochimica Acta*, 52(2), 387-394. <https://doi.org/10.1524/ract.1991.5253.2.387>
- Yusupov, T., Isupov, V., Vladimirov, A., Zagorsky, V., Kirillova, E., Shumskaya, L., . . . & Lyakhov, N. (2015). Analysis of material composition and dissociation potential of minerals in mine waste to assess productivity of lithium concentrates. *Journal of Mining Science*, 51(6), 1242-1247. <https://doi.org/10.1134/S106273911506054X>

ANNEXE A ARTICLE 1 : « GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF A SPODUMENE-PEGMATITE LITHIUM ORE AT VARIOUS MINERAL BENEFICIATION STAGES »

Cet article a été publié le 12 août 2023 dans la revue *Minerals Engineering* (volume 202) sous le numéro 108312 (<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108312>). La présente annexe en reproduit le texte intégral.

Auteurs

Tomy Roy^a, Benoît Plante^a, Mostafa Benzaazoua^{a,b}, Isabelle Demers^a

^aInstitut de recherche en mines et en environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec, J9X 5E4, Canada

^bGeology and sustainable mining institute, Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660, Hay Moulay Rachid, 43150, Ben Guerir, Morocco

CRedit authorship contribution statement

Tomy Roy: Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation, Data curation, Formal analysis, Visualization, Writing - original draft. **Benoît Plante:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Mostafa Benzaazoua:** Formal analysis, Writing - review & editing, Supervision. **Isabelle Demers:** Writing - review & editing, Supervision.

Highlights

- Pegmatitic spodumene ore and tailings characterized and submitted to kinetic tests
- Mineral processing has limited effects on mineralogy besides removing spodumene
- The leachates are neutral and contain $\text{Ca} > \text{Na}$, $\text{K} > \text{Li}$, $\text{U} > \text{Mn}$, Fe , Al
- Mineral reactivity, solubility are more important controls than bulk-rock abundance
- Surface area-normalized release rates are sensitive to processing and test protocol

Keywords

Lithium, Spodumene, Pegmatite, Mineralogy, Kinetic testing, Mineral processing

Abstract

Spodumene is currently the main source of lithium (Li), and Li release in mine waters stands out as a common feature of the otherwise scarcely studied spodumene mine tailings. In order to study how mineral beneficiation affects the geochemical behavior of a pegmatitic spodumene ore and the quality of its drainage, materials from the Whabouchi mine project (Québec, Canada) were submitted to advanced mineralogical characterization and kinetic testing in columns and weathering cells. Materials were sampled at various pilot processing steps, from raw ore to concentrator feed and tailings from dense medium separation and spodumene flotation. Processing did not modify markedly the chemical composition of the minerals and the mineralogical assemblage, except the spodumene content. Besides the major quartz, feldspars, spodumene, and muscovite, many accessory minerals were identified including Nb-Ta oxides and U-bearing minerals. Kinetic testing results indicate that all the studied materials produce neutral to slightly alkaline leachates (pH 7-8). Generally, elemental concentrations decrease rapidly over the first few flushes, are higher in columns than in weathering cells, and are higher for finer-grained processed materials. Elemental mobility is not necessarily proportional to bulk-rock abundance and liquid-to-solid ratio, overall following the order Ca (10s of mg/L) > Na, K (10s of mg/L to sub-mg/L) > Li, U (mg to sub-mg/L) > Mn, Fe, Al (sub-mg/L). Uranium mobility seems linked to scattered Ca-uranyl-(Si or P)-bearing voids and fracture-filling soluble minerals rather than primary uraninite, and Ca-uranyl-carbonate complexation is suggested as a promoting factor. Thermodynamic equilibrium calculations only identify clay minerals and metal (hydr)oxides as possible secondary minerals; formation of Al and Fe colloids is experimentally evidenced. Specific surface area and rinsing volume-normalized release rates, however, highlight effects of both processing and the testing protocol on the reactivity of the studied materials. The most processed material studied, flotation tailings, consistently produced the lowest normalized release rates for all the elements surveyed, while the most aggressive testing protocol (weathering cells, with frequent flushes at a high liquid-to-solid ratio) always yielded the highest normalized release rates. This laboratory-scale study outlines how mineralogy (both major and trace), processing, and testing protocol, affect the geochemical behavior of pegmatitic spodumene ore and tailings.

A.1 Introduction

Granitic pegmatites host various valuable industrial minerals (Glover et al., 2012). Among them, the aluminosilicate spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) plays a major role as the world's current main lithium source (USGS, 2022). Moreover, spodumene-bearing pegmatites are found worldwide, giving them geostrategic advantages over other kinds of Li deposits such as brines in a context of rising demand from the electric vehicle industry (Grosjean et al., 2012; Kesler et al., 2012).

Although not completely certain, it was commonly accepted until recently that granitic pegmatites are produced by residual magmas resulting from fractional crystallization of granitic plutons (Simmons and Webber, 2008). As the pluton cools, incompatible and high field strength elements concentrate, allowing a wide variety of uncommon minerals to crystallize (London, 2018). Partial melting of metamorphic rocks has now also been recognized as a possible pathway for pegmatite formation (Müller et al., 2022). Pegmatites can be categorized depending on their elemental enrichments, mineralogy, and extent of internal zoning. Among the categories defined by Cerny and Ercit (2005), two subtypes of the lithium-cesium-tantalum (LCT) family are known for their economic significance. Complex spodumene pegmatites typically show well-defined, concentric zones surrounding a quartz-spodumene core. Pegmatites of the albite-spodumene subtype, by contrast, display a simpler and more homogeneous mineralogy, with lesser-defined or even absent (at least at the orebody scale) zonation. Examples of this subtype include the King's Mountain mine in North Carolina and the Whabouchi pegmatite in Québec (Linnen et al., 2012).

Evolved granitic pegmatites can contain elements that are known for their toxicity (Be), source of hardness and salinity (Ca, Na), radionuclides (U, Th), or uncommonly concentrated (Li). In particular and despite its importance for Li sourcing, the LCT pegmatite family has received so far little attention in terms of impacts of its mining on the environment (Bradley et al., 2017a,b). Lithium concentrations in the range 0 - 100s $\mu\text{g/L}$ have been found in streams receiving runoff waters from an active open-pit mine exploiting a LCT pegmatite for tin and tantalum (Nieder et al., 2014). A few sources evidence Li leaching up to the mg/L range in spodumene mine tailings water runoff ponds (Aral and Vecchio-Sadus, 2008), pore water (Roy et al., 2022), and wall cracks and pit lakes (Karavaiko et al., 1979). However, literature lacks comprehensive data quantifying water quality produced by spodumene mining materials and linking them to mineralogy and exposure conditions.

Kinetic testing is a widely used tool for predicting rock leachates quality, and especially to determine if a given material is acid-generating (Parbhakar-Fox and Lottermoser, 2015; Plante et al., 2020). A wide range of tests are in use, whether they follow strict standards (e.g. ASTM D5744-18) or are customized, and can be conducted at various scales (Plante et al., 2020) on tens of grams (e.g. Cruz et al., 2001; Bouzahzah et al., 2014) to thousands of tons of material (e.g. Smith et al., 2013). They can even be recommended or mandatory under certain conditions, as it is the case with Québec's mining permitting process (MELCC, 2020). However, leachates quality results taken alone are not sufficient to explain the geochemical behavior of a given material, because elemental mobility can depend upon many factors (e.g. speciation, mineral liberation, crystallinity). Therefore, using kinetic tests in combination with precise mineralogical characterization techniques, such as automated mineralogy, is critical in ensuring accurate and relevant results (Parbhakar-Fox et al., 2013; Jamieson et al., 2015). QEMSCAN[®] (Quantitative Evaluation of Minerals by SCANNing electron microscopy), mineral liberation analyses (MLA) and other similar techniques are increasingly used for advanced characterization, including on spodumene-pegmatite ores (Aylmore et al., 2018; Steiner, 2019).

This study aims to provide an integrated assessment of rock drainage quality produced by an albite-spodumene pegmatite at various processing stages using the case of the Whabouchi lithium mine project in Québec, Canada. To do so, laboratory kinetic tests at different scales are used in combination with various characterization techniques, including both automated and non-automated mineralogy, in an effort to link water quality and mineral composition. Geochemical equilibrium calculations are also used to obtain further insights into aqueous speciation and possible mineral sources and sinks of leached ions.

A.2 Materials and methods

A.2.1 Geological setting

The Whabouchi pegmatite (51°40'55"N, 75°50'57"W) is located 28 km east of the Cree community of Nemaska in northern Québec, Canada. It is, in fact, a swarm of variably interconnected spodumene-bearing pegmatite dykes, with minor spodumene-poor (barren) dykes, approximately 1.34 km long by 0.33 km large (Figure A.1) and more than 0.5 km deep. Individual dykes can display limited zoning, with an albite (sodium feldspar)-rich outer zone surrounding a quartz and spodumene-rich core (Figure A.2), although zoning intensity varies from one dyke to another and

no quartz core has been found (to date) for the whole swarm system (Maguran et al., 2019). A spodumene mine is currently being developed by Nemaska Lithium on the Whabouchi pegmatite, with measured and indicated ore reserves exceeding 38 Mt grading 1.45% Li_2O on average (Maguran et al., 2019). Zircon and monazite U-Pb dating of local pegmatites, including Whabouchi, give ages slightly under 2.6 Ga (Bynoe, 2014).

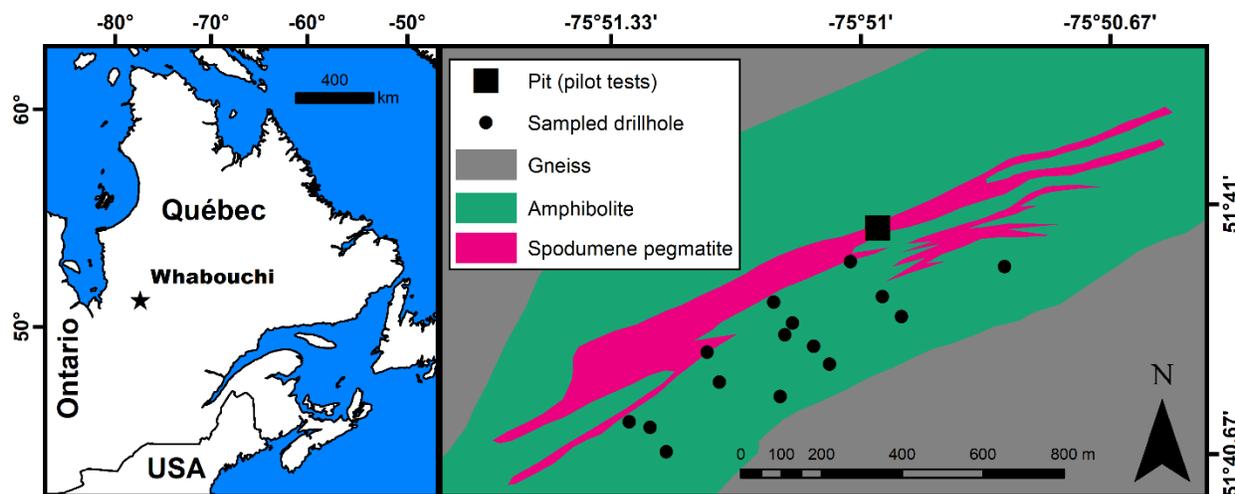


Figure A.1 Simplified geological map of the Whabouchi pegmatite and its immediate surroundings showing the location of the test pit and sampled boreholes. All boreholes are oriented NW and intersect the pegmatite dykes at various depths. Geological data from MERN (2022).

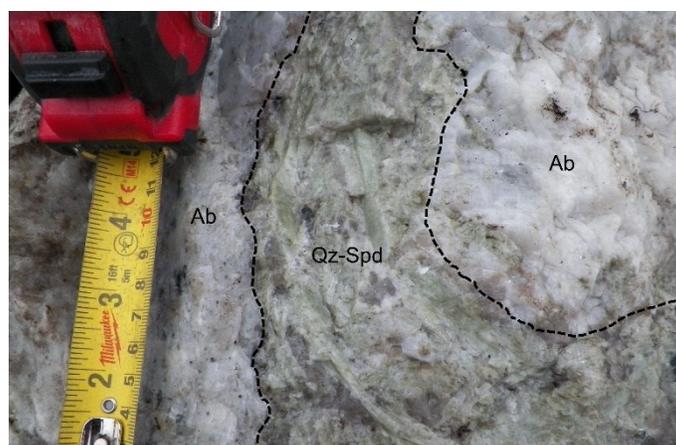


Figure A.2 Example of a zoned pegmatite dyke with a quartz-spodumene (Qz-Spd) core surrounded by an albite (Ab) matrix.

A.2.2 Pilot spodumene concentration tests

From 2016 to 2017, several hundred tonnes of rocks were extracted by Nemaska Lithium from a small surface quarry (Figure A.1) to conduct processing tests for various purposes, including spodumene concentration. A generalized and simplified flowsheet for spodumene concentration during these tests is presented in Figure A.3. The ore was crushed to < 6.3 mm, and then screened at $850\ \mu\text{m}$. The screen oversize was submitted to a two-steps dense medium separation (DMS) using a mixture of water and ferrosilicon powder as separation media. The "sinks" (denser particles with specific gravity [G_s] > 2.96) are considered as concentrate and the "floats" (with $G_s < 2.7$), as DMS tailings. Particles with $2.7 < G_s < 2.96$, and the $< 850\ \mu\text{m}$ screen undersize were both reground at approximately 90% passing $500\ \mu\text{m}$ and used as feed material for spodumene flotation tests conducted at SGS Minerals (Lakefield, Ontario, Canada). Besides various slimes, muscovite, and magnetic particles removal steps, ore treatment included attrition (at $\text{pH} = 12$, adjusted using NaOH), conditioning (at $\text{pH} = 8$, adjusted using H_2SO_4), spodumene flotation (multiple times) using an oleic collector, and tailings dewatering. Although the Li recovery was low (resulting in high Li content in the tailings; see section A.3.1), these tests had a process optimization and adjustment purpose and the various treatment steps undergone by the ore are representative of what is planned at the Whabouchi mine. Several factors are known to be challenging for spodumene flotation with oleic collectors, including its narrow optimum pH range (Tadesse et al., 2019). More detailed descriptions of the pilot spodumene concentration tests and planned processing flowsheet at Whabouchi can be found in Maguran et al. (2019).

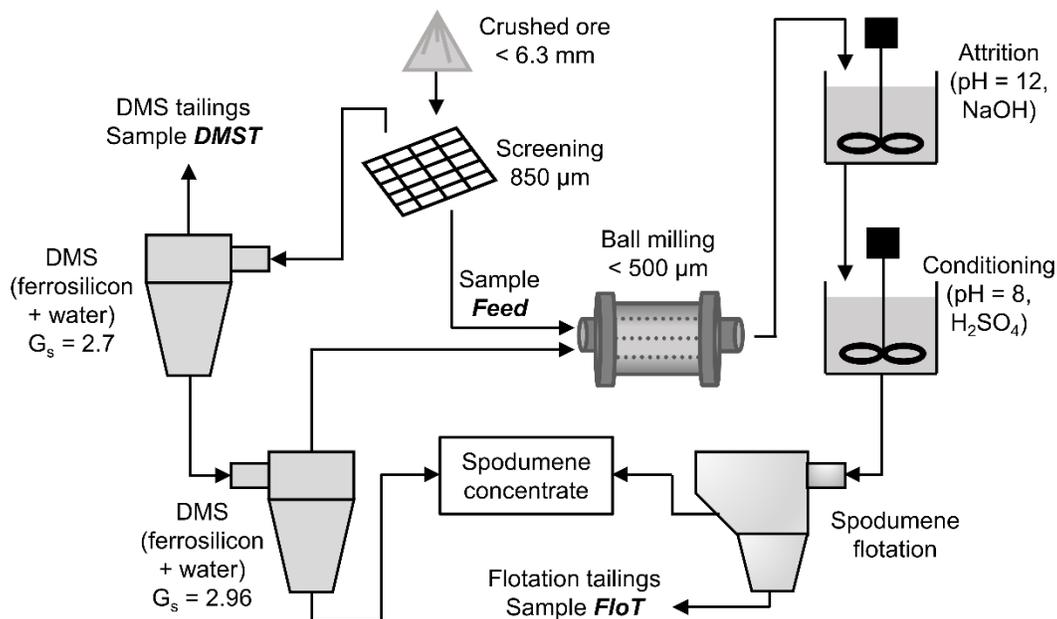


Figure A.3 Simplified flowsheet of the spodumene concentration circuit for Nemaska Lithium's 2017 pilot tests. DMS = dense medium separation.

A.2.3 Sampling and samples preparation

A.2.3.1 Unprocessed rock lithologies

Drill core halves or quarters from mineral exploration campaigns were sampled at the Whabouchi site. Identification of the lithological units was previously done by Nemaska Lithium's geologists. Two units were sampled: the spodumene-pegmatite (SP) ore and the minor spodumene-poor (barren) pegmatite (considered as waste-rock, BP). Samples selection was aimed at maximizing spatial coverage of the orebody. For SP, 82.7 m from 17 boreholes were sampled. For BP, 48 m from 9 boreholes were sampled. Figure A.1 shows boreholes locations at the surface of the Whabouchi pegmatite. For a given lithology, all drill core parts were dry crushed to < 2 cm, mixed, and homogenized following the cone and quarter method. For SP, the resulting composite was further divided into sub-samples: one was kept aside for column kinetic testing and one was further crushed to < 2 mm (SP-C) for weathering cell kinetic testing.

A.2.3.1.1 Nb-Ta oxides-enriched sample

Visible Nb-Ta (Fe-Mn) oxides grains having millimetric diameters are present, although rare, in the ore. Given that tantalite concentrates can also carry U as both micron-sized inclusions of uraniferous minerals and as impurity in the tantalite crystal lattice (Lehmann et al., 2014), and that their washing releases some U in water (Carvalho et al., 2021), the effect of Nb-Ta minerals abundance on the release of U in water was investigated. One sample was enriched (SP-E) in Nb-Ta oxides by manually selecting and adding Nb-Ta oxides grains into a SP quartered sub-sample. Then, the resulting sample was crushed to < 2 mm for weathering cell kinetic testing.

A.2.3.2 Flotation feed and tailings

The flotation feed (crushed ore sieved to < 850 μm , Feed), flotation tailings (FloT), and DMS tailings (DMST) were sampled at random surface locations on stockpiles kept at the Whabouchi site. For a given material, all samples were mixed and homogenized following the cone and quarter method. For DMST, one additional sub-sample was crushed to < 2 mm (DMST-C) for weathering cell kinetic testing.

A.2.4 Samples characterization

A.2.4.1 Physical and chemical characterization

For samples SP, BP, Feed, FloT, and DMST, particle-size distribution was determined by sieving following a standard method (ASTM D422-63). For samples SP-C, SP-E, and DMST-C, particle-size distribution was determined using a Malvern Mastersizer 3000 laser grain size analyzer. Total C and S contents were determined by infrared (IR) analysis after combustion using an Eltra CS-2000 induction furnace. Whole-rock digestion was performed at an external laboratory (SGS Canada) using a sodium peroxide fusion followed by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analyses, except for Ca and Na which were determined by a $\text{HCl}/\text{HClO}_4/\text{HF}/\text{HNO}_3$ digestion followed by an ICP-MS analysis. The specific gravity (G_s) of the samples was determined using a Micromeritics helium pycnometer following a standard method (ASTM D4892-14(2019)e1). Specific surface area (SSA, in m^2/kg) of a given sample was estimated from its grain size distribution using Equation A.1:

$$SSA = \frac{6}{\rho} \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{d_i} \quad (A.1)$$

where ρ is the sample's density (kg/m^3), and c_i is the mass (kg) of the i fraction having a d_i diameter (m).

A.2.4.2 Mineralogy

At least one epoxy polished section of each of the following samples was analyzed by QEMSCAN[®] to quantify the mineral distribution, liberation of minerals of interest, and mineral associations: SP-C, BP (on a sub-sample crushed to < 2 mm), Feed, FloT, and DMST. QEMSCAN[®] analyses were performed at XPS Expert Process Solutions (Ontario, Canada) using a FEI Quanta 650 or 650F scanning electron microscope (SEM) equipped with Bruker SDD energy dispersive spectrometers (EDS) and using a measurement resolution between 0.5 and 2.5 μm . Electron probe micro analyses (EPMA) were performed using a Cameca SX-100 electron microprobe equipped with wavelength dispersive spectrometers (WDS) calibrated with reference materials. Accelerating current and beam voltage were set at 15 or 20 kV and 10 or 20 nA, respectively. EPMA analyses were first performed and the results were then used for better mineral identification in the QEMSCAN[®] software. Li-bearing minerals (spodumene, petalite, lithian micas) and beryl were identified by QEMSCAN[®] using Al/Si ratios and their Fe content, the spodumene from the Whabouchi pegmatite being known to be Fe-rich. Individual grains were also observed by optical microscope (OM) and SEM-EDS on epoxy polished sections at UQAT using a Hitachi S-3500 N SEM and at an external laboratory (IOS Services Géoscientifiques, Québec, Canada) using a Zeiss Sigma 300 SEM.

A.2.5 Kinetic testing

A.2.5.1 Weathering cells

Samples SP-C, SP-E, and DMST-C, were submitted to kinetic testing in weathering cells following a protocol inspired by Plante et al. (2011). Each cell consists of a Büchner funnel with a 0.45- μm filter on the bottom, over which 67 g (dry mass) of sample is placed. The filter's circumference is sealed with hydrophobic vacuum grease to avoid preferential flow paths. The cells were leached twice a week (on days 1 and 4) with 50 mL of deionized water, allowed to wet the sample during

a contact time of 4 h after which it was vacuum pumped. In total, the cells were leached 24 times over 12 weeks. The cells were permanently left under exposure to ambient air (22°C).

A.2.5.2 Columns

Samples SP, BP, Feed, FloT, and DMST, were submitted to kinetic testing in columns. All columns had a 15-cm internal diameter (ID) and were permanently left under exposure to ambient air (22°C). At the beginning of each leaching cycle, deionized water (2 L) was added on the top of each column. After a contact time of 4 h, an outlet valve at the bottom of each column was opened, allowing free drainage. Leachates were then collected the following day. For samples SP and BP, the columns were 80-cm high, accommodating approximately 25 kg of material, and each cycle lasted 14 days. To assess for leachate chemical sensitivity to hydric regime changes, twice the water (4 L) was added at cycles 10, 11, and 12, and half (1 L) at cycles 16, 17, and 18. In total, these columns were leached 26 times over 1 year. For samples Feed, FloT, and DMST, the columns were 50-cm high, accommodating approximately 15 kg of material, and each cycle lasted one month. To assess for leachate chemical sensitivity to hydric regime changes, 50% more water (3 L) was added at cycles 6 and 9. In total, these columns were leached 10 times over 10 months (DMST) or 14 times over 14 months (Feed and FloT). At the bottom of each column, a geotextile (SP and BP) or a porous ceramic (Feed, FloT, and DMST) was placed under the material to avoid finer particle losses. Calculated initial porosity of the columns is in the 0.35-0.40 range.

A.2.5.3 Leachates analysis

Following collection, unfiltered water samples were immediately analyzed for pH, Eh, and electrical conductivity using properly calibrated probes. Alkalinity and acidity were determined by titration with H₂SO₄ (4.5 end pH) and NaOH (8.3 end pH), respectively. Major and trace ions were measured by ICP on aliquots that were filtered through 0.45 µm nylon filters and acidified with 2% HNO₃ (environmental grade) immediately upon collection. For each column leachate, an aliquot filtered through 0.22 µm nylon filters was also analyzed to assess for presence of colloids that could pass through 0.45 µm filters (Nordstrom, 2011). Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and ICP-MS were used to measure major and trace ions, respectively, for column leachates. Weathering cells leachates were analyzed at an external laboratory (Activation Laboratories, Ontario, Canada) by ICP-MS.

A.2.6 Geochemical equilibrium calculations

The Visual MINTEQ (version 3.1) software (Gustafsson, 2013) was used to calculate aqueous speciation and mineral saturation indices (SI) on all leachates. The default database provided with the software was used, with additional minerals (anorthite, haiweeite, K-feldspar, muscovite, petalite, spodumene, and uranophane) added from the Geochemist's Workbench[®] (release 16) software's "thermo.tdat" database (Bethke and Farrell, 2022). Values under detection limits were treated as 0 to allow calculations.

A.3 Results and discussion

A.3.1 Physical and chemical characterization

All the studied materials being geologically related and (except BP) modified from the Whabouchi albite-spodumene pegmatite, their general chemical composition is similar (Table A.1). One of their main differences is their Li content; the samples SP and Feed (fresh ore) are unsurprisingly the most Li-rich, while the barren pegmatite sample (BP) is the least Li-rich. Tailings samples (FloT, DMST) contain 30-40% less Li than the parent material. Apart from Si and O (which were not quantified and are the most abundant elements in the samples), major elements including Al, Ca, Na, K, do not vary much between the samples and reflect the feldspar-rich mineralogy (see section A.3.2). SP being richer in spodumene (see section A.3.2), it contains less feldspars in proportion, which is reflected in its slightly lower Ca and Na contents than in the other samples. The abundance of trace elements associated with denser and finer-grained minerals (Nb, Ta, U) can be affected by processing (DMS and slime removal tend to deplete them in the tailings). Furthermore, the Nb-Ta (Fe-Mn) oxides in the samples are paramagnetic, so magnetic separation is not successful at removing them. Other elements associated with silicate minerals (Be, Cs, Rb) vary more randomly among the samples. Based on visual and microscopic observations of the samples, nugget effects also seem very likely for certain elements specifically occurring in discrete minerals such as Nb-Ta oxides and beryl (Be). S and C contents were below detection limits for all the samples, except for detectable trace S in SP-E. Notwithstanding this, trace calcite has been observed by OM and SEM. Manual selection of grains produced enrichment factors for Ta and U of 63 and 4.5, respectively, in SP-E as compared to the parent SP material.

Table A.1 Chemical and physical properties of the samples.

Parameter	Unit	Spodumene-pegmatite (SP)/crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Barren pegmatite (BP)	Crushed and sieved ore (Feed)	Flotation tailings (FloT)	Dense medium separation tailings (DMST)/crushed dense medium separation tailings (DMST-C)	Dense minerals-enriched spodumene-pegmatite (SP-E)
Al	wt.%	8.58	7.82	7.88	7.10	7.38	7.50
Be	mg/kg	204	135	118	92	144	472
C_{Total}	wt.%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ca	wt.%	0.18	0.30	0.22	0.20	0.20	0.35
Cs	mg/kg	35.2	30.9	26.4	27.7	30.9	54.1
Fe	wt.%	0.66	0.71	0.71	0.75	0.79	1.61
K	wt.%	2.4	2.2	2.0	2.1	2.2	1.8
La	mg/kg	0.5	0.7	0.2	0.7	0.4	0.7
Li	mg/kg	6323	1168	6681	4528	4121	6125
Mn	mg/kg	720	846	650	869	683	2952
Na	wt.%	2.43	3.14	2.81	2.65	2.79	2.70
Nb	mg/kg	99	90	81	103	66	2788
Rb	mg/kg	1280	992	1184	1300	1247	1303
S_{Total}	wt.%	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	0.029
Si	wt.%	>30.0	>30.0	>30.0	>30.0	>30.0	>30.0
Sn	mg/kg	42	15	21	20	11	69
Ta	mg/kg	100	49	81	68	56	6318
U	mg/kg	12.00	6.96	3.28	2.34	2.64	54.63
W	mg/kg	8	6	7	7	7	40
Zr	mg/kg	11.0	5.6	11.9	6.5	7.6	75.4

Table A.1 Chemical and physical properties of the samples (continued).

Parameter	Unit	Spodumene-pegmatite (SP)/crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Barren pegmatite (BP)	Crushed and sieved ore (Feed)	Flotation tailings (FloT)	Dense medium separation tailings (DMST)/crushed dense medium separation tailings (DMST-C)	Dense minerals-enriched spodumene-pegmatite (SP-E)
G _s	-	2.68	2.62	2.69	2.68	2.65	2.82
D90	μm	7046/268	7263	987	517	8405/1022	1896
D50	μm	2284/39	2191	315	190	3934/351	657
D10	μm	167/5	136	68	69	68/81	207
SSA	m ² /kg	3.6/148.8	4.3	12.1	15.2	0.7/10.3	4.5

A.3.2 Mineralogy

Mineralogical composition (wt%) of the samples as calculated by QEMSCAN[®] is presented in Table A.2. Quartz and feldspars are the main minerals for all the samples, sometimes exceeding 80 wt.% together. This generally reflects the chemical compositions in Table A.1, with the main mineralogical difference between the samples being their spodumene content. However, considering the Li abundances and the theoretical Li content in spodumene (3.73 wt%), QEMSCAN[®] analyses seem to overestimate spodumene at times. Besides sample splitting, stereology, and non-stoichiometrical compositions leading to misclassification, another reason explaining these discrepancies may be the mapping resolution. Samples SP, BP, and Feed, have not been submitted to a slimes removal step and can contain particles too small to be mapped. Furthermore, the spodumene grains frequently exhibit (see Figure A.4A) micron-sized inclusions, intergrowths, and veining, that can be sub-mapping resolution in size and thus overlooked by the automated system. Besides quartz, feldspars, and spodumene, other minerals detected at levels above 0.1% include muscovite, garnet, petalite, amphiboles, biotite, Fe-Ti oxides, apatite, and Nb-Ta oxides. The vast majority of micas are either muscovite (largely dominant) or biotite, but accessory pink or yellow micas can also be observed sometimes. Amphibole minerals are known to come from the pegmatites' host rocks. Petalite is very difficult to observe and occurs frequently

as intergrowths within spodumene grains (Figure A.4A), distinguished from the latter by its different Al/Si ratio.

Table A.2 Mineralogical composition (wt.%) of the samples as determined by QEMSCAN®.

Mineral	Spodumene-pegmatite (SP), crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Barren pegmatite (BP)	Crushed and sieved ore (Feed)	Flotation tailings (FloT)	Dense medium separation tailings (DMST), crushed dense medium separation tailings (DMST-C)
Quartz	26.3	36.5	30.0	35.7	33.6
Plagioclase feldspars	29.6	40.3	31.8	31.4	36.9
Potassic feldspars	12.7	12.0	10.5	11.2	12.8
Spodumene	25.7	3.3	21.1	14.2	12.5
Muscovite	2.9	5.2	4.1	5.0	3.6
Petalite	1.1	0.2	0.5	0.4	0.3
Garnet	0.5	1.3	0.6	1.0	0.1
Beryl	0.7	0.3	0.5	0.1	<0.1
Biotite	0.1	0.3	<0.1	0.1	<0.1
Apatite	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe-Ti oxides	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
Nb-Ta oxides	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
Amphiboles	0.1	0.5	0.6	0.7	0.1
Others	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

The various processing steps sustained by the tailings did not modify markedly the mineralogical assemblage, except by lowering the spodumene (and accessorially petalite) contents and, as a result, increasing slightly the quartz and feldspars proportions. In sample FloT, particles of ferrosilicon are observed in the vicinity of bigger grains (Figure A.4B), possibly adhered to them.

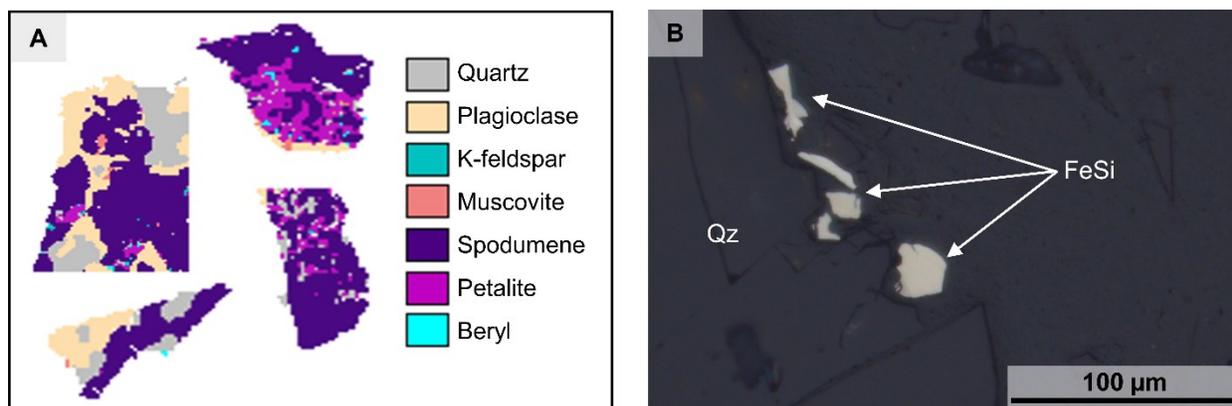


Figure A.4 Mineralogical observations from samples SP-C (crushed spodumene-pegmatite) (A) and FloT (flotation tailings) (B). A) QEMSCAN[®] images (not to scale) of various < 2 mm spodumene grains with inclusions of (or intergrown with) quartz, feldspars, muscovite, petalite, and beryl. B) Quartz (Qz) grain with ferrosilicon (FeSi) adhering (?) to it. OM, reflected polarized light (RPL).

In addition to the minerals listed in Table A.2, many accessory minerals have been either detected (but not quantified) by QEMSCAN[®] or observed under the microscopes. Despite its ppm-level abundance, U commonly forms various micron-sized minerals in rare-element pegmatites (e.g. Kaeter et al., 2021). Here, U-bearing minerals can be roughly divided into two categories: minerals found included within, or in close association to, zircon (itself often included within, or closely associated to, Nb-Ta oxides); and disseminated minerals occurring as globular or needle-shaped coatings or voids and fractures filling. An interesting example of the former is presented in Figure A.5A, where a Nb-Ta oxide grain from the SP sample hosts numerous quartz, aluminosilicates, and zircon inclusions interconnected by fractures that are longitudinal across the grain or radial around some zircons. In a setting like this one, Pb-rich uraninite (UO₂) generally occurs as small grains (<10 μm, rarely up to 100 μm diameter) that are included in U-rich zircons or growing on their outer perimeter. In Figure A.5B-D, uraninite is partly replaced by uranmicrolite ((U,Ca)₂(Ta,Nb)₂O₆(OH)). Moreover, in this assemblage, enrichment in Ca is evidenced along fractures, rims of other grains of uraninite and zircon, and partially inside a zircon grain (Figure A.5D). Ca enrichment in zircons is known to be a marker of hydrothermal alteration (Geisler et al., 2007).

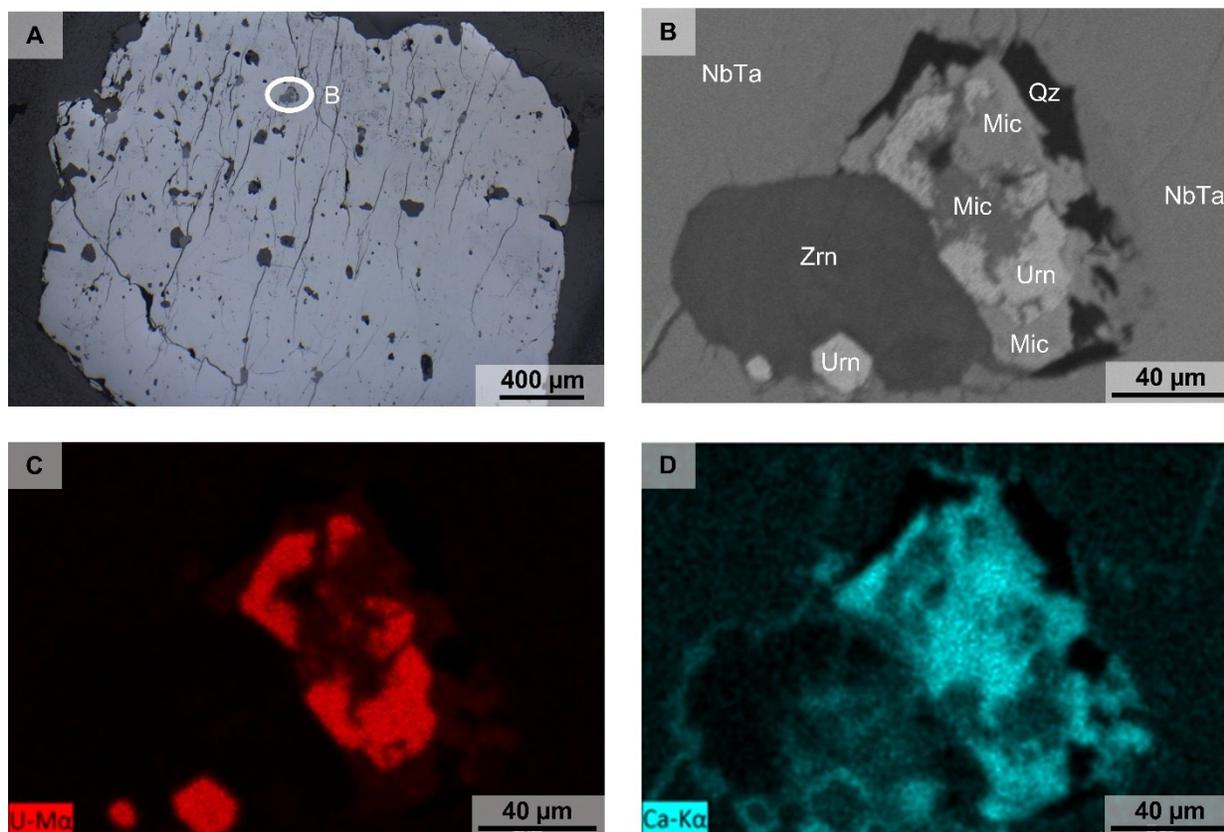


Figure A.5 Observations of "primary" U-bearing minerals from sample SP (spodumene-pegmatite). A) Millimeter-sized grain of Nb-Ta (Fe-Mn) oxide (clear gray) with numerous zircon, quartz, and U-bearing inclusions. Note the transversal fractures. White circled zone is enlarged in B. OM, RPL. B) Enlarged zone from the grain in A showing a complex assemblage of quartz (Qz), zircon (Zrn), Pb-rich uraninite (Urn) partly replaced by U-bearing microlite (Mic), all in a Nb-Ta (Fe-Mn) oxide (NbTa) matrix. SEM, back-scattered electrons (BSE). C) SEM X-ray false color mapping of the image in B showing U distribution. Color intensity is proportional to U abundance. D) SEM X-ray false color mapping of the image in B showing Ca distribution. Color intensity is proportional to Ca abundance. Outside microlite, note how Ca is distributed along fractures, inside the zircon grain, and along uraninite and zircon grains margins.

Containing Ca is also a characteristic shared by the globular or needle-shaped disseminated minerals. Minerals from this second category are found associated with various major and minor minerals. An example of a globular, partially empty mass of a uranium-calcium silicate growing inside a cavity in a spodumene grain is shown in Figure A.6A. This mineral is tentatively identified as uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), but its small size and fragility (the X-ray beam for EDS analysis damages it) make precise identification challenging. There are also, albeit less common, uranium-calcium phosphates, as shown in Figure A.6B filling fractures around an apatite grain. Autunite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$) is known to form from apatite in geological contexts

(Abd El-Naby and Dawood, 2008), and can be formed in a matter of hours (Ma et al., 2021). Given these observations, it can be hypothesized that there are at least 2 generations of U-bearing minerals: "primary" minerals (e.g. uraninite, U-rich zircon) from which U was mobilized by a Ca-containing fluid following a process similar as described in Duran et al. (2016), and (geologically) "secondary" minerals (e.g. uranophane/haiweeite, autunite) that have then precipitated from this fluid at various locations spread throughout the pegmatite, filling voids and fractures. Fluid-mediated U remobilization that leads to multiple generations of U-bearing minerals coexisting has been reported elsewhere in granitic and pegmatitic context (e.g. Krall et al., 2015). Without being unique, such a history seems site-specific and cannot be generalized right away to all spodumene-bearing pegmatites. Determining more precisely the genetic relationships between the different U-bearing minerals would require additional investigation and is beyond the scope of this study.

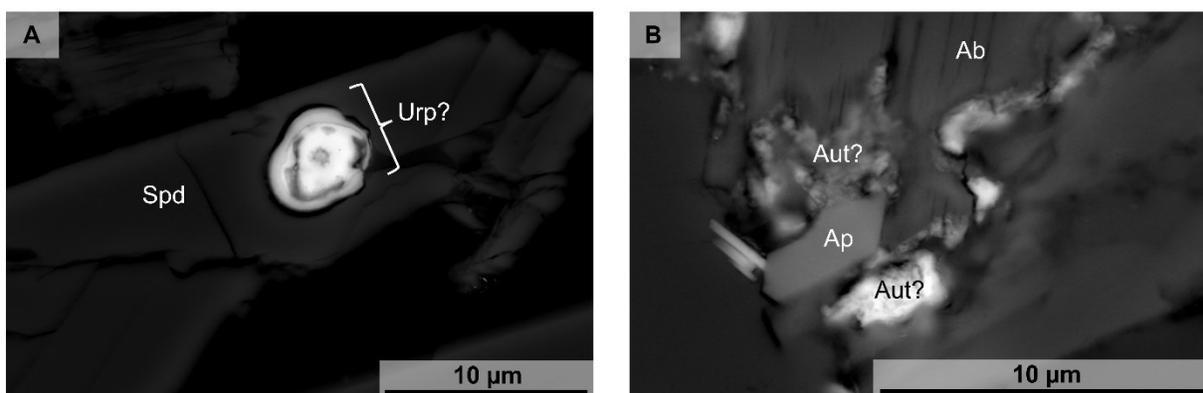


Figure A.6 Observations of "secondary" U-bearing minerals from sample SP-C (crushed spodumene-pegmatite). A) U-bearing globular mineral (brighter zone) tentatively identified as uranophane (Urp) filling a cavity in a spodumene (Spd) grain. SEM, BSE. B) Apatite (Ap) surrounded by a P- and U- bearing mineral tentatively identified as autunite (Aut) filling cavities and fractures in an albite (Ab) grain. SEM, BSE.

A similar proportion of spodumene particles, varying around 80%, is liberated (Figure A.7) in the flotation tailings (FloT) and the ore samples (SP-C, Feed). This indicates good potential for further increasing recovery. The spodumene particles not liberated are unsurprisingly principally associated to quartz and feldspars. In contrast and owing to the coarser grain size, the remaining spodumene particles in the DMS tailings (DMST) are only <5% liberated; improving the spodumene recovery by DMS would require reducing the grain size at which this operation is conducted. In this sample, the spodumene not liberated is mainly included in complex particles (with more than 2 other constitutive minerals). Similarly to spodumene, Nb-Ta oxides are well

liberated in the Feed (81%) and FloT (92%) samples, so consideration could be given to recovering them without further grinding.

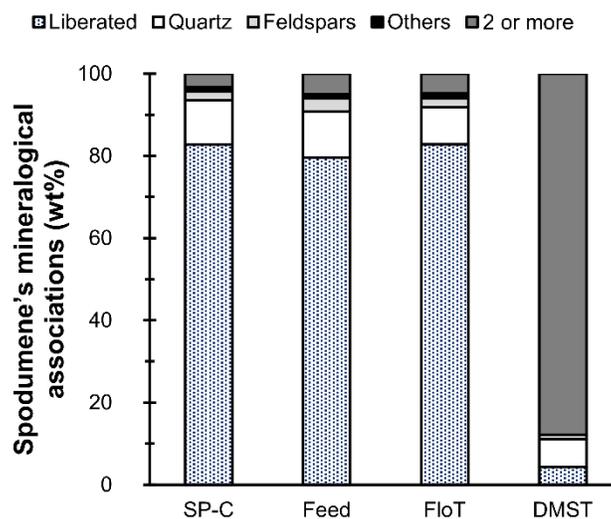


Figure A.7 Mineralogical associations of spodumene grains in samples SP-C (crushed spodumene-pegmatite), Feed (crushed and sieved ore), FloT (flotation tailings), and DMST (dense medium separation tailings).

EPMA analyses (Table A.3) reveal many impurities and composition variations in the analyzed minerals. Spodumene contains FeO levels around 1 wt%, which gives it its greenish color (Figure A.2). It also contains Mn and Na, which are common impurities in spodumenes worldwide. As early as 1959, Ginzburg (1959) proposed the alternative formula $(\text{Na,K,Ca})_m(\text{Fe,Mg,Mn})_n\text{Li}_{1-(m+2n)}(\text{Al,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)_p(\text{OH,F})_p$ to account for these impurities. Of course, H (H_2O), Li, and Be, are too light to be detected by EPMA, which explains the sum of elements (expressed as oxides) being around 93% in spodumene and 86% in beryl. In contrast, petalite contains very few iron and other impurities, but its rarity and distribution as small intergrowths in spodumene (see Figure A.4A) prevent it from being recoverable on its own. Individual Nb-Ta oxide grains have a wide variety of compositions, ranging from columbite-dominant ($\text{Nb} \gg \text{Ta}$) to almost pure tantalite. They also contain variable proportions of impurities Ti, Sn, and U, these last two elements not being detected in all grains. Rare earth elements (REE) and U were not detected in apatite by EPMA. The U-bearing accessory silicates tentatively identified as uranophane seem to contain many water molecules in their structure owing to their low sum of elements (expressed as oxides). Moreover, their non-stoichiometric composition further supports a secondary, fluid-mediated origin. While results in Table A.3 come from a relatively small number of analyses, it seems that processing (down to spodumene flotation; see Figure A.3) did not modify markedly apatite, spodumene, and

Nb-Ta oxides composition. Spodumene and apatite grains from samples SP-C and FloT only have marginal differences in their compositions (± 1 wt%, usually much less) and, as noted earlier, individual Nb-Ta oxide grains show a wide variety of compositions between Nb- and Ta-dominant end members.

Table A.3 Average EPMA composition (wt%) of minerals of interest.

Parameter	Apatite		Spodumene		Petalite	Beryl	Nb-Ta oxides		U silicate
	Crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Flotation tailings (FloT)	Crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Flotation tailings (FloT)	Crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Crushed spodumene-pegmatite (SP-C)	Flotation tailings (FloT)	Barren pegmatite (BP)
<i>n</i>	10	6	21	15	18	17	11	13	4
Al₂O₃	<0.04	<0.04	27.30	27.67	18.14	19.43	<0.05	<0.05	0.77
Al₂O₃/SiO₂	-	-	0.42	0.43	0.23	0.30	-	-	-
CaO	55.06	54.52	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.03	4.17
F	3.70	3.88	-	-	-	-	-	-	-
-O=F₂	1.56	1.63	-	-	-	-	-	-	-
FeO	<0.08	0.08	1.18	0.86	<0.04	0.18	9.48	12.73	0.66
K₂O	-	-	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	-	-	-
MgO	<0.05	<0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.05	<0.05	-
MnO	0.73	1.64	0.11	0.11	<0.04	<0.04	7.28	4.06	0.67
Na₂O	-	-	0.12	0.11	<0.04	1.01	-	-	-
Nb₂O₅	-	-	-	-	-	-	40.15	34.81	-
P₂O₅	43.17	42.96	-	-	-	-	-	-	-
SiO₂	0.05	0.09	64.56	64.73	77.86	65.43	0.18	0.35	14.33
SnO	-	-	-	-	-	-	0.17	<0.07	-
Ta₂O₅	-	-	-	-	-	-	40.07	47.22	-
ThO₂	-	-	-	-	-	-	<0.07	<0.07	<0.17
TiO₂	-	-	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.93	0.40	-
UO₂	<0.04*	<0.04*	<0.04*	<0.04*	<0.04*	<0.04*	0.14	<0.06	45.20
Total	101.15	101.54	93.27	93.48	96.00	86.08	98.43	99.57	65.80

n = number of analyses

*Result from a smaller number of analyses (3-5)

A.3.3 Kinetic testing results

A.3.3.1 pH, Eh, electrical conductivity, alkalinity

All the samples exhibited pH values between 7 and 8.5 (Figure A.8). As the samples are almost sulfide-free (Table A.1), the leachates were not expected to be strongly acidic. While column pHs varied slightly around near-constant values, weathering cells pH values tended to decrease slowly through the experiments' duration. More frequent flushes at a higher liquid-to-solid ratio distinguish weathering cells from columns experiments. Weathering cell tests were designed and are commonly used to initiate oxidation of sulfide minerals faster than under other kinetic testing settings (Plante et al., 2020). It also has the effect of flushing more rapidly soluble components, such as carbonate minerals (Plante et al., 2011), which contribute to elevate pH. Moreover, feldspars (which compose 40-50 wt% of the samples) being known to elevate water pH by exchanging their nonframework cations for H^+ (Mamonov et al., 2020), more frequent and abundant flushes exhaust more rapidly the cation exchange capacity of exposed surfaces, explaining the slow decrease in leachate pH values. At an uncapped half century-old spodumene mine tailings storage facility, tailings pore water exhibits lower pH values between 6.5-7 (Roy et al., 2022), suggesting a (very) slow but constant decrease of the pH buffering capacity of feldspars over repeated flushes. Redox potential values (not shown) always stayed positive (all the samples were exposed to ambient air) and exhibited no clear trend, usually varying between 300 and 600 mV. Electrical conductivity (Figure A.8) followed a general pattern of rapid decrease during the first cycles followed by oscillation around a mean value. In columns, finer-grained samples (Feed, FloT) generated higher conductivity values (150-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) than coarser-grained samples (SP, BP stabilized under 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$). A lower spodumene content (mirroring a higher feldspars content) is associated with slightly higher electrical conductivities. Sample DMST stands out with its consistently lower electrical conductivity values (and solutes concentrations) owing to its particular grain size distribution consisting of mm-sized grains nominally sieved to discard particles less than 850 μm in diameter. Due to their higher liquid-to-solid ratio than in column, weathering cells produced lower electrical conductivity values (stabilizing around 10-20 $\mu\text{S}/\text{cm}$) with no noticeable differences between the three samples. Titrated acidity (not shown) showed no clear trends but always remained several times lower than the corresponding titrated alkalinity.

Due to their feldspars contents and sub-detection limit levels of S, the samples were not expected to generate acidic leachates, but they do have a modest buffering capacity.

A.3.3.2 Solutes concentrations

For all samples (excepted DMST in columns) and at all scales, leachate concentrations (Figure A.8) followed, for most of the surveyed elements, a two-stages pattern characterized by (1) rapid decline in the first three to five flushes and (2) stable values declining slowly afterwards. Lithium, Na, K, and U are among those following this general pattern; in contrast, Ca tends to vary around a mean value.

Lithium concentrations were higher for samples with the highest proportion of spodumene (SP) and, in columns, with the finest grain size (FloT). Initial Li concentrations were in the mg/L range, with the highest single concentration attained during column SP's first flush (11.6 mg/L). Similar values have been found in runoff waters at spodumene mines elsewhere, namely at tailings storage facilities (Aral and Vecchio-Sadus, 2008; Roy et al., 2022) and in an active open pit quarry (Karavaiko et al., 1979). Nevertheless, after a few flushes, Li concentrations tended to converge around similar values (< 1 mg/L in columns, < 0.1 mg/L in weathering cells), lessening differences in spodumene content, degree of previous processing, or grain size. Spodumene is known to preferentially release its Li content during weathering (Singh and Gilkes, 1993) because the Li atom is a weakness in the crystal structure due to its small size (London, 2017).

With feldspars making up to 50 wt% of the samples, elements Ca, Na, and K, are also notable solutes in the leachates. In columns, Ca distinguishes itself not only because it does not follow the same concentration pattern as other major elements, but also because its concentrations remain stable at values up to ten times greater than Na and K, which is the opposite of their respective bulk rock abundances. This reflects the greater reactivity of the calcic end-member feldspars, which has long been known, in contrast to the sodic and potassic end-members (Lawrence and Scheske, 1997; Plante et al., 2011; Mamonov et al., 2020). While Na concentrations (up to 69 mg/L for sample BP in column) can sometimes exceed those of Ca in the very first flushes, possibly due to ultrafine particles of the more abundant albite being washed away, they rapidly decrease to much lower levels similar to those of K (single mg/L in columns, sub-mg/L in weathering cells). Potassium concentrations indicate that some K-feldspar dissolution takes place (contrary to what is predicted by thermodynamic calculations; see section A.3.3.5), but with K being also a major component of

other minerals such as the abundant muscovite and the reactive biotite, it is more difficult to link a given mineral's geochemical behavior to only single-element concentrations.

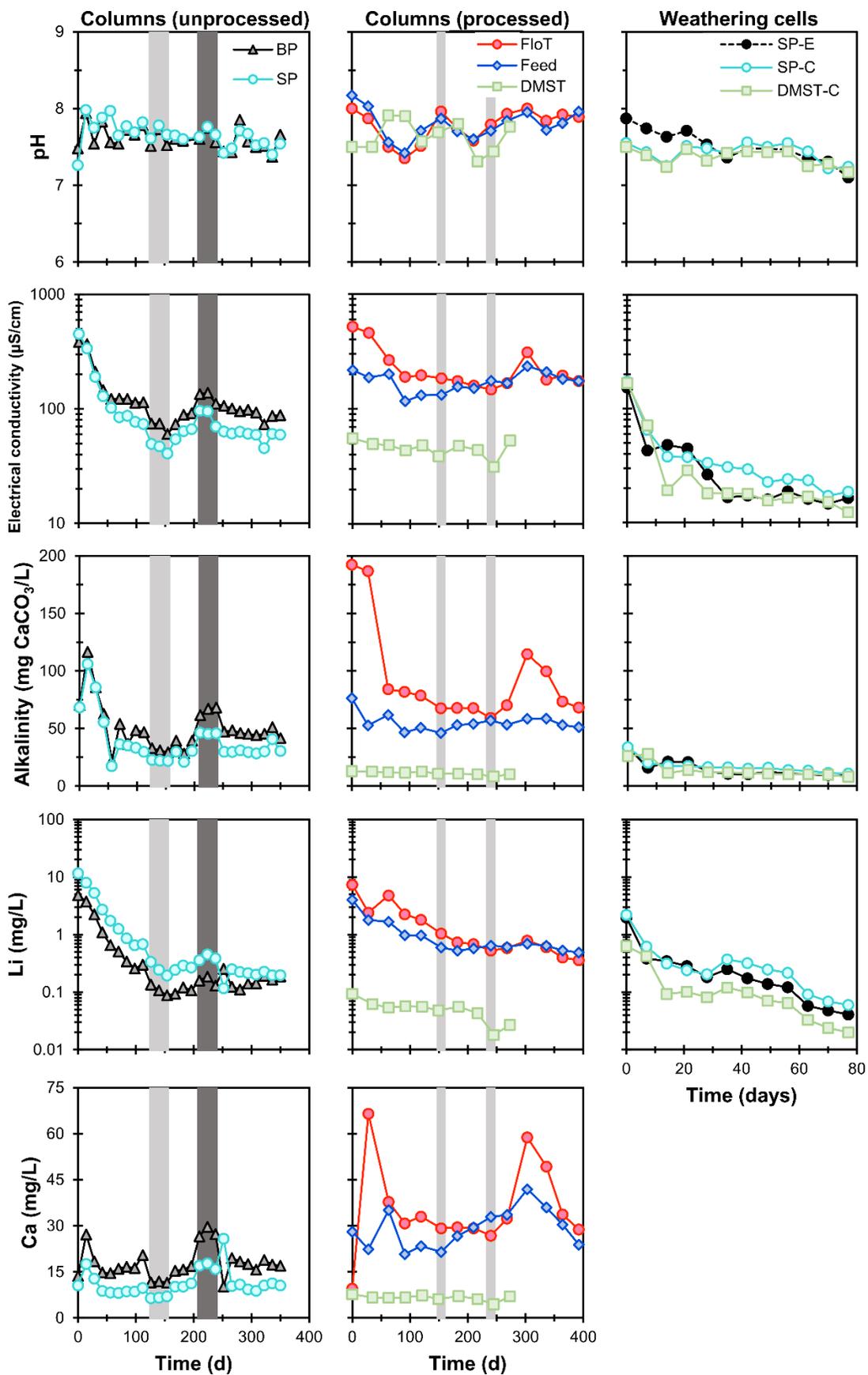
Uranium stands out for its mobility compared to its bulk-rock abundance. Unprocessed samples columns (SP, BP) produced concentrations in the mg/L range during the first flushes (up to 7,5 mg/L for SP) which then decreased to around 100-200 $\mu\text{g/L}$ in the last flushes. Processed samples (Feed, FloT) and most weathering cells produced concentrations an order of magnitude lower. In weathering cells, the U-enriched sample (SP-E) generated U concentrations slightly higher (but of the same order of magnitude) than the unenriched, control sample (SP-C), during the first flushes. However, U concentrations produced by these two samples became almost identical after flush #4; therefore, it can be concluded that either 1) the U associated with Nb-Ta oxides (which have been voluntarily added to SP-E in order to increase its U content; see section A.2.3.1.1) is not the most mobile fraction of this element, or 2) the system reached a solubility limit independently of the initial bulk-rock U content. Occurrences of natural waters with elevated U concentrations (100s or even 1,000s of $\mu\text{g/L}$) have long been reported from granitic areas worldwide, such as southern Finland (Asikainen and Kahlos, 1979; Prat et al., 2009), northwestern South Korea (Baik et al., 2015), the Canadian Shield in Manitoba (Gascoyne, 1989, 2004), and western-central areas of Yukon (Skierszkan et al., 2020a,b). Thermodynamic U speciation calculations in these studies (and also in the present one; see section A.3.3.5) have highlighted the predominance of calcium-uranyl-carbonate complexes ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$ and $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$) in these waters at near-neutral pH. In some of these cases (Prat et al., 2009; Baik et al., 2015), the presence of these very mobile calcium-uranyl-carbonate complexes has been experimentally demonstrated by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS).

Aluminum concentrations followed a pattern similar, albeit less marked, than other major elements (Na, K, Li), but they were one to two orders of magnitude lower. This highlights the difference in mobility with the more easily released Li, Na, K, and especially Ca due to various phenomena such as cation exchange and incongruent dissolution. Interestingly, Al concentrations were similar in weathering cells and in columns (usually between 0.05-0.1 mg/L) while concentrations of other elements are generally lower in weathering cells. Drainage by mechanical vacuum (as in weathering cells) might leave less residual moisture and thus less opportunities for secondary minerals to precipitate and scavenge Al than unaided gravity drainage (as in columns). In columns, Al scavenging by colloids has been evidenced (see section A.3.3.4.). An exception would be DMST

in column, which contains almost no $< 850 \mu\text{m}$ particles and as a consequence, drains easily and retains almost no moisture afterwards.

Iron and Mn concentrations (not shown) never exceeded 0.5 mg/L and usually stayed well under 0.1 mg/L for all samples at all scales. Beryllium concentrations (not shown) never exceeded 1 $\mu\text{g/L}$, which was to be expected with neutral to slightly alkaline, pegmatitic waters (Krainov, 1973).

As for electrical conductivities, sample DMST in column consistently produced the lowest concentrations for almost all the surveyed elements, owing to its coarser grain size distribution. For this sample, concentrations showed less variability, but still generally followed a slow, somewhat declining trend. However, its crushed version in weathering cells (DMST-C) showed a geochemical behavior very similar to that of the parent ore (SP-C), with minor differences attributable to mineralogical differences such as, for example, a lower spodumene content in DMST than in SP translating into lower Li concentrations produced by DMST.



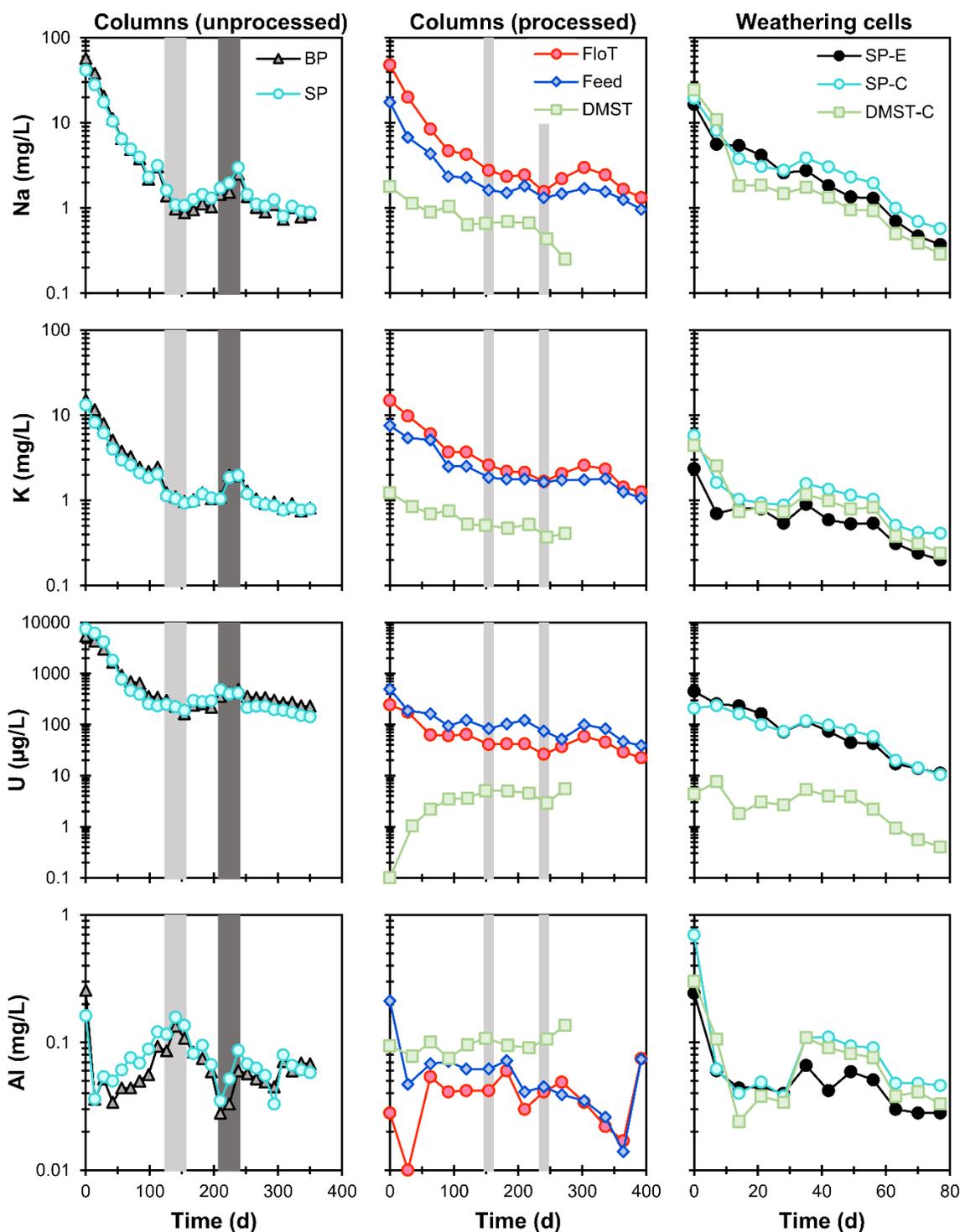


Figure A.8 Kinetic test results. Shaded zones indicate changes in hydric regime: increase (light gray) or decrease (heavy gray) of the flushing water volume. Calcium results for weathering cells were omitted due to analytical errors. BP = barren pegmatite, SP = spodumene-pegmatite, FloT = flotation tailings, Feed = crushed and sieved ore, DMST = dense medium separation tailings, SP-E = dense minerals-enriched spodumene-pegmatite, SP-C = crushed spodumene-pegmatite, DMST-C = crushed dense medium separation tailings.

A.3.3.3 Effects of hydric regime variations on water quality

Hydric regime variations (HRV) (shaded zones on Figure A.8) had contrasted effects on the studied parameters. The pH and Eh values remained unaffected whichever variation was applied. For samples BP and SP, a general pattern is that an increase in flushing water will decrease alkalinity, electrical conductivity, and elemental concentrations; whereas a decrease in flushing water will increase them. For electrical conductivity, K, and Li concentrations, variations were proportional to HRV (at $\pm 15\%$), that is, doubling/halving the volume of flushing water halved/doubled the parameter, essentially like a dilution factor. Alkalinity, Ca, Na, and U concentrations were more sensitive and responded less proportionally to HRV, but still followed the general response trend. Al, however, reacted the opposite way: increasing the flushing water volume increased Al concentrations, and decreasing the flushing water volume decreased them, although they remained around or under 0.1 mg/L. For samples FloT, Feed, and DMST, no clear effects of HRV are evident; it seems that the followed protocol for these samples (no consecutive HRV) did not allow enough time for concentration variations to undoubtedly stand out from regular flushing events.

A.3.3.4 Comparison between 0.45 and 0.22 μm filtrations

For samples SP and BP, differences between 0.45 and 0.22 μm filtrations reveal that Al and Fe have always a positive difference (i.e. Al and Fe concentrations are always higher in leachates filtered at 0.45 μm than in leachates filtered at 0.22 μm), with means of 23.2 and 33.4% for Al and 14.2 and 32.6% for Fe, respectively (Table A.4). At neutral and slightly alkaline pH, these two elements are known to precipitate as (hydr)oxides. This results in colloids that can pass filters, artificially increasing reported concentrations; erroneously high concentrations can in turn bias thermodynamic equilibrium calculations such as saturation indices of secondary Al and Fe minerals (Nordstrom, 2011). Differences for Ca, K, Li, Mn, Na, and U, are generally close to $\pm 1\%$, indicating that these elements do not form colloids or adsorb on them. Such small differences can rather be attributed to analytical repeatability. For processed samples (Feed, FloT, DMST), Al and Fe concentrations were already very low (generally $< 0,1$ mg/L), thus differences between 0.45 and 0.22 μm filtrations are very small and difficult to attribute to physico-chemical phenomena or simply to repeatability errors. Indeed, for these samples, the mean difference between 0.45 and 0.22 μm filtrations is no more than $\pm 1.5\%$ for Ca, Na, K, and Li, and $\pm 6\%$ for Al (Table A.4); the

mean differences for Fe and Mn were not calculated due to too many values being under detection limits (respectively 0.006 and 0.002 mg/L).

Table A.4 Mean concentration differences ($\% \pm$ standard deviation) between 0.45 and 0.22 μm filtrations for column tests leachates.

Element	Spodumene-pegmatite (SP)	Barren pegmatite (BP)	Flotation tailings (FloT)	Crushed and sieved ore (Feed)	Dense medium separation tailings (DMST)
Al	23.2 \pm 17.2	33.4 \pm 20.5	0.9 \pm 14.7	1.6 \pm 22.8	6.0 \pm 10.8
Ca	0.5 \pm 2.2	0.7 \pm 2.7	0.7 \pm 1.3	-0.8 \pm 1.4	-0.6 \pm 1.7
Fe	14.2 \pm 12.1	32.6 \pm 32.8	*	*	*
K	-0.9 \pm 6.8	1.6 \pm 7.5	0.8 \pm 1.7	-0.9 \pm 3.4	0.6 \pm 3.8
Li	-0.5 \pm 3.3	-1.1 \pm 6.6	0.8 \pm 1.6	-0.6 \pm 1.8	0.4 \pm 2.4
Mn	1.9 \pm 3.7	2.5 \pm 3.8	*	*	*
Na	-0.3 \pm 4.3	2.6 \pm 6.3	1.4 \pm 1.8	-0.3 \pm 2.4	0.8 \pm 4.5
U	-3.3 \pm 6.9	-4.7 \pm 7.6	-6.5 \pm 17.1	1.2 \pm 20.9	*

*Concentrations for this sample were too low to calculate a meaningful mean

A.3.3.5 Thermodynamic equilibrium calculations

SIs for columns tests (Table A.5) give interesting insights on the likelihood of a given mineral to dissolve or precipitate. Plagioclase feldspars have negative SIs corresponding to their relative reactivity, with the calcic end-member (anorthite) having a lower SI than the sodic end-member (albite). While the major K-bearing minerals (potassic feldspar and muscovite) have positive SIs, the latter's SI is about three times higher than the former's, indicating that muscovite is much less likely to dissolve than the potassic feldspars. Similarly, spodumene's mean SIs are negative for all samples, while petalite's are positive. Given petalite's rarity and its positive SIs, it is unlikely that this mineral contributes significantly to Li release.

Among all the minerals present in Visual MINTEQ's database, possible precipitates for which SIs are positive can be divided into two groups: (hydr)oxides, predominantly Al- and Fe-bearing (only sometimes for Fe), and clay minerals. Among those groups, clay minerals have consistently the

highest SIs. This is not surprising considering clay minerals are often the end-product of many weathered silicates, including feldspars and spodumene (Singh and Gilkes, 1993; Wilson, 2004). While Al and Fe "real" concentrations might be lower due to colloids passing the 0.45 μm filter (see section A.3.3.4), using results from 0.22 μm filtration as input in the calculations only marginally changes SIs and does not change these general conclusions. Interestingly, SIs for the various minerals are similar from one column to another, meaning that the samples' water chemistry and initial mineralogical assemblage are not sufficiently different to generate diverging thermodynamic calculation results.

While uraninite is unsurprisingly strongly under-saturated in the studied slightly alkaline and oxic systems, uranyl silicate minerals show contrasted SIs. Haiweeite SIs are positive for the lesser-processed samples (SP, BP, Feed) and negative for the tailings samples (FloT and DMST). When using the solubility constant logarithm ($\log K_{\text{sp}}$) from the thermo.tdat database ($\log K_{\text{sp}} = -33.363$), uranophane SIs are very elevated for all columns, often exceeding 40, indicating this mineral would be likely to precipitate (or unlikely to dissolve). These values are similar to those obtained by Baik and Cho (2022) for granitic waters with various U concentrations. However, when using the experimental value from Shvareva et al. (2011) ($\log K_{\text{sp}} = 10.82$), uranophane SIs become negative, with means ranging from -0.1 to -4.5 (Table A.5). Finding context-relevant data is challenging, because solubility experiments are often conducted on synthetic materials (such as in Shvareva et al., 2011) with ideal compositions and in precise settings; here, the U-bearing minerals are impurity-ridden and billion years-old and even their identification is difficult. Furthermore, SIs do not take into account kinetics (time needed for minerals to dissolve or precipitate), are calculated for the leachates exiting the columns (the composition of the actual liquid coming into contact with the minerals may vary inside the column) and assume thermodynamic equilibrium within the system (which might not have been reached yet). Nevertheless, studies increasingly outline the role of calcium-uranyl-carbonate complexation in promoting U mobility, inhibiting U-minerals precipitation (Schmeide et al., 2014). Here, thermodynamic equilibrium calculations indicate that $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ and $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ each account for alternatively between 33 and 60% of dissolved U (generally more than 90% together), with U-carbonate complexes making up the remainder.

Table A.5 Saturation indices (mean \pm standard deviation) for selected initial minerals and possible precipitates for column results (0.45 μm filtration).

Mineral	Barren pegmatite (BP)	Spodumene- pegmatite (SP)	Crushed and sieved ore (Feed)	Flotation tailings (FloT)	Dense medium separation tailings (DMST)
Initial minerals					
Albite	-0.81 \pm 0.85	-0.89 \pm 0.75	-0.35 \pm 0.62	-0.95 \pm 2.41	-1.67 \pm 0.18
Anorthite	-3.25 \pm 0.45	-3.42 \pm 0.39	-2.84 \pm 0.53	-4.49 \pm 5.14	-3.69 \pm 0.13
K-feldspar	1.87 \pm 0.74	1.71 \pm 0.65	2.44 \pm 0.54	1.73 \pm 2.45	0.98 \pm 0.17
Muscovite	6.80 \pm 0.86	6.69 \pm 0.82	6.86 \pm 0.99	4.46 \pm 7.74	6.17 \pm 0.42
Petalite	3.41 \pm 1.92	3.66 \pm 1.82	5.72 \pm 1.17	4.28 \pm 5.01	0.70 \pm 0.34
Spodumene	-1.76 \pm 0.66	-1.52 \pm 0.69	-0.98 \pm 0.52	-1.71 \pm 2.53	-2.69 \pm 0.14
Possible precipitates					
Ferrihydrite	-0.27 \pm 4.75	-2.52 \pm 4.45	-2.11 \pm 4.54	-1.60 \pm 4.46	-2.96 \pm 4.09
Gibbsite	1.96 \pm 0.28	1.99 \pm 0.27	1.71 \pm 0.28	0.86 \pm 2.66	2.09 \pm 0.20
Kaolinite	4.63 \pm 0.55	4.56 \pm 0.55	4.50 \pm 0.60	2.82 \pm 5.28	4.46 \pm 0.39
U-bearing minerals					
Haiweeite	2.19 \pm 1.13	2.76 \pm 0.92	1.24 \pm 0.66	-0.59 \pm 0.59	-1.76 \pm 5.60
Uraninite	-17.78 \pm 2.93	-17.00 \pm 2.86	-17.83 \pm 1.96	-19.93 \pm 2.67	-16.03 \pm 4.00
Uranophane*	43.26 \pm 0.79	44.07 \pm 0.70	41.56 \pm 0.56	39.70 \pm 0.58	40.16 \pm 5.63
Uranophane**	-0.93 \pm 0.79	-0.11 \pm 0.70	-2.62 \pm 0.56	-4.48 \pm 0.58	-4.02 \pm 5.63

*Thermodynamic data from thermo.tdat database

**Thermodynamic data from Shvareva et al. (2011)

A.3.3.6 Release rates comparison

The various samples from this study all have their own grain size distribution (Table A.1) and were submitted to kinetic tests using different masses and liquid-to-solid ratios. In an attempt to compare the various samples' respective reactivities while accounting for these differences in testing conditions, release rates (in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) were calculated by dividing, for each flush, the total

recovered mass of a given analyte (in mg) by the samples' surface area (in m²) and dividing the result by the number of days (d) during which the analyte was recovered (for kinetic tests at fixed intervals such as in this study, it corresponds to the number of days between two flushing cycles) as in Equation A.2:

$$\text{Release rate} = \frac{(c_i m_L)/(SSA_S m_S)}{d} \quad (\text{A.2})$$

where c_i is the concentration of element i in the leachate (in mg/kg), m_L is the mass of recovered leachate (in kg), SSA_S is the specific surface area of the sample (in m²/kg), m_S is the mass of sample (in kg), and d is the number of days of the flushing cycle. For all samples, the first four flushes were excluded from comparisons to only compare release rates after the ultrafine particles and/or process waters have been flushed out.

As it can be seen in Figure A.9, release rates are higher (1-3 orders of magnitude) in weathering cells than in columns, owing to the more frequent flushes of the former. Release rates also tend to decrease with the degree of processing undergone by a sample: FloT, the most processed sample, constantly shows the lowest release rates. While it systematically produced the lowest concentrations in columns, DMST (section A.3.3.2) shows release rates similar to Feed and FloT, the low effluent concentrations it generates in columns being a reflect of its coarser grain size (and lower SSA) rather than a lack of reactivity.

Beneath these general patterns, individual elements have their specificities. Release rates are similar for Na and K, and one order of magnitude above these two for Ca despite Ca being 10 times less abundant than Na in the samples (Table A.1). This reflects the different relative reactivities of calcic, sodic, and potassic feldspars. Lawrence and Scheske (1997) classify anorthite (calcic end-member feldspar) as belonging to a "fast weathering" mineral group (that also includes spodumene), with a relative reactivity at pH 5 being 40 times greater than albite (sodic end-member feldspar) and K-feldspars, these two minerals pertaining to the "slow weathering" and "very slow weathering" groups, respectively. In addition, the samples contain trace calcite (section A.3.1) that adds further to Ca's release rate. Despite this, only about 1.2 wt% of the initial Ca content is released during the test duration (compared to less than 0.1 wt% for Li, for example), allowing for Ca release to theoretically persist for a long time. Release rates for Al are one order of magnitude lower than for Na and K and do not exactly follow the same patterns, suggesting incongruent

dissolution/cation exchange from feldspars rather than complete dissolution; moreover, many other major minerals (spodumene, muscovite) also contain Al, not only feldspars. Precipitation of secondary (hydr)oxide and clay minerals, suggested by thermodynamic equilibrium calculations (section A.3.3.5), can also scavenge released Al. In contrast to feldspars-related elements, Li release rates show less marked variations between the samples and scales, suggesting a slower reactivity decline of spodumene compared to feldspars over the tests' durations and after processing.

Finally, U release rates show great sensitivity to processing but not to bulk-rock abundance. As explained in section A.3.2, a variety of trace minerals that can be roughly divided into two groups host U in the samples: "primary" minerals (uraninite, U-rich zircons) often occurring in close association with Nb-Ta oxides, and "secondary" minerals (uranophane, autunite) more scattered across the rock mass filling voids and fractures. Despite containing five times more U than its non-enriched SP-C counterpart, SP-E releases U at rates identical as SP-C in weathering cells; in column, SP and BP release U at similar rates despite the former containing twice as much U as the latter. This outlines the importance of U mineralogy and water chemistry, and not only bulk abundance, in promoting its mobility. The case for highly soluble trace minerals being major U sources despite their low abundance is also supported by comparing samples with similar U contents, but processed to various degrees: the more processed sample (i.e. having been exposed multiple times to wetting for conditioning and flotation), FloT, releases U at rates down to one order of magnitude lower than samples Feed and DMST, a difference more pronounced than with other elements. Thus, release rates normalized in respect to SSA and flushing water quantity allow for more in-depth comparisons between samples than just leachates chemistry.

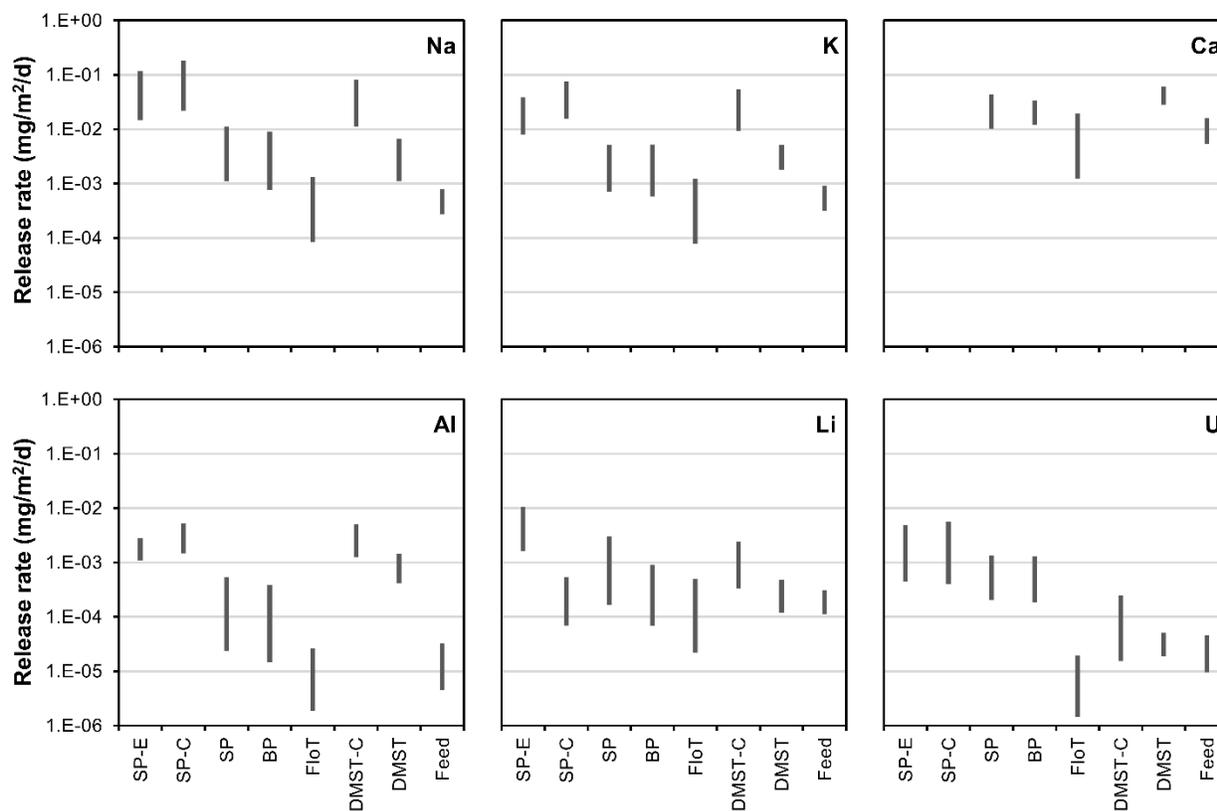


Figure A.9 Specific surface area-normalized release rates comparison for all samples. Calcium results for weathering cells were omitted due to analytical errors. Weathering cells: SP-E (dense minerals-enriched spodumene-pegmatite), SP-C (crushed spodumene-pegmatite), DMST-C (crushed dense medium separation tailings). Columns (unprocessed samples): SP (spodumene-pegmatite), BP (barren pegmatite). Columns (processed samples): FloT (flotation tailings), DMST (dense medium separation tailings), Feed (crushed and sieved ore).

A.4 Conclusions

In this study, the water quality produced under kinetic testing by materials from various stages along a pilot spodumene concentration circuit was investigated. Apart from reducing the spodumene proportion in the tailings as compared to the ore, processing does not modify markedly the mineralogy and the minerals' compositions. In columns, finer grained, processed materials (Feed and FloT) overall generated the highest electrical conductivities, alkalinities, and solutes concentrations; by contrast, the coarse grained DMST constantly was the least reactive material. Weathering cells generated solutes concentrations noticeably lower than most of the columns. Leachates composition is influenced by the major minerals (Ca, Na, K from feldspars; Li from unrecovered spodumene), but also by various trace minerals such as U-bearing oxides and silicates. All the materials generated neutral to slightly alkaline pHs. Formation of filter-passing, Al-bearing

(and lesser Fe-bearing) colloids was evidenced. Thermodynamic equilibrium calculations suggest clay minerals and Al and Fe (hydr)oxides as possible secondary minerals forming from the leachates and point to calcium-uranyl-carbonate complexation as a factor contributing to U mobility. When taking into account SSA and the volume of flushing water, it appears that the testing protocol under which the samples are more frequently flushed at higher liquid-to-solid ratios (weathering cells) consistently produces the highest release rates, while the most processed sample (flotation tailings FloT) consistently produces the lowest. These differences in the geochemical response to various testing scales are a common concern when planning a full-scale mining operation. In situ pile tests have various advantages over laboratory tests, notably being conducted under the climatic and microbiological conditions prevailing where the actual mine tailings will be stored. In combination with detailed mineralogical characterization (to identify sources of elements) and laboratory kinetic testing (to know what is released at which rate under well-constrained conditions), in situ testing can advance a step further the understanding of the geochemical behavior of geologic materials.

Acknowledgements

The authors would like to thank Simon Thibault (formerly at Nemaska Lithium), who was instrumental in initiating this project. The authors also thank Denis Isabel (Nemaska Lithium) for project overseeing. Among many individuals who contributed to this project at some point, help from Marie-Hélène Bousquet and Loïc Bécane (drill cores sampling), Joseph Tsopnang (drill core samples preparation), Marc Paquin and Mélinda Gervais (water analyses), and Alain Perreault (columns setup) was greatly appreciated. Scott Brindle and Thomas E. Gore from XPS (EPMA and QEMSCAN analyses) and Jonathan Tremblay from IOS Services Géoscientifiques are thanked for performing or supervising many of the mineralogical analyses in this study. Finally, three anonymous reviewers are thanked for their comments on an earlier version of this paper.

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Nemaska Lithium through a NSERC Collaborative Research and Development Grant (grant ID: RDCPJ 514519 - 17, B. Plante principal investigator). NSERC had no involvement in this study other than providing funding. Nemaska Lithium provided samples, background information, and logistical support.

References

- Abd El-Naby, H.H., & Dawood, Y.H. (2008). Natural attenuation of uranium and formation of autunite at the expense of apatite within an oxidizing environment, south Eastern Desert of Egypt. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3741-3755. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.011>
- Aral, H., & Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(3), 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.02.026>
- Asikainen, M., & Kahlos, H. (1979). Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(10), 1681-1686. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90187-X)
- ASTM International (2007). D422-63(2007)e2 Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. West Conshohocken.
- ASTM International (2018). D5744-18 Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. West Conshohocken. <https://doi.org/10.1520/D5744-18>
- ASTM International (2019). D4892-14(2019)e1 Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method). West Conshohocken. <https://doi.org/10.1520/D4892-14R19E01>
- Aylmore, M.G., Merigot, K., Rickard, W.D., Evans, N.J., McDonald, B.J., Catovic, E., & Spitalny, P. (2018). Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium. *Minerals Engineering*, 119, 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.010>
- Baik, M.H., & Cho, H.R. (2022). Roles of uranyl silicate minerals in the long-term mobility of uranium in fractured granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08084-1>
- Baik, M.H., Jung, E.C., & Jeong, J. (2015). Determination of uranium concentration and speciation in natural granitic groundwater using TRLFS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 305, 589-598. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3971-2>

- Bethke, C.M., & Farrell, B. (2022). The Geochemist's Workbench® Release 16 – GWB Reference Manual. Aqueous Solutions LLC, Champaign.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Environnement, Ingénierie & Développement*, 66, 14-31. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.340>
- Bradley, D.C., McCauley, A.D., & Stillings, L.L. (2017a). Mineral-deposit model for lithium-cesium-tantalum pegmatites. Scientific Investigations Report 2010-50700, United States Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir201050700>
- Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, LeeAnn, & McCauley, A.D. (2017b). Lithium, in: Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, & Bradley, D.C. (eds). Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply. United States Geological Survey Professional Paper 1802, pp. K1-K21. <https://dx.doi.org/10.3133/pp1802K>
- Bynoe, L. (2014). *Shear zone influence on the emplacement of a giant pegmatite: The Whabouchi Lithium Pegmatite, Québec, Canada*. M.Sc. thesis, University of Western Ontario.
- Carvalho, F.P., Tufa, M.B., Oliveira, J.M., & Malta, M. (2021). Radionuclides and radiation exposure in tantalite mining, Ethiopia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(4), 648-659. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00858-8>
- Černý, P., & Ercit, T.S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6), 2005-2026. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2005>
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 803-819. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Duran, C.J., Seydoux-Guillaume, A.M., Bingen, B., Gouy, S., De Parseval, P., Ingrin, J., & Guillaume, D. (2016). Fluid-mediated alteration of (Y, REE, U, Th)–(Nb, Ta, Ti) oxide minerals in granitic pegmatite from the Evje-Iveland district, southern Norway. *Mineralogy and Petrology*, 110, 581-599. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0436-4>

- Gascoyne, M. (1989). High levels of uranium and radium in groundwaters at Canada's Underground Research Laboratory, Lac du Bonnet, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*, 4(6), 577-591. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90068-1](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90068-1)
- Gascoyne, M. (2004). Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. *Applied Geochemistry*, 19(4), 519-560. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00155-0)
- Geisler, T., Schaltegger, U., & Tomaschek, F. (2007). Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, 3(1), 43-50. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.43>
- Ginzburg, A.I. (1959). Spodumen i processy ego izmeneniya [Spodumene and its alteration processes]. *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya Akademiyi Nauk SSSR [Works of the Mineralogical Museum of the Academy of Sciences of the USSR]*, 9, 19-52.
- Glover, A.S., Rogers, W.Z., & Barton, J.E. (2012). Granitic pegmatites: Storehouses of industrial minerals. *Elements*, 8(4), 269-273. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.4.269>
- Grosjean, C., Miranda, P.H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735-1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Gustafsson, J.P. (2013). Visual MINTEQ version 3.1. Available from: <https://vminteq.com/> (accessed 26 January 2022).
- Jamieson, H.E., Walker, S.R., & Parsons, M.B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *Applied Geochemistry*, 57, 85-105. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.014>
- Kaeter, D., Barros, R., & Menuge, J. F. (2021). Metasomatic high field strength element, tin, and base metal enrichment processes in lithium pegmatites from Southeast Ireland. *Economic Geology*, 116(1), 169-198. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4784>
- Karavaiko, G.I., Avakyan, Z.A., Krutsko, V.S., Mel'nikova, E.O., Zhdanov, A.V., & Piskunov, V.P. (1979). Microbiological investigations of a spodumene deposit. *Mikrobiologiya*, 48(3), 502-508.

- Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., & Wallington, T.J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48, 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>
- Krainov, S.R. (1973). Geokhimiya redkikh elementov v podzemnykh vodakh [Geochemistry of rare elements in underground waters]. Nedra, Moscow.
- Krall, L., Sandström, B., Tullborg, E. L., & Evins, L. Z. (2015). Natural uranium in Forsmark, Sweden: The solid phase. *Applied Geochemistry*, 59, 178-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.020>
- Lawrence, R.W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32, 100-106. <https://doi.org/10.1007/s002540050198>
- Lehmann, B., Halder, S., Munana, J. R., de la Paix Ngizimana, J., & Biryabarema, M. (2014). The geochemical signature of rare-metal pegmatites in Central Africa: magmatic rocks in the Gatumba tin–tantalum mining district, Rwanda. *Journal of Geochemical Exploration*, 144, 528-538. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.012>
- Linnen, R.L., Van Lichtervelde, M., & Černý, P. (2012). Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8(4), 275-280. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.4.275>
- London, D. (2017). Reading Pegmatites: Part 3-What Lithium Minerals Say. *Rocks & Minerals*, 92(2), 144-157. <https://doi.org/10.1080/00357529.2017.1252636>
- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101, 349-383. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020>
- Ma, L., Huang, Y., Zhao, K., Deng, H., Tian, Q., & Yan, M. (2021). Removal of uranium from acidic aqueous solution by natural fluorapatite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106600. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106600>
- Maguran, D., Dupéré, M., Gagnon, R., Anson, J., Boyd, A., Gravel, A.-F., ... & Tremblay, D. (2019). *NI 43-101 Technical Report: Report on the Estimate to Complete for the Whabouchi Lithium Mine and Shawinigan Electrochemical Plant, Nemaska Project*. DRA/Met-Chem, Montréal.

- Mamonov, A., Puntervold, T., Strand, S., Hetland, B., Andersen, Y., Wealth, A., & Nadeau, P.H. (2020). Contribution of Feldspar Minerals to pH during Smart Water EOR Processes in Sandstones. *Energy Fuels*, 34, 55-64. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01064>
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles (MERN) du Québec (2022). Système d'information géominière du Québec (SIGÉOM). Available from: https://sigeom.mines.gouv.qc.ca/signet/classes/I1102_indexAccueil?l=f (accessed 4 October 2022).
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC) du Québec (2020). *Guide de caractérisation des résidus miniers et du minéral*. Québec, 52 p. <http://www.environnement.gouv.qc.ca/Industriel/secteur-minier/guide-caracterisation-mineral.pdf> (accessed 5 September 2022).
- Müller, A., Reimer, F., Wall, F., Williamson, B., Menuge, J., Brönnner, M., ... & Rausa, A. (2022). GREENPEG – exploration for pegmatite minerals to feed the energy transition: first steps towards the Green Stone Age. *Geological Society, London, Special Publications*, 526, 193-218. <https://doi.org/10.1144/SP526-2021-189>
- Nieder, R., Weber, T. K., Paulmann, I., Muwanga, A., Owor, M., Naramabuye, F. X., ... & Pohl, W. (2014). The geochemical signature of rare-metal pegmatites in the Central Africa Region: Soils, plants, water and stream sediments in the Gatumba tin–tantalum mining district, Rwanda. *Journal of Geochemical Exploration*, 144, 539-551. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.025>
- Nordstrom, D.K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777-1791. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.002>
- Parbhakar-Fox, A., & Lottermoser, B.G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, 82, 107-124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.015>

- Parbhakar-Fox, A., Lottermoser, B., & Bradshaw, D. (2013). Evaluating waste rock mineralogy and microtexture during kinetic testing for improved acid rock drainage prediction. *Minerals Engineering*, 52, 111-124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.022>
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011). Kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells to characterize the potential to generate contaminated neutral drainage. *Mine Water and the Environment*, 30, 22-37. <https://doi.org/10.1007/s10230-010-0131-3>
- Plante, B., Schudel, G., & Benzaazoua, M. (2020). Prediction of Acid Mine Drainage, in: Bussière, B., & Guittonny, M. (Eds.). *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (1st ed.). CRC Press, Boca Raton, pp. 21-46. <https://doi.org/10.1201/9781315166698>
- Prat, O., Vercouter, T., Ansoberlo, E., Fichet, P., Perret, P., Kurttio, P., & Salonen, L. (2009). Uranium speciation in drinking water from drilled wells in southern Finland and its potential links to health effects. *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3941-3946. <https://doi.org/10.1021/es803658e>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2022). Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate. *Applied Geochemistry*, 146, 105481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>
- Schmeide, K., Gürtler, S., Müller, K., Steudtner, R., Joseph, C., Bok, F., & Brendler, V. (2014). Interaction of U (VI) with Äspö diorite: A batch and in situ ATR FT-IR sorption study. *Applied Geochemistry*, 49, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.003>
- Shvareva, T.Y., Mazeina, L., Gorman-Lewis, D., Burns, P.C., Szymanowski, J E., Fein, J.B., & Navrotsky, A. (2011). Thermodynamic characterization of boltwoodite and uranophane: Enthalpy of formation and aqueous solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18), 5269-5282. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.041>
- Simmons, W.B.S., & Webber, K.L. (2008). Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy*, 20(4), 421-438. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1833>
- Singh, B., & Gilkes, R. (1993). Weathering of spodumene to smectite in a lateritic environment. *Clays and Clay Minerals*, 41(5), 624-630. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410513>

- Skierszkan, E.K., Dockrey, J.W., Mayer, K.U., & Beckie, R.D. (2020a). Release of geogenic uranium and arsenic results in water-quality impacts in a subarctic permafrost region of granitic and metamorphic geology. *Journal of Geochemical Exploration*, 217, 106607. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106607>
- Skierszkan, E.K., Dockrey, J.W., Mayer, K.U., Bondici, V.F., McBeth, J.M., & Beckie, R.D. (2020b). Geochemical Controls on Uranium Release from Neutral-pH Rock Drainage Produced by Weathering of Granite, Gneiss, and Schist. *Minerals*, 10(12), 1104. <https://doi.org/10.3390/min10121104>
- Smith, L.J., Moncur, M.C., Neuner, M., Gupton, M., Blowes, D.W., Smith, L., & Segó, D.C. (2013). The Diavik Waste Rock Project: Design, construction, and instrumentation of field-scale experimental waste-rock piles. *Applied Geochemistry*, 36, 187-199. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.026>
- Steiner, B.M. (2019). Tools and workflows for grassroots Li–Cs–Ta (LCT) pegmatite exploration. *Minerals*, 9(8), 499. <https://doi.org/10.3390/min9080499>
- Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- United States Geological Survey (USGS) (2022). Mineral Commodity Summaries 2022. Reston. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>
- Wilson, M.J. (2004). Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, 39(3), 233-266. <https://doi.org/10.1180/0009855043930133>

ANNEXE B ARTICLE 2 : « MULTI-YEAR IN SITU HYDROGEOCHEMICAL MONITORING OF HARD ROCK LITHIUM MINE TAILINGS IN A LARGE-SCALE EXPERIMENTAL PILE »

Cet article a été soumis le 16 novembre 2023 au *Journal of Environmental Management* et est en cours d'évaluation au moment de déposer cette thèse (décembre 2023). La présente annexe en reproduit le texte intégral tel que soumis à la revue.

Auteurs

Tomy Roy^a, Benoît Plante^a, Isabelle Demers^a, Mostafa Benzaazoua^{a,b}, Denis Isabel^c

^aInstitut de recherche en mines et en environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, J9X 5E4, Canada

^bMohammed VI Polytechnic University (UM6P), Geology & Sustainable Mining Institute (GSMI), Lot 660, Hay Moulay Rachid, Benguerir, 43150, Morocco

^cNemaska Lithium, 600 boulevard de Maisonneuve Ouest, suite 750, Montréal, QC, H3A 3J2, Canada

CRedit authorship contribution statement

Tomy Roy: Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation, Data curation, Formal analysis, Visualization, Writing - original draft. **Benoît Plante:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Isabelle Demers:** Formal analysis, Writing - review & editing, Supervision. **Mostafa Benzaazoua:** Writing - review & editing, Supervision. **Denis Isabel:** Writing - review & editing.

Highlights

- In situ, large-scale lithium (spodumene) mine tailings pile monitored for 4 years
- Good agreement between lab and field geochemical results
- Iron (from residual ferrosilicon) main geochemical difference between lab and field
- Rapid hydrogeological response to climatic events, strong seasonal patterns
- Net infiltration through the tailings estimated to be 55% of total rain in 2021

Keywords

Lithium, Spodumene, Mine drainage, Geochemistry, Hydrogeology, Scale-up

Abstract

Spodumene, a lithian mineral found in granitic pegmatites, is a major source of lithium. In situ, multi-year and large-scale (> 10s of tons) predictive hydrogeochemical studies can be of great value for informing mine waste rock and tailings management, not least because the material is exposed to the actual climate where it is meant to be stored. However, such studies are rare given their cost and size, and previous ones have focused mainly on sulfide-bearing materials. An experimental field cell filled with spodumene beneficiation tailings was built at the Whabouchi lithium mine site in northern Québec (Canada) and monitored during four consecutive years. In parallel, column laboratory kinetic testing on the same material was conducted for water quality parameters to compare the effect of testing scales on the geochemical behavior. Geochemical results and release rates were overall similar between laboratory and field, and consistent with previously published laboratory results for materials from the same site. The leachates were neutral to slightly alkaline, with ions from feldspars ($\text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$) and residual spodumene (Li) being notable solutes. Concentrations for most solutes surveyed remained higher in the field after four years than in columns at the end of the experiment. One major difference between laboratory and field was a brief (less than 2 years) increase in iron concentrations from the field cell, resulting in Fe-oxyhydroxides precipitation, that was not observed in laboratory. The source of this iron is arguably residual ferrosilicon (used for dense medium separation) and this difference is attributed to the different testing conditions and configurations in the laboratory versus in situ. Field hydrogeological results highlight strong seasonal patterns and the rapid response of this sand-like, sulfide-poor material to ambient temperature changes and wetting-drying events. The tailings both wet and drain rapidly and easily given their water retention curve and the range of matrix suctions recorded during frost-free months. Net infiltration through the tailings was estimated to represent 55% of total precipitation in summer (June-October) 2021. This study provides a comprehensive assessment of the environmental behavior of hard-rock lithium mine tailings under real, sub-arctic climatic conditions and outlines similarities and differences between laboratory- and field-generated geochemical results.

B.1 Introduction

The rapid development of the battery industry, especially for the electrification of transports, currently increases global prices and demand for lithium (Li) (USGS, 2023). The aluminosilicate spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) is one of the main sources of Li, being present in deposits on all continents (Grosjean et al., 2012). Spodumene is most often found in granitic pegmatites, a type of hard rock characterized by its high quartz and feldspars content as well as an abundance of accessory and trace minerals bearing diverse elements such as Be, Cs, Nb, Ta, U, and Sn, among others (London, 2018).

Predicting how a given mine waste can affect water quality is needed to plan environmentally-sound management strategies upstream, and there are several testing methods to do so. Laboratory kinetic leaching tests, where the studied material is submitted to several wetting-drying cycles (over a period of time ranging from weeks to years) and the leachates produced are collected and analyzed, are extensively used and follow a wide variety of standardized or customized protocols (e.g. Bouzahzah et al., 2014; Parbhakar-Fox and Lottermoser, 2015; Plante et al., 2020). Field test piles and cells, however, are less common due notably to their size (often several tons or hundreds of tons of materials, compared to grams or kilograms in most laboratory-scale tests) and the construction and monitoring costs (Parbhakar-Fox and Lottermoser, 2015), especially if they are located in a remote site. Recent studies where field test results have been compared with laboratory-scale test results include the series of articles about the Lac Tio iron and titanium mine in Québec, Canada (e.g. Plante et al., 2014), the Diavik diamond mine in the Northwest Territories, Canada (e.g. Langman et al., 2015), and the Antamina polymetallic (mainly copper and zinc) mine in Peru (Vriens et al., 2019, 2020). These studies are about waste rocks (not mineral beneficiation tailings) and focus on acidity generation and/or base metals (e.g. Fe, Ni, Cu, Zn) leaching from the oxidation of sulfidic minerals. Maest and Nordstrom (2017) recognize 16 factors that affect leachate concentrations and release rates obtained with laboratory humidity cell tests when compared to actual field results, notably climatic (temperature, hydric regime, humidity) and physical (sample preparation if any, particle size and surface area). Indeed, when all other possible differences between scales are known and properly isolated, liquid-to-solid ratios (Plante et al., 2014) or reactive mineral surface area (Vriens et al., 2020) can largely, but not solely, explain the scale dependence of geochemical weathering and release rates.

Multi-year field studies about the hydrogeological behavior of mine waste are necessary to fully capture how a given material interacts with and responds to its ambient climatic conditions. Such studies were previously conducted at the Diavik (Neuner et al., 2013) and Faro, Yukon, Canada (Bao et al., 2020, 2022) mine sites under arctic and sub-arctic climates, respectively. Such studies also allow to, among others, estimate or measure net infiltration through the mine waste (Neuner et al., 2013; Bao et al., 2022) which is a critical parameter to know to inform potential reclamation plans (Bussière and Guittonny, 2020).

However, both laboratory and field studies about the environmental hydrogeochemistry of lithium mine tailings are very scarce (Bradley et al., 2017a, b). At the laboratory scale, various materials from the Whabouchi (Québec, Canada) mine site, including fresh tailings, were submitted to kinetic tests and mineralogical characterization by Roy et al. (2023). There are a handful of field studies that were conducted many years after deposition, on vegetated tailings (Roy et al., 2022), on tailings overlaid by a caesium chemicals manufacturing residue (Solylo, 2012), and on tailings from lithium chemicals manufacturing from hard-rock concentrates (Schaar, 2009).

The main objective of this study is to assess the hydrogeochemical behavior of hard-rock lithium mine tailings under real outdoors climatic conditions over four years. To do so, a field-scale test pile was built and instrumented. Field water quality results are compared with laboratory-scale (column test) results, and the tailings' physical characteristics (volumetric water content, internal temperature, matrix suction) are monitored and analyzed in relation to the ambient climate. These results will help to understand the main lab-to-field scale effects on this kind of mine waste, the tailings pile's response to climatic variations, and will allow to estimate actual water infiltration through the pile.

B.2 Materials and Methods

B.2.1 Site description

The Whabouchi mine project (51°40'55"N, 75°50'57"W) is located 28 km east of the Cree community of Nemaska in northern Québec, Canada (Figure B.1A). The orebody is a large and poorly zoned albite-spodumene pegmatite dykes swarm hosted in amphibolite, with measured and indicated ore reserves exceeding 38 Mt grading 1.45% Li₂O on average (Maguran et al., 2019). Nemaska Lithium is currently developing the site and sampled several thousand tonnes of rock

from a small surface quarry (Figure B.1B) in 2016 and 2017 to conduct various pilot mineral processing tests. In short, the ore was crushed and screened at $850\ \mu\text{m}$; the screen oversize was submitted to a two-stage dense medium separation (using an aqueous suspension of ferrosilicon as dense medium), and the fraction rejected at the second separation stage was sent along the screen undersize to regrinding ($< 500\ \mu\text{m}$) and spodumene flotation. The spodumene flotation tailings were then dewatered to $< 15\ \text{wt}\%$ humidity using a filter press. More details about these tests and the materials they generated are given in Maguran et al. (2019) and Roy et al. (2023). The site has a sub-arctic climate, with negative ($^{\circ}\text{C}$) daytime temperatures typically occurring from late October to late April.

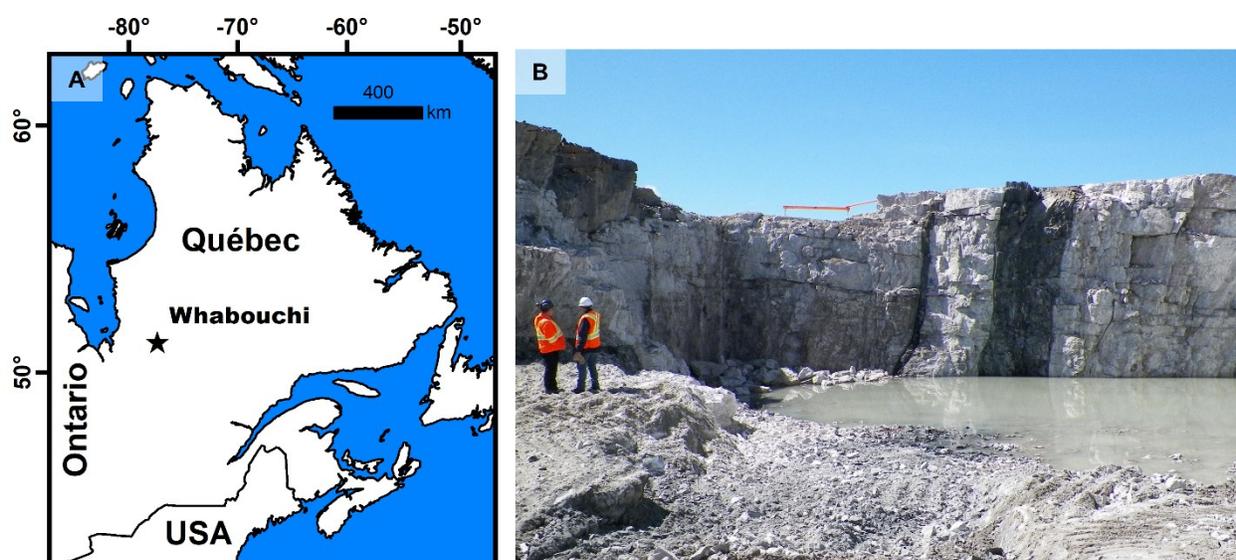


Figure B.1 A) General map of Québec showing the Whabouchi mine site's location. B) View (May 2017) of the small surface quarry from where ore (whiteish rocks) was extracted for pilot processing tests. People for scale.

B.2.2 Construction and instrumentation of the experimental field cell

In October 2017, an experimental field cell was built on the Whabouchi mine site (Figure B.2A). The cell is a $21\ \text{m} \times 21\ \text{m}$ truncated square pyramid consisting of a coarse waste rock dike surrounding tailings. The waste rock is not the focus of this paper; although not quantified, its permeability is greater than that of the tailings because it consists of centimetric to metric blocks without enough fine particles to fill all the space between the blocks. The tailings placed in the cell are a mix (50 wt% each) of spodumene flotation tailings and $< 850\ \mu\text{m}$ particles from ore screening. Prior to being placed in the cell, the tailings (12 wt% initial humidity) were mechanically

homogenized on a clean surface. A total of 82 m³ of tailings were deposited in two layers that were each compacted using a vibrating plate compactor (Figure B.2B). Tailings samples for laboratory assays were collected at random moments and places during construction and filling of the field cell. Initial porosity (mean $n = 0.46$) was calculated from bulk density measurements made by collecting compacted tailings samples (one from each corner and center for both layers, 10 samples in total) in a metal ring of known volume pressed in the tailings. The tailings are deposited on an impervious polyvinyl chloride geomembrane with a central drain connected to a tipping bucket flow gauge (TB0.5L, HyQuest Solutions). The flow gauge was fully functional only between May and October 2019. Probes measuring the volumetric water content (θ_w) and soil temperature (ECH₂O 5TM, METER Group Inc., 6 hours measurement interval), and matrix suction (ψ) (WATERMARK, Irrrometer Company Inc., 4 hours measurement interval) were installed at depths of 0.1 and 0.4 m below ground surface (mbgs) at two locations: at the center of the cell above the drain and at a lateral distance of 1 m of the waste rocks dike on the western side (Figure B.2C). The probes were positioned as to not interfere with their respective measurement volumes. Data from the 5TM sensors were calibrated specifically for the cell-filling tailings following a procedure from Coulombe (2012). In October 2019, a weather monitoring station (HOBO station kit, Onset) was installed 2 m away from the field cell, at 2 m above the ground level, recording hourly air temperature, dew point, wind speed and direction, relative humidity, and solar radiation. From May to October 2021, liquid precipitation (rain) was also measured.

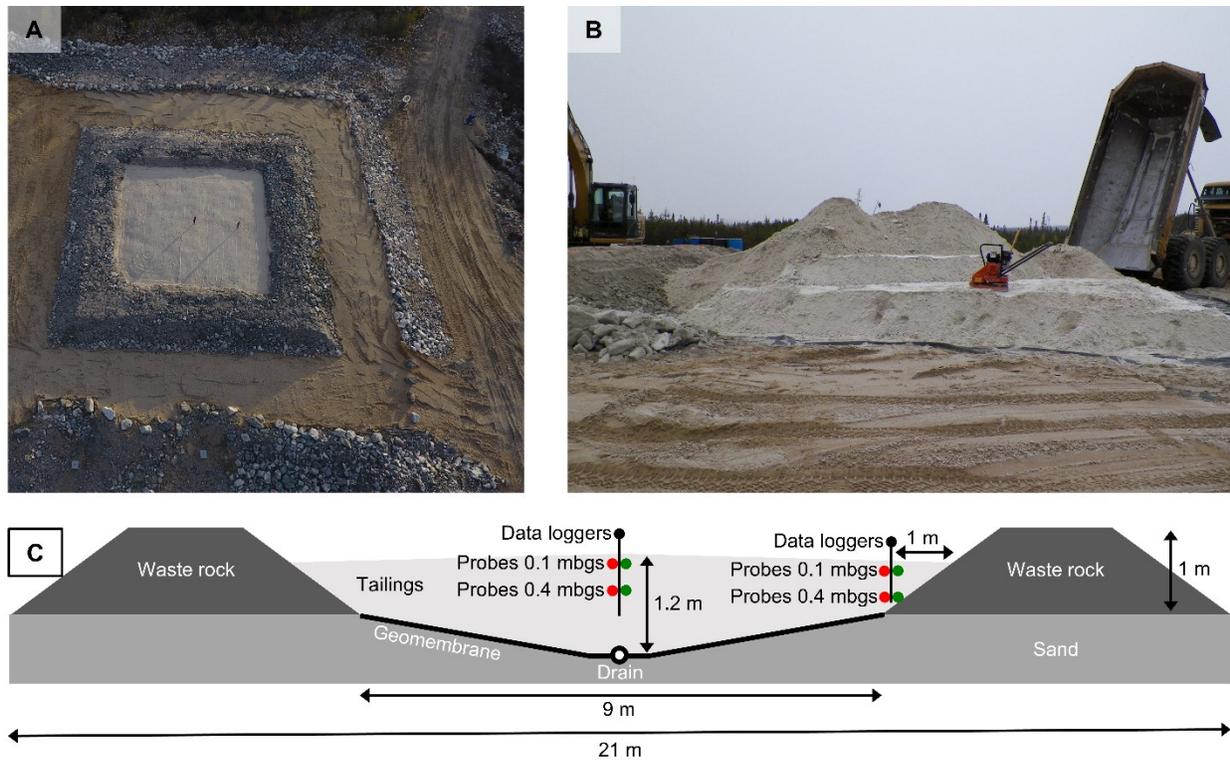


Figure B.2 A) Aerial view of the completed experimental field cell in October 2017 (courtesy of Nemaska Lithium). B) View of the experimental field cell during its construction showing different layers of tailings being compacted after deposition. C) Schematic cross-sectional view of the experimental field cell showing its measurements and where the probes are located (vertical exaggeration: 1.4x).

B.2.3 Tailings characterization

B.2.3.1 Physical and hydrogeological characterization

Particle-size distribution was determined by sieving following a standard method (ASTM International, 2007). The specific gravity (G_s) of the tailings particles was measured using a Micromeritics helium pycnometer following a standard method (ASTM International, 2019). The specific surface area (SSA) was estimated from the grain size distribution using Equation B.1:

$$SSA = \frac{6}{\rho} \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{d_i} \quad (B.1)$$

where ρ is the sample's density (kg m^{-3}), and c_i is the mass (kg) of the i fraction having a d_i diameter (m). Saturated hydraulic conductivity (k_{sat}) was determined following standard methods in duplicate using a laboratory permeameter (ASTM International, 2022). Results were corrected for temperature. The (drainage) water retention curve (WRC) was determined in laboratory following

a method from Peregoedova (2012) using a 1 m-tall column having a 15 cm-internal diameter. Laboratory k_{sat} ($n = 0.42\text{-}0.43$) and WRC ($n = 0.44$) determination procedures were performed at a compaction similar to that of the field cell ($n = 0.46$). The laboratory WRC was computed in the RETC program (van Genuchten et al., 1991) to obtain the van Genuchten descriptive parameters (α_{vG} and n_{vG}) and to estimate the permeability function ($k[\psi]$).

B.2.3.2 Chemical and mineralogical characterization

Total C and S contents were measured by infrared (IR) analysis after combustion using an Eltra CS-2000 induction furnace. Whole-rock digestion was performed at an external laboratory (SGS Canada) using a sodium peroxide fusion followed by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analyses, except for Ca and Na which were determined by a HCl/HClO₄/HF/HNO₃ digestion followed by an ICP-MS analysis. The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) using DIFFRAC.EVA software (version 5.2) to identify minerals and DIFFEAC.TOPAS software (version 4.2) with a Rietveld refinement to quantify them. This method typically cannot quantify accurately minerals under 1 wt%, notably due to background noise and peaks overlapping. Mineral quantification by XRD is also sensitive to biases arising from crystal shapes and tends to overestimate platy minerals such as micas, for example. Diffractograms were acquired at an external laboratory (XPS Expert Process Solutions, Ontario, Canada) with a Bruker D8 advance diffractometer equipped with CoK α radiation generated at 35 kV and 40 mA at an acquisition rate of 0.02° and 0.185 s per step for 2 θ values between 5 and 70°. Observations of secondary precipitates retrieved from the flow gauge were performed on epoxy polished sections using an optical microscope and a Hitachi S-3500 N scanning electron microscope (20 kV beam, carbon-coated polished section). More detailed mineralogical investigations on the parent materials and other tailings from the Whabouchi mine site were performed by Roy et al. (2023).

B.2.4 Laboratory control column

The geochemical behavior of the tailings was also evaluated in laboratory. A 50-cm high column with a 15 cm internal diameter was filled with approximately 14,2 kg of material at a compaction ($n = 0.40$) similar (albeit slightly higher) to that of the field cell and submitted to kinetic testing. At the beginning of each month-long leaching cycle, 2 L of deionized water were added on the top of the column, equivalent to approximately 110 mm of rain. While there are no publicly available

historical climatic data for the area around the Whabouchi site, this monthly quantity was estimated to be realistic based upon data from other locations in Québec. After a contact time of 4 h, an outlet valve at the bottom of the column was opened, allowing free drainage. The leachate is then collected the next day. A porous ceramic lies under the material, preventing finer particles loss without interfering with drainage. The column was leached 14 times over 14 months.

B.2.5 Field and laboratory leachates analysis

Following collection in plastic containers, unfiltered leachates were analyzed the same day for pH, Eh, electrical conductivity, alkalinity, and acidity. Properly calibrated probes were used for pH, Eh, and electrical conductivity. Alkalinity and acidity were determined by titration with H₂SO₄ (4.5 end pH) and NaOH (8.3 end pH), respectively. Major and trace ions were measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and ICP-MS on aliquots that were filtered through 0.45 µm nylon filters and acidified with 2% HNO₃ (environmental grade). For the field cell, supplementary aliquots were produced the same day as collection to analyze anions by ion chromatography (IC) and total (dissolved + colloids) concentrations. IC was determined on unpreserved aliquots filtered through 0.45 µm nylon filters. Total concentrations were measured on unfiltered aliquots that were acidified with 2% HNO₃ (environmental grade). ICP field samples for 2021 were analyzed at an external laboratory (Activation Laboratories, Ontario, Canada).

B.2.6 Geochemical equilibrium calculations

The Visual MINTEQ (version 3.1) software (Gustafsson, 2013) was used to calculate aqueous speciation and mineral saturation indices (SI) on all leachates. The default database provided with the software was used, with additional minerals (anorthite, K-feldspar, and spodumene) added from the Geochemist's Workbench[®] (release 16) software's "thermo.tdat" database (Bethke and Farrell, 2022). Values under detection limit were treated as 0 to allow calculations. When 0 was imposed for a constituent, the resulting SI for any mineral containing this constituent was discarded.

B.3 Results and discussion

B.3.1 Physical characteristics of the tailings

The tailings' grain size distribution (Table B.1) is typical of a sand, giving it an estimated SSA of 13.7 m²/kg. While such grain size distributions are common for tailings from hard rock lithium mines (Tadesse et al., 2019), base metals mine tailings commonly have smaller, silty to clayey

grain sizes (Bussière, 2007). Helium pycnometer-measured G_s is 2.67, which is close to the individual density of the main minerals present, quartz and feldspars (see section B.3.2). The saturated hydraulic conductivity (k_{sat} , 20°C) was measured at 5.8×10^{-4} cm/s with laboratory permeameters (at a 0.42 porosity). There is good agreement between laboratory and field WRC (Figure B.3), the latter showing hysteresis (it includes both wetting and drying cycles). Field WRC data points presented on Figure B.3 are only for periods of time when the tailings are unfrozen because the θ_w sensor only measures liquid (unfrozen) water. The air entry value (AEV) of the tailings is approximately 1 kPa (10 cm H₂O), and the water entry value (WEV), approximately 23 kPa (Figure B.3B). Since the usual ψ values recorded when the tailings are unfrozen vary between 6 and 25 kPa only (see section B.3.4.2), the tailings are maintained in unsaturated conditions. The permeability function of the tailings is presented in Figure B.S1.

Table B.1 Physical and hydrogeological properties of the tailings.

Parameter	Grain size distribution			SSA	G_s	k_{sat} (20°C)	Water retention curve			
	D20	D50	D80				AEV	WEV	α_{vG}	n_{vG}
Unit	μm	μm	μm	m^2/kg	-	cm/s	kPa	kPa	cm^{-1}	-
Value	85	227	622	13.7	2.67	5.8×10^{-4}	1	23	0.040	1.902

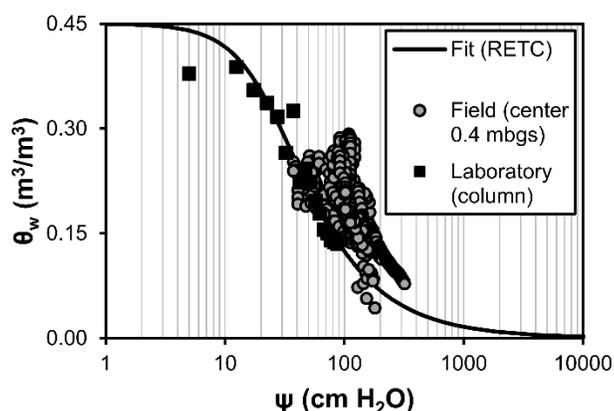


Figure B.3 Numerically fitted and experimental water retention curves of the tailings.

B.3.2 Chemical and mineralogical characteristics of the tailings

The chemical and mineralogical compositions of the tailings are summarized in Tables B.2 and B.3, respectively. They contain almost no C or S (Table B.2), with calcite being a rare accessory mineral. Quartz and feldspars together constitute more than 75 wt% of the tailings (Table B.3), which is reflected in their Si-rich chemical composition (Table B.2). The most abundant feldspar is by far albite, accounting for almost all the 2 wt% Na. While micas are indeed abundant, especially muscovite, a combined abundance of 7.9 wt% seems overestimated when observed visually; conversely, other minerals such as spodumene (11.8 wt%) might have been slightly underestimated by XRD when comparing with the chemical assay. This spodumene content is rather high for tailings, which come from pilot tests that yielded sometimes under-optimal spodumene recovery rates (Maguran et al., 2019). Among noteworthy trace minerals are residual ferrosilicon (from the dense medium separation process; see section B.2.1) and various micron-sized U-bearing minerals (uraninite, microlite, uranophane). The former often appear in the close vicinity of other grains under the microscope as if they adhered to other particles; many of the latter can be found filling voids and cracks in other minerals (Roy et al., 2023). More detailed characterization of the various materials produced at the Whabouchi mine site can be found in Roy et al. (2023).

Table B.2 Chemical composition (major and relevant trace elements) of the tailings.

Element	Unit	Abundance
Al	wt%	7.5
Be	mg/kg	112
C _{Total}	wt%	<0.05
Ca	wt%	0.2
Fe	wt%	0.89
K	wt%	2.0
Li	mg/kg	5283
Mn	mg/kg	889
Na	wt%	2.70
Nb	mg/kg	207
S _{Total}	wt%	<0.009
Si	wt%	>30.0
Ta	mg/kg	162
U	mg/kg	2.24

Table B.3 Mineralogical characterization of the tailings.

Mineral	Theoretical formula	Abundance (wt%)
Plagioclase feldspars (all)	Between NaAlSi ₃ O ₈ and CaAl ₂ Si ₂ O ₈	36.3
Quartz	SiO ₂	24.1
Alkali feldspars (all)	Between KAlSi ₃ O ₈ and NaAlSi ₃ O ₈	16.8
Spodumene	LiAlSi ₂ O ₆	11.8
Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂	4.0
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	3.9
Amphiboles	Variable; including Mg, Fe, Si, O, OH	1.0
Others*	-	2.1

*Including (but not limited to) calcite, Nb-Ta-Fe-Mn oxides, garnet, apatite, ferrosilicon, zircon, uraninite, uranophane, beryl.

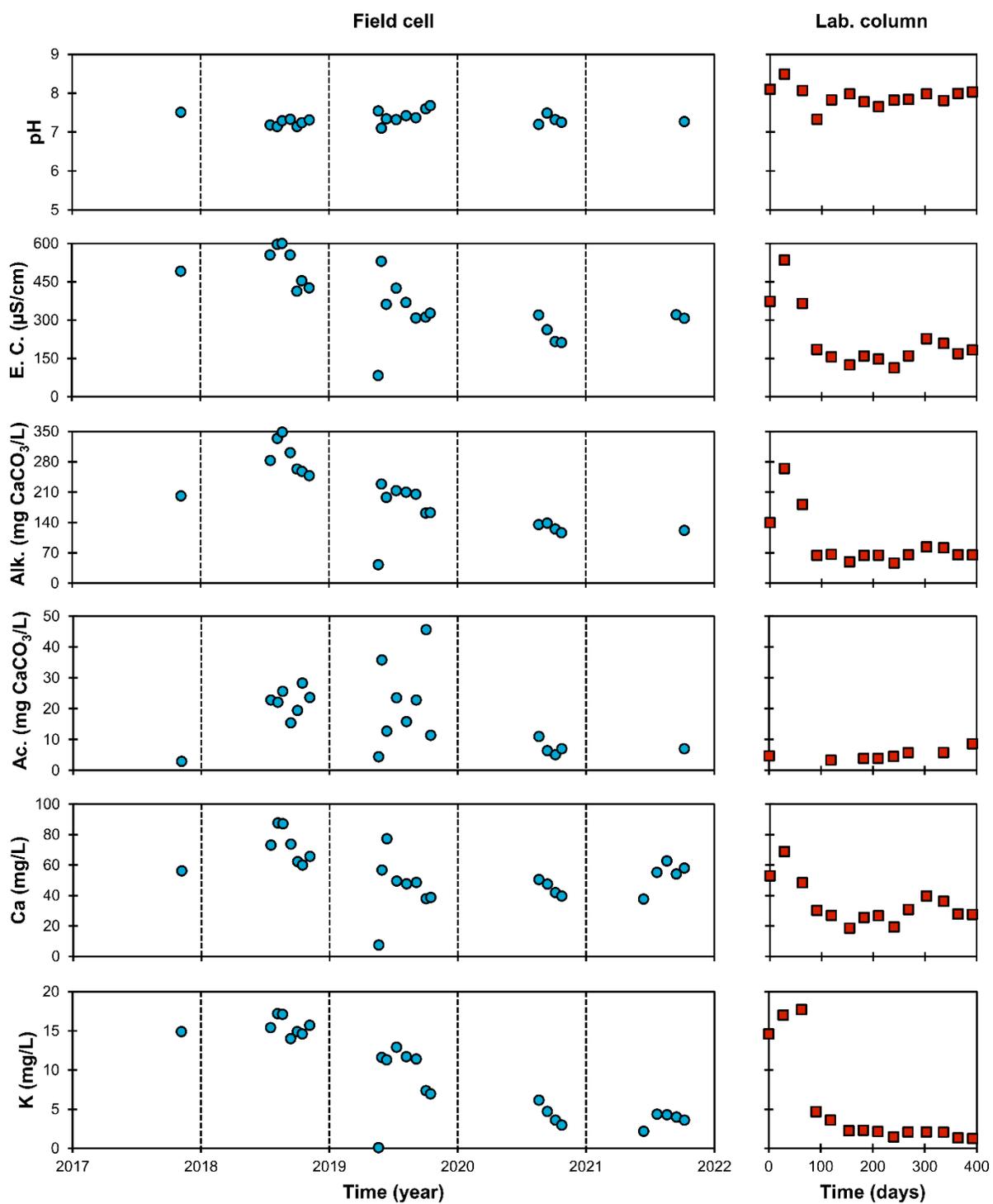
B.3.3 Field and laboratory water quality

B.3.3.1 General observations

All leachates from both field and column testing (Figure B.4) remained neutral to slightly alkaline, with pH values between 7 and 8.1 showing no seasonal or temporal variations. Eh values (not shown), while more variable, did not show a clear trend and varied between 330 and 600 mV. Other field water quality parameters showed intra-seasonal and long-term variations; electrical conductivity, alkalinity, acidity, and most elemental concentrations follow a general declining trend that was more pronounced the first two years and less marked or halted for the last two years of monitoring. This trend somewhat mirrors the general water quality pattern of the laboratory column kinetic test, which shows a rapid decline of these parameters for about three to four flushes followed by stabilization with minor variations. A few parameters (alkalinity, Ca, U) were still slightly higher in the field in 2021 (last year of monitoring) than they were at the end of column kinetic testing, suggesting these had not finished to decline. Interestingly, high alkalinity and dissolved Ca at neutral pH are factors known to promote U mobility (Smedley and Kinniburgh, 2023), thus higher U concentrations in the field test might be linked to the higher alkalinity and Ca than in the laboratory column test. Calcium is the most abundant cation in the leachates, five to ten

times more abundant than Na or K even though Na is more abundant in the tailings. Such a difference in mobility and discrepancy between bulk-rock abundance and leachates chemistry can be explained by the different reactivities of feldspars, the calcic end-member anorthite being known to be more reactive than the sodic (albite) and potassic (orthoclase) end-members (e.g. Lawrence and Scheske, 1997; Mamonov et al., 2020). This was observed in other field or laboratory kinetic tests, whether with materials from Whabouchi (Roy et al., 2023) or other feldspar-rich, carbonate-poor sites (e.g. Lac Tio; Plante et al., 2014). Arguably, Ca is also the single solute contributing the most to the electrical conductivity; especially for years 2018 and 2019, electrical conductivity and Ca follow the same variation pattern. Field K and Li concentrations were each similar to those measured in laboratory column. Lawrence and Scheske (1997) classify spodumene (as well as anorthite) as being a "fast weathering" mineral, with a relative reactivity at pH 5 being 40 times the reactivity of "slow" and "very slow weathering" minerals albite, muscovite, and potassic feldspars. Hence, Li concentrations still in the mg/L range after 4 years of monitoring, with initial peaks around 5 (field) or 3 mg/L (laboratory), can be linked to the residual spodumene in the tailings. These ranges of concentrations and relative abundances are similar to what was obtained with other materials from the Whabouchi site in laboratory kinetic testing (Roy et al., 2023). Concentrations of Li in the mg/L range have been found in tailings pore water at another site more than 50 years after deposition (Roy et al., 2022) indicating that there is a potential for long-term persistence of Li release in water.

Among other notable species monitored, Be, F, phosphate (PO_4^{3-}), and Tl (not shown) were always below their detection limits (respectively 0.1 $\mu\text{g/L}$, 0.2 mg/L, 0.9 mg/L, and 0.7 $\mu\text{g/L}$). Aluminum concentrations always stayed below 0.08 mg/L.



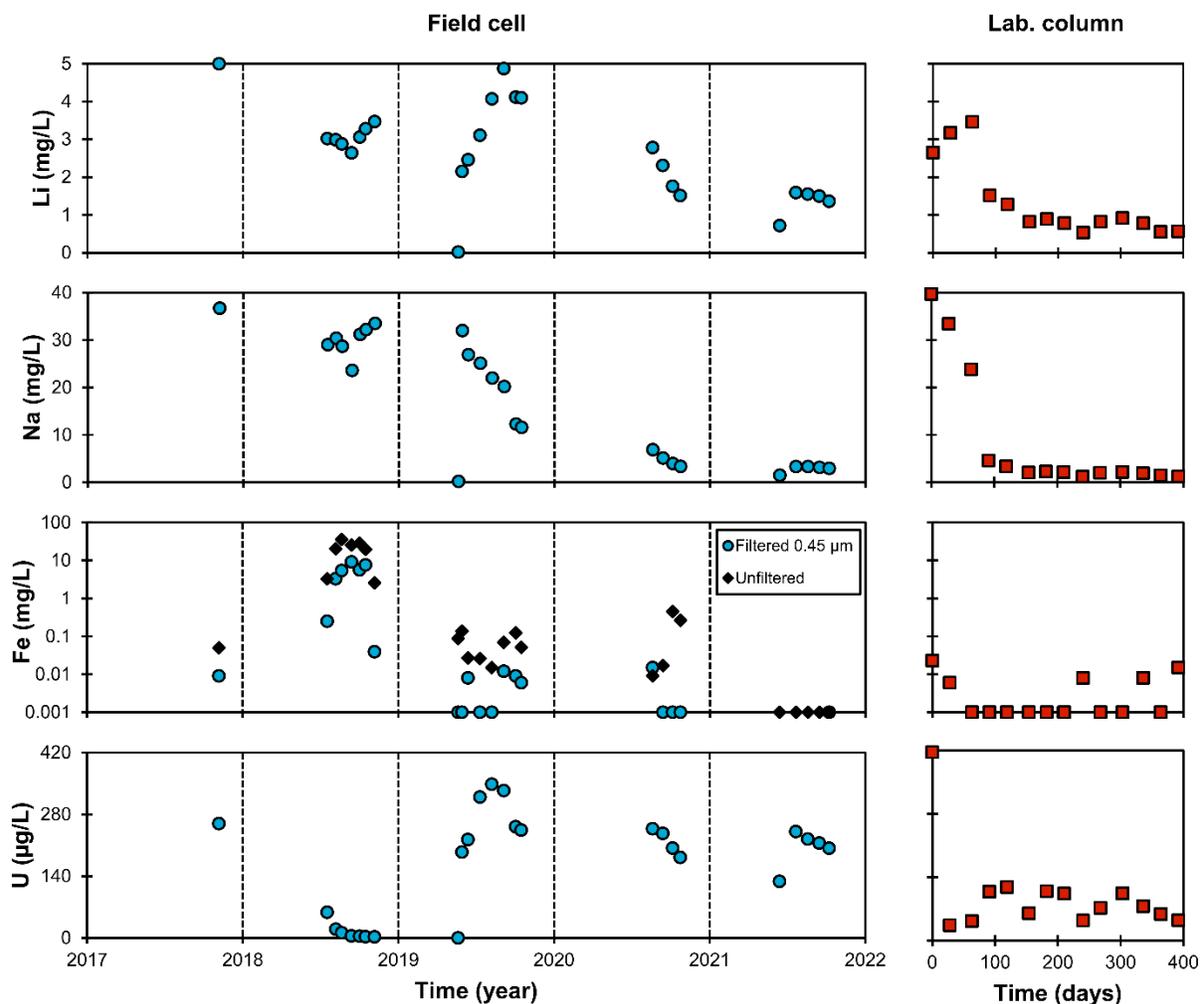


Figure B.4 Water quality results for the field cell (left) and the laboratory column (right). Vertical dashed lines separate years on 1 January. Lab. = laboratory; E. C. = electrical conductivity; Alk. = alkalinity; Ac. = acidity.

B.3.3.2 Iron, acidity, uranium, and their interdependence

One parameter for which laboratory and field results evolve differently is Fe (which in turn affects both acidity and U). While dissolved Fe concentrations only punctually reached 0.01 mg/L for the laboratory column, in the field cell there was a brief but pronounced peak in Fe concentrations in 2018. Dissolved Fe reached 9 mg/L, and total (dissolved + colloidal) Fe peaked up to 36 mg/L. Total Fe concentrations continued to reach values between 0.1-0.5 mg/L two more years before falling back to low levels under 0.1 mg/L. The tailings are not particularly iron-rich (< 0.9 wt%; see Table B.2) and, given their low S content (<0.009 wt%, Table B.2), acid mine drainage (AMD) from sulfide minerals oxidation is unlikely to be the source of Fe. Hence, residual ferrosilicon from

DMS seems a more plausible source. Silicium contents in the range 1-3 wt% have been found in fragments of iron-rich precipitates recovered from the lysimeter in 2018 (Figure B.5); their composition obtained by energy dispersive spectrometry (SEM-EDS) is 1-4 wt% Ca, 58-62 wt% Fe and the remainder as oxygen with occasionally Mn or Ba traces (note that H is not measured by SEM-EDS). The ferrosilicon used during DMS is 100% passing 100 μm and 100% liberated. These small particles scattered all over the tailings are ready to oxidize all at the same time, explaining the fast appearance of Fe and its almost complete disappearance after 3 years. While limited relevant literature is available about ferrosilicon weathering, it is known that ferrosilicon itself is stable only under reducing conditions and that corrosion is further stimulated by different factors including oxygen concentration and redox potential gradients within the system, and when Eh-pH conditions favor soluble oxidation products such as Fe^{2+} (Williams and Kelsall, 1992). In a system exposed to ambient air like here, the iron eventually oxidizes to Fe^{3+} and then precipitates as hydroxide and acidifies the system as in Equation B.2:



This would explain why the titrated acidity rose to 3-5 times its usual level when iron concentrations were higher. Leached iron concentrations equating only to a few dozens of grams of residual ferrosilicon per ton of tailings, and the system being feldspar-rich, circumneutral pH values could be maintained during ferrosilicon oxidation.

The laboratory column was filled with tailings directly sampled from the field cell during its construction, so these differences might only be explained by the different configurations and climate exposure. The laboratory column had a porous plate at its bottom (contrary to the field cell, which had no plate or geotextile covering its central drain), which prevented eventual colloids to leave the column and air from coming in by the bottom. It was wetted with all its monthly precipitation equivalent at once, while the field cell received variable precipitation and maintained a marked humidity gradient due to easy drainage and exposure to sunshine and wind (see section B.3.4).

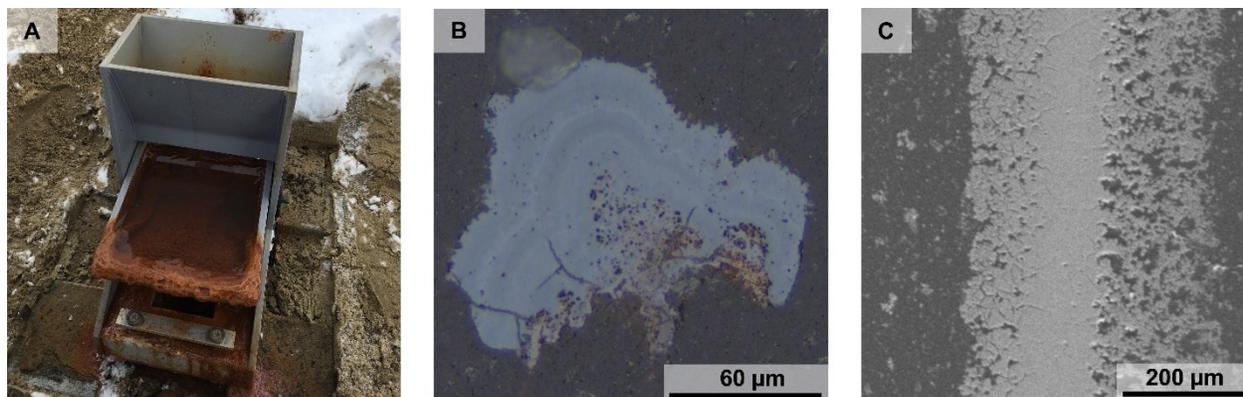


Figure B.5 A) Flow gauge in October 2018 (after the first summer) showing accumulation of slimy iron precipitates. B) Optical microscope (reflected polarized light) image of an iron (hydr)oxide grain showing strata growth rings. C) SEM (backscattered electrons) image of an iron (hydr)oxide showing its porous structure.

When Fe concentrations were above a certain threshold (approximately 1 mg/L when unfiltered), field U concentrations notably decreased from 200-350 $\mu\text{g/L}$ (their usual range) to values as low as 2 $\mu\text{g/L}$ (Figure B.4). While the effect of the presence of Fe on U concentrations seems obvious at first glance, as Fe oxides are known to effectively adsorb U (Smedley and Kinniburgh, 2023) and no other monitored parameter varied outside usual ranges during this time, the precise phenomena involved are not straightforward. U complexation with CO_3^{2-} is known to enhance its aqueous mobility, especially when also complexed with Ca because the species formed are either neutral ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$) or negatively charged ($\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$) while most Fe oxides have a point of zero charge between pH 7 and 9.5 (Smedley and Kinniburgh, 2023). Here, thermodynamic equilibrium calculations indicate that almost 100% of dissolved U is complexed as uranyl-carbonate or Ca-uranyl-carbonate species. Dissolved U concentrations are almost identical to total (unfiltered) concentrations, so freshly formed Fe colloids (that are still in suspension in the leachates) are not scavenging U. Other phenomena (for example, aging of the precipitates from ferrihydrite to goethite, U(VI) reduction by Fe^{2+}) can also reduce U mobility (Smedley and Kinniburgh, 2023) and cannot be ruled out without additional investigation. In 2019, when Fe concentrations went back under 1 mg/L and no new accumulation of precipitates was observed on the drainpipe, U concentrations immediately went back up to their previous levels. By comparison, U concentrations from the laboratory column oscillated around 100 $\mu\text{g/L}$ (Figure B.4). Without any major increase in Fe concentrations in the laboratory column, U concentrations did not show any special pattern during the course of the column experiment.

B.3.3.3 Thermodynamic equilibrium calculations

Thermodynamic equilibrium calculations gave similar SIs between field and laboratory results (Figure B.6). Seasonal variability is very limited for field SIs and is within the range of variation observed for the laboratory column (which was maintained at constant, ambient temperature with regular flushing cycles). Among possible secondary minerals in the used database (minerals that can possibly precipitate from water at surface temperature and with $SI > 0$), most are either metallic (hydr)oxides (such as ferrihydrite) or clay minerals (such as kaolinite). Ferrihydrite's SI increased from 3 to 6 in the field during summer 2018, when there was a sharp increase in Fe concentrations arguably driven by the oxidation of residual ferrosilicon (see section B.3.3.2). While kaolinite is always oversaturated ($SI > 0$), it might not be detectable after many decades of weathering (Roy et al., 2022) if it ever forms. SIs of the major minerals followed the same order both in laboratory and field ($K\text{-feldspar} > 0 \pm \text{albite} > \text{spodumene} > \text{anorthite}$). The relative positions of the three main feldspars reflect the observed elemental concentrations ($K < Na < Ca$) in the leachates (Figure B.4). These findings are in accordance with those of Roy et al. (2023) for other raw ore and tailings from the Whabouchi mine site.

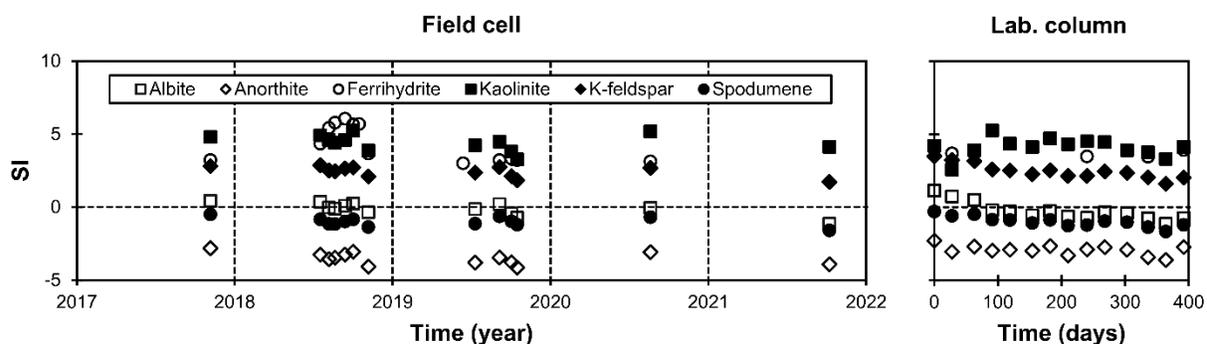


Figure B.6 Saturation indices (SI) of major initial minerals (albite, anorthite, K-feldspar, spodumene) and possible precipitates (ferrihydrite, kaolinite) for the field cell (left) and the laboratory column (right). Vertical dashed lines separate years on 1 January. Horizontal dashed lines highlight equilibrium ($SI = 0$). Lab. = laboratory.

B.3.3.4 Release rates comparisons

To be able to further compare the tailings' leachability in situ and in the laboratory while accounting for the differences in temperature and hydric regimes, SSA-normalized release rates (in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) were calculated for elements of interest (Figure B.7) as in Equation B.3:

$$\text{Release rate} = \frac{(c_i m_L)/(SSA_S m_S)}{d} \quad (\text{B.3})$$

where c_i is the concentration of element i in the leachate (in mg/kg), m_L is the mass of recovered leachate (in kg), SSA_S is the specific surface area of the sample (in m²/kg), m_S is the mass of sample (in kg), and d is the number of days of the flushing cycle. For the laboratory column, the first four flushes were excluded to allow for ultrafine particles and process waters to be flushed out. For the field cell, the mass of recovered analyte was calculated based on the daily outflow recorded during a sampling event. Only outflow data from May to October 2019 (Figure B.S2) are complete enough to be used.

The same tailings (with the same chemical and physical properties including surface area) being studied in the laboratory and in the field, the only remaining variables are the experimental configuration and weather. As can be seen in Figure B.7, normalized release rates are very similar in both settings (with the exception for Fe that was discussed in section B.3.3.2). For K, Li, and U, release rates are almost identical. Calcium and Na release rates are less identical between laboratory and field, but for each of these elements, the ranges of release rates from field and laboratory overlap. Interestingly, the differences between field and laboratory rates are mirrored between these elements; Ca is more released in the laboratory than in situ, while Na is proportionally less released in the laboratory than in situ. The column laboratory is flushed with 2 L of water *at once*, while natural rain is more thoroughly spread over time (data from the field cell do not suggest any exceptional rainfall event occurred in 2019). Higher liquid-to-solid ratios are known to increase the dissolution of neutralizing minerals (Plante et al., 2014), such as trace calcite. Another difference between laboratory and field conditions is the higher titrated acidity in field leachates from 2019 than in leachates from the laboratory column, due to the ongoing precipitation of Fe (hydr)oxides that was not observed in the laboratory column (see section B.3.3.2). A higher acidity might have in turn increased neutralization by feldspars, which are mainly sodic (albite). Also, the field cell receives natural rain that is potentially more acidic than the deionized water used in the laboratory column. Nevertheless, these differences in field and laboratory release rates are small given that their ranges overlap and are within one order of magnitude for a given element. The release rate ranges in Figure B.7 are similar to those reported by Roy et al. (2023) for the parent materials of the cell filling tailings, being in the same order(s) of magnitude for each solute.

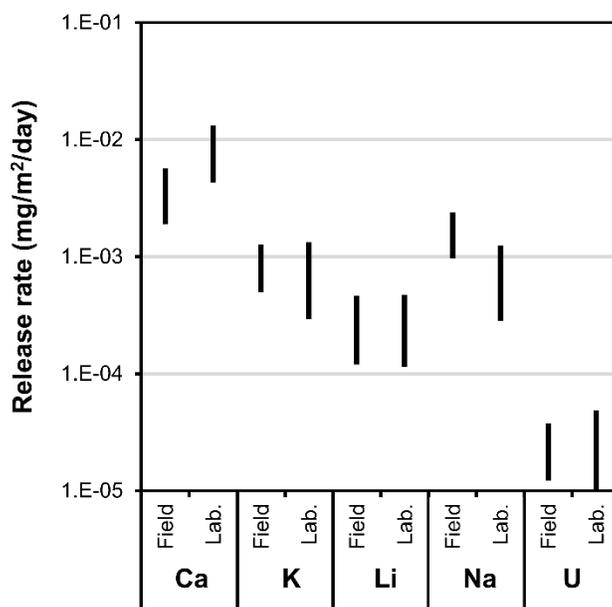


Figure B.7 Specific surface area-normalized release rates comparison between field (2019) and laboratory (lab.).

B.3.4 In situ hydrogeological behavior

B.3.4.1 Multi-year seasonal patterns

Ambient climatic conditions exert strong controls on the water flow and retention through uncapped (bare) mine tailings. Four complete years of monitoring of the tailings' temperature, θ_w , and ψ from 1 January 2018 to 31 December 2021 (Figure B.8) show the annual cycles to which they are submitted under the site's subarctic climate, as well as more punctual events. During a typical annual cycle, the tailings' temperature is 0°C or below from late October/early November to late April/early May. During this time, the unfrozen θ_w falls to 0 and ψ values reach the sensors' upper limit (254 kPa). The other half of the annual cycle, the positive temperatures induce snowmelt and θ_w rises to near-saturation values. Usually, the surface (0.1 mbgs) thaws first, while the deeper tailings (0.4 mbgs) are still frozen thus preventing fast drainage of the melted snow and ice and enabling θ_w values to reach near-saturation levels. Once thawing is complete, the hydrogeological behavior of the tailings pile is dictated by its unsaturated properties and its internal temperature follows more closely the ambient air temperature until the next autumn. A notable feature in Figure B.8 is that surface (0.1 mbgs) θ_w values are consistently lower and less variable than at 0.4 mbgs; conversely, ψ values are always higher at 0.1 than at 0.4 mbgs (sometimes twice). Differences between center and border values are also noteworthy: while soil temperatures are

similar, θ_w and ψ are commonly lower at the border than at the center of the cell. This likely indicates enhanced drainage and reduced suction at the border due to vertical and lateral proximity with the coarse waste rock (see Figure B.2). In a numerical study (considering much finer tailings than here), Nguyen and Pabst (2023) estimated the lateral influence zone where a permeable waste rock linear inclusion accelerates drainage in tailings to be around 1.8-3.4 times the tailings' thickness (for the scenarios they considered). Here, there are 0.6 m of tailings close to the waste rock dam; the lateral influence zone of the permeable waste rock would be between 1.08 and 2.04 m, enough to include the probes at the border but not those at the center of the cell.

Matrix suction measurements were plagued by sensor and datalogger failures throughout all years, especially in 2018 resulting in an almost complete loss of data over a prolonged time. The θ_w and soil temperature sensor at 0.1 mbgs at the border also experienced intermittent interruptions.

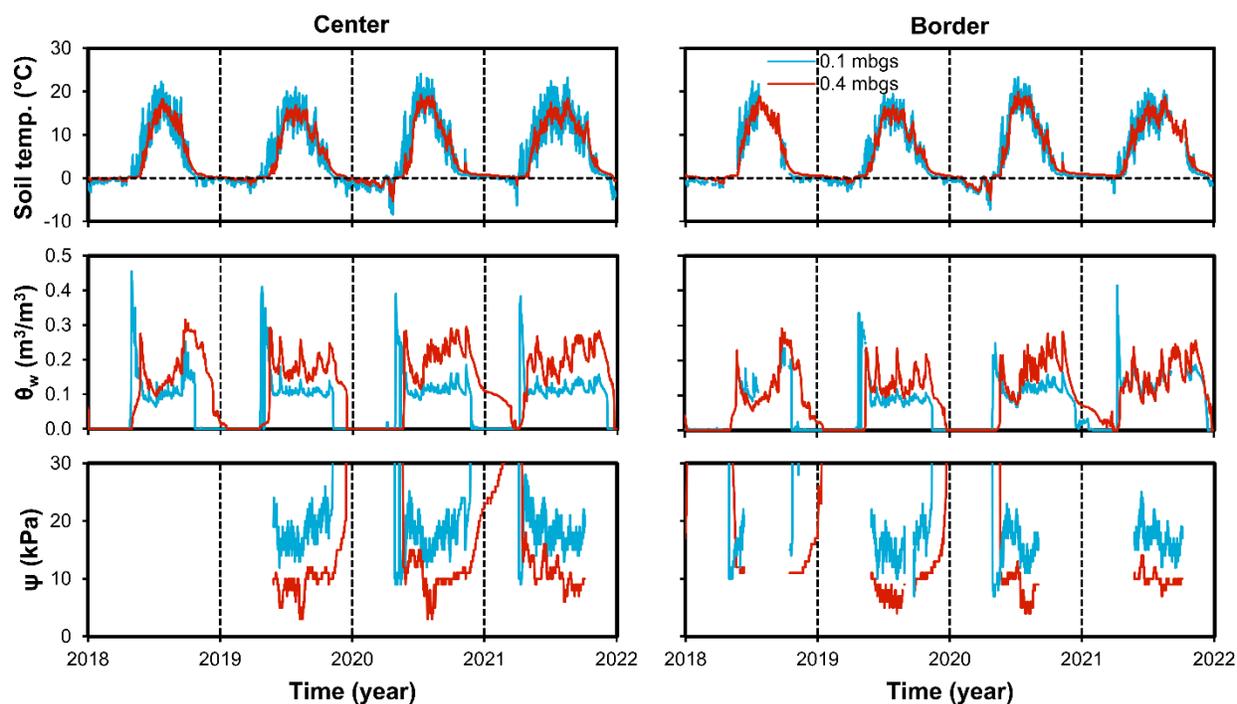


Figure B.8 Multi-year monitoring of the internal temperature, volumetric water content, and matrix suction in the field cell. Vertical dashed lines separate years on 1 January. When present, horizontal dashed lines indicate 0. Temp. = temperature.

B.3.4.2 Effect of drying-wetting cycles

The effect of drying-wetting events and climatic conditions on the tailings' hydrogeological parameters is evidenced in Figure B.9 focusing on summer 2021. Temperature at the tailings' surface (0.1 mbgs) closely follows air temperature, while tailings temperature at 0.4 mbgs is similar to the air temperature's 48-hours mobile mean. In the absence of substantial sulfide oxidation or other exothermic reaction within the tailings, their temperature is only controlled by and responds immediately to climatic conditions. Interestingly, nightly frost episodes occur repeatedly even during summertime, but last only for a few hours which is insufficient to cool the tailings enough to initiate their freezing. The tailings' hydraulic conductivity (Table B.1 and Figure B.S1) allows for precipitation to rapidly increase their θ_w and, conversely, decrease their ψ . The effect of precipitation on the tailings' hydrogeological parameters becomes gradually more pronounced as summer passes and both air temperature and solar irradiance decrease, thus evaporating less water less rapidly (see also section B.3.4.2.1). Response to wetting and drying events is more marked at depth (0.4 mbgs) than at surface, where θ_w values stay close to the tailings' field capacity ($\theta_{FC} = 0.11 \text{ m}^3/\text{m}^3$; see Figure B.S3 for its estimation). Also, the field cell's surface being bare, it is exposed to the strong winds that blow there (see Figure B.S4). As mentioned previously, proximity with the waste rock resulted in faster drainage and overall lower humidity, especially at 0.4 mbgs. However, there is no capillary barrier effect between these two materials. Dry spells increase ψ while substantial precipitation immediately decrease it. At 0.1 mbgs, ψ is more subject to day-to-day variations depending on weather conditions, while these variations are noticeably lessened at 0.4 mbgs. Indeed, because measured ψ (minimum 6 kPa) was always higher at any depth in the tailings cell than the tailings' AEV (1 kPa; see Figure B.3), water infiltration and vapor exchange (with the atmosphere and within the tailings) are rapid and unhindered.

Precipitation in summer 2021 was as follows: 92.4 mm in June, 93.2 mm in July, 125.8 mm in August, and 157.6 mm in September. These values, while not identical to the applied monthly wetting of the laboratory column (equivalent to 110 mm), vary by less than one order of magnitude from laboratory conditions.

B.3.4.2.1 Water balance estimate

While it was not possible to directly calculate infiltration through the tailings because precipitation and outflow measurements were not available simultaneously, an estimated water balance was calculated for 2021 (30 May to 12 October) using the United Nations Food and Agriculture Organization (FAO) Penman-Monteith equation as described in Allen et al. (1998). The reference evapotranspiration rate (ET_0) was calculated with ETo calculator (version 3.2) (FAO, 2009) and the estimated actual evapotranspiration rate (ET) was calculated following the dual crop coefficient method (Allen et al., 1998) assuming a bare soil surface (no vegetation), no surface runoff (the cell's surface is flat at its center), and 100% surface exposure (no shade or canopy cover). Then, the net infiltration through the tailings was calculated as the difference between precipitation and ET. As it can be seen in Figure B.9, ET_0 and ET tend to decrease gradually during summer, along with solar irradiance and, less markedly, air temperature. ET often falls to 0 during dry periods, such as in mid-June, because the tailings reach their θ_{FC} within a matter of days. Cumulative net infiltration accounted for 55% of total liquid precipitation (rain) at mid-October (before the first snow falls). However, it is not before mid-September, when rain becomes more frequent while solar irradiance and air temperature decrease steadily, that cumulative net infiltration really becomes greater than cumulative ET. Knowing these seasonal patterns could help to properly design a vegetation strategy and manage the water flow through the tailings.

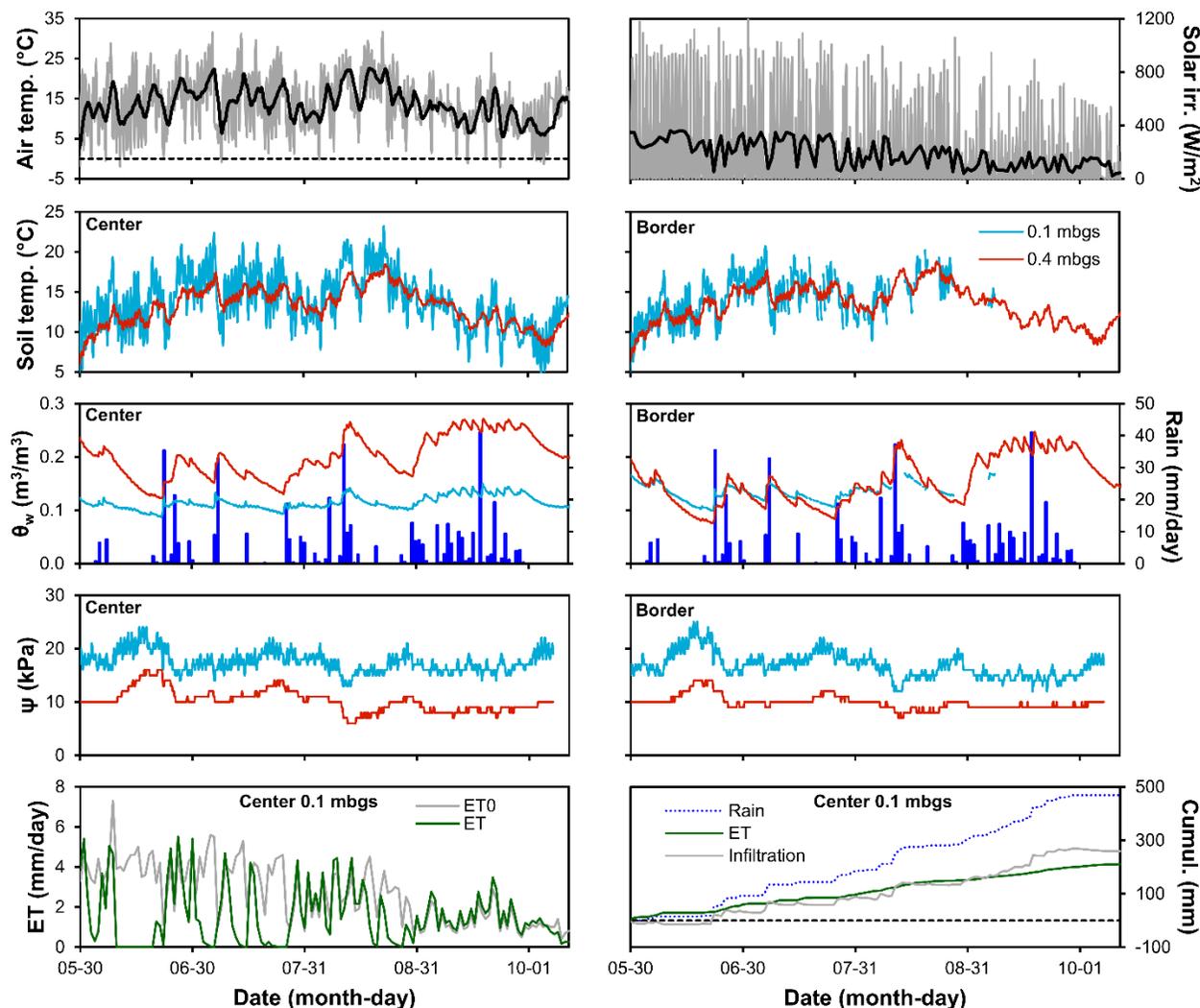


Figure B.9 Meteorological and hydrogeological parameters of the field cell between 30 May and 12 October 2021. When present, heavy black lines represent a 48-hours mobile mean (air temperature) or a daily (24 h) mean (solar irradiance); horizontal dashed lines represent 0. Temp. = temperature; irr. = irradiance; Cumul. = cumulative value.

B.3.4.3 Effect of freezing-thawing cycles

In contrast to summer months (Figure B.9) when the tailings' internal temperature closely follows air temperature (see section B.3.4.2), the tailings' internal temperature stays around 0°C as soon as ambient temperatures are negative for several consecutive days (from mid-November in Figure B.10). It stays this way during most of winter, with only minor variations (a few °C) in response to climatic fluctuations that are much more pronounced themselves. Towards the end of February, the tailings' internal temperature starts following a decreasing trend even though this coincides with an increase in solar irradiance and air temperature. Then, after two prolonged periods of above-

zero Celsius ambient temperatures (that did not defrost the tailings), the tailings' internal temperatures follow more closely the ambient temperatures, decreasing to their coldest values of the year (second half of April in Figure B.10) even though spring has arrived. This apparent inconsistency in the seasonal pattern of the tailings' internal temperatures can be explained by the thick (usually 0.5 to 1.5 m) snow cover that begins accumulating as early as November. All that snow insulates the tailings, explaining why their internal temperature stays stable around 0°C despite colder ambient temperatures frequently falling under -25°C. The moment when the tailings freeze can be seen in Figure B.10 as a rapid decline of θ_w (volumetric *unfrozen* water content); this moment is delayed by about one month at 0.4 mbgs (mid- to end-December) in comparison with 0.1 mbgs (mid-November). As spring comes, increasing daylight and ambient temperatures gradually melt this cover, allowing freer heat exchange between the air and the tailings. Then, late in April, almost continuously above-melting point temperatures completely melt the snow and defrost the tailings, provoking a momentaneous sharp increase of the tailings' water content. As noted earlier, the more porous waste rocks lying under the tailings at the cell's border allow for a faster and more effective drainage of the tailings as compared to the center of the field cell. This translates into lower and shorter-lasting θ_w peaks at the border than at the center of the field cell.

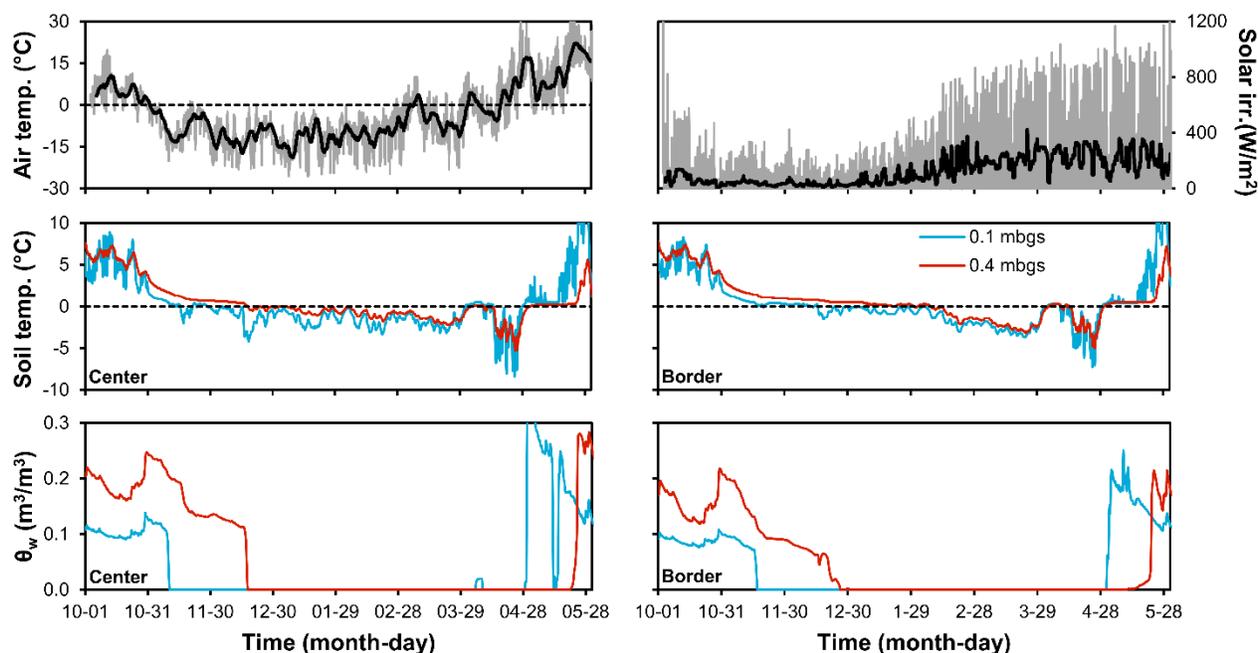


Figure B.10 Meteorological and hydrogeological parameters of the field cell between 1 October 2019 and 31 May 2020. When present, heavy black lines represent a 48-hours mobile mean (air temperature) or a daily (24 h) mean (solar irradiance); horizontal dashed lines represent 0. Temp. = temperature; irr. = irradiance.

B.4 Conclusions

The geochemical behavior of lithium mine tailings from the Whabouchi mine site was studied at two different scales, in the laboratory (column test) and in situ (field cell) during four continuous years. Their hydrogeological behavior was also studied over this period. The following conclusions can be drawn from this study:

- The leachates are characterized by a neutral to slightly alkaline pH with (in mass) $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Li} > \text{U}$. This is in agreement with the relative reactivities of the occurring minerals and previous work;
- The field and laboratory geochemical behaviors are very similar, be it solutes concentrations in the leachates or normalized release rates;
 - An exception would be Fe release (from residual ferrosilicon oxidation) and precipitation, which is observed for more than 1 year in the field but failed to be observed in column. In turn, field dissolved U decreased and titrated acidity increased. This highlights how differences in testing conditions (apparatus, climate) can impact the results;
- Owing to the tailings' sandy particle size distribution, infiltration and evaporation is easy and rapid. The water content stays around field capacity (11 wt%) at surface and is more variable at depth, responding closely to wetting events and bottom boundary conditions. Cumulative net infiltration through the tailings was estimated to represent 55% of total precipitation for summer (June-October) 2021.
- Due to the site's climate, the tailings stay frozen during several months per year. When unfrozen and without snow cover, the tailings' internal temperature follows closely the ambient temperature.

This study provided site-relevant results for the Whabouchi mine site and offers a glimpse of how hard-rock lithium mine tailings behave under actual field conditions with seasonal climatic and hydric variations. As several lithium mine projects consider the co-disposal of tailings and waste rock together, there would be a need to evaluate how the mineralogical assemblage of lithium mine tailings can remain geochemically stable in such contexts, including when the waste rock is potentially acid generating.

Supplementary material for “Multi-year in situ hydrogeochemical monitoring of hard rock lithium mine tailings in a large-scale experimental pile”

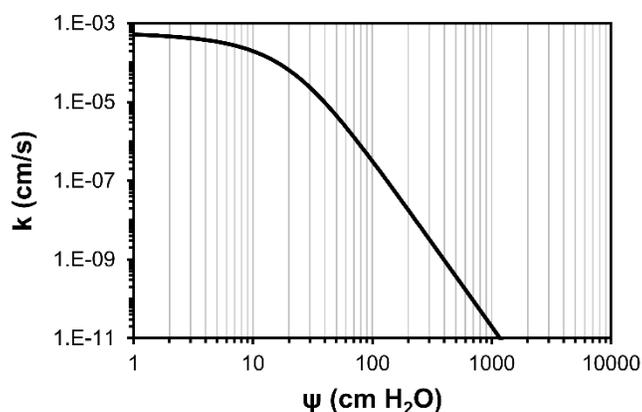


Figure B.S1 Permeability function of the tailings obtained with the RETC program.

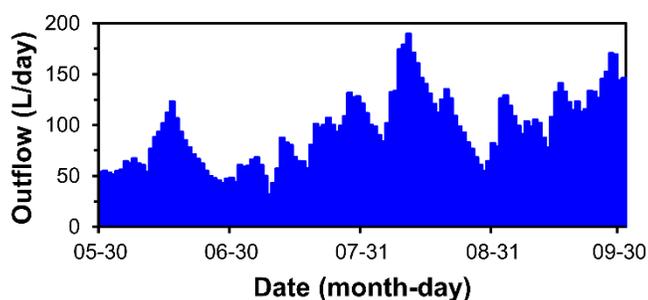


Figure B.S2 Outflow data for the field cell between 30 May and 1 October 2019.

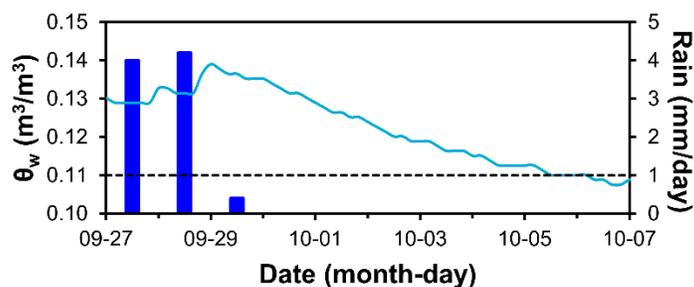


Figure B.S3 Estimation of θ_{FC} (at 0.1 mbgs at the center of the field cell) following the method described in Campbell (2017) from simultaneous measurement of θ_w (line) and precipitation (bars).

In short, θ_{FC} is the value at which θ_w stabilizes a few days after a wetting event, only by gravity drainage. The period between 27 September and 7 October 2021 was chosen for the estimation because it is a moment of the year when solar irradiance and ambient temperature (and thus evapotranspiration) are low without the tailings being frozen or covered by snow. Here, θ_{FC} is estimated to be $0.11 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (dashed line on Figure B.S2).

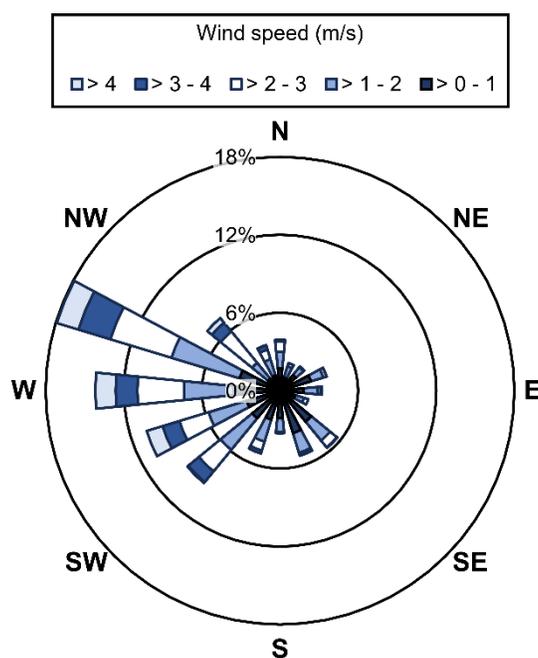


Figure B.S4 Wind rose diagram for 2021 (1 January to 31 December) at the field cell.

Acknowledgements

The authors would like to thank the numerous individuals who contributed to this project in some manner. They include: former and current UQAT employees Yvan Poirier, Joël Beaugard, Pierre-Alain Jacques, and Alain Perreault (field cell construction and field work, physical characterizations), A. Sylvette Awoh and Véronique Coulombe (project logistics), Marc Paquin and Mélinda Gervais (water analyses); former and current Nemaska Lithium employees or contractuels Nathalie Tremblay, Anne Deroy, Isabelle Petit, Annie Fréchette, Vincent Perron, and Patrick Corriveau (project logistics and administration), Pierre Mercier, Perle Dion-Trudel, and Natasha Louttit (leachates sampling), Josée Lafrenière, Dave Gill, Tim Tent, and François Desgagnés (field cell construction); SNC-Lavalin employees Dominic Tremblay and Marie-Hélène Picard (field cell design). Simon Thibault (formerly at Nemaska Lithium) was instrumental in initiating this project.

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Nemaska Lithium through a NSERC Collaborative Research and Development Grant (grant ID: RDCPJ 514519 - 17, B. Plante principal investigator) with additional funding from a NSERC Discovery grant (grant ID: RGPIN-2023-04596). NSERC had no involvement in this study other than providing funding. Nemaska Lithium provided the mine waste rock and tailings, background information, logistical support, and built the experimental field cell on its mining concession.

References

- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., & Smith, M. (1998). *Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements - FAO Irrigation and drainage paper 56*. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- ASTM International (2007). D422-63(2007)e2 Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. West Conshohocken.
- ASTM International (2019). D4892-14(2019)e1 Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method). West Conshohocken. <https://doi.org/10.1520/D4892-14R19E01>
- ASTM International (2022). D2434-22 Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Coarse-Grained Soils. West Conshohocken. <https://doi.org/10.1520/D2434-22>
- Bao, Z., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Bain, J., Holland, S.P., Wilson, D., ... & MacKenzie, P. (2020). Faro Waste Rock Project: Characterizing variably saturated flow behavior through full-scale waste-rock dumps in the continental subarctic region of Northern Canada using field measurements and stable isotopes of water. *Water Resources Research*, 56(3), e2019WR026374. <https://doi.org/10.1029/2019WR026374>
- Bao, Z., Bain, J., Holland, S.P., Wilson, D., Ptacek, C.J., & Blowes, D.W. (2022). Hydrogeochemical Response of a Variably Saturated Sulfide-Bearing Mine Waste-Rock Pile to Precipitation: A Field-Scale Study in the Discontinuous Permafrost Region of Northern Canada. *Water Resources Research*, 58(1), e2021WR031082. <https://doi.org/10.1029/2021WR031082>

- Bethke, C.M., & Farrell, B. (2022). The Geochemist's Workbench® Release 16 – GWB Reference Manual. Aqueous Solutions LLC, Champaign.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Environnement, Ingénierie & Développement*, 66, 14-31. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.340>
- Bradley, D.C., McCauley, A.D., & Stillings, L.L. (2017a). Mineral-deposit model for lithium-cesium-tantalum pegmatites. Scientific Investigations Report 2010-50700, United States Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir201050700>
- Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, L., & McCauley, A.D. (2017b). Lithium, in: Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, & Bradley, D.C. (eds). Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply. United States Geological Survey Professional Paper 1802, pp. K1-K21. <https://dx.doi.org/10.3133/pp1802K>
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052. <https://doi.org/10.1139/T07-040>
- Bussière, B., & Guittonny, M. (Eds.) (2020). *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (1st ed.). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781315166698>
- Campbell, G.S. (2017). *Plant available water: How do I determine field capacity and permanent wilting point?* <https://www.metergroup.com/en/meter-environment/measurement-insights/plant-available-water-determine-field-capacity-permanent-wilting-point> (accessed 15 May 2023).
- Coulombe, V. (2012). *Performance de recouvrements isolants partiels pour contrôler l'oxydation de résidus miniers sulfureux*. M.Sc. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- FAO (2009). ETo Calculator (version 3.2). Land and Water Digital Media Series, N° 36, FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

- Grosjean, C., Miranda, P.H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(3), 1735-1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Gustafsson, J.P. (2013). Visual MINTEQ version 3.1. Available from: <https://vminteq.com/> (accessed 26 January 2022).
- Langman, J.B., Blowes, D.W., Sinclair, S.A., Krentz, A., Amos, R.T., Smith, L.J., ... & Smith, L. (2015). Early evolution of weathering and sulfide depletion of a low-sulfur, granitic, waste rock in an Arctic climate: A laboratory and field site comparison. *Journal of Geochemical Exploration*, *156*, 61-71. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.05.004>
- Lawrence, R.W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, *32*, 100-106. <https://doi.org/10.1007/s002540050198>
- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, *101*, 349-383. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020>
- Maest, A.S., & Nordstrom, D.K. (2017). A geochemical examination of humidity cell tests. *Applied Geochemistry*, *81*, 109-131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.016>
- Mamonov, A., Puntervold, T., Strand, S., Hetland, B., Andersen, Y., Wealth, A., & Nadeau, P.H. (2020). Contribution of Feldspar Minerals to pH during Smart Water EOR Processes in Sandstones. *Energy Fuels*, *34*, 55-64. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01064>
- Maguran, D., Dupéré, M., Gagnon, R., Anson, J., Boyd, A., Gravel, A.-F., ... & Tremblay, D. (2019). *NI 43-101 Technical Report: Report on the Estimate to Complete for the Whabouchi Lithium Mine and Shawinigan Electrochemical Plant, Nemaska Project*. DRA/Met-Chem, Montréal.
- Neuner, M., Smith, L., Blowes, D.W., Segó, D.C., Smith, L.J., Fretz, N., & Gupton, M. (2013). The Diavik waste rock project: Water flow through mine waste rock in a permafrost terrain. *Applied Geochemistry*, *36*, 222-233. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.011>

- Nguyen, N.D., & Pabst, T. (2023). Consolidation behavior of various types of slurry tailings co-disposed with waste rock inclusions: a numerical study. *Environmental Earth Sciences*, 82(2), 65. <https://doi.org/10.1007/s12665-023-10750-4>
- Parbhakar-Fox, A., & Lottermoser, B.G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, 82, 107-124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.015>
- Peregoedova, A. (2012). *Étude expérimentale des propriétés hydrogéologiques des roches stériles à une échelle intermédiaire de laboratoire*. M.Sc. thesis, École polytechnique de Montréal.
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2014). Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration*, 137, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>
- Plante, B., Schudel, G., & Benzaazoua, M. (2020). Prediction of Acid Mine Drainage, in: Bussière, B., & Guittonny, M. (Eds.). *Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage* (1st ed.). CRC Press, Boca Raton, pp. 21-46. <https://doi.org/10.1201/9781315166698>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2022). Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate. *Applied Geochemistry*, 146, 105481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>
- Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2023). Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages. *Minerals Engineering*, 202, 108312. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108312>
- Schaar, R.G. (2009). In situ soil stabilization for source control of a lithium and bromate groundwater plume. *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, 19(2), 85-97. <https://doi.org/10.1002/rem.20205>
- Smedley, P.L., & Kinniburgh, D.G. (2023). Uranium in natural waters and the environment: Distribution, speciation and impact. *Applied Geochemistry*, 105534. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105534>
- Solylo, P.R. (2012). *Mobility of elements from cesium formate residue emplaced on pegmatite tailings, Bernic Lake, Manitoba, Canada*. M.Sc. thesis, University of Manitoba.

- Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- United States Geological Survey (USGS) (2023). Mineral commodity summaries 2023. Reston. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>
- van Genuchten, M.T., Leij, F.J., & Yates, S.R. (1991). The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils. EPA/600/2-91/065, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- Vriens, B., Peterson, H., Laurenzi, L., Smith, L., Aranda, C., Mayer, K.U., & Beckie, R.D. (2019). Long-term monitoring of waste-rock weathering at the Antamina mine, Peru. *Chemosphere*, 215, 858-869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.105>
- Vriens, B., Seigneur, N., Mayer, K.U., & Beckie, R.D. (2020). Scale dependence of effective geochemical rates in weathering mine waste rock. *Journal of Contaminant Hydrology*, 234, 103699. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103699>
- Williams, R.A., & Kelsall, G.H. (1992). Degradation of ferrosilicon media in dense medium separation circuits. *Minerals Engineering*, 5(1), 57-77. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90006-U](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90006-U)

ANNEXE C ARTICLE 3 : « GEOCHEMISTRY OF DECADES-OLD SPODUMENE MINE TAILINGS UNDER A HUMID CONTINENTAL CLIMATE »

Cet article a été publié le 13 octobre 2022 dans la revue *Applied Geochemistry* (volume 146) sous le numéro 105481 (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>). La présente annexe en reproduit le texte intégral.

Auteurs

Tomy Roy^a, Benoît Plante^a, Mostafa Benzaazoua^{a,b}, Isabelle Demers^a, Lucie Coudert^a, Sophie Turcotte^c

^aInstitut de recherche en mines et en environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec, J9X 5E4, Canada

^bMohammed VI Polytechnic University (UM6P), Mining Environment & Circular Economy (EMEC) program, Lot 660, Hay Moulay Rachid, Benguerir, 43150, Morocco

^cDirection de la restauration des sites miniers, Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (MERN), 400 boulevard Lamaque, local 1.02, Val-d'Or, Québec, J9P 3L4, Canada

Contributions du premier auteur

Idee de l'article, conception du projet, expérimentation, traitement et validation des données, figures, rédaction du manuscrit.

Highlights

- Lithium (spodumene) mine tailings were studied 55 years after deposition.
- Geochemical heterogeneities are not linked to the water table level or weathering.
- No metals sinks were identified, including by sequential extraction.
- The tailings release lithium in water up to a few mg/L.

Keywords

Lithium; Spodumene; Mine tailings; Geochemistry; Mineralogy; Sequential extraction

Abstract

Transports electrification efforts currently increase global demand for lithium, but literature about the environmental geochemistry of spodumene mine tailings is very scarce. Mine tailings from the former Québec Lithium Corporation site in La Corne, Québec, Canada, were submitted to a suite of geochemical and mineralogical characterizations to evaluate metals distribution and mobility 55 years after deposition. From 1955 to 1965, production of spodumene concentrate, lithium carbonate and other lithium salts from a spodumene-pegmatite ore left behind about 750,000 tons of non-sulfidic tailings (mostly from flotation). Core samples of the tailings were collected from 5 boreholes ranging from 5.13 to 9.75 m in depth. Results show that grain size and metals distribution is heterogeneous, with elements groups (Li-Ta-U or K-Rb) being enriched or depleted in coincident strata and zones. The mineralogical assemblage is dominated by quartz, albite and other feldspars, unrecovered spodumene (up to 12 wt.%), and micas, displaying few to no signs of weathering. Sequential extraction results indicate that for most elements surveyed, including Li and Be, secondary retention mechanisms like precipitation, sorption, and ion exchange, almost exert no control on their mobility within the tailings. Silicate-hosted elements (Al, Li, Be, K, Rb) were proportionally among the least extractable. The most extractable elements are either ubiquitous in the environment (Fe, Mn) or hosted in metamict minerals (U). Apart from paste pH which tends to be relatively lower close to the surface, no relation is evident between depth or the water table level and any physical or geochemical parameter. Despite the tailings being almost unweathered, the surrounding waters contain Li concentrations up to the mg/L range. This study gives environmentally-relevant insights into the geochemistry of non-sulfidic spodumene-pegmatite mine tailings as surging worldwide demand for Li attracts interest towards new spodumene mining projects.

C.1 Introduction

Demand for lithium (Li) is currently increasing, notably because of the ongoing and anticipated growth of the electric vehicle sector (Eftekhari, 2019). Most of the world's known Li reserves are contained in Andean salars (brine lakes and salt deserts), but Li can also be extracted from various other deposit types. Among them, the aluminosilicate mineral spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), from which is sourced the majority of today's Li production (USGS, 2022), is attracting renewed attention from investors, governments, and mining companies (Grosjean et al. 2012; Kesler et al. 2012). Major spodumene deposits are found on all continents, giving it a geostrategic advantage over Andean salars. New major Li-bearing minerals mining operations are currently being planned or developed in many countries worldwide, notably in Australia, Canada, China, Finland, and the United States (USGS, 2022).

Spodumene is typically found in rare-metals pegmatites, which are assumed to form from a residual melt derived from a much larger “parent” granite intrusion. Spodumene-bearing pegmatites belong to the lithium-caesium-tantalum (LCT) pegmatite family of the Černý and Ercit (2005) classification scheme and can exhibit weak to strongly marked chemical and mineralogical differentiation and zoning (London, 2018). Their late crystallization allows rare, incompatible, and high field strength elements to concentrate and form a wide variety of minerals. Quartz, feldspars (mostly albite) and spodumene can together account for 90% or more of their mineral composition. Common minor minerals include, but are not restricted to, muscovite, biotite, lepidolite, niobium and tantalum oxides, beryl, garnet, apatite, among others.

Despite a century-long mining history and spodumene's present and past importance as a source of Li, literature about spodumene-pegmatite mine tailings is very scarce, especially from an environmental point of view (Bradley et al., 2017). It is known that unrecovered spodumene can leach out Li in mine drainage, with reported values as high as 13 mg/L (Aral and Vecchio-Sadus, 2008). Spodumene can readily weather when exposed to surface conditions (London, 2017), losing primarily its Li content (Singh and Gilkes, 1993). At some historic mining operations, unrecovered residual spodumene can amount up to a few weight percents (wt.%) of the tailings composition, with reported values of 5.1 wt.% at the Foote mine in North Carolina (Browning et al., 1964) and 1-2 wt.% at the Transbaikalian mineral processing complex in Pervomaysky, Russia (Yusupov et al., 2015).

Uncontrolled weathering of mine tailings can cause environmental problems, especially when sulfide minerals are present. Weathered sulfide-rich mine tailings develop typical vertical sequences comprising various zones that spatially evolve with time. Usually, sulfide and carbonate minerals are consumed at an oxidation front where metals and acid releasing occur, leaving secondary minerals behind. This front moves down-gradient and water saturation, by limiting oxygen diffusion and availability, can inhibit sulfide minerals oxidation (Johnson et al., 2000; Ljungberg and Öhlander, 2001; Heikkinen and Räisänen, 2008). However, such general knowledge has yet to be gathered for pegmatitic, sulfide-poor mine tailings.

This study examines the geochemistry and mineralogy of spodumene-pegmatite mine tailings at the Québec Lithium mine site with an emphasis on spatial distribution and mobility of pegmatite-related elements and resulting implications for mine drainage and water quality. The aim is to provide insights of environmental relevance on the geochemical processes occurring in these tailings after decades of exposure to surface conditions.

C.2 Materials and Methods

C.2.1 Study Site Description and Background

The Québec Lithium mine site (48° 24' 54" N, 77° 48' 11" W) is located approximately 35 km north of Val-d'Or and 30 km south-east of Amos (Québec, Canada), in the La Corne municipality of the Abitibi-Témiscamingue region. The site has a cold and humid continental climate, with daily maximal temperatures averaging 23.3°C in July (highest) and -11.5°C in January (lowest) for nearby Amos (Government of Canada, 2022). Annual rainfall and snowfall average 675.7 mm and 253.3 cm, respectively.

From 1955 to 1965, the Québec Lithium Corporation operated an underground mine where ore was extracted from Archean spodumene-pegmatite dykes enclosed in amphibolite, granodiorite and biotite schist (Stone and Selway, 2009). These dykes, and several others in the area, are related to the Preissac-La Corne batholith (Boily et al., 1988). A major regional fault, the Manneville Fault, is exposed near the orebody and marks the northern limit of a west-east trending valley between lakes Lortie and Roy, where tailings from both concentration (mostly) and refining were pulp-deposited. Two rock dams were constructed at both ends of the tailings storage facility (TSF). The TSF is approximately 450 m long by 50 m large (Figure C.1) with a maximum thickness of about

15 m at its eastern end. According to slightly incomplete production records (Plasse, 1972), approximately 900,000 tons of ore grading 1.42% Li_2O (about 18 wt.% spodumene) were processed. Spodumene recovery rates averaged 81.0%, ranging from 75.6 to 95.0%.

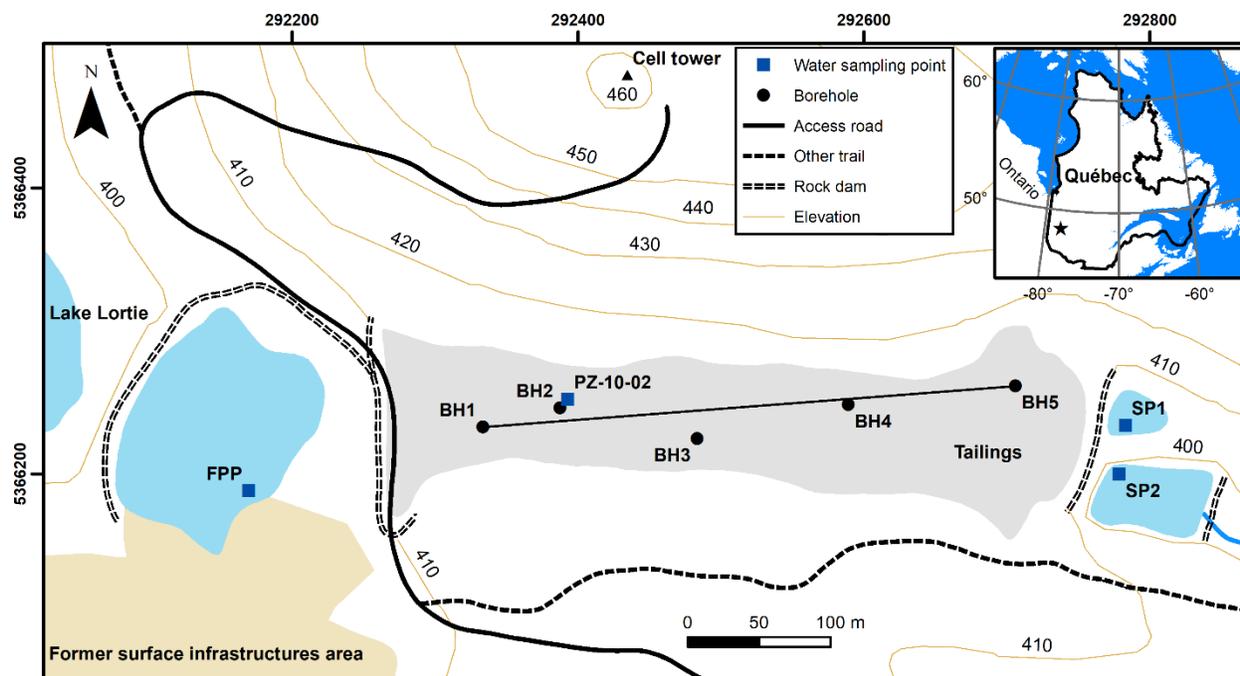


Figure C.1 Map of the Québec Lithium TSF and its immediate surroundings showing boreholes and water sampling points locations. Coordinates (in m) system: UTM NAD 1983 zone 18N. BH = borehole, SP = Settling Pond, FPP = Former Polishing Pond, PZ = piezometer. Elevation is given as meters above sea level.

Various mineral products were manufactured on-site: glass-grade (low Fe) and chemical-grade (high Fe) spodumene concentrates (intermittently from 1955 to 1965); feldspar concentrate (1958-1959); monohydrate Li hydroxide (1963-1964); Li carbonate (1961-1965); Li chloride (unknown period) (Deland, 1961; Plasse, 1972). For spodumene concentration, the ore was crushed passing 500 μm , then submitted to a standard spodumene flotation using oleic acid as collector. For carbonate production, the concentrate was calcinated to convert natural α -spodumene to leachable β -spodumene, then it was milled at 90% passing 75 μm before being submitted to a hot alkaline pressured carbonation process with an average Li recovery of 74%. The carbonated mud was then tank leached, rinsed, filtered, and discarded as tailings (Surveyer, Nenniger & Chenevert Inc., 1974). This process yielded various sodic silicates, particularly zeolites, as by-products and could be adjusted depending on the desired Li salt (Archambault et al., 1963). It appears that production of Li salts was minor compared to production of raw spodumene concentrate. Operations ceased

in 1965 and the complex was closed and left unmaintained for decades, with surface installations being subsequently demolished. The TSF surface was vegetated in the 1990s and 2000s by its last private owner, before the Québec government took charge of the site (Stone and Selway, 2009). Vegetation work consisted simply of sowing repeatedly the tailings surface with native plant species. As of 2020, vegetation is well established and self-sustained (Figure C.2). Intermittently since 2013, an open pit mine exploits the orebody using newly built facilities unrelated to the old TSF.

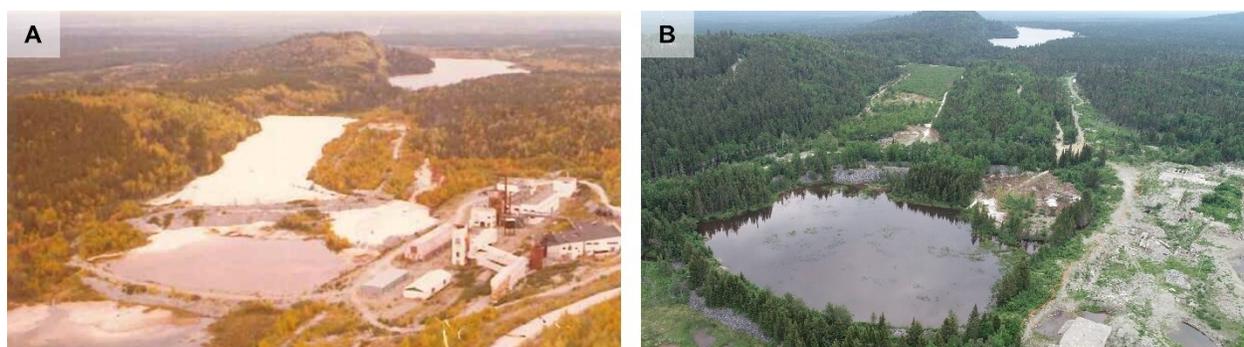


Figure C.2 A) Aerial view of the Québec Lithium site on 21 September 1977 (unknown photographer, MERN. Reproduced with permission), looking eastwards. Note some of the mine buildings on the bottom right corner and lake Roy at the upper right. For reference, the TSF (white elongated area) is approximately 70 m large and 475 m long. B) Aerial view of the site on 2 July 2020 (courtesy of Stéphan Grenier, MERN. Reproduced with permission).

C.2.2 Core Samples Collection and Preparation

Tailings core samples were collected from 16 to 19 July 2020 from five boreholes (BH1 to BH5) positioned along a diagonal line linking both ends of the TSF (Figure C.1), continuously from surface to depths ranging between 6.10 and 9.75 m. A Geoprobe 540MT direct push sampling drill was used, retrieving core samples directly into 1.22 m long polyvinyl chloride (PVC) tubes with a 4.2 cm internal diameter. Upon retrieval, all core samples were immediately sealed with vinyl end caps to avoid losses, unwanted drying and changes in redox conditions. Samples were then kept frozen until further manipulation for easier handling and to prevent pore-water displacement and any microbial activity. Frozen core samples were cut in sub-samples approximately 20 cm-long (nonetheless without spanning different layers visually distinguishable) that were air-dried at 60°C and individually homogenized following the cone and quarter method. A < 5 cm-thick organic soil layer above the tailings was excluded from the characterizations.

C.2.3 Physical Characterizations and Geochemistry

Sixty-one sub-samples were submitted to detailed physical and geochemical characterizations. Particle-size distribution was determined using a Malvern Mastersizer 2000 laser diffractometer for grain sizes < 900 μm and by sieving following a standard procedure (ASTM D422-63) for grain sizes > 900 μm . Paste pH was measured into a mixture of 10 mL of deionised water and 10 g of dried sample using a pH electrode; this is also called “surface rinse pH” in reference works (e.g. Price, 2009). Measurement was done immediately after mixing in order to get the instant paste pH given by the sample in its current state of weathering. Total C and S contents were determined by infrared (IR) analysis after combustion using an Eltra CS-2000 induction furnace. Organic C content was determined by coulometry. Whole-rock digestion was performed using a sodium peroxide fusion followed by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analyses, except for Ca and Na which were determined by a HCl/HClO₄/HF/HNO₃ digestion followed by an ICP-MS analysis. Organic C content analyses and whole-rock digestions were performed at an external laboratory (SGS Canada). To produce two-dimensional estimations of the spatial distribution of individual physico-chemical parameters across the TSF, bilinear interpolations were performed using Oasis Montaj software (version 20211201.32).

C.2.4 Mineralogy

Seventeen sub-samples spatially distributed at various depths in all boreholes (Figure C.3) were analyzed by X-ray diffraction (XRD). Diffractograms were acquired at an external laboratory (XPS Expert Process Solutions, Ontario, Canada) with a Bruker D8 advance diffractometer. CoK α radiation ($\lambda=1.7902 \text{ \AA}$) generated at 35 kV and 40 mA was used with an acquisition rate of 0.02° and 0.185 s per step for 2 θ values between 10 and 75°. Mineral species were then identified using DIFFRAC.EVA software (version 9.0) and quantified using TOPAS software (version 4.2) by Rietveld refinement. With these settings and considering peaks overlapping, trace minerals with a < 1-2 wt% abundance are typically not detected. Three sub-samples from BH4 (Figure C.3) taken from distinct positions along the borehole (surface, middle, bottom) were submitted to more detailed mineralogical observations. Surface textures of raw (unpolished and uncoated) spodumene grains were observed under a scanning electron microscope (SEM) (Zeiss' EVO MA15) in back-scattered electrons (BSE) under variable pressure mode using a LaB6 electron source. Transmitted-

light microscope observations of polished sections were also performed. The same three sub-samples were also mounted on epoxy pucks, then polished and submitted to an automated scan aimed at detecting U-bearing minerals, which was performed at an external laboratory (IOS Services Géoscientifiques, Québec, Canada). A Zeiss Sigma 300 SEM equipped with an Oxford Instruments Ultim-Max energy-dispersion spectrometer with a silicon drift detector (EDS-SDD) and Oxford Instruments' AZtec (version 5.1) software were used. Transmitted-light microscope observations of polished sections made with these sub-samples were also performed.

C.2.5 Sequential Extraction

Four sub-samples from BH2 and three sub-samples from BH4 (Figure C.3) were submitted to a five-step sequential extraction procedure detailed in Table C.1. Sub-samples were selected from distinct positions (near the surface, near the water table, and several meters below the water table) to assess the influence of water saturation and wetting-drying cycles on the mobility of elements, and from two non-adjacent boreholes (BH2 and BH4) to assess for spatial variability. One supplementary sample from BH2 was selected for its analcime (zeolite) content (see section C.3.2).

Table C.1 Summary of the sequential extraction procedure used in this study.

Step	Target fraction	Extractant (volume added)	Conditions	Reference
I	Water soluble phases	Deionized water (25 mL)	95°C (sub-boiling), 1 h, occasional shaking	Quejido et al. (2005); Ahn et al. (2020)
II	Exchangeable phases	MgCl ₂ 1 M (8 mL), pH 7	22°C (room temperature), 1 h, pH adjusted with NaOH, continuous shaking	Tessier et al. (1979)
III	Carbonates, minerals soluble in weak acids	Na-acetate 1 M (8 mL), pH 5	22°C (room temperature), 5 h, pH adjusted with CH ₃ COOH, continuous shaking	Tessier et al. (1979)
IV	Reducible phases, especially Fe and Mn (oxy)hydroxydes	NH ₂ OH-HCl 4 M in 25volume% CH ₃ COOH (20 mL)	95°C, 6 h, occasional shaking	Tessier et al. (1979)
V	(Phyllo)silicates soluble in strong acids	HCl 6 M (30 mL)	85°C, 2 h, occasional shaking	Quejido et al. (2005); Ahn et al. (2020)

The sequential extraction procedure in Table C.1 is designed after Tessier et al. (1979) (steps II to IV), with additional steps targeting water-soluble minerals (step I) and phyllosilicates and other less acid-resistant silicates (step V) (Quejido et al, 2005; Ahn et al., 2020) since the studied material is mostly composed of silicate minerals (see section C.3.2). Extractions were performed in duplicate for each selected sub-sample, on 1 g of pulverized ($< 75 \mu\text{m}$) material in polypropylene vials. After each step, the extractant solution was recovered after centrifugation, which was followed by two rinsing cycles with 8 mL of deionized water each time. This water was also recovered after centrifugation and then added to the recovered extractant solution, and the resulting mixture was immediately filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and acidified to 2% HNO_3 (environmental grade). Concentrations of major and trace elements were measured by ICP-MS at an external laboratory (Activation Laboratories, Ontario, Canada). The unextracted (residual) fraction was calculated as the difference between whole-rock fusion and the sum of all five steps.

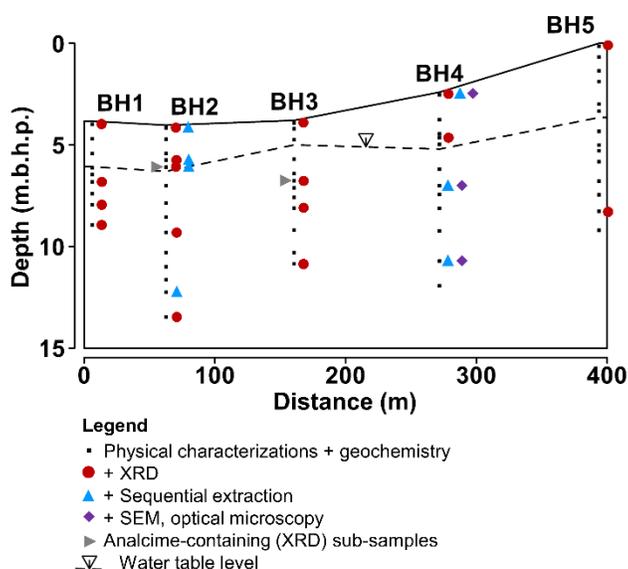


Figure C.3 Cross-section of the TSF showing sub-samples locations and analyses. Depth is given as meters below the highest point (m.b.h.p.) of the TSF surface, which is located at the top of BH5. The dashed line with an inverted triangle represents the water table level during samples collection.

C.2.6 Water Quality Survey

There are two settling ponds at the eastern end of the TSF, while the chemical plant's former polishing pond (which was previously part of lake Lortie) is located at the western end of the TSF (Figure C.1). Additionally, a piezometer was installed in 2010 in the tailings, near BH2 (Figure C.1), as part of a survey prior to construction of the new mine (GENIVAR Inc., 2013). These four

locations were sampled once in July (SP1 and SP2 on 2 July 2020, FPP on 16 July 2020, PZ-10-02 on 17 July 2020) and resampled on 25 September 2020 to assess for seasonal variations. Sampling of the piezometer was done after a low-flow purge following a standard procedure (ASTM D6771-18). Following collection, unfiltered water samples were immediately analyzed for pH, ORP and electrical conductivity using properly calibrated probes. Alkalinity and acidity were determined by titration with H₂SO₄ (4.5 end pH) and NaOH (8.3 end pH), respectively. Inorganic anions were measured by ion chromatography (IC) on aliquots that were filtered through 0.45 µm nylon filters immediately upon collection. Major and trace cations were measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and ICP-MS, respectively, on aliquots that were filtered passing 0.45 µm and acidified with 2% HNO₃ (environmental grade) immediately upon collection. Results were plotted on a Piper diagram (Piper, 1944) using Diagrammes software (version 6.77). Saturation indices (SI) were calculated with Visual MINTEQ (version 3.1) using the software's default database to which additional data taken from the Geochemist's Workbench (version 16.0.0) *thermo.tdat* database were added for analcime, anorthite, illite, K-feldspar, muscovite, and spodumene, to better reflect the composition of the mineralogical assemblage and its potential weathering products.

C.3 Results and Discussion

C.3.1 Physical Characterizations and Geochemistry

Average physical and geochemical properties of the tailings are given in Table C.2. Instant paste pH is circumneutral on average, which was to be expected due to the feldspar-rich, sulfide-poor mineral assemblage (see section C.3.2). The average D90 of the tailings particles is 333 µm, which is not surprising considering the ore was nominally crushed at < 500 µm. Although most of the sub-samples are unimodal, a few sub-samples exhibited a bimodal distribution. Plans and photographs of the ore treatment circuit indicate two tailings streams (from spodumene flotation and from Li-carbonate production) were joined together before being discharged into the TSF, thus allowing mixing to occur to some extent.

Carbonates and sulfides are only accessory components of the tailings. Inorganic C content (max. 0.16 wt.%) was measured above detection limit (0.05 wt.%) in only 5 out of 61 sub-samples. Similarly, S content (max. 0.030 wt.%) was above detection limit (0.009 wt.%) in only 7 sub-

samples. Organic C (max. 0.18 wt.%) was detected only in the five sub-samples from surface. This is attributed to vegetalized topsoil contamination during drilling.

Major and trace elements contents (Table C.2) reflect the silicate-dominated mineralogy of the tailings, with Si exceeding 28 wt.% in all samples. The occurrence of major elements follows the order $\text{Si} > \text{Al} > \text{Na} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Ca}$. The most abundant trace elements are $\text{Rb} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Be} > \text{Cs}$. Apart from Y, no rare earth element (REE) exceeds 2 mg/kg on average. U (4.3 mg/kg) and Th (2.1 mg/kg) have average abundances similar to those of REE.

Table C.2 Average properties and concentrations of major and trace elements for boreholes core samples. Mean value \pm standard deviation is given for each parameter.

Parameter	Unit	BH1	BH2	BH3	BH4	BH5	All
<i>n</i>		9	14	12	12	14	61
Instant paste pH	pH	6.27 \pm 0.86	7.50 \pm 0.90	7.50 \pm 1.15	6.85 \pm 0.96	6.34 \pm 0.26	6.93 \pm 0.99
D90	μm	445 \pm 324	236 \pm 167	287 \pm 166	261 \pm 120	459 \pm 66	333 \pm 195
Al	wt.%	7.04 \pm 0.36	7.04 \pm 1.02	6.99 \pm 0.57	6.67 \pm 0.54	6.44 \pm 0.20	6.82 \pm 0.65
C_{Total}	wt.%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
C_{Organic}	wt.%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ca	wt.%	0.28 \pm 0.14	0.33 \pm 0.11	0.31 \pm 0.26	0.23 \pm 0.08	0.20 \pm 0.01	0.26 \pm 0.14
Fe	wt.%	0.49 \pm 0.18	0.47 \pm 0.11	0.47 \pm 0.32	0.45 \pm 0.14	0.50 \pm 0.09	0.47 \pm 0.18
K	wt.%	2.5 \pm 0.2	2.5 \pm 0.4	2.5 \pm 0.2	2.4 \pm 0.1	2.3 \pm 0.1	2.4 \pm 0.3
Mg	wt.%	0.08 \pm 0.10	0.09 \pm 0.06	0.13 \pm 0.27	0.07 \pm 0.07	0.03 \pm 0.01	0.08 \pm 0.13
Na	wt.%	3.15 \pm 0.20	3.29 \pm 0.45	3.22 \pm 0.18	3.23 \pm 0.15	3.32 \pm 0.16	3.25 \pm 0.26
P	wt.%	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
S_{Total}	wt.%	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
Si	wt.%	>30	>30	>30	>30	>30	>30
Ti	wt.%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Be	mg/kg	138 \pm 24	125 \pm 18	138 \pm 22	129 \pm 20	161 \pm 23	139 \pm 25
Bi	mg/kg	28.6 \pm 8.6	34.2 \pm 29.4	28.9 \pm 20.2	23.9 \pm 16.3	13.2 \pm 4.5	25.5 \pm 19.6

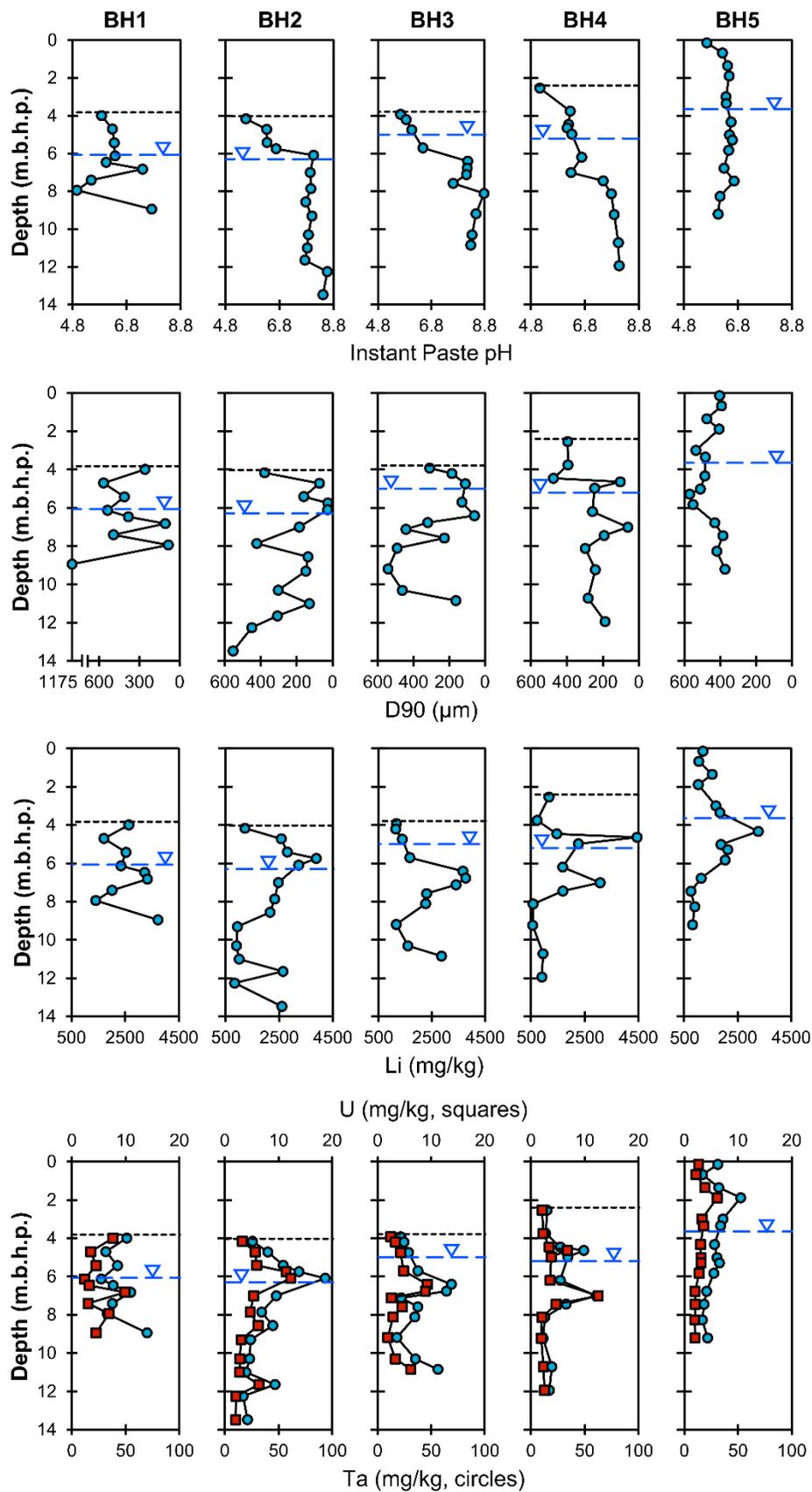
Table C.2 Average properties and concentrations of major and trace elements for boreholes core samples (continued).

Parameter	Unit	BH1	BH2	BH3	BH4	BH5	All
<i>n</i>		9	14	12	12	14	61
Cs	mg/kg	102.7 ± 8.8	95.0 ± 17.4	100.4 ± 22.6	96.3 ± 17.3	86.9 ± 10.3	95.6 ± 16.7
Ga	mg/kg	57 ± 3	58 ± 12	57 ± 7	57 ± 8	50 ± 4	56 ± 8
La	mg/kg	1.4 ± 1.0	1.6 ± 1.2	1.3 ± 1.1	1.0 ± 1.0	0.6 ± 0.1	1.2 ± 1.0
Li	mg/kg	2550 ± 774	2115 ± 967	2205 ± 999	1622 ± 1157	1524 ± 685	1964 ± 975
Mn	mg/kg	379 ± 163	414 ± 398	353 ± 254	279 ± 181	178 ± 54	316 ± 253
Nb	mg/kg	35 ± 12	29 ± 16	27 ± 12	23 ± 12	20 ± 6	26 ± 13
Rb	mg/kg	2566 ± 135	2565 ± 443	2595 ± 227	2328 ± 265	2306 ± 186	2465 ± 303
Sn	mg/kg	10 ± 3	11 ± 8	11 ± 5	7 ± 4	7 ± 2	9 ± 5
Sr	mg/kg	70 ± 19	72 ± 18	72 ± 15	71 ± 19	67 ± 8	70 ± 15
Ta	mg/kg	42.9 ± 13.5	40.1 ± 21.7	37.4 ± 17.1	26.7 ± 15.5	28.5 ± 9.5	34.7 ± 16.8
Th	mg/kg	2.2 ± 0.8	2.8 ± 1.8	2.2 ± 1.3	2.0 ± 1.4	1.2 ± 0.5	2.1 ± 1.4
Tl	mg/kg	21 ± 1	21 ± 4	20 ± 2	20 ± 2	18 ± 2	20 ± 2
U	mg/kg	5.05 ± 2.53	5.28 ± 3.18	4.55 ± 2.44	3.98 ± 3.03	2.97 ± 1.10	4.32 ± 2.62
Y	mg/kg	2.8 ± 1.4	3.2 ± 2.7	2.8 ± 2.1	2.0 ± 1.2	1.4 ± 0.3	2.4 ± 1.9
Zr	mg/kg	18.7 ± 5.7	19.5 ± 7.5	18.2 ± 7.6	11.6 ± 5.8	13.2 ± 1.4	16.1 ± 6.7

Among bulk elemental abundances in all the 61 sub-samples, correlations can be established between certain pairs of elements regardless of their spatial position. Elements that are known to be found together in the same minerals ($r^2 = 0.87$ for Nb and Ta) or readily intersubstitutable (r^2 between 0.77 and 0.89 for pairs between K, Rb, Tl) show the strongest bivariate correlations, outlining their preferential association. Other interesting correlations between Ta and U ($r^2 = 0.78$) and, to some extent, between Ta and Li ($r^2 = 0.59$) (Figure C.S1) suggest they were enriched in the

same zones of the orebody. Some elements do not show any evident correlations with other ones, especially Be.

When plotted against depth, physical and geochemical parameters give contrasting profiles (Figure C.4). Instant paste pH generally increases with depth, especially in BH2, BH3, and BH4, up to 8.8. Similar pH values (between 8-9) have previously been measured in pit lakes of former pegmatite mines (Rahn et al., 1996). Surface values are consistently among the lowest measured, being slightly acidic (around 5-6). As previously mentioned, organic C was detected in all (and only in) surface sub-samples. Moreover, being at the surface, they are first exposed to wetting by naturally slightly acidic rainfall. Decaying organic matter and wetting-drying cycles could explain the lower values at surface for instant paste pH. This cannot explain the low (circa 5) instant paste pH measured towards the bottom of BH1, nor can it be explained by mineralogy or chemical composition. As is the case with historical TSFs, processing history cannot be completely known with certainty, and this can affect tailings' geochemical properties. Grain size (expressed as D90) does not show depth-dependent specific trends, but finer or coarser strata are intersected in adjacent boreholes, such as with the low D90 values measured in the upper meters of BH2 and BH3. Without necessarily showing direct correlations, finer grain sizes are often associated with higher Li, Ta, and U contents, especially in BH2 and BH4. Similar geochemical profiles are obtained for Ta and U, and for K and Rb (Figure C.4). Major elements Na, and Ca, especially along BH4 and BH5, show more homogeneous distributions.



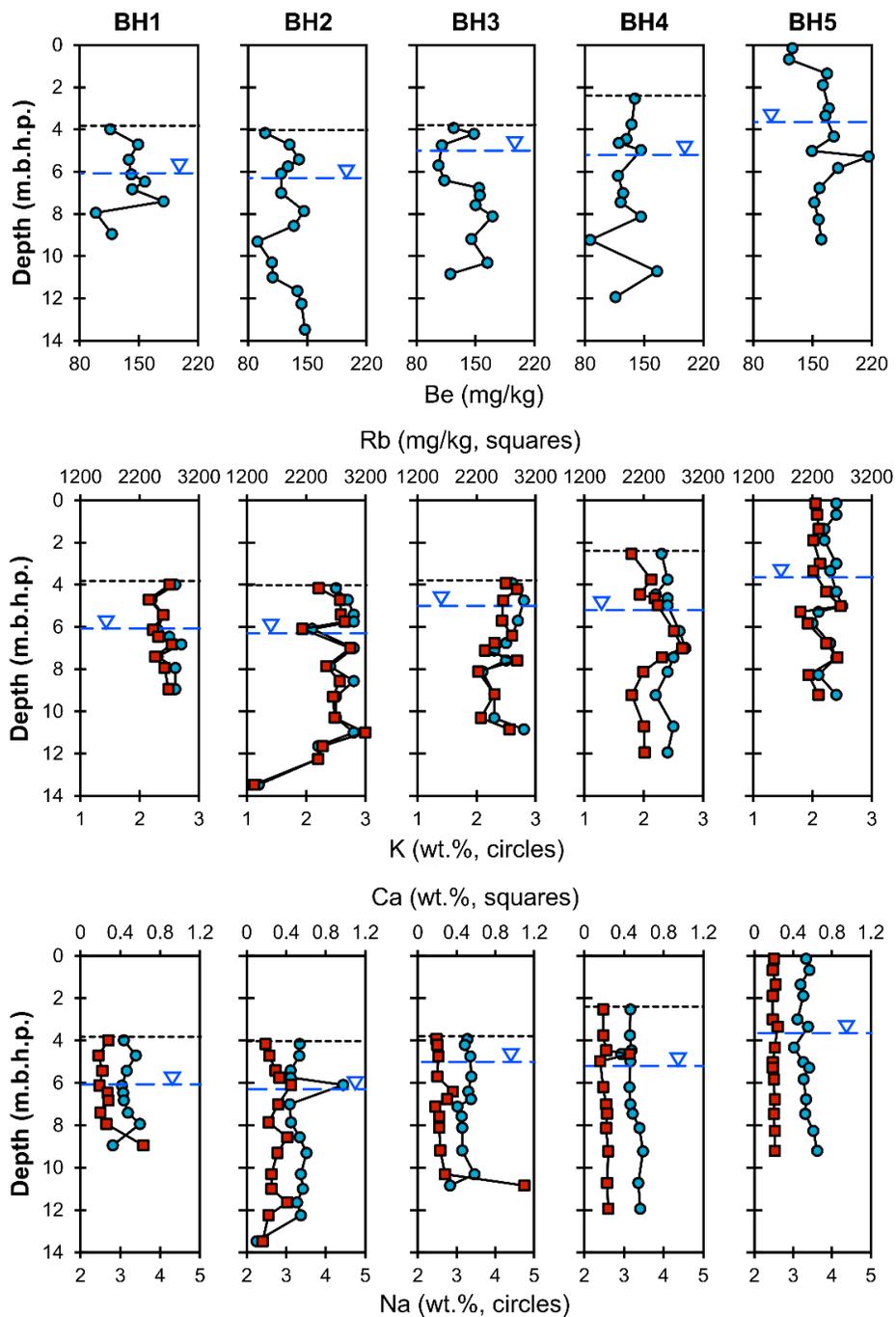


Figure C.4 Physical and geochemical parameters of the tailings as a function of depth. Depth is given as meters below the highest point (m.b.h.p.) of the TSF surface, which is located at the top of BH5. The dotted blue lines with an inverted triangle represent the water table level observed during samples collection. Note the reversed scale for D90.

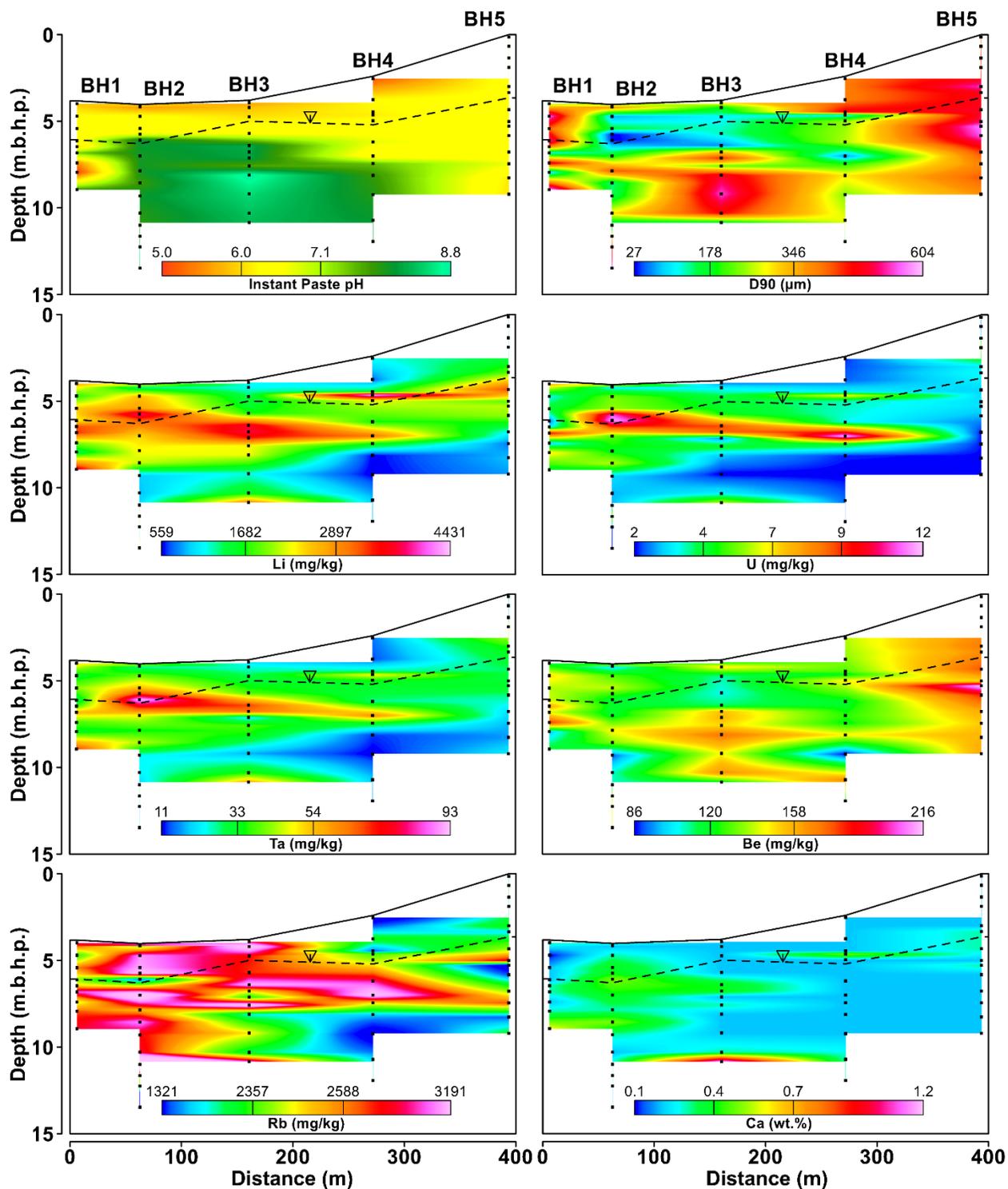


Figure C.5 Cross-sections of interpolated physical and geochemical parameters. Depth is given as meters below the highest point (m.b.h.p.) of the TSF surface, which is located at the top of BH5.

The dashed lines with an inverted triangle represent the water table level during samples collection. Black squares represent sub-samples. Note that one extreme D90 value (at the bottom of BH1) has been omitted from interpolation.

While they must be considered carefully as only simple estimates filling the gaps between data points, cross-sections of interpolated values (Figure C.5) highlight these findings. The innermost core of the TSF, centered around the bottom of BH3, has slightly alkaline instant paste pH while the outermost areas (especially at surface) display slightly acidic values. Even though bilinear interpolation emphasizes trends perpendicular to data lines, two Li-rich sub-horizontal strata are evident. These strata, particularly the largest and deepest one, are also enriched in Ta and U. Rb and K, and Be, do not exhibit particular spatial trends, but instead random variations (after considering horizontal interpolation artifacts). Spatial distribution of D90, while being heterogeneous, arguably suggests that some particle-size segregation took place during tailings slurry deposition. Except maybe indirectly for instant paste pH, the water table level does not seem to influence any physical or geochemical parameter. No specific accumulation or depletion is noted in the vicinity of the water table. Instead, geochemically distinct zones can be cross-cutted by the water table without it seeming to influence elemental abundances. In a low-S geochemical system as this one, oxygen diffusion is not as a critical mechanism as it is with sulfide minerals-rich tailings. Parameters that affect mineral abundances at deposition, such as ore grade, milling efficiency, recovery rates (whether it be operationally or grain-size related) play here a much prominent role in the geochemical composition of the TSF.

C.3.2 Mineralogy

Quantitative XRD analyses are summarized in Figure C.6. Albite, quartz, and other feldspars are the main minerals in all samples, together accounting for more than 85 wt.% in most samples. Spodumene was identified in all samples in variable proportions directly related to the Li content, but never less than 2-3 wt.%. Other minerals identified by XRD include various micas (mostly muscovite, but also biotite and minor lepidolite) and amphiboles. Additionally, analcime (a sodic zeolite) was identified by XRD in two samples (30 wt.% in one sample at 207 cm under surface from BH2 and 7 wt.% in one sample at 298 cm under surface from BH3). This mineral was especially fine grained, with grain diameters not exceeding 30 μm . It is assumed to be a by-product of the leaching process that was used at this site (see section C.2.1). Moreover, similar lithium extraction processes from spodumene (e.g. as in Chen et al., 2011) also yield analcime as a by-product. No other minerals were identified in the diffractograms, but various minor minerals each accounting for less than 1 wt.% were observed either by optical microscopy or SEM: beryl, Nb and Ta oxides, Fe and Ti oxides, zircon, calcite, garnet and apatite were the most common. Apart from

the presence of analcime in two sub-samples (see Figure C.3), the overall mineralogy was very similar in all the studied samples, with only modal proportions varying. No sulfide, clay, or carbonate minerals were detected either by XRD or observation of samples under the microscope. No mineral having a certain secondary origin (i.e. related to post-deposition weathering) was identified. If present, weathering products such as clay minerals are still at the very rare in the tailings more than 5 decades after their deposition.

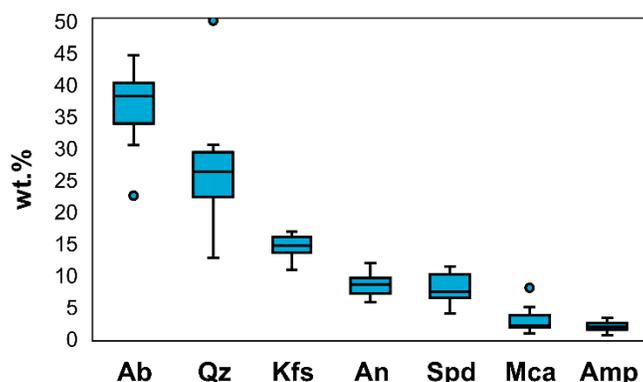


Figure C.6 Box-and-whisker plot displaying the quantitative mineralogy of tailings core samples ($n = 17$) as determined by XRD with Rietveld refinement. Individual dots represent extreme values. Ab = albite, Qz = quartz, Kfs = K-feldspar, An = anorthite, Spd = spodumene, Mca = mica, Amp = amphiboles. Analcime ($n = 2$) is not shown.

Spodumene grain surfaces showed variable textures. Some grains were smooth (Figure C.7A) while others in the same sample exhibited rugged surfaces attributed to either defects or mechanical damage (Figure C.7B). At a closer scale, some voids tentatively interpreted as possible dissolution pits (Figure C.7C) are also visible. However, no spodumene grain in the 3 samples studied by SEM showed circular dendritic aggregates of secondary clay minerals like those observed by Singh and Gilkes (1993) on spodumene from a lateritized pegmatite. Also, no trend in spodumene surface texture was noticed with depth.

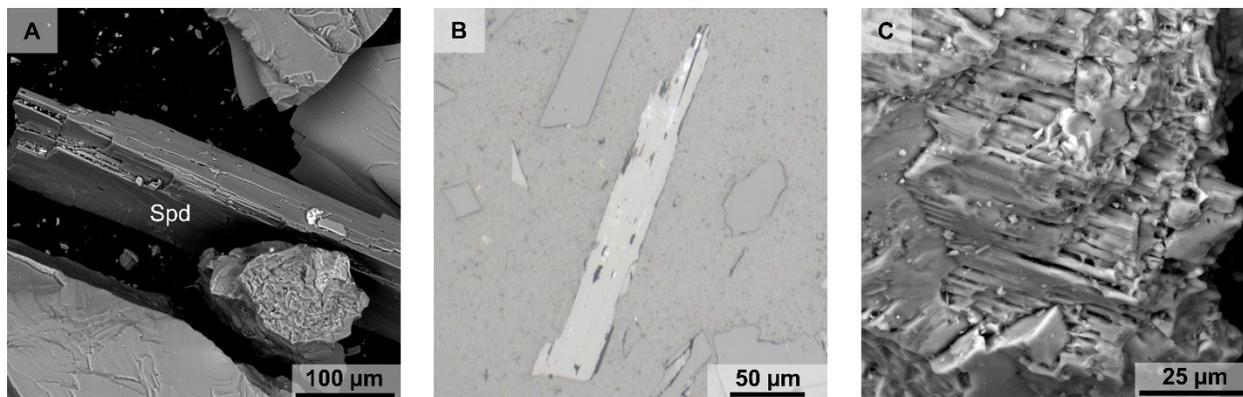


Figure C.7 Typical spodumene grains from BH4. A) BSE image of a raw spodumene (Spd) grain with an overall smooth and defect-poor surface. B) Reflected light image of a polished spodumene grain showing some defects. C) BSE image of a raw spodumene grain extremity exhibiting mechanical damage and possible dissolution voids.

As a potential environmental concern with mine tailings from granitic origin, presence of U-bearing minerals was investigated by SEM automated detection. Most of the U-bearing minerals have a very small (5 to 25 µm) diameter, with only a handful exceeding 25 µm in length. Precise identification of U-bearing minerals is made difficult because of varying chemical compositions within the same mineral and interferences with neighboring minerals due to their small size, but two main mineral types were identified (Figure C.8). The majority of U-bearing minerals detected contain Ta, Nb, Ti, Ca and sometimes Y and have compositions close to those of euxenite group minerals such as euxenite $((Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6)$, polycrase $((U,Y)(Ti,Nb,Ta)_2O_6)$ and betafite $((Ca,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_6(OH))$, with common impurities being Pb (assumed to be of radiogenic origin), Th, Bi, Fe, Mn, and REEs. These minerals look sometimes fully crystalline (especially those with a high Ta content), but often show what appears to be extensive metamictization damage. This, their small size, and complex overgrowths, render precise identification extremely difficult, and no such attempt is made here. The other main U-bearing mineral is zircon, also often highly metamict. Other minor U-bearing minerals are Nb-Ta oxides, uraninite (UO_2) and xenotime (YPO_4). No specific association with host minerals or trend related to depth could be noticed. However, despite their small size, many of these minerals were liberated, had either at least one side exposed or were connected to cracks reaching the outside of their host grain, thus making them reachable by percolating water.

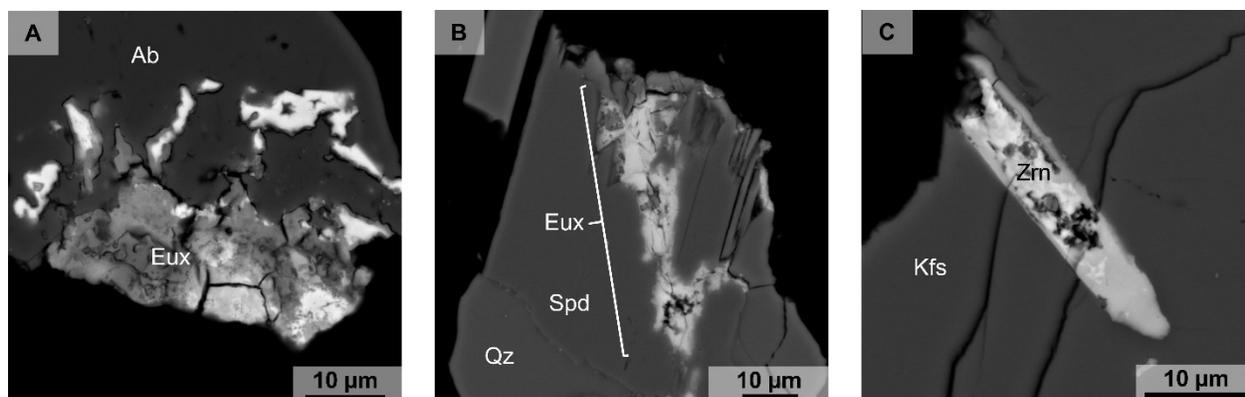


Figure C.8 BSE images of typical U-bearing minerals from BH4. A) U,Th,REE-bearing metamict euxenite-group minerals (Eux) with albite (Ab). B) U,REE-bearing damaged (metamict?) euxenite-group (Eux) mineral (brighter zone in the middle) in a spodumene (Spd) matrix with quartz (Qz). C) Metamict zircon (Zrn) in a K-feldspar (Kfs) matrix. Note the large cracks through the minerals.

C.3.3 Mobility Assessment of Major and Pegmatite-Related Metals by Sequential Extraction

Results of the five-steps sequential extraction conducted on selected sub-samples from BH2 and BH4 are presented in Figure C.9. The total Li content extracted in the five steps generally oscillated between 2 and 4%, with a peak value slightly above 7%. Negligible amounts of Li (below detection limit) were extracted in steps II (exchangeables) and III (carbonates). A very small proportion, between 0.1 and 0.3%, is water-soluble. Nevertheless, when compared with Li abundance TSF-wide, it seems sufficient to explain Li concentrations in surrounding waters (see section C.3.4). After 55 years of exposure to surface conditions, the most readily available Li seems to have been already leached out without being retained by ion exchange. Only very limited dissolution still occurs at circumneutral pH. Other elements known to come from aluminosilicates like Al, Be, K, and Rb, were generally extracted in similar proportions to Li. Differences in their respective mobilities are noticed: while Be is not extracted before step IV in most sub-samples, K and Rb are more mobile, being extracted in almost all steps.

Elements occurring together and statistically correlated showed differences in their extractability. For example, similar total amounts were extracted for K and Rb (Figure C.9), but proportionally less Rb than K was extracted in the four first steps, which indicates that Rb is less mobile than K. While Nb was not extracted before step IV, total extraction amounts between 10 and 25% were obtained. On the other hand, almost no Ta (not shown) was extracted (less than 0.06% for all steps

in all sub-samples). However, results for Nb and Ta must be interpreted with care as these two elements (especially Ta) are known to present analytical challenges such as adsorption on vial materials, extremely low solubilities, and memory effects in ICP devices when no HF is used for sample preservation (e.g. Filella and Rodushkin, 2018), which was the case in this study.

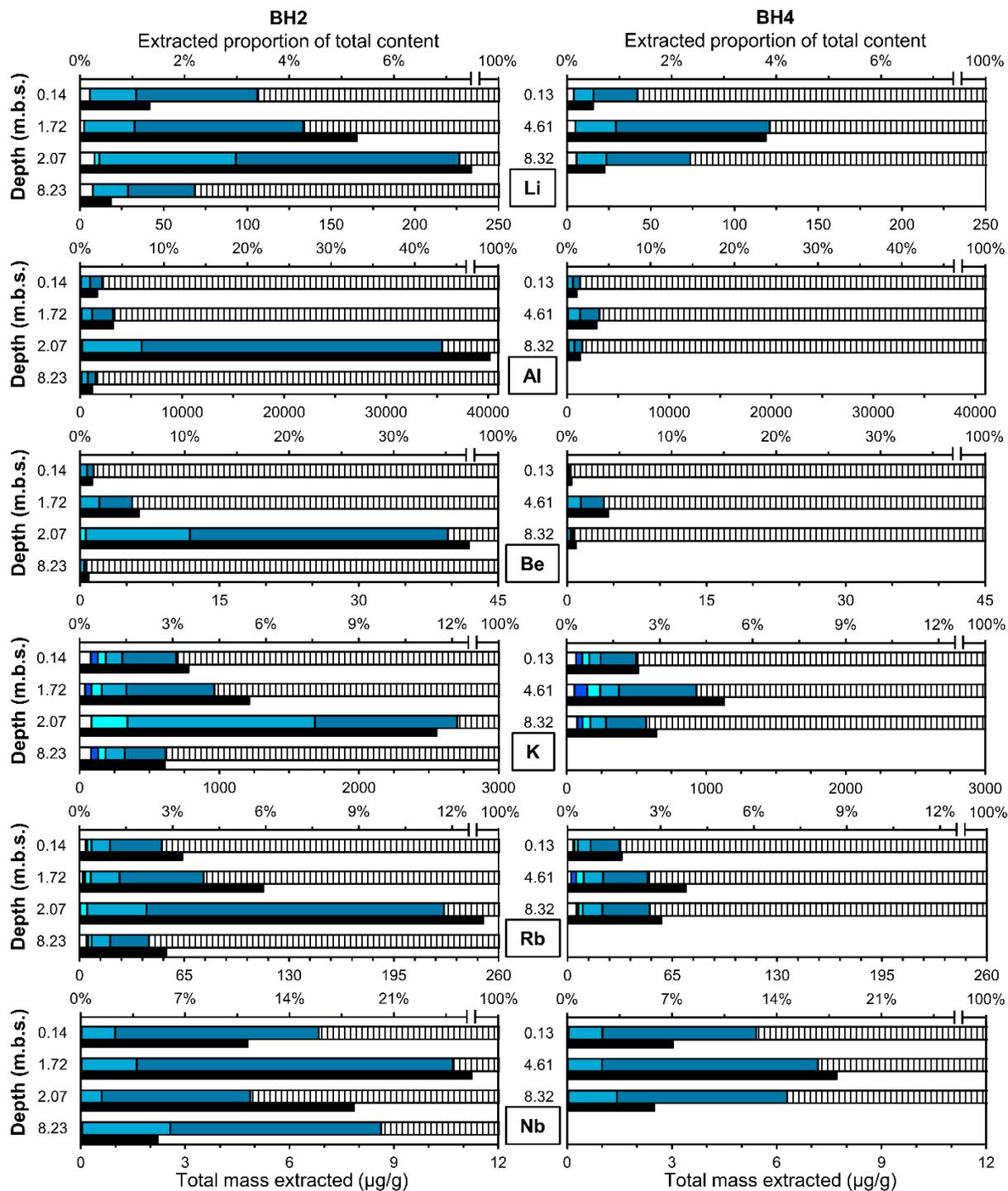
Fe, Mn, U, Th, Zr, and Y, are among the most mobile elements surveyed, that is, those with the highest total extraction amounts obtained (Figure C.9). Fe was mostly extracted during step IV (reducible phases, especially Fe oxides), with small proportions coming from water-soluble and exchangeable fractions in topmost sub-samples. While less extracted overall than Fe, Mn is interestingly one of the very few elements to have a non-negligible proportion (1.3-8.2%) extracted during step II (exchangeable phases), especially in topmost sub-samples. About half of the total U content and one quarter of the total Y were already extracted before the most aggressive step (V). Apart from being one of the most extractable elements, U is also one of the few that start being noticeably extracted in step III targeting carbonates. Th was less extracted before step V, but almost complete extractions were achieved in some sub-samples. Interestingly, extractions up to 60% were attained for Zr. This suggests that metamictization damage (see section C.3.2) can weaken crystal lattices of otherwise refractory minerals such as zircon to the point they become acid-leachable. Moreover, metamictization-induced fractures can also increase extraction efficiencies by allowing extractant solutions to reach encapsulated micron-sized U, Th, REE-bearing minerals.

For all the surveyed elements, the two most aggressive steps, IV (reducible fractions) and V (acid-soluble silicates), were the most effective for extraction, highlighting the mineral assemblage's chemical stability. No particular trend specifically related to depth or differences between the two boreholes are evident. Higher masses extracted generally (but not systematically) translated into higher extractions. The sub-sample from BH2 at 2.07 m under surface is the one containing 30% analcime, a by-product of Li leaching from spodumene (see section C.3.2). This sub-sample usually yielded both the highest total extraction rates and the highest total masses extracted, noticeably from the most aggressive step (V) targeting acid-soluble silicates like analcime. It seems that either this analcime was not pure and carries many other elements such as Be, K, Rb, and residual Li, or that the feed spodumene concentrate itself contained other minerals such as feldspars and beryl that were weakened by the roasting and leaching processes. It is unlikely that adsorption by the zeolite or co-precipitation with Fe oxides could explain the greater abundances and extractability of these elements in this sub-sample in regard to pore-water quality (see section C.3.4), the almost null

extraction rates for step II (exchangeable fractions) for many elements, and the abundance and extractability of Fe (which is similar or lower than in the other studied sub-samples).

While sequential extractions are widely used to link extracted elements at a given step to mineral categories or families, results should be interpreted with great care as steps overlapping (i.e. a given mineral dissolving in more than one step) can occur, as Quejido et al. (2005) and Yanase et al. (1991) pointed out with the example of U oxides and Heikkinen and Räsänen (2008), with silicates. This seems to be the case in the present study as well, because a noticeable proportion of the extracted Al and Be (for example), known to occur almost only in aluminosilicates, comes from step IV which was not meant to target these minerals. Hence, results are here considered more as mobility-related than mineralogy-related, knowing this is not mutually exclusive.

In many of the sub-samples, elements surveyed attained only single-digit total extraction rates, and most of it comes from the most aggressive steps (IV and V) where concentrated acids were used. Some elements that can be environmentally harmful, like Be, were only extracted during those steps. In light of the results obtained, both mobility and secondary retention are quite low in the tailings under the current prevailing conditions (free exposure to rainwater and plant colonization, almost no sulfide or carbonate minerals). This, however, could have been otherwise if the tailings were exposed to concentrated acids via generation of acid mine drainage, for example.



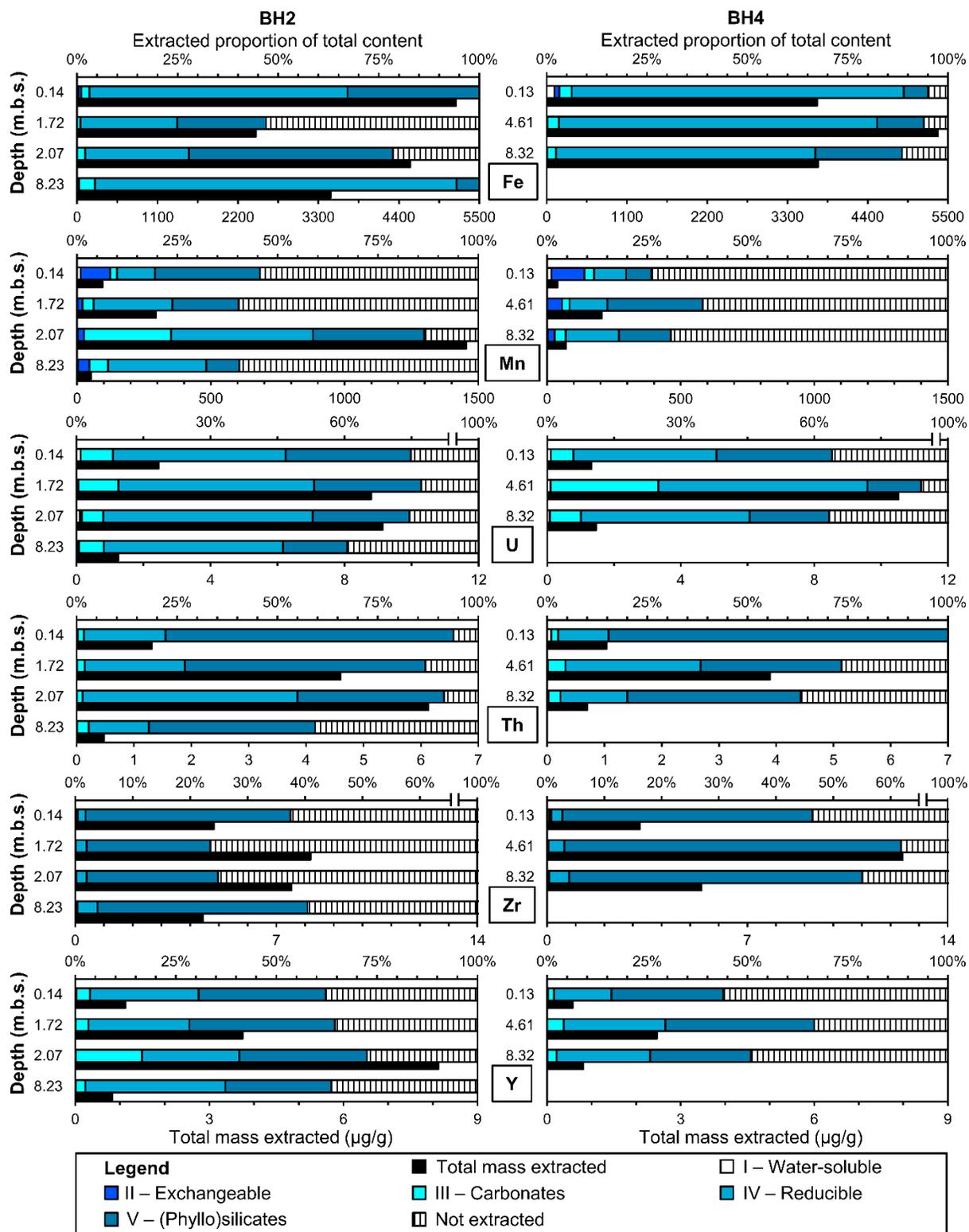


Figure C.9 Sequential extraction results from BH2 and BH4. Depth is given as meters below surface (m.b.s.), see Figure C.3 for relative positions. Colored bars represent the wt.% (of total content) extracted at each step. Full, black bars represent the extracted masses (sum of all steps). Note the different scales.

C.3.4 Water Quality Survey

Surface waters from the ponds and tailings pore water show similarities, with the latter showing higher concentrations for most of the elements surveyed (Table C.3). Residual spodumene causes Li concentrations in the mg/L range in tailings pore water. Concentrations decrease by an order of magnitude in the ponds, even though these are in the immediate vicinity of the tailings. This is also the case for electrical conductivity, alkalinity and other major elements such as Ca, Na, K, Mg, Mn, and Fe, whose abundances are systematically two to ten times greater in tailings pore water than in surface ponds. All the analyzed waters are circumneutral, with pH values higher than equilibrium with typical rainwater (about 5-6), but lower than equilibrium with feldspars (which would be in the 8-10 range; Mamonov et al., 2020). No Be or U was detected above the $\mu\text{g/L}$ level. Samples collected in late September show higher pH and lower ORP values. Pond samples from September show similar or slightly higher concentrations for most of the ions than in July, while tailings pore water conversely shows slightly lower concentrations. Furthermore, the water table in the piezometer was 85 cm deeper in September than in July. This suggests that samples from July were more rainfall-impacted than those from September. When plotted on a Piper diagram (Piper, 1944), results show that all sampled waters are of the calcium-bicarbonate facies, with the tailings pore water being slightly more sodic-potassic (Figure C.10). All the samples from September are more strongly in the calcium-bicarbonate area of the plot. Overall, notwithstanding Li abundances, these waters have a composition closer to those of natural shallow waters in the area (Cloutier et al., 2013) rather than typical AMD-impacted, sulfate-rich mine waters (Nordstrom et al., 2015).

Interestingly, water quality of adjacent lakes Lortie and Roy, as well as other streams and natural ponds, was monitored between 2009 and 2012 as part of a mandatory environmental survey prior to opening the new, adjacent mine (GENIVAR Inc., 2013). During that period, lake waters were circumneutral to slightly alkaline, with noticeable Li concentrations (0.272-0.377 mg/L in lake Lortie, <0.005 to 0.442 mg/L in lake Roy), while only $\mu\text{g/L}$ -levels of Li were sometimes detected elsewhere. These 10-year-old results are very similar to those obtained in the present study for the ponds, suggesting lakes Lortie and Roy have been impacted by lithium mining (and possibly by runoff from outcropping spodumene-pegmatites) and that these waters might have reached quasi steady-state. By comparison, the regional Li background value for groundwater is 0.0054 mg/L (Cloutier et al., 2013), but this value does not include any sample in the immediate vicinity of

spodumene pegmatites. Toupal et al. (2022) found a similar mean value (0.005 mg/L) for surface waters near (0-3 km) spodumene pegmatites at Sankt Radegund bei Graz (Austria).

Table C.3 Physico-chemical parameters of surface ponds and tailings pore water at the Québec Lithium TSF in 2020.

Parameter	Unit	SP1		SP2		FPP		PZ-10-02	
		Jul.	Sept.	Jul.	Sept.	Jul.	Sept.	Jul.	Sept.
pH	pH	6.40	7.17	6.78	6.90	6.38	7.47	6.47	7.00
Eh	mV	472	259	458	230	592	259	174	141
Electrical conductivity	µS/cm	80.2	115.3	69.4	132.7	66.6	133.4	270.3	251.0
Alkalinity	mg eq. CaCO ₃ /L	40	42	38	52	33	52	170	124
Acidity	mg eq. CaCO ₃ /L	7	8	<4	13	<4	6	30	22
Al	mg/L	<0.01	<0.01	0.03	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03
Ca	mg/L	15.3	18.0	14.3	19.7	10.9	18.5	38.8	32.7
Fe	mg/L	0.18	0.09	0.40	1.38	0.88	0.22	8.77	4.31
K	mg/L	1.29	1.25	1.43	1.52	0.73	0.98	8.92	4.11
Li	mg/L	0.19	0.25	0.25	0.30	0.21	0.26	2.03	1.17
Mg	mg/L	0.58	0.57	0.60	0.58	0.64	0.89	1.34	1.01
Na	mg/L	1.73	1.99	2.41	2.81	2.84	3.43	18.20	10.70
Be	µg/L	0.5	1.0	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.3	1.0
Mn	µg/L	147	120	9	119	14	8	881	581
Si	mg/L	9.73	11.0	3.06	6.76	1.70	2.69	6.68	5.67
U	µg/L	2	3	<1	1	<1	1	<1	1
F	mg/L	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Cl	mg/L	2.0	<0.7	1.9	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7
SO₄	mg/L	6	3	5	2	3	1	1	<1

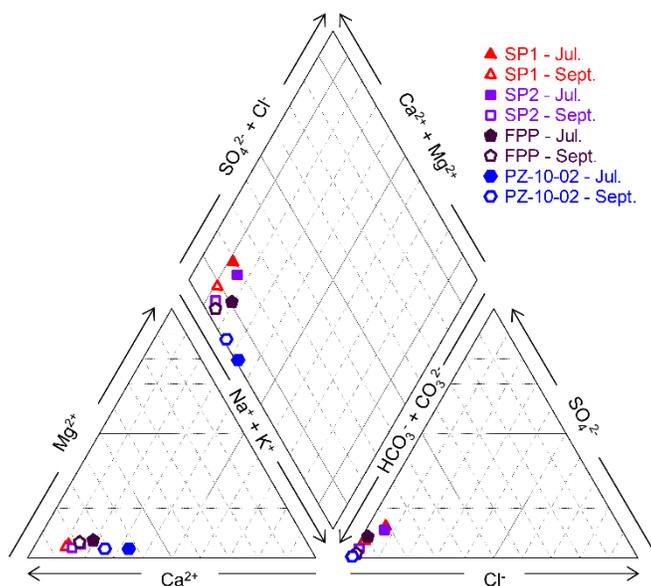


Figure C.10 Piper diagram of the waters sampled in 2020 at the Québec Lithium TSF. Full symbols are used for samples collected in July; empty symbols, for samples collected in September. SP = Settling Pond, FPP = Former Polishing Pond, PZ = piezometer.

Among all the minerals in the database, only the various Al(III), Fe(III), and Mn(III) (hydr)oxides are supersaturated ($SI > 0$) in all the samples (Table C.4). This is not surprising, considering all these waters have positive Eh values (Table C.3). Other occasionally supersaturated minerals can be roughly divided between clay minerals (illite, kaolinite, imogolite, halloysite), other K-bearing minerals (muscovite, K-feldspars), and quartz. Clays minerals are common alteration and weathering products of many aluminosilicates, notably feldspars (Wilson, 2004) and spodumene (Singh and Gilkes, 1993). All the other minerals for which a SI was calculated, including analcime, spodumene, and sodic (albite) and calcic (anorthite) feldspars, are always undersaturated ($SI < 0$). SIs for analcime suggest this mineral is unlikely to precipitate from the current waters; this further supports a processing origin rather than a secondary origin for the two occurrences of this mineral in the tailings. One interesting feature of the SIs in Table C.4 is their general increase from July to September. In many cases, this increase is sufficient to change the saturation state from undersaturated to supersaturated. This suggests seasonal variations in the weatherability of minerals and implies that potential secondary products formation such as clay minerals is not favored year-round. However, SIs do not take into account important factors like kinetics and

stability fields, which means that predicted dissolution or precipitation is not necessarily guaranteed to occur.

In all the samples, charge difference is positive (i.e. sum of cations > sum of anions) and exceeds commonly accepted ranges, even though anions were analyzed by IC. Possible cations underestimation causes include calculation of carbonate and bicarbonate ions from titred alkalinity and the choice to treat results under detection limits as zero in the calculations.

Table C.4 Saturation indices (SI) of the main minerals present in the tailings and representative supersaturated minerals.

Mineral	SP1		SP2		FPP		PZ-10-02	
	Jul.	Sept.	Jul.	Sept.	Jul.	Sept.	Jul.	Sept.
Albite	-11.06	-2.20	-3.07	-0.21	-10.48	-0.82	-2.05	-0.66
Quartz	0.54	0.04	-0.22	0.38	0.59	0.38	-0.02	0.31
K-feldspar	-8.41	0.36	-0.88	2.27	-7.90	1.69	0.19	1.71
Anorthite	-24.36	-4.94	-5.92	-3.65	-23.46	-3.56	-4.61	-3.87
Spodumene	-12.25	-2.92	-3.68	-1.23	-11.68	-1.87	-2.84	-1.62
Muscovite	-22.57	5.88	5.08	8.63	-22.88	7.53	4.67	6.99
Analcime	-11.78	-2.42	-3.04	-0.77	-11.26	-1.39	-2.21	-1.14
Ferrihydrite	3.43	4.17	4.11	2.21	3.55	3.64	4.46	2.94
Illite	-18.39	2.95	1.95	5.31	-18.30	4.66	2.25	4.17
Kaolinite	-14.04	4.65	4.57	6.16	-14.75	5.65	3.49	4.94
Charge difference (%)	68.8	66.6	80.1	95.4	62.2	73.7	60.2	92.5

C.4 Conclusions

This study aimed at examining the geochemistry, mineralogy, and metals distribution and mobility in a hard-rock lithium mine TSF from an environmental point of view. The studied tailings at the decommissioned Québec Lithium TSF show spatial heterogeneities regarding particles grain size and elemental abundances, with distinctive zones or strata evidenced depending on the studied

parameter. Notably, two sub-horizontal zones are enriched in Li and trace elements like Nb, Ta, and U. While many elements are correlated and show similar spatial abundances, others have more random (Be) or homogeneous (Ca, Na) distributions. Mineralogy, however, is very similar across the TSF, with varying modal abundances of the same minerals. Quartz, feldspars, residual spodumene, and micas account for almost the entirety of the mineral assemblage, with common trace minerals including amphiboles, Nb-Ta oxides, apatite, and various micron-sized U- and REE-bearing minerals. Weathering after 55 years of exposure to surface conditions has not, so far, modified markedly the mineral assemblage; as almost no sulfide or carbonate minerals are present, AMD generation and neutralization processes do not exert geochemical controls over the system. The water table does not delineate any geochemical boundary, except maybe partly for instant paste pH. For silicate-hosted elements such as Al, K, Rb, Li, and Be, most of their sequential extraction mobility occurs when strong acids are used, and single-digit total extraction percentages are common among them. However, in analcime-containing Li-leaching tailings (as opposed to flotation tailings), extraction is markedly higher, which is likely due to the aggressive processing (acid roasting and pressured alkaline leaching) to which they were submitted. Among the most extractable elements (in proportion) are U, Th, and REEs Y and La. Despite their low abundances and micron-sized host minerals, it seems that metamictization-induced damage (cracks and loss of crystallinity) could increase their mobility. As highlighted by their Li content, surrounding waters have been impacted by lithium mining and the TSF. Li concentrations reach the mg/L range in tailings pore water and decrease by at least one order of magnitude in surrounding former settling and polishing ponds. As natural vegetation progresses and is now well established, interactions (or lack of) between the TSF and its surrounding environment could be investigated. Under current prevailing conditions, no geochemical sinks or weathering front seem to have truly developed within the TSF.

Supplementary material for “Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate”

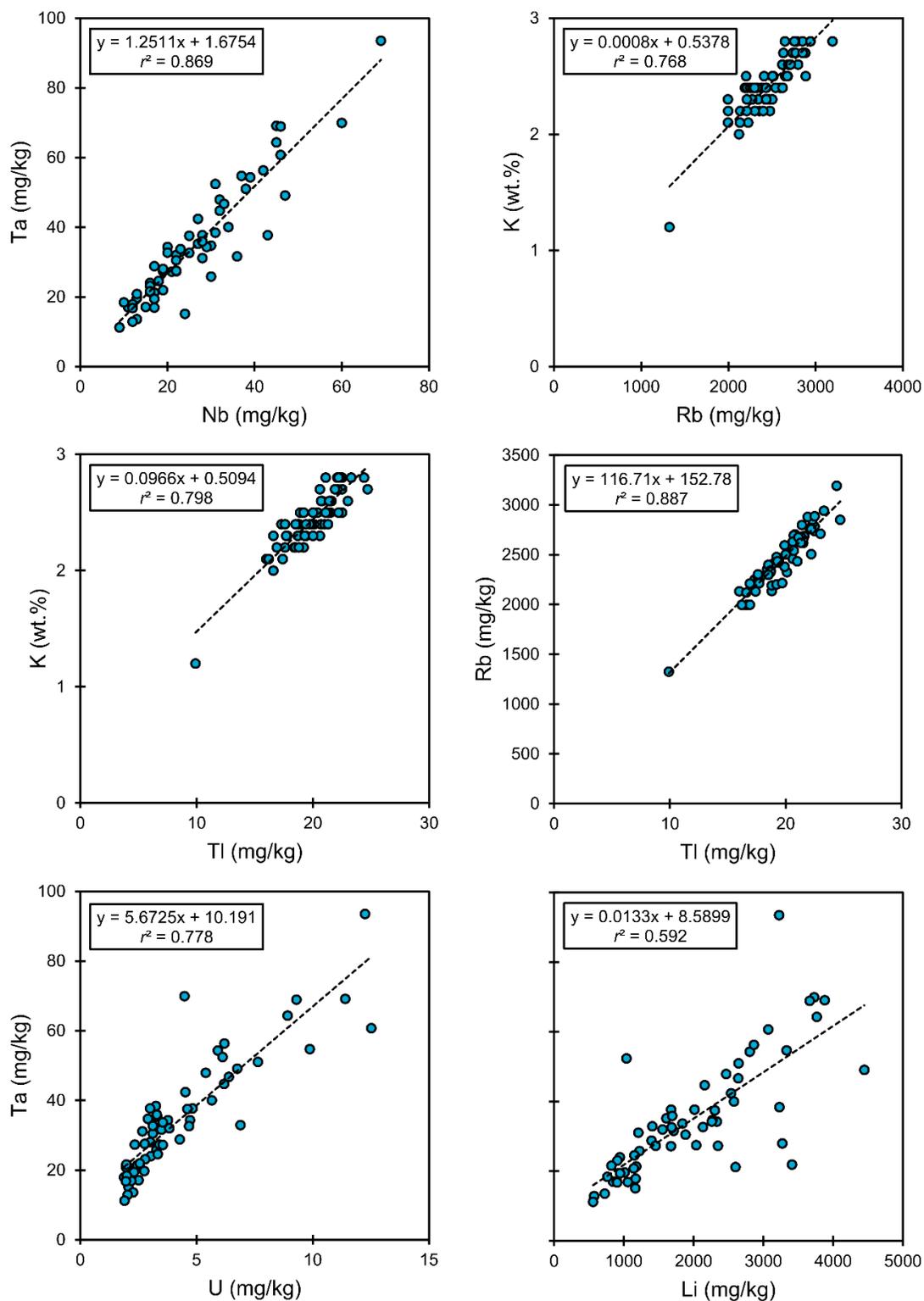


Figure C.S1 Bivariate correlation plots between pairs of elements in the tailings ($n = 61$).

Acknowledgements

The authors would like to thank Pierre-Luc Dallaire, Joël Beaugard, Jean-Christophe Turcotte, Brahim Maylal, Marwa Kraouaia and Justine Corriveau for help with field work. Special thanks to Jovette Godbout and Li Zhen Cheng for providing help at key moments. Jonathan Tremblay (IOS Services Géoscientifiques) is thanked for his availability to meet our SEM data needs. The authors are grateful towards Québec's Ministry of Energy and Natural Resources (*Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec*, MERN) for granting access to the old Québec Lithium TSF and sharing informations about it. Finally, constructive comments from an anonymous reviewer and editorial handling by Prof. Michael Kersten were much appreciated.

This work was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC grant number RGPIN-2017-05177 to B. Plante) and by the Elements08 Strategic Metals Excellence Centre. The sponsors had no involvement in this study other than providing funding.

References

- Ahn, H., Oh, Y., Ryu, J.H., & Jo, H.Y. (2020). Uranium sequestration in fracture filling materials from fractured granite aquifers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 225, 106440. doi: 10.1016/j.jenvrad.2020.106440
- Aral, H., & Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(3), 349-356. doi: 10.1016/j.ecoenv.2008.02.026
- Archambault, M., Olivier, C.A., Panneton, J.J., & Fortier, P. (1963). Production of various lithium salts. United States Patent US3112172A.
- ASTM D422-63 (2007). Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils.
- ASTM D6771-18 (2018). Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used for Ground-Water Quality Investigations.
- Boily, M., Pilote, P., & Rallon, H. (1988). La métallogénie des métaux de haute technologie en Abitibi-Témiscamingue. Ministère des Ressources et de l'Énergie du Québec, Val-d'Or.

- Bradley, D.C., McCauley, A.D., & Stillings, L.L. (2017). Mineral-deposit model for lithium-cesium-tantalum pegmatites. Scientific Investigations Report 2010-5070O, United States Geological Survey, Reston. doi: 10.3133/sir20105070O
- Browning, J., McVay, T., & Bennett, P. (1964). Continuous flotation of beryl from spodumene mill tailings, Foote Mineral Company, Kings Mountain, N. C. Report of Investigations 6466, U. S. Bureau of Mines, Washington.
- Černý, P., & Ercit, T.S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6), 2005-2026. doi: 10.2113/gscanmin.43.6.2005
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., & Liao, T. (2011). Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy*, 109(1-2), 43-36. doi: 10.1016/j.hydromet.2011.05.006
- Cloutier, V., Blanchette, D., Dallaire, P.-L., Nadeau, S., Rosa, E., & Roy, M. (2013). Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue (partie 1). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Amos.
- Deland, A. (1961). Lithium in Quebec (Prov. of). Quebec Department of Mines, Montréal.
- Eftekhari, A. (2019). Lithium Batteries for Electric Vehicles: From Economy to Research Strategy. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(6), 5602-5613. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01494
- Filella, M., & Rodushkin, I. (2018). A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 141, 80-84. doi: 10.1016/j.sab.2018.01.004
- GENIVAR Inc. (2013). Projet d'exploitation minière de carbonate de lithium Québec Lithium Inc. : étude approfondie. Québec City.
- Government of Canada (2022). Canadian Climate Normals 1981-2010 Station Data: AMOS. https://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&lstProvince=QC&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&stnID=6019&dispBack=0 (accessed 7 March 2022).

- Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(3), 1735-1744. doi: 10.1016/j.rser.2011.11.023
- Heikkinen, P. M., & Räsänen, M. L. (2008). Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Journal of Geochemical Exploration*, *97*(1), 1-20. doi: 10.1016/j.gexplo.2007.09.001
- Johnson, R., Blowes, D., Robertson, W., & Jambor, J. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, *41*(1-2), 49-80. doi: 10.1016/S0169-7722(99)00068-6
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, *48*, 55-69. doi: 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006
- Ljungberg, J., & Öhlander, B. (2001). The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, *74*(1-3), 57-72. doi: 10.1016/S0375-6742(01)00175-3
- London, D. (2017). Reading Pegmatites: Part 3. What Lithium Minerals Say. *Rocks and Minerals*, *92*, 144-157. doi: 10.1080/00357529.2017.1252636
- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, *101*, 349-383. doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.04.020
- Mamonov, A., Puntervold, T., Strand, S., Hetland, B., Andersen, Y., Wealth, A., & Nadeau, P.H. (2020). Contribution of Feldspar Minerals to pH during Smart Water EOR Processes in Sandstones. *Energy Fuels*, *34*, 55-64. doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01064
- Nordstrom, D.K., Blowes, D., & Ptacek, C.J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, *57*, 3-16. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.008
- Piper, A. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, *25*(6), 914-928. doi: 10.1029/TR025i006p00914

- Plasse, R. (1972). Étude de rentabilité de la propriété de lithium de Groupe Minier Sullivan Ltée. Internal Report, Sullivan Mining Group Ltd.
- Price, W.A. (2009). Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials. MEND Report 1.20.1. Natural Resources Canada, Smithers.
- Quejido, A.J., Del Villar, L.P., Cózar, J.S., Fernández-Díaz, M., & Crespo, M.T. (2005). Distribution of trace elements in fracture fillings from the “Mina Fe” uranium deposit (Spain) by sequential leaching: implications for the retention processes. *Applied Geochemistry*, 20(3), 487-506. doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.09.010
- Rahn, P., Davis, A., Webb, C., & Nichols, A. (1996). Water quality impacts from mining in the Black Hills, South Dakota, USA. *Environmental Geology*, 27(1), 38-53. doi: 10.1007/BF00770601
- Singh, B., & Gilkes, R. (1993). Weathering of spodumene to smectite in a lateritic environment. *Clays and Clay Minerals*, 41(5), 624-630. doi: 10.1346/CCMN.1993.0410513
- Stone, M., & Selway, J. (2009). Independent Technical Report: Quebec Lithium Property. Caracle Creek International Consulting Inc., Toronto.
- Surveyer, Nenniger & Chenevert Inc. (1974). Report on lithium property, Barraute, Quebec. Montréal.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851. doi: 10.1021/ac50043a017
- Toupal, J., Vann, D.R., Zhu, C., & Gieré, R. (2022). Geochemistry of surface waters around four hard-rock lithium deposits in Central Europe. *Journal of Geochemical Exploration*, 234, 106937. doi: 10.1016/j.gexplo.2021.106937
- USGS (2022). Mineral Commodity Summaries 2022. Reston. doi: 10.3133/mcs2022
- Wilson, M.J. (2004). Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, 39, 233-266. doi: 10.1180/0009855043930133

- Yanase, N., Nightingale, T., Payne, T., & Duerden, P. (1991). Uranium distribution in mineral phases of rock by sequential extraction procedure. *Radiochimica Acta*, 52(2), 387-394. doi: 10.1524/ract.1991.5253.2.387
- Yusupov, T., Isupov, V., Vladimirov, A., Zagorsky, V., Kirillova, E., Shumskaya, L., . . . Lyakhov, N. (2015). Analysis of material composition and dissociation potential of minerals in mine waste to assess productivity of lithium concentrates. *Journal of Mining Science*, 51(6), 1242-1247. doi: 10.1134/S106273911506054X

ANNEXE D LISTE DES FORAGES ÉCHANTILLONNÉS AU SITE WHABOUCHI EN 2016

Tableau D.1 Liste des forages échantillonnés au site Whabouchi en 2016.

Identifiant	Intervalle (m)		Lithologie
	Début	Fin	
WHA-1-09	18,56	31,44	Roches felsiques
WHA-10-32	54,99	59,27	Pegmatite stérile
	59,27	63,62	Basalte
	72,22	76,61	Pegmatite à spodumène
	85,06	89,35	Gabbro
	205,92	210,28	Roches felsiques
WHA-10-38	254,07	258,32	Gabbro
	297,12	301,39	Pegmatite stérile
WHA-10-40	111,35	115,66	Basalte
	111,35	115,66	Pegmatite à spodumène
	159,66	168,94	Pegmatite à spodumène
	166,64	172,47	Gabbro
	185,09	189,72	Basalte
WHA-10-42	47,12	51,47	Pegmatite à spodumène
	51,47	55,72	Basalte
	72,95	77,23	Gabbro
WHA-10-50	34,67	39,00	Pegmatite à spodumène
	47,62	51,92	Basalte
	103,81	108,19	Pegmatite stérile
	142,54	146,75	Pegmatite stérile
WHA-10-59	8,34	12,42	Pegmatite à spodumène

Tableau D.1 Liste des forages échantillonnés au site Whabouchi en 2016 (suite).

Identifiant	Intervalle (m)		Lithologie
	Début	Fin	
WHA-10-59	12,42	16,56	Gabbro
	76,54	80,90	Basalte
WHA-10-62	46,57	51,00	Pegmatite à spodumène
	59,59	68,87	Basalte
	76,84	81,19	Gabbro
WHA-10-65	133,47	145,21	Basalte
	140,79	145,21	Pegmatite stérile
	145,21	149,47	Pegmatite à spodumène
WHA-10-66	462,60	466,92	Pegmatite stérile
	466,92	471,00	Basalte
WHA-10-69	98,14	100,97	Gabbro
	128,92	131,82	Pegmatite à spodumène
	131,82	134,66	Basalte
	175,07	180,84	Pegmatite à spodumène
	187,72	190,72	Basalte
	226,67	229,51	Pegmatite à spodumène
WHA-10-72	80,00	83,00	Basalte
	84,15	87,00	Pegmatite à spodumène
	207,54	210,31	Gabbro
WHA-10-78	34,35	37,21	Basalte
	155,43	158,17	Pegmatite à spodumène
	178,55	181,44	Pegmatite stérile
WHA-10-80	116,40	119,30	Gabbro
	152,68	155,68	Basalte

Tableau D.1 Liste des forages échantillonnés au site Whabouchi en 2016 (suite).

Identifiant	Intervalle (m)		Lithologie
	Début	Fin	
WHA-10-80	183,14	186,09	Pegmatite à spodumène
WHA-11-96	180,00	182,87	Basalte
	266,67	272,43	Gabbro
WHA-11-97	246,30	249,22	Pegmatite à spodumène
	254,51	297,25	Basalte
	263,79	266,67	Pegmatite à spodumène
	275,28	280,94	Pegmatite stérile
	286,23	289,11	Gabbro
	291,68	294,54	Pegmatite à spodumène
	320,58	323,48	Pegmatite à spodumène
WHA-11-102	166,37	169,37	Pegmatite à spodumène
	221,89	224,74	Basalte
	242,17	245,12	Pegmatite stérile

ANNEXE E CALIBRATION DE LA SONDE 5TM AVEC L'ÉCHANTILLON FLOT F

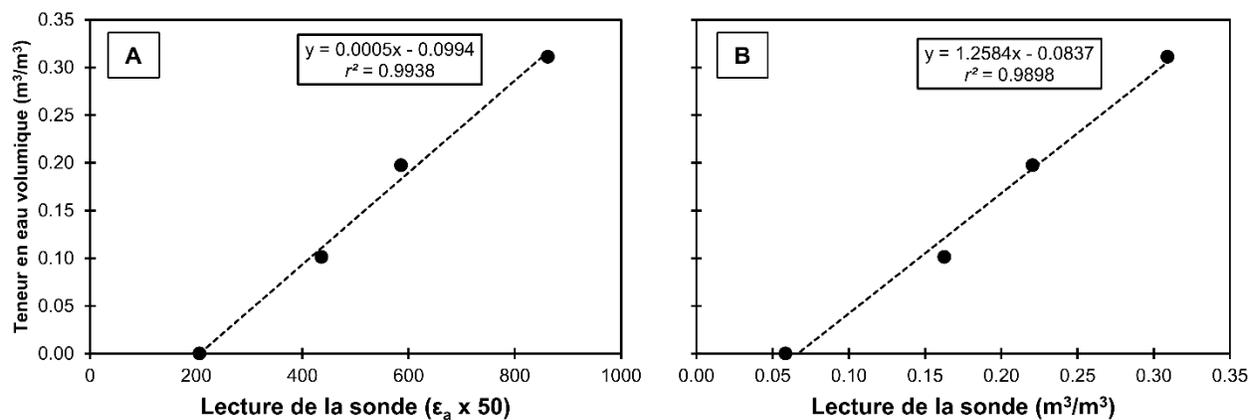


Figure E.1 Résultat de la calibration de la sonde 5TM avec l'échantillon FlotF. A) Courbe de calibration obtenue avec la valeur de permittivité diélectrique (ϵ_a) lue par la sonde. B) Comparaison entre les teneurs en eau volumique réelles et les valeurs données par l'appareil.