



## **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.

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Évaluation comparative de procédés de traitement de résidus désulfurés  
et filtrés en vue de limiter la génération de drainage neutre contaminé  
en arsenic**

**ELÉONORE JEANNE MICHELE LAGAE**

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie Minéral

Décembre 2025

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Cette thèse intitulée :

**Évaluation comparative de procédés de traitement de résidus désulfurés  
et filtrés en vue de limiter la génération de drainage neutre contaminé  
en arsenic**

présentée par **Eléonore Jeanne Michèle LAGAE**

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

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

**Eric ROSA**, président

**Lucie COUDERT**, membre et directrice de recherche

**Isabelle DEMERS**, membre et codirectrice de recherche

**Carmen Mihaela NECULITA**, membre et codirectrice de recherche

**Benoît PLANTE**, membre interne

**Debra HAUSLADEN**, membre externe

## DÉDICACE

*Aux femmes de ma famille,*

*À Hugo.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail est la finalité d'un parcours académique marqué par de nombreuses rencontres qui ont brillamment su m'épauler et me guider dans mes choix professionnels et personnels. Cette section leur est dédiée.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Lucie Coudert dont le soutien sans faille et les bienveillants conseils m'ont aidé à réaliser beaucoup de mes projets professionnels et personnels. Ensuite, à ma codirection, Isabelle Demers et Carmen Mihaela Neculita, dont la contribution scientifique et pédagogique au projet a été inestimable : merci pour tous vos pertinents conseils dans l'orientation du projet, la rédaction des articles et mon futur en tant que chercheuse.

Je ne saurais aussi trop remercier les membres du jury pour le temps consacré à l'évaluation attentive de mon travail et à leurs futurs retours constructifs : Éric Rosa, Benoît Plante et Debra Hausladen.

Je me dois également de remercier les collaborateur·ices du projet qui m'ont tant appris sur les aspects théoriques et pratiques et ont su être bienveillant·es dans le partage de leur expertise. Je suis particulièrement reconnaissante d'avoir côtoyé Susan Baldwin et Carole Lafrenière sans qui le volet microbiologique de ce projet n'aurait pas pu aboutir, Stéphanie Muller et Antoine Beylot dont l'enthousiasme et la coopération m'ont permis de développer le volet d'évaluation comparative, ainsi que Guillaume Noirant qui m'a épaulé dans l'inventaire de données du site minier partenaire du projet. Un grand merci aux équipes administratives et techniques de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, l'Unité de recherche et de service en technologie minérale, l'Unité de recherche et de développement en agroalimentaire en Abitibi-Témiscamingue et du Bureau de recherches géologiques et minières pour votre accueil chaleureux, votre disponibilité et toute l'aide apportée durant ces quatre dernières années, ainsi qu'au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada pour leur soutien financier.

Last but not least, je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à mon formidable entourage, ma famille, mes ami·es, mes collègues qui n'ont jamais douté de moi, ont partagé mes rires, essuyé mes larmes ou ont toujours pris le temps me faire redescendre sur Terre : la famille Adams, Yazmine, Hector, Pénélope, Samuel, Xavier, Audrey, Léo, Claudia, Hugo, Pauline, Emile, les deux Benjamin, Côme et Lau, Ghani et Hsan Youssef.

## RÉSUMÉ

Ce projet s'inscrit au cœur des préoccupations environnementales du secteur minier, se concentrant sur la gestion des résidus contenant de l'arsenic et de l'antimoine issus de l'exploitation aurifère. Le drainage minier, même dans des conditions neutres, constitue un défi majeur pour l'industrie minière en raison de ses potentiels effets toxiques sur les écosystèmes. L'objectif général de cette thèse était de comparer différentes stratégies de gestion des résidus désulfurés et filtrés, dont des procédés de séparation (*i.e.*, minéralurgie, hydrométaux) et de stabilisation (*i.e.*, passivation, biocalcification) afin de mieux contrôler la lixiviation des contaminants et de proposer des solutions pratiques et écoconçues pour le secteur minier.

Les stratégies de gestion intégrée des résidus, telles que la filtration et la désulfuration, permettent de diminuer les instabilités géotechniques et (bio)géochimiques associées aux résidus miniers. Les résidus désulfurés et filtrés (RDF) peuvent toutefois continuer de présenter une certaine instabilité (bio)géochimique à la source d'une libération de contaminants dans l'environnement. Cette instabilité (bio)géochimique résiduelle requiert l'implémentation de stratégies de traitement supplémentaires, telles que des procédés de séparation minéralurgique, hydrométaux ou de stabilisation (bio)chimique. L'efficacité de ces procédés varie toutefois en fonction des conditions environnementales locales et des propriétés intrinsèques aux résidus. Leur applicabilité aux RDF est notamment limitée par leur faible teneur en arsenic et antimoine, leur minéralogie non sulfureuse et leur granulométrie fine. De plus, la consommation d'énergie et de matériaux nécessaires à leur fonctionnement peut avoir des impacts environnementaux non-négligeables à l'échelle mondiale. Ce projet cherche donc à répondre à la question suivante : quel procédé de traitement des RDF pourrait permettre de limiter la lixiviation de l'arsenic et de l'antimoine tout en minimisant son empreinte environnementale ?

L'intérêt scientifique de ce travail s'articule autour de trois objectifs spécifiques : (i) évaluer l'impact des propriétés des RDF sur la lixiviation de l'arsenic et l'antimoine ainsi que sur l'efficacité des procédés de séparation (*e.g.*, minéralurgie, hydrométaux), (ii) comparer l'efficacité des traitements de stabilisation chimique et biochimique sur la stabilité à court- et moyen-terme des RDF et (iii) identifier le procédé de traitement le plus

responsable à l'aide d'une analyse multicritère considérant l'atteinte des objectifs de traitement, les potentiels impacts environnementaux à l'échelle mondiale et les coûts opérationnels. En répondant à ces objectifs, ce projet vise à proposer de nouvelles pistes pour une écoconception des stratégies de gestion des résidus.

La méthodologie du projet s'est articulée autour d'une démarche expérimentale et de modélisation. Des sous-échantillons de RDF ont été préparés en 2023 à partir de deux barils collectés à la sortie de l'usine de filtration des rejets de cyanuration désulfurés sur la mine aurifère Éléonore en 2021. Une caractérisation physicochimique et minéralogique des RDF a été effectuée pour identifier la source de la lixiviation de l'arsenic et de l'antimoine. Des essais de séparation gravitationnelle ou hydrométallurgique ont permis de produire un matériau appauvri en contaminants. La stabilité des rejets et concentrés de ces procédés a ensuite été évaluée afin de quantifier leur efficacité à limiter la contamination du DM. Deux procédés de stabilisation ont été appliqués aux RDF (*i.e.*, passivation chimique, biocalcification) afin de déterminer leur efficacité à immobiliser les contaminants sur le court- et moyen-terme. La valorisation des communautés microbiennes indigènes pour initier la réaction de biocalcification a été explorée, en comparaison à l'utilisation plus courante de souches microbiennes commerciales. Lorsque cela a été possible, ces procédés ont été optimisés à l'échelle laboratoire suivant une approche statistique de plan d'expériences type Box-Behnken. La stabilité géochimique des RDF avant et après traitement, ainsi que celle des rejets secondaires, a été évaluée à l'aide d'une approche d'essais statiques et cinétiques complémentaires, dont des procédures réglementaires et des essais en mini-cellules d'altération. Une analyse du cycle de vie a permis de quantifier l'empreinte environnementale des procédés, en considérant leur consommation énergétique, en réactifs chimiques, les émissions du procédé et celles amont, ainsi que les potentiels effets (éco)toxiques de l'entreposage des RDF traités dans le parc à résidus (*e.g.*, contamination des eaux, émissions de poussières).

Les principaux résultats ont mis en évidence l'importance de la granulométrie des RDF sur la lixiviation de l'arsenic. Les particules fines de löllingite, représentant plus de 75 % de l'arsenic total, ont entraîné une augmentation de la concentration de ce contaminant dans les lixivias par un facteur 4, comparativement aux particules plus grossières (*i.e.*, de granulométrie supérieure à 20 µm). La séparation minéralurgique et hydrométallurgique

de la fraction arsénifère a été limitée à des efficacités inférieures à 50 %, en raison de la concentration de l'arsenic dans la fraction fine et très cristalline. La stabilité géochimique du rejet appauvri en arsenic produit par ces procédés n'a pas été suffisamment améliorée pour atteindre les seuils de rejet réglementaires canadiens et québécois (*i.e.*, 0,1 mg/L). La hausse du temps de contact et de la température du procédé hydrométallugrique a été bénéfique pour solubiliser davantage l'arsenic présent dans les RDF. Cependant, la lixiviation de l'As à moyen-terme a été sept fois plus élevée après le traitement, suggérant la présence d'acidité résiduelle dans l'eau des pores, et ce, malgré deux lavages à l'eau déionisée réalisés avec un rapport solide-liquide de 10 % (p/v). Quant à l'antimoine, sa solubilisation durant la séparation hydrométallurgique a été synonyme d'une diminution de 40 % de sa lixiviation à postériori à partir du RDF traité. Les eaux de procédés contaminées produites par la séparation hydrométallurgique ont été efficacement traitées par électrocoagulation, induisant un enlèvement de l'arsenic et de l'antimoine supérieur à 99 % après trente minutes de traitement à une densité de courant de 500 A/m<sup>2</sup>. Les boues ferriques ainsi produites étaient plus stables chimiquement que les RDF initiaux en conditions aérobies.

Les procédés de stabilisation ont été davantage efficaces que ceux de séparation. Dans les conditions optimales identifiées par le plan d'expérience de type Box-Behnken (*i.e.*, 3 mM d'agents de stabilisation, 0,3 à 2,4 heures de contact et 1,0 à 2,7 jours de séchage), la passivation chimique a permis de diminuer la lixiviation de l'arsenic et de l'antimoine de 75 et 84 % respectivement à moyen-terme. La concentration d'arsenic dans les lixiviats a atteint les seuils réglementaires (*i.e.*, 0,1 mg/L) quatre fois plus rapidement qu'avant le traitement de passivation. Les agents inorganiques ont été plus efficaces que les agents organométalliques pour lesquels l'utilisation de pyrocatechol a induit une libération des contaminants atténuée mais continue dans le temps, probablement en raison de la formation de complexes arsenic-catéchol. La faible teneur et granulométrie des grains de löllingite ont rendu difficile l'identification des couches de passivation par MEB et TOF-SIMS. La présence de fer dans les agents de passivation semble toutefois avoir été essentielle à la diminution de mobilité des contaminants grâce à la formation d'(oxy)hydroxydes de fer secondaires, amorphes ou cristallins. La concentration, le temps de séchage et le temps de contact ont été des paramètres d'influence significatifs présentant des effets antagonistes

vis-à-vis de la diminution de la mobilité de l’As. L’utilisation d’un algorithme d’optimisation numérique a ainsi permis d’identifier des conditions combinant les effets positifs et néfastes de la hausse de ces paramètres, tout en minimisant les potentiels impacts environnementaux globaux potentiels du procédé.

La biocalcification a également permis de diminuer de 88 % la lixiviation de l’arsenic grâce à la précipitation de calcite et/ou de magnésite induite par l’activité enzymatique des microorganismes. L’approche de biostimulation, se reposant sur l’activité des communautés microbiennes indigènes, a été plus efficace que la bioaugmentation nécessitant l’utilisation d’une souche bactérienne commerciale (*i.e.*, *Sporosarcina pasteurii*). La biostimulation a permis de maximiser l’hydrolyse de l’urée, nécessaire pour induire la réaction de biocalcification, ainsi que la précipitation des carbonates. L’arsenic y a également été davantage immobilisé, ce qui pourrait s’expliquer par les capacités potentielles de résistance au stress écotoxicique de l’arsenic des bactéries présentes dans les RDF, qui incluent des bactéries possédant le gène nécessaire à la réaction de biocalcification (*e.g.*, *Sporosarcina soli*, *Bacillus aryabhattachai*, *Halomonas alkaliphilia*), et/ou par l’utilisation de voies métaboliques non-uréolytiques pour la diminution de mobilité des contaminants. Bien que l’influence des conditions opératoires n’ait pas été explorée en profondeur, la concentration en réactifs chimiques semble avoir eu un effet néfaste sur l’efficacité de la biocalcification par biostimulation, contrairement au traitement par bioaugmentation. Cela suggère que la modification des propriétés physicochimiques des RDF, notamment la hausse de l’alcalinité, ainsi que le contact avec des réactifs chimiques ont pu être néfastes pour l’activité des microorganismes indigènes. Cet effet s’est, par ailleurs, traduit par une mortalité plus élevée des communautés microbiennes lors de l’approche de biostimulation.

L’analyse du cycle de vie a mis en évidence la potentielle importante empreinte environnementale à l’échelle mondiale des procédés de passivation organométallique et de biocalcification, principalement due à la consommation de réactifs chimiques organiques (*e.g.*, pyrocatechol, urée, extraits de levures). Ces réactifs chimiques ont également engendré des coûts opérationnels élevés, estimés entre 0,06 et 0,24 CAD/kg de RDF traité, soit dix fois supérieurs aux autres procédés pour la biocalcification. La passivation inorganique a été le procédé présentant l’empreinte environnementale et économique la

plus faible, tout en induisant des bénéfices locaux maximaux grâce à la diminution des potentiels effets (éco)toxiques potentiels de l'entreposage des RDF après traitement. Des pistes d'écoconception des procédés ont été identifiées en se basant sur l'état actuel de leur art. L'utilisation de matières résiduelles et la réutilisation des réactifs lorsque cela est possible semblent être les principaux leviers d'action de l'industrie minière.

La discussion de ce document présente les limites du projet, associées aux propriétés des RDF et aux domaines expérimentaux et de modélisation choisis. Parmi les limites identifiées peuvent être citées, (i) la difficile caractérisation minéralogique des RDF avant et après traitement, (ii) les incertitudes quant à l'interprétation des résultats de stabilité expérimentaux et de modélisation à moyen- et long-terme, ainsi que (iii) l'omission de certains paramètres dans l'évaluation comparative de l'empreinte environnementale des procédés de traitement par rapport au scénario actuel d'entreposage, notamment la durée du traitement passif requis lors de la restauration du site minier. La qualité des eaux de procédé et des lixiviats après traitement est présentée afin d'éclairer sur de potentielles contaminations secondaires. À titre d'exemple, la présence d'azote ammoniacal à 27 g/L, de carbone organique dissout à 37 mg/L, ainsi que la hausse de la salinité (*i.e.*, 13 à 19 mg/L de sodium et jusqu'à 20 mg/L de chlore) dans les eaux des procédés de biocalcification et de passivation organométallique pourraient représenter un frein à leur application industrielle. Ces contaminants ont pu également être quantifiés à postériori dans les lixiviats, ce qui peut être une source de toxicité secondaire dans le drainage minier et diminuer l'efficacité des traitements.

L'approche transverse proposée par ce projet visait à contribuer à l'identification de stratégies de gestion intégrée des RDF permettant de diminuer la lixiviation de l'arsenic et, dans une moindre mesure, de l'antimoine dans les eaux minières, d'améliorer la qualité du drainage et de minimiser les impacts industriels. L'intégration de différents critères opérationnels, environnementaux et économiques a mis en évidence que la passivation inorganique et la biocalcification offraient les meilleures opportunités de traitement des RDF tout en minimisant les effets (éco)toxiques locaux du parc à résidus et en maximisant le potentiel d'écoconception. Les recommandations de ce projet portent sur (i) le renforcement des protocoles de passivation et biocalcification, (ii) la poursuite des essais expérimentaux de stabilité (bio)géochimique dans des conditions environnementales

pertinentes sur le long-terme, (iii) l'intégration d'autres critères d'intérêt (*e.g.*, géotechnique, acceptabilité sociale), ainsi que (iv) l'utilisation des outils d'analyse du cycle de vie tôt dans les plans de gestion afin d'aider les acteurs publics et privés des exploitations minières dans leur prise de décision.

Mots-clés : séparation gravimétrique, extraction, microencapsulation, biocimentation, modélisation environnementale, métalloïdes, rejets miniers, stabilité géochimique

## ABSTRACT

This project addresses key environmental issues in the mining sector by focusing on the management of arsenic- and antimony-bearing tailings from gold mining. Mine drainage poses a major challenge for the mining industry due to its toxic effects on ecosystems, even under neutral conditions. This thesis aimed to compare various tailings management strategies, including separation (*i.e.*, (hydro)metallurgy) and stabilization processes (*i.e.*, passivation, biocalcification), to decrease contaminant leaching and propose practical, ecodesigned solutions for the mining sector.

Integrated tailings management strategies, such as filtration and desulfurization, can mitigate the geotechnical and (bio)geochemical instabilities associated with tailings. However, low sulfide filtered tailings (LFT) may still exhibit (bio)geochemical instability, which can result in contaminants being released into the environment. Persistent (bio)geochemical instability requires the implementation of additional reprocessing strategies, such as metallurgical, hydrometallurgical, or (bio)chemical stabilization processes. The effectiveness of these processes varies depending on local environmental conditions and the intrinsic properties of the tailings. These processes are particularly limited in their applicability to LFT due to their low arsenic and antimony content, low sulfide mineralogy and fine particle size. Furthermore, the energy and materials required to implement these processes can have significant environmental impacts on a global scale. The aim of this research project is therefore to answer the following question: which LFT reprocessing strategy can limit the leaching of arsenic and antimony responsible of As-contaminated mine drainage while minimizing its overall environmental footprint?

This work is of scientific interest because it addresses three specific objectives: (i) assess the impact of the intrinsic properties of LFT on the leaching of arsenic and antimony, as well as on the effectiveness of separation processes (*e.g.* mineral processing and hydrometallurgy); (ii) compare the effectiveness of chemical and biochemical stabilization processes on the short- and mid-term stability of LFT; and (iii) identify the most responsible process using a multi-criteria analysis that considers reprocessing objective achievement, global environmental impacts, and operating costs. By meeting these

objectives, the project will propose new approaches to ecodesign strategies for responsible tailings management.

The project methodology was based on an experimental and modelling approach. LFT samples were prepared in 2023 based on materials collected on the mine site in 2021. They were physico-chemically and mineralogically characterized to identify the source of arsenic and antimony leaching. Gravimetric or hydrometallurgical separation tests were then used to produce a contaminant-depleted material. The stability of the tails and concentrates was then evaluated to quantify the effectiveness of these processes. Two stabilization processes (i.e. chemical encapsulation and microbially induced calcite precipitation – MICP) were applied to LFT to determine their effectiveness in immobilizing contaminants in short- and mid-term. The use of indigenous microbial communities was explored during MICP process as an alternative to the more common use of commercial microbial strains. Where possible, these processes were optimized at laboratory scale using a statistical approach based on a Box–Behnken design. The geochemical stability of LFT before and after reprocessing, as well as that of secondary wastes (*i.e.*, metallurgical concentrates, sludge), was assessed using a static and kinetic testing approach that included regulatory procedures and weathering cell tests. Life cycle analysis was employed to quantify the environmental impact of the processes, considering their energy and chemical reagent consumption, process and upstream emissions, as well as the potential (eco)toxic effects of LFT in the tailings storage facility (e.g. water contamination and dust emissions).

The main results emphasized the impact of LFT particle size on arsenic leaching. Fine loellingite particles, which account for over 75% of total arsenic, increased the concentration of this contaminant in leachates fourfold compared to coarser particles (*i.e.* those with a size greater than 20  $\mu\text{m}$ ). The (hydro)metallurgical separation of the arsenic fraction was limited to an efficiency of less than 50%, due to the challenges associates to its concentration in the fine, highly crystalline fraction. The geochemical stability of the arsenic-depleted discharge produced by these processes did not sufficiently improve to meet Canadian and Quebec regulatory discharge thresholds (*i.e.*, 0.1 mg/L). Increasing the contact time and temperature of the hydrometallurgical process was beneficial to improve the solubilization of arsenic from LFT. However, mid-term arsenic

leaching was seven times higher after reprocessing, suggesting residual acidity in the pore water despite two washing steps with deionized water at a solid-liquid ratio of 10% (w/v). As for antimony, its solubilization during hydrometallurgical separation decreased its subsequent leaching by 40%. Contaminated process water produced during this process was effectively treated by electrocoagulation, with more than 99% of arsenic and antimony removed after thirty minutes at a current density of 500 A/m<sup>2</sup>. The resulting ferric sludge was more stable than initial LFT in aerobic conditions.

The stabilization processes were more effective to decrease arsenic leaching from LFT than separation ones. Under the optimal conditions identified by the experimental design – 3 mM stabilizing agents, 0.3 to 2.4 hours of contact, and 1.0 to 2.7 days of drying – chemical encapsulation decreased the mid-term leaching of arsenic and antimony by 75% and 84%, respectively. The concentration of arsenic in leachates from weathering cells reached regulatory thresholds four times faster than before reprocessing. Inorganic reagents were more effective than organometallic reagents; the use of pyrocatechol induced a decreased but continuous release of arsenic over time, possibly due to the formation of soluble arsenic-catechol complexes. The low content and small size of loellingite grains made identifying the encapsulation layers by SEM and TOF-SIMS difficult. However, the presence of iron in the encapsulating agents appears to have been essential for immobilizing the contaminants, due to the formation of amorphous or crystalline secondary iron (oxy)hydroxides. Concentration, drying time and contact time were significant influencing parameters that acted in a synergistic and antagonistic manner. Using a numerical optimization algorithm enabled us to identify conditions that combined the positive and negative effects of increasing these parameters while minimizing the process's overall environmental impact.

MICP decreased arsenic leaching by 88% through the precipitation of calcite and/or magnesite, which was produced by the enzymatic activity of microorganisms. The biostimulation approach, which is based on the activity of indigenous microbial communities, was more effective than the bioaugmentation approach, which requires the use of a commercial bacterial strain. Biostimulation maximized both urea hydrolysis, which is necessary to induce MICP reaction, and carbonate precipitation. Arsenic was also more effectively immobilized, which could be explained by pre-adapted capacities of

bacteria present in LFT to withstand ecotoxic stress from this metalloid. These bacteria include those that possess the gene necessary for urea hydrolysis, such as *Sporosarcina soli*, *Bacillus aryabhaktai* and *Halomonas alkaliphilia*, as well as those that may use non-ureolytic metabolic pathways for contaminants immobilization. While the influence of operating conditions was not thoroughly investigated, the concentration of chemical reagents was found to negatively impact the effectiveness of biostimulation-based MICP, in contrast to bioaugmentation. This suggests that changes in the physicochemical properties of LFT, particularly increased alkalinity, as well as contact with chemical reagents, may have hindered the activity of indigenous microorganisms.

The life cycle assessment revealed that the organometallic encapsulation and MICP processes had a significant overall environmental footprint, primarily due to the consumption of organic chemical reagents (e.g. pyrocatechol, urea and yeast extracts), which accounts for over 90% of the process's environmental impact. The use of these reagents also incurred high operationg costs, estimated at CAD 0.06 and CAD 0.24 per kg of reprocessed LFT, up to ten times higher than for other processes. Inorganic passivation had the lowest environmental and economic footprint of all the processes, while providing maximum local benefits by decreasing the potential (eco)toxic effects of LFT in the tailings storage facility after reprocessing. Areas for ecodesign of processes were identified based on the current state of the art. Using residual materials and reusing reagents where possible appeared to be the main levers for action in the mining industry.

This document discusses the limitations of the project relating to the intrinsic properties of LFT and the chosen experimental and modelling domains. In particular, it covers (i) the challenging mineralogical characterization of LFT before and after reprocessing, (ii) the uncertainty in interpreting experimental and modelling results regarding mid- and long-term stability, and (iii) the omission of certain parameters when comparing the environmental footprint of reprocessing strategies with the current storage scenario. The global quality of process waters and leachates after reprocessing was examined to shed light on the risk of secondary contamination. For instance, the presence of ammoniacal nitrogen at 27 g/L, dissolved organic carbon at 37 mg/L and increased salinity (i.e. 13 to 19 mg/L sodium and up to 20 mg/L chlorine) in water used for MICP and organometallic encapsulation processes could hinder their industrial application. These contaminants were

also quantified retrospectively in the leachates, decreasing the global quality of the drainage.

This project proposed a cross-cutting approach to contribute to the identification of LFT management strategies that could decrease the leaching of arsenic and antimony into water, improve drainage quality overall, and minimize industrial impact. Integrating various operational, environmental, and economic criteria revealed that inorganic passivation and biocalcification were the most promising strategies for reprocessing LFT, as they minimize the potential local (eco)toxic effects of the tailings storage facility and maximize the possibilities for ecodesign. This project's recommendations focus on strengthening encapsulation and MICP protocols, conducting further stability tests under relevant long-term environmental conditions, incorporating additional relevant criteria (e.g. geotechnical and social acceptability) and integrating life cycle analysis tools into management plans at an early stage to support decision-making by public and private stakeholders.

Keywords: Gravitational separation, acid washing, passivation, biocalcification, environmental assessment, metalloids, mine tailings, geochemical stability

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE .....	v
REMERCIEMENTS.....	vii
RÉSUMÉ .....	ix
ABSTRACT.....	xv
TABLE DES MATIÈRES .....	xxi
LISTE DES TABLEAUX.....	xxvii
LISTE DES FIGURES .....	xxxi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	xxxix
LISTE DES ANNEXES .....	xli
AVANT-PROPOS .....	xliii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
1.1.    Contexte de l'étude .....	1
1.2.    Problématique générale.....	3
1.3.    Objectifs et hypothèses .....	3
1.4.    Originalité de recherche .....	4
1.5.    Structure de la thèse .....	5
2.    CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE .....	7
2.1.    Source, biogéochimie et impacts de l'arsenic et l'antimoine dans le drainage minier .....	7
2.1.1.    Oxydation des minéraux porteurs d'arsenic et d'antimoine présents dans les résidus .....	7
2.1.2.    Biogéochimie de l'arsenic et l'antimoine dans l'eau .....	8
2.1.3.    Effets de l'arsenic et l'antimoine sur les écosystèmes.....	10

2.2. Procédés de séparation pour le traitement des résidus.....	11
2.2.1. Séparation minéralurgique : Principe et études de cas.....	11
2.2.2. Séparation hydrométallurgique : Principe et études de cas .....	14
2.2.3. Gestion des rejets secondaires contaminés en arsenic et antimoine .....	18
2.2.4. Influence des propriétés des résidus désulfurés sur les procédés de séparation .....	21
2.3. Procédés de stabilisation pour le traitement des résidus.....	21
2.3.1. Passivation chimique : Principe et études de cas .....	22
2.3.2. (Bio)calcification : Principe et études de cas.....	28
2.3.3. Influence des conditions opératoires sur la stabilisation des résidus .....	32
2.3.4. Limites des travaux actuels de stabilisation des résidus .....	33
2.4. Evaluation de la stabilité biogéochimique des résidus et rejets secondaires ....	35
2.5. Analyse de cycle de vie (ACV) et empreinte environnementale .....	39
2.5.1. Définition de l'ACV et des méthodes d'évaluation utilisées.....	39
2.5.2. Limites des travaux actuels d'ACV en contexte minier .....	43
3. CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	47
3.1. Site à l'étude .....	47
3.2. Démarche méthodologique .....	48
3.3. Échantillonnage des résidus à l'étude .....	49
3.4. Caractérisation des résidus à l'étude.....	49
3.5. Evaluation de l'efficacité des procédés de séparation pour le traitement des résidus .....	50
3.5.1. Essais de séparation centrifuge .....	50
3.5.2. Essais de séparation hydrométallurgique.....	52

3.6. Evaluation de l'efficacité des procédés de stabilisation pour le traitement des résidus .....	56
3.6.1. Essais de passivation chimique .....	56
3.6.2. Essais de (bio)calcification .....	60
3.7. Evaluation du comportement géochimique des résidus.....	65
3.7.1. Fractionnement de l'arsenic par extraction en parallèle .....	65
3.7.1. Essais statiques de lixiviation des contaminants.....	66
3.7.2. Essai cinétique de lixiviation des contaminants.....	67
3.8. Analyses physicochimiques des eaux de procédé et lixiviats .....	68
3.9. Données source des produits chimiques .....	69
3.10. Analyse du cycle de vie des stratégies de gestion des résidus .....	71
3.10.1. Objectif et frontières du système .....	71
3.10.2. Inventaire des données .....	72
4. CHAPITRE 4 RÉSULTATS .....	75
4.1. Article 1 : Effect of salinity, particle size and gravity separation as an integrated management method on As mobility from low sulfide filtered tailings .....	75
4.1.1. Propriétés physicochimiques des résidus.....	75
4.1.1. Source et distribution de l'arsenic dans les résidus .....	77
4.1.2. Comportement géochimique des résidus .....	79
4.1.3. Enlèvement de l'arsenic par séparation centrifuge .....	84
4.1.4. Synthèse sur les travaux des caractérisation des résidus et de séparation minéralurgique .....	87
4.2. Stabilité à moyen-terme des rejets issus d'un procédé de séparation hydrométallurgique couplé à de l'électrocoagulation pour le traitement de résidus miniers porteurs d'arsenic et d'antimoine.....	88

4.2.1. Influence de la nature de l'agent de solubilisation et de l'étape de lavage	88
4.2.2. Influence des conditions opératoires sur la solubilisation de l'As et la stabilité des résidus après traitement.....	91
4.2.3. Traitement des eaux de procédés contaminées en arsenic et antimoine ...	96
4.2.4. Propriétés chimiques et minéralogiques des résidus et rejets secondaires obtenus par séparation hydrométallurgique .....	99
4.2.5. Comportement géochimiques des résidus et rejets secondaires obtenus par séparation hydrométallurgique.....	103
4.2.6. Synthèse sur les travaux de séparation hydrométallurgique .....	109
4.3. Article 2 : Sort- to mid-term immobilization of As and Sb using Fe-based inorganic and organometallic passivation on loellingite-bearing tailings .....	109
4.3.1. Effet du fer et des silicates sur la mobilité de l'arsenic durant et après la passivation.....	109
4.3.2. Influence des conditions opératoires sur l'efficacité de la passivation...	112
4.3.3. Optimisation et validation des modèles statistiques de passivation.....	118
4.3.4. Propriétés chimiques et minéralogiques des résidus passivés .....	119
4.3.5. Comportement géochimique des résidus passivés .....	125
4.3.6. Synthèse sur les travaux de passivation .....	131
4.4. Article 3 : Microbially induced calcite precipitation in low sulfide tailings to mitigate As- and Sb-contaminated mine drainage: A comparison of bioaugmentation and biostimulation approaches .....	132
4.4.1. Taxonomie des résidus et croissance ex-situ de <i>Sporosarcina Pasteurii</i>	132
4.4.2. Influence des conditions opératoires sur le taux d'hydrolyse de l'urée et la formation de carbonates .....	134
4.4.3. Propriétés chimiques et minéralogiques des résidus (bio)calcifiés.....	138
4.4.4. Diversité microbienne et taux de mortalité après biocalcification.....	142

4.4.5.	Stabilité géochimique des résidus (bio)calcifiés .....	143
4.4.6.	Synthèse sur les travaux de (bio)calcification .....	145
4.5.	Article 4 : Comparative life cycle assessment of scenarios of low sulfide tailings management: identification of hotspots towards eco-design .....	146
4.5.1.	Empreinte environnementale des procédés de traitement.....	146
4.5.2.	Impacts (éco)toxiques potentiels du parc à résidus.....	150
4.5.3.	Identification des transferts d'impacts et des stratégies de réduction de l'empreinte environnementale .....	153
4.5.4.	Analyse préliminaire des coûts opérationnels du traitement des résidus désulfurés et filtrés .....	156
4.5.5.	Synthèse sur les travaux d'analyse du cycle de vie et des coûts opérationnels .....	158
5.	CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE .....	159
5.1.	Composition chimique des eaux de procédés et des lixiviats .....	159
5.1.1.	Qualité des eaux de procédés.....	159
5.1.2.	Qualité des lixiviats issus des mini-cellules d'altération .....	161
5.2.	Retour sur les hypothèses de recherche .....	167
5.2.1.	Efficacité limitée des procédés de séparation à produire un matériau non génératrice de drainage neutre contaminé en arsenic .....	167
5.2.2.	Efficacité des procédés de stabilisation à diminuer la lixiviation d'arsenic et d'antimoine à partir de résidus désulfurés et filtrés .....	168
5.2.3.	Empreinte environnementale des procédés de séparation et stabilisation ....	169
5.3.	Limites des travaux de recherche réalisés.....	170
5.3.1.	Limites associées au domaine expérimental .....	170
5.3.2.	Choix des essais de stabilité géochimique .....	171

5.3.3.	Difficile caractérisation minéralogique des résidus désulfurés et filtrés	173
5.3.4.	Incertitudes associées à l'analyse du cycle de vie .....	173
5.4.	Implications pratiques et contribution à la prise de décision .....	174
6.	CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	181
	References.....	187

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Études pertinentes sur la récupération de minéraux denses par séparation gravitationnelle.....	13
Tableau 2.2 Études pertinentes sur la séparation hydrométallurgique de l’As et du Sb à partir de résidus ou de sols .....	16
Tableau 2.3 Études pertinentes sur la passivation chimiques de rejets miniers sulfureux porteurs ou non d’As et de minéraux purs.....	24
Tableau 2.4 Études pertinentes sur la (bio)calcification de résidus miniers porteurs ou non d’As, de Sb et de sols contaminés en As.....	30
Tableau 2.5 Essais de stabilité utilisés dans différentes études de traitement des résidus..	36
Tableau 2.6 Objectifs, avantages et inconvénients des méthodes d’évaluation des impacts environnementaux en ACV.....	41
Tableau 3.1 Niveaux des paramètres indépendants modélisés pour la séparation hydrométallurgique.....	53
Tableau 3.2 Niveaux d’importance et poids dans l’optimisation des conditions opératoires de la séparation hydrométallurgique.....	54
Tableau 3.3 Niveaux des paramètres indépendants modélisés pour la passivation.....	58
Tableau 3.4 Niveaux d’importance et poids dans l’optimisation des conditions opératoires de la passivation.....	59
Tableau 3.5 Design expérimental des essais de (bio)calcification.....	62
Tableau 3.6 Formule, fournisseur et pureté des produits chimiques utilisés durant les essais expérimentaux à l’échelle laboratoire.....	69
Tableau 3.7 Nature, échelle et rôle des données principales d’évaluation environnementale par ACV des méthodes de traitement des résidus.....	72
Tableau 4.1 Propriétés physicochimiques des RDF (adapté de Lagae Capelle et al., 2025a).....	76

Tableau 4.2 Composition minéralogique des RDF déterminée par DRX et MEB-EDS (adapté de Lagae Capelle et al., 2025a).....	77
Tableau 4.3 Résultats du design expérimental de séparation hydrométallurgique à une pulpe de 10 % (p/v).....	92
Tableau 4.4 Conditions opératoires optimales, désirabilité des réponses, efficacités prédictes et réelles de solubilisation de l'As et de diminution de sa lixiviation après traitement.....	96
Tableau 4.5 Masse, composition déterminée par FRX et stabilité géochimique des boues d'électrocoagulation.....	98
Tableau 4.6 Composition chimique des RDF avant, après séparation hydrométallurgique et des boues de traitement par, réconciliée par ICP-OES, analyse S/C et FRX.....	99
Tableau 4.7 Composition minéralogique (en % v/v), déterminée par MEB-EDS, des RDF avant et après séparation hydrométallurgique.....	100
Tableau 4.8 Teneurs des éléments (en mg/kg) présents dans les différentes phases minérales des RDF avant, après séparation hydrométallurgiques et des boues d'électrocoagulation.....	102
Tableau 4.9 Résultats du design expérimental de passivation inorganique (adapté de Lagae Capelle et al., 2025b).....	112
Tableau 4.10 Résultats du design expérimental de passivation organométallique (adapté de Lagae Capelle et al., 2025b).....	113
Tableau 4.11 Conditions opératoires optimales, désirabilité des réponses, efficacités prédictes et réelles des modèles de passivation inorganique et organométallique (adapté de Lagae Capelle et al., 2025b).....	117
Tableau 4.12 Composition chimique des RDF avant et après passivation inorganique ou organométallique (adapté de Lagae Capelle et al., 2025b).....	118
Tableau 4.13 Semi-quantification par MEB-EDS (en %) des éléments présents dans les minéraux secondaires de Fe formés durant la passivation (adapté de Lagae Capelle et al., 2025b).....	121

Tableau 4.14 Teneurs des éléments (en mg/kg) dans les différentes phases minérales des RDF avant et après passivation.....	123
Tableau 4.15 Propriétés physicochimiques des eaux du procédé de (bio)calcification dans différentes conditions opératoires (adapté de Lagae Capelle et al., 2025c).....	132
Tableau 4.16 Composition minéralogique (en %) des RDF (bio)calcifiés (concentration de $\text{CaCl}_2 = 0,5 \text{ M}$ ) (adapté de Lagae Capelle et al., 2025c).....	137
Tableau 4.17 Évaluation préliminaire des coûts opérationnels du traitement des RDF par les procédés étudiés.....	156
Tableau 5.1 Concentrations des éléments chimiques (mg/L) dans les eaux de procédé...	160

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Comportement biogéochimique de l'As (point rouge) et du Sb (point orange).....	9
Figure 2.2 Fonctionnement d'un procédé de séparation gravitationnelle (Ambros, 2023).12	
Figure 2.3 Mécanismes de traitement des eaux contaminées en As (point rouge) et Sb (point orange) par coagulation-neutralisation ou par électrocoagulation.....	19
Figure 2.4 Mécanismes de passivation organique (violet), organométallique (bleu) et inorganique (vert) pour l'encapsulation de l'arsénopyrite (inspirée de Huang et al., 2025 ; Tu et al., 2022 ; Park et al., 2018a).....	23
Figure 2.5 Mécanismes de (bio)calcification.....	28
Figure 3.1 Localisation de la mine Éléonore sur une carte québécoise (a) et les procédés de traitement du minerai sur site (b).....	47
Figure 3.2 Démarche méthodologique du projet.....	48
Figure 3.3 Fonctionnement d'un séparateur Knelson (traduite de Consept, 2025).....	51
Figure 3.4 Dispositif expérimental d'électrocoagulation.....	55
Figure 3.5 Procédure de biocalcification.....	63
Figure 3.6 Procédure d'extraction en parallèle (traduite de Lagae Capelle et al., 2025a)...	66
Figure 3.7 Schématisation d'une mini-cellule d'altération (traduite de Lagae Capelle et al., 2025a).....	67
Figure 3.8 Procédure d'évaluation de la spéciation de l'As.....	69
Figure 3.9 Flux intrants, sortants et limites du système modélisé par ACV.....	71
Figure 4.1 Grains de löllingite (a) et d'arsénopyrite (b) observés par MEB-EDS (Lagae Capelle et al., 2025a).....	78

Figure 4.2 Distribution élémentaire dans la fraction granulométrique fine (rouge), intermédiaire (orange) et grossière (bleu) (a), fractionnement de l'As, du Fe et du S dans la phase mobile (F1+F2, violet), associée aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3, vert), cristallins (F4, rouge) ou résiduelle (F5, bleu) (b) et corrélation élémentaire (c) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025a).....	79
Figure 4.3 Évolution du pH (a), de Eh (b) et de la conductivité électrique (c) des fractions granulométriques fines (rouge), intermédiaires (orange) et grossières (jaune) durant les essais cinétiques en mini-cellules d'altération (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025a)...	80
Figure 4.4 Lixiviation de l'As (a), du Fe (b) et des $\text{SO}_4^{2-}$ (c) à partir de la fraction fine (rouge), intermédiaire (orange) et plus grossière (jaune), exprimées en concentrations cumulées (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025a).....	82
Figure 4.5 Rapports molaires cumulés de l'As et du S (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025a).....	84
Figure 4.6 Efficacité de séparation de l'As après deux boucles de traitement (a) et teneur de l'As dans les concentrés du premier cycle de traitement (b) à 0,5 kg/min (losange) et 0,3 kg/min (croix) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025a).....	85
Figure 4.7 Valeurs de pH (a), Eh (b) et concentration en As (c) dans les lixivias produits par les essais statiques de stabilité FLT réalisés sur les RDF initiaux (pointillé) puis les rejets (rond) et concentrés (triangle) obtenus dans différentes conditions de force centrifuge à 0,5 kg/min.....	86
Figure 4.8 Corrélation entre la concentration d'As lixivié après FLT et granulométrie des rejets (vert) et concentrés (bleu) obtenus par séparation centrifuge à 60 (rond), 90 (carré), 120 (triangle) et 150 g (losange) (adapté de Lagae Capelle et al., 2025a).....	87
Figure 4.9 Efficacité de solubilisation de l'As par l'HCl (rond orange), l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ (carré violet), le NaOH (triangle bleu) (a), le $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (carré noir), l'EDTA (losange vert), la combinaison EDTA/ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (b) et corrélation avec le pH (c) avec (forme vide) ou sans (forme pleine) étape de lavage supplémentaire (3 h, 20 °C, 10 % (p/v)).....	89

Figure 4.10 Efficacité de solubilisation de l'As par l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 N (carré violet) ou l'EDTA à 0,05 M et pH 6 (triangle vert) en fonction du temps de contact (20 °C) (a) et de la température (3 h) (b).....	91
Figure 4.11 Corrélation entre les valeurs prédictes et mesurées des efficacités d'enlèvement de l'As (a) et de diminution de sa lixiviation (b) par séparation hydrométallurgique à l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	94
Figure 4.12 Solubilisation de l'As par séparation hydrométallurgique (a,c,e) et efficacité de diminution de sa mobilité (b,d,f) en fonction de la concentration et du temps de contact à 20 °C (a,b), 50 °C (c), 80 °C (e), de la concentration et de la température pour un contact de 3,1 h (d), de la température et du temps de contact pour une concentration de 1,01 N...95	
Figure 4.13 Concentrations de l'As dans les effluents synthétiques après électrocoagulation (a) ou après coagulation neutralisation en fonction de la concentration initiale en Ca(OH) <sub>2</sub> (b) après 45 minutes.....	97
Figure 4.14 Suivi des concentrations en As (carré) et Sb (triangle) de l'effluent final pendant le traitement par électrocoagulation à 500 A/m <sup>2</sup> .....	98
Figure 4.15 Fractionnement de l'As, du Fe, du S et de Sb dans les RDF avant, après séparation hydrométallurgique et les boues d'électrocoagulation à partir des phases minérales mobile (F1+F2, violet), associées aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3, vert), cristallins (F4, rouge) et résiduelle cristalline (F5, bleu).....	101
Figure 4.16 Lixiviation de l'As (a), de Sb (b), du Fe (c) et des SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (d) à partir d'essais TCLP, SPLP et FLT sur des RDF avant (bleu), après traitement hydrométallurgique (vert) et sur les boues d'électrocoagulation (orange).....	103
Figure 4.17 Évolution du pH (a), de Eh (b) et de la conductivité électrique (c) des lixivias obtenus à partir des RDF avant (croix noire) ou après séparation hydrométallurgique (rond violet) durant les essais en mini-cellules d'altération.....	105
Figure 4.18 Évolution des concentrations ponctuelles en As (a), Sb (b), Fe (c) et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (d) des lixivias obtenus à partir des RDF avant (croix noire) ou après séparation hydrométallurgique durant les essais en mini-cellules d'altération (rond violet).....	106

Figure 4.19 Lixiviation cumulée de l'As (a), Sb (b), Fe (c) et $\text{SO}_4^{2-}$ (d) à partir des RDF avant (croix noire) ou après séparation hydrométallurgique (rond violet) durant les essais en mini-cellules d'altération.....	107
Figure 4.20 Effet de la présence de Fe (b,d) et Si (a,c) ainsi que de leur concentration initiale sur l'efficacité à diminuer la mobilité de l'As (carré) et Fe (triangle) par passivation inorganique (a,b) ou organométallique (c,d) (3 h, 1 j de séchage) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	110
Figure 4.21 Concentration de l'As dans les eaux de procédés après passivation inorganique (a) ou organométallique (b) utilisant des agents silicatés (triangle) ou de Fe (carré) (3 h).....	111
Figure 4.22 Corrélation entre les valeurs prédites et mesurées de l'efficacité de passivation inorganique (a) et organométallique (b) à diminuer la mobilité de l'As (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	114
Figure 4.23 Efficacité de la passivation inorganique (a,c,e) ou organométallique (b,d,f) en fonction de la concentration et du temps de contact pour un séchage de 3 j (a,b), de la concentration et du séchage pour un contact de 3,1 h (c,d), du temps de contact et de séchage pour une concentration de 11 mM (e,f) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	116
Figure 4.24 Morphologie des grains de löllingite (a,b), précipités à leur surface (c,d) et (oxy)hydroxydes de Fe secondaires (e,f) observés par MEB à partir des RDF traités par passivation inorganique (a,c,e) ou organométallique (b,d,f) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	120
Figure 4.25 Aire des pics normalisée par $\text{FeO}_2^-$ pour les ions négatifs (a) et $\text{Fe}^{2+}$ pour les ions positifs (b) identifiés par analyse ToF-SIMS des RDF avant (noir) et après passivation organométallique (vert)ou inorganique (bleu) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025)...	122
Figure 4.26 Fractionnement de l'As, du Fe, du S et de Sb dans les RDF avant et après passivation inorganique (I Fe Si) ou organométalliques (CME Fe) dans les phases minérales mobile (F1+F2, violet), les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3, vert),	

cristallins (F4, rouge) et résiduelle cristalline (F5, bleu) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	123
Figure 4.27 Lixiviation de l'As (a), du Sb (b), du Fe (c) et des $\text{SO}_4^{2-}$ (d) à partir d'essais TCLP, SPLP et FLT sur des RDF avant (bleu) et après passivation inorganique (vert) ou organométallique (orange) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	125
Figure 4.28 Évolution du pH (a), de Eh (b) et de la conductivité électrique (c) des lixiviateurs obtenus à partir des RDF avant (croix noire) et après passivation inorganique (triangle bleu) ou organométallique (carré vert) durant les essais en mini-cellules d'altération.....	126
Figure 4.29 Évolution des concentrations ponctuelles en As (a), Sb (b), Fe (c) et $\text{SO}_4^{2-}$ (d) des lixiviateurs obtenus à partir des RDF initiaux (croix noire), passivés par des agents inorganiques (triangle bleu) et organométalliques (carré vert) durant les essais en mini-cellules d'altération (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	128
Figure 4.30 Lixiviation cumulée en As (a), Sb (b), Fe (c) et $\text{SO}_4^{2-}$ (d) des lixiviateurs obtenus à partir des RDF avant (croix noire) et après passivation inorganique (triangle bleu) ou organométallique (carré vert) durant les essais en mini-cellules d'altération (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025b).....	129
Figure 4.31 Représentation hiérarchique de Krona des bactéries(rouge/orange) et archées (bleu) identifiées dans les RDF (issue de Lagae Capelle et al., 2025c).....	132
Figure 4.32 Évolution de la densité optique de la solution microbienne (carré) et de la concentration des cellules (triangle) en fonction du temps d'incubation à 30 °C.....	132
Figure 4.33 Photos (a) et gain de masse (b) du sable (orange), des RDF bioaugmentés (vert), biostimulés (bleu) après biocalcification, des RDF calcifiés chimiquement (violet) avec 0,5 M de $\text{CaCl}_2$ à 20 °C (croix), 1 M de $\text{CaCl}_2$ à 20 °C (rayure horizontale) ou 1 M de $\text{CaCl}_2$ à 20 °C (rayure verticale) (30 j de cure) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025c).....	135
Figure 4.34 Taux d'hydrolyse de l'urée (a) et sa corrélation au gain de masse (b) du sable (orange), des RDF bioaugmentés (vert), biostimulés (bleu) après biocalcification, des RDF calcifiés chimiquement (violet) avec 0,5 M de $\text{CaCl}_2$ à 20 °C (croix), 1 M de $\text{CaCl}_2$ à 20 °C	

(rayure horizontale) ou 1 M de CaCl <sub>2</sub> à 20 °C (rayure verticale) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025c).....	136
Figure 4.35 Spectres FTIR des RDF bioaugmentés (vert), biostimulés (bleu) et calcifiés chimiquement (violet) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025c).....	137
Figure 4.36 Images MEB des RDF biocalcifiés par bioaugmentation à 20 °C (a,b), biostimulation à 20 °C (a,b) et biostimulation à 5 °C (e,f) (1 M de CaCl <sub>2</sub> ) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025c).....	140
Figure 4.37 Abondance des unités taxonomiques opérationnelles (OTUs) des archées et bactéries (a) et distribution des communautés microbiennes identifiées dans le phylum des Gammaprotéobactéries (GPb, bleu), Alphaprotéobactéries (APb, orange) et Firmicutes (vert) (b) dans les RDF avant, après biocalcification par bioaugmentation à 20 °C, 5 °C ou biostimulation à 20 °C (0,5 M de CaCl <sub>2</sub> ) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025c).....	142
Figure 4.38 Concentration d'As (a) et Sb (b) dans les lixiviats et corrélations avec le gain de masse (b,d) pour les RDF initiaux (gris), calcifiés chimiquement (violet), biocalcifiés par bioaugmentation (vert) ou biostimulation (bleu) avec 0,5 M de CaCl <sub>2</sub> à 20 °C (croix), 1 M de CaCl <sub>2</sub> à 20 °C (rayure horizontale) ou 0,5 M de CaCl <sub>2</sub> à 5 °C (rayure verticale) (adapté de Lagae Capelle et al., 2025c).....	143
Figure 4.39 Contribution des étapes de traitement des RDF (pointillé), de traitement de l'eau lorsque nécessaire (rayé) et d'entreposage des RDF (plein) pour la gestion de 1 kg de RDF sur l'empreinte environnementale des stratégies actuelle (orange), de séparation hydrométallurgique (violet), passivation organométallique (vert), passivation inorganique (bleu) ou biocalcification (gris), vis-à-vis du changement climatique (CC), de l'acidification aquatique et terrestre, de l'eutrophisation des eaux douces et marines, des émissions atmosphériques de particules, de la raréfaction de l'eau, de la toxicité et de l'écotoxicité (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025d).....	147
Figure 4.40 Contribution de la consommation énergétique (rayé), en réactifs chimiques (croix) et en matériaux (pointillé) sur l'empreinte environnementale du traitement hydrométallurgique (violet), par passivation organométallique (vert), par passivation	

inorganique (bleu) ou par biocalcification (gris) pour gérer 1 kg de RDF, vis-à-vis du changement climatique (CC), de l'acidification aquatique et terrestre, de l'eutrophisation des eaux douces et marines, des émissions atmosphériques de particules, de la raréfaction de l'eau, de la toxicité et de l'écotoxicité (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025d).....148

Figure 4.41 Impacts (éco)toxiques locaux dus à l'émission de contaminants sous la forme de DNC et de poussières, quantifiés à partir des équations génériques de Doka (a), excluant les émissions à long-terme (60 000 ans) (b), ou des données spécifiques de laboratoire (c) pour les RDF avant (orange), après séparation hydrométallurgique (violet) ou passivation organométallique (vert) ou passivation inorganique (bleue) ou biocalcification (gris) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025d).....150

Figure 4.42 Contribution du relargage de l'Al (diagonale), l'As (croix), le Cr (rayure horizontale), le Fe (plein), le Ni (vague), le Sb (carreau) et le Zn (pointillé) dans le DNC sur les potentiels impacts (éco)toxiques de l'entreposage des RDF initiaux (orange), traités par séparation hydrométallurgique (violet), passivation organométallique (vert), inorganique (bleu) ou biocalcification (gris), quantifiés par les équations génériques de Doka (a) ou les données spécifiques de laboratoire (b) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025d).....152

Figure 4.43 Options de diminution de l'empreinte environnementale de la séparation hydrométallurgique (HM, violet), la passivation organométallique (PO, vert), la passivation inorganique (PI, bleu) et la biocalcification (BC, gris) (adaptée de Lagae Capelle et al., 2025d).....154

Figure 5.1 Évolution des concentrations ponctuelles en  $\text{Cl}^-$  (a),  $\text{Na}^+$  (b),  $\text{NO}_3^-$  (c),  $\text{PO}_4^{3-}$  (d) et COT (e) des lixiviats obtenus à partir des RDF initiaux (croix noire), passivés par des agents inorganiques (triangle bleu), organométalliques (carré vert) ou traités par séparation hydrométallurgique (round violet) durant les essais en mini-cellules d'altération.....162

Figure 5.2 Évolution des concentrations ponctuelles en Cd (a), Co (b), Cu (c) et Ni (d) des lixiviats obtenus à partir des RDF initiaux (croix noire), passivés par des agents inorganiques (triangle bleu), organométalliques (carré vert) ou traités par séparation hydrométallurgique (round violet) durant les essais en mini-cellules d'altération.....163

Figure 5.3 Évolution de la spéciation d'As, incluant l'As méthylé (nuage de points), diméthylé (aire pleine), l'As(III) (quadrillage) et l'As(V) (rayure), dans les lixiviat obtenu à partir des RDF initiaux (a), traités par séparation hydrométallurgique (b), passivés par des agents inorganiques (c) ou organométalliques (d).....	165
Figure 5.4 Corrélation entre la lixiviation de l'As, du Sb, des autres métaux et des potentielles contaminants ioniques secondaires à partir des RDF initiaux (a), traités par séparation hydrométallurgique (b), passivés par des agents inorganiques (c) ou organométalliques (d).....	166
Figure 5.5 État visuel des RDF biocalcifiés avant (a) et après cinq minutes en contact avec de l'ED durant l'essai statique de stabilité (b).....	172
Figure 5.6 Avantages et inconvénients de la séparation gravimétrique (orange), hydrométallurgique (violet), de la passivation inorganique (bleu), organométallique (vert) et de la biocalcification (gris) notés de 0 (niveau nul) à 3 (niveau élevé).....	175
Figure 5.7 Schéma décisionnel des stratégies de traitement des résidus visant à diminuer la génération de drainage neutre contaminé en As et/ou Sb.....	178

## **LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS**

ACV	Analyse de cycle de vie
ATP	Adénosine triphosphate
BA	Bioaugmentation
BS	Biostimulation
COT	Carbone organique total
DM	Drainage minier
DMAs	Espèces diméthylées d'arsenic
DNC	Drainage neutre contaminé
DO	Densité optique
ED	Eau déminéralisée
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
FLT	Field leaching test
FRX	Spectrométrie de fluorescence des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
MAs	Espèce monométhylées d'arsenic
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
PA	Potentiel d'acidification
PN	Potentiel de neutralisation
RDF	Résidus désulfurés et filtrés

REMMD	Règlement des effluents de mines de métaux et de diamants
SPLP	Synthetic precipitation leaching procedure
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
XPS	Spectroscopie photoélectronique à rayons X

## **LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE A Effect of salinity, particle size and gravity separation on arsenic mobility from low sulfide filtered tailings (Article 1).....	225
ANNEXE B Fe-based inorganic and organometallic passivation of loellingite tailings: numerical optimization and mid-term stability (Article 2).....	260
ANNEXE C Microbially induced calcite precipitation in low sulfide filtered tailings to limit As- and Sb-contaminated mine drainage using bioaugmentation vs biostimulation (Article 3).....	295
ANNEXE D Comparative life cycle assessment of scenarios of low sulfide tailings management: identification of hotspots towards eco-design (Article 4).....	341
ANNEXE E Contribution des flux sur l'empreinte environnementale des procédés de traitement étudiés.....	379

## AVANT-PROPOS

Les travaux de recherche présentés dans ce document ont fait l'objet de publications révisées par les pairs dans des revues scientifiques et des comptes-rendus de conférences, ainsi que de plusieurs présentations orales et affiches dans des conférences nationales, internationales et des symposiums scientifiques. Les résultats présentés dans ces articles sont synthétisés et traduits en français dans le Chapitre 4 de ce document.

Je suis la contributrice principale et première autrice de l'ensemble de ces productions, pour lesquelles j'ai effectué le travail de recherche bibliographique, les choix méthodologiques, l'acquisition et l'interprétation des données, ainsi que la rédaction des articles. Ma directrice de recherche, Lucie Coudert, et mes codirectrices de recherche, Carmen Mihaela Neculita et Isabelle Demers, sont coauterices de toutes les publications soumises à des revues scientifiques avec comité de lecture, ainsi que des comptes-rendus de conférence, puisqu'elles ont participé au financement, à l'élaboration du projet et de la méthodologie, à l'interprétation des résultats et à la révision des travaux écrits.

Ces publications ont également été les fruits de collaborations avec différent.es professeur.es, chercheur.es et représentant.es de l'industrie. Rocky Kiro Kubuya, géologue et obtenteur d'un diplôme d'études supérieures spécialisées en génie minier à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue en 2022, est le second coauteur de l'article de caractérisation des résidus miniers (**Article 1**) pour sa participation à l'acquisition et l'analyse de données à l'échelle laboratoire. Josianne Lefebvre, assistante de recherche à Polytechnique Montréal, est coauterice de l'article explorant la passivation des résidus (**Article 2**) pour son soutien dans l'acquisition et l'interprétation des données de caractérisation chimique. Susan Baldwin, professeure titulaire au sein de l'Université de Colombie Britannique, est coauterice de l'article traitant de biocalcification (**Article 3**) en raison de son aide dans la conceptualisation méthodologique de cet axe du projet et l'interprétation des données. Stéphanie Muller et Antoine Beylot, chercheur.es au Bureau des Recherches Géologiques et Minières, sont coauteur.ices de l'article évaluant comparativement l'empreinte environnementale du traitement des résidus miniers (**Article 4**) en reconnaissance de leur inestimable soutien dans la conception, la modélisation et l'interprétation de cet axe de recherche. Guillaume Noirant, conseiller en environnement

chez Dhilmar, et Geneviève Pépin, directrice durabilité et relation externe chez Dhilmar, sont également coauteur.ices de ce dernier article en raison de leur partage de données mesurées sur le site minier Éléonore. Anne-Sophie Rochefort, étudiante à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et stagiaire au sein de l'Institut de Recherche en Mines et Environnement en 2024, ainsi que Dr. Reem Safira, chercheure postdoctorale au sein de l'Université de Waterloo, sont coautrices d'un article, en cours de rédaction, discutant du traitement des résidus par hydrométallurgie (**Article 5**) en reconnaissance de leur participation précieuse à l'acquisition et l'analyse de données à l'échelle laboratoire. Ces personnes ont contribué à l'amélioration des travaux écrits.

Les différentes productions écrites et orales issues de ses travaux de doctorat sont énumérées ci-dessous.

#### **Articles acceptés, soumis et/ou à soumettre dans une revue avec comité de lecture**

[Article 1] Lagae Capelle, E., Kiro Kubuya, R., Coudert, L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2025). Effect of salinity, particle size and gravitational separation on the mobility of As from desulfurized tailings. *Minerals Engineering* (soumis le 4 novembre 2025).

[Article 2] Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2025). Fe-based inorganic and organometallic encapsulation of loellingite-rich tailings: numerical optimization and mid-term stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (soumis le 17 novembre 2025).

[Article 3] Lagae Capelle, E., Coudert, L., Neculita, C.M., Demers, I., & Baldwin, S. (2025). Microbially induced calcite precipitation in low sulfide filtered tailings to limit As- and Sb-contaminated mine drainage using bioaugmentation vs biostimulation. *Journal of Environmental Management* (soumis le 17 novembre 2025).

[Article 4] Lagae Capelle, E., Beylot, A., Coudert, L., Demers, I., Neculita, C.M., Noirant G., Pépin, G., & Muller, S. (2025). Comparative life cycle assessment of scenarios for tailings management: identification of hotspots towards eco-design. *The International Journal of Life Cycle Assessment* (soumis le 13 novembre 2025).

[Article 5] Lagae Capelle, E., Rochefort, A.S, Safira, R., Coudert, L., Neculita, C.M., & Demers, I. (2026). Chemical leaching coupled with electrocoagulation to long-term improve stability of low sulfide filtered tailings via As- and Sb-bearing sludge. (en rédaction).

### **Compte-rendu de conférences avec comité de lecture**

- Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., Beylot, A., Neculita, C.M., & Muller, S. (2025). Evaluation technique et environnementale de méthodes de stabilisation visant à limiter le drainage minier contaminé en As sur la mine Eleonore, Canada. *Mines et Carrières, Congrès de l'industrie minérale*, Orléans, France, 14–17 octobre.
- Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., Neculita, C.M., & Pépin, G. (2024). Assessment of silicate- and catecholate-based surface reprocessing performances to limit the mobilization of As from low sulfide filtered tailings. *Proceedings of Tailings and Mine Waste*, Denver, United States of America, November 10–13.

Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., Neculita, C.M. (2024). Influence of particle size on arsenic mobility from low sulfide filtered tailings and investigation of gravimetric separation to prevent contaminated neutral mine drainage. *Proceedings of International Conference on Acid Rock Drainage – ICARD*, Halifax, Nova Scotia, Canada, September 16–20.

### **Conférences et séminaires**

- Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., Neculita, C.M. (2025). Étude d'impact de scénarios de gestion de résidus miniers par analyse de cycle de vie. Présentation orale, *Séminaire Enviro-Mine*, Rouyn-Noranda/en hybride, 22 juillet.
- Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., Neculita, .M., & Baldwin, S. (2025). Stabilization of As-rich low sulfide mine tailings using microbially induced calcite precipitation. Présentation orale, *Euro-Mediterranean Conference on Environmental Integration*, Reggio Calabria, Italy, June 23–26.
- Lagae Capelle, E., Coudert L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2025). Méthodes alternatives de retraitement des résidus miniers arsénés et impacts environnementaux.

Présentations orales, *Séminaires scientifiques du BRGM* (Orléans, France) et *du CEREGE* (Marseille, France), 12 et 17 juin.

Lagae Capelle, E., Coudert, L., Neculita, C.M., Demers, I., & Baldwin, S. (2025). La biocémentation pour stabiliser l'arsenic dans les résidus miniers. Affiche, *Symposium Mines et Environnement*, Rouyn-Noranda, Canada, 8–11 juin.

Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2024). Prévention du drainage neutre contaminé en As par méthodes alternative de passivation de résidus peu sulfureux. Présentation orale, *Colloque de l'IRME*, Rouyn-Noranda, Canada, 7 novembre.

Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2024). Passivation inorganique et organométallique pour inhiber l'oxydation de résidus miniers arsénier peu sulfureux. Présentation orale, *Congrès en Progrès en Développement Durable*, Chicoutimi, Canada, 16–18 octobre.

Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2023). Nouvelles stratégies de prévention du drainage neutre contaminé en As : séparation centrifuge et passivation de résidus désulfurés et filtrés. Affiche et présentation en 3 minutes, *Congrès Québec Mines + Environnement*, Québec, Canada, 20–23 novembre.

### 1.1. Contexte de l'étude

L'industrie minière est un moteur des activités économiques canadienne, mais aussi de la transition actuelle de notre société. Son intérêt économique et pour les nouvelles technologies est néanmoins affecté par son empreinte environnementale non-négligeable, notamment au regard des émissions de gaz à effet de serre, de l'utilisation des ressources en eau et de la gestion des rejets miniers dont les résidus miniers (Giljum *et al.*, 2025). Les résidus miniers, obtenus à l'aval des concentrateurs après l'extraction des minéraux et métaux d'intérêt, sont des sous-produits à fine granulométrie (*i.e.*,  $d_{80}$  inférieur à 80 µm) contenant une certaine teneur en minéraux sulfureux réactifs. De ce fait, ils peuvent présenter de potentielles instabilités géotechniques et biogéochimiques (Aubertin *et al.*, 2002). Généralement entreposés dans des parcs en conditions atmosphériques, les résidus miniers produits sous la forme d'une pulpe humide, à une teneur en eau supérieure à 55 %, peuvent être à l'origine de ruptures géotechniques aux conséquences désastreuses tant sur le plan environnemental qu'humain (Piciullo *et al.*, 2022), mais aussi d'émissions de particules toxiques par effets d'érosion (Entwistle *et al.*, 2019) et de drainage minier contaminé (DM) (Nordstrom *et al.*, 2015). L'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) figurent parmi les contaminants fréquemment retrouvés dans les régions minières aurifères en raison de leur co-occurrence avec l'or (Au) (Wang et Mulligan, 2006 ; Wilson *et al.*, 2004). Ces contaminants peuvent être présent jusqu'à des concentrations s'élevant à 15 000 mg/kg dans les rejets miniers et ainsi contaminer les drainages et les eaux souterraines à des teneurs vingt à deux mille fois plus élevées que dans les zones naturelles (Cappuyns *et al.*, 2021 ; He *et al.*, 2012 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). L'importante génération de résidus miniers (*i.e.*, 10 Gt/an) (Baker *et al.*, 2020), la mobilité de l'As et du Sb en conditions neutres (da Costa *et al.*, 2025 ; Cheng *et al.*, 2009) et leurs effets écotoxiques sur l'ensemble de la biodiversité dont les êtres humains (da Costa *et al.*, 2025 ; Raju, 2022 ; Hughes *et al.*, 2011) soulignent la nécessité de contrôler leur lixiviation dans les eaux.

Différentes méthodes de gestion ont été développées depuis les trois dernières décennies afin de réduire les risques géotechniques et géochimiques des résidus miniers (Furnell *et al.*, 2022 ; Bussière et Guittonny, 2020 ; McLaughlin et Stuparyk, 1994). La filtration vise

à diminuer la teneur en eau dans les parcs à des valeurs inférieures à 25 %, afin de limiter les ruptures géotechniques (Bussière, 2007). La diminution du degré de saturation des résidus filtrés accroît cependant leur réactivité géochimique (Davies, 2011). Dans ce cas, la désulfuration environnementale, basée sur la séparation des minéraux sulfureux réactifs, permet de diminuer la réactivité des résidus et limiter la contamination du DM (Ait-khouia *et al.*, 2021). Toutefois, la présence de sulfures résiduels ou de minéraux métalliques non sulfureux peut continuer de causer une lixiviation des contaminants y étant présents, dont l'As et le Sb (Marmier *et al.*, 2025 ; Barago *et al.*, 2023 ; Rey *et al.*, 2020).

Les résidus désulfurés et filtrés (RDF), dont la stabilité géotechnique et géochimique est accrue, ont souvent été étudiés en taux que matériaux potentiellement valorisables en contexte de restauration minière (Qureshi *et al.*, 2022 ; Pakostova *et al.*, 2022 ; Bashir *et al.*, 2020). Cependant, lorsqu'ils continuent de présenter une instabilité géochimique, ceux-ci peuvent générer un drainage minier neutre contaminé (DNC) (Marmier *et al.*, 2025). Le DNC-As, présentant des traces ou non de Sb, est un enjeu environnemental majeur de l'industrie minière aurifère dans le monde (Lu *et al.*, 2024 ; Majzlan *et al.*, 2015) dont les méthodes de prévention, de gestion et de traitement sont toujours en cours de développement (Prépilková *et al.*, 2022). Il est alors essentiel d'identifier la cause de lixiviation des contaminants et d'implémenter des stratégies de contrôle à la source, incluant (i) des procédés de séparation consistant en l'enlèvement des minéraux réactifs par des procédés solide-solide (Ait-khouia *et al.*, 2021) ou solide-liquide (Mulligan, 2021 ; Tokunaga et Hakuta, 2002) ou (ii) des procédés de stabilisation visant à diminuer le contact de ces minéraux réactifs avec l'atmosphère (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2022 ; Tu *et al.*, 2022 ; Rahman *et al.*, 2020). L'applicabilité de ces procédés aux RDF peut être difficile en raison de leur faible granulométrie (Wills et Finch, 2015), de la faible teneur des minéraux porteurs de contaminants et de leur potentielle structure chimique et minéralogique distincte (Zhou *et al.*, 2023 ; Stolze *et al.*, 2022 ; Harmer et Nesbitt, 2004). De plus, la grande diversité de critères techniques, environnementaux, sociétaux et réglementaires à considérer rend leur comparaison difficile.

Cette thèse explore divers procédés de traitement des RDF visant à limiter la lixiviation de l'As et du Sb depuis leur source. Elle se concentre notamment sur (i) l'identification des causes de lixiviation de l'As, (ii) l'influence des conditions opératoires et des propriétés

des RDF sur les procédés, (iii) l’élucidation des mécanismes de traitement, ainsi que (iv) la comparaison de leur efficacité selon une approche la plus holistique possible.

## 1.2. Problématique générale

L’efficacité des stratégies de gestion des résidus miniers dépend de divers critères outre les critères opérationnels, dont des facteurs de stabilité géochimique et des facteurs environnementaux. En effet, la stabilité géochimique à long-terme des résidus et rejets secondaires (*e.g.*, eaux de procédé, boues) après traitement est un défi environnemental majeur (Mehdaoui *et al.*, 2023 ; Coudert *et al.*, 2020). De plus, l’utilisation d’énergie, d’eau, de matériaux dans les procédés et les émissions qui y sont associées peuvent être la source d’une pollution secondaire dans l’espace ou dans le temps (Beylot *et al.*, 2022). Ces facteurs doivent donc être intégrés dans leur évaluation comparative. Ils soulèvent la problématique de recherche suivante : quel procédé de traitement des RDF serait le plus efficace considérant la diminution de la génération de DM-As, la stabilité des rejets secondaires et leur empreinte environnementale ?

## 1.3. Objectifs et hypothèses

Ce projet de doctorat a pour objectif général d’évaluer comparativement des procédés de traitement des RDF visant à diminuer la lixiviation de l’As et du Sb à l’échelle laboratoire. Cela inclut des procédés de séparation minéralurgique (*i.e.*, solide-solide) ou hydrométallurgique (*i.e.*, solide-liquide) et des procédés de stabilisation par passivation chimique ou (bio)calcification. Plusieurs objectifs spécifiques et hypothèses ont été définis pour répondre à la problématique générale :

- **Objectif spécifique 1** : Comparer les efficacité des procédés de séparation gravitationnelle et hydrométallurgique à produire un résidu non génératrice de DM-AS et à concentrer la fraction arsénifère dans une volume le plus faible possible

Il est attendu que l’optimisation des conditions de force centrifuge, hydrodynamiques ou de concentration permette de maximiser la séparation de l’As, diminuant ainsi le potentiel de génération de DM-As du matériau produit plus efficacement que par la voie hydrométallurgique. Les sous-hypothèses sont que (i) les procédés minéralurgiques sont plus efficaces que les procédés hydrométallurgiques, car des technologies plus avancées

reposant sur la force centrifuge peuvent améliorer l'efficacité de séparation des minéraux denses et fins d'As et (ii) les propriétés physicochimiques (*e.g.*, faible volume, teneur en As) des rejets de minéralurgie et d'hydrométallurgie permettent de les gérer par remblayage souterrain ou électrocoagulation.

- **Objectif spécifique 2 :** Évaluer comparativement l'efficacité des procédés de passivation chimique et de (bio)calcification et l'influence des conditions opératoires sur la lixiviation résiduelle de l'As, et le cas échéant, du Sb, à partir des RDF.

Il est attendu que l'application de procédés de stabilisation, sous des conditions opératoires appropriées, permette de diminuer la lixiviation résiduelle de l'As, et le cas échéant, du Sb. Les sous-hypothèses sont que (i) les agents de passivation organométalliques à base de Fe sont plus efficaces que les agents inorganiques (*e.g.*, silicates, phosphates) pour limiter la génération de DM-As en raison de leur affinité accrue avec l'As selon les mécanismes reportés dans la littérature et (ii) la biostimulation (BS) des microorganismes indigènes au parc à résidus permet d'immobiliser plus efficacement l'As et le Sb par biocalcification, comparativement à l'utilisation d'une souche commerciale *Sporosarcina pasteurii*, car ils peuvent être plus résistants au stress induit par les propriétés chimiques des RDF.

- **Objectif spécifique 3 :** Quantifier comparativement l'empreinte environnementale et économique des procédés de traitement des RDF et déterminer leurs axes d'amélioration

Il est attendu que la biocalcification soit le procédé présentant les plus faibles empreintes parmi l'ensemble des procédés étudiés, car il repose sur des processus biologiques. La sous-hypothèse est que l'utilisation de réactifs chimiques constitue le principal facteur de contribution à l'empreinte environnementale, notamment au travers des impacts associés à la production de ces réactifs en amont lors de l'analyse du cycle de vie.

#### **1.4. Originalité de recherche**

Au regard de cette problématique et des objectifs énoncés, le présent projet se distingue par la comparaison systématique de procédés de séparation et de stabilisation appliquées aux RDF présentant de faibles teneurs en As et Sb (*i.e.*, inférieures à 0,1 %) bien que tout

de même problématiques, une thématique encore peu étudiée dans la littérature, laquelle se concentre majoritairement sur les résidus sulfureux. L'originalité réside notamment dans (i) l'exploration des défis spécifiques associés aux propriétés physicochimiques des RDF (*i.e.*, granulométrie fine, faible teneur en As) générateur de DM-As quant à la séparation de l'As par voie minéralurgique ou hydrométallurgique, (ii) l'application de procédés de stabilisation à des minéraux arsénifères non sulfureux (*i.e.*, löllingite), parfois par valorisation des communautés microbiennes indigènes, (iii) la caractérisation fine de la stabilité géochimique avant et après traitement, avec une quantification de la lixiviation résiduelle de l'As, du Sb, mais aussi d'autres métaux potentiellement co-mobilisés et de composés salins, pour déterminer l'efficacité d'un procédé de manière holistique et (iv) l'intégration de critères environnementaux et économiques via l'analyse du cycle de vie afin d'affiner l'évaluation comparative. Ce projet propose donc une approche transverse couplant procédés de séparation ou de stabilisation et leur analyse du cycle de vie pour identifier des pistes de gestion écoresponsable pour les RDF porteurs d'As et de Sb. Bien qu'elle soit basée sur le cas particulier d'une mine aurifère au Québec, les résultats et les conclusions de cette étude peuvent être d'intérêt dans un contexte plus général de gestion intégrée de résidus miniers porteurs d'As et de Sb.

## 1.5. Structure de la thèse

Cette thèse est divisée en six chapitres dont le Chapitre 1 expose le contexte, les objectifs et hypothèses de recherche du projet ainsi que l'originalité des travaux réalisés.

Le Chapitre 2 résume les principaux travaux antérieurs portant sur la mobilité de l'As, du Sb en contexte minier et les stratégies de gestion intégrée des résidus visant à prévenir la génération de DM-As. Les sources, comportements biogéochimiques, impacts environnementaux et sociaux de l'As et du Sb sont présentés de manière synthétique. Les principes des procédés de séparation ou de stabilisation sont abordés en soulignant l'influence des propriétés physicochimiques du matériau et des conditions de traitement sur leur efficacité. Les défis opérationnels et environnementaux associés à chaque procédé sont également discutés. L'ensemble de ce chapitre permet de soulever les lacunes et opportunités de recherche dans le domaine et de démontrer que les hypothèses de recherche formulées sont fondées sur les connaissances actuelles.

Le Chapitre 3 présente exhaustivement le matériel et les méthodes utilisées dans le cadre de ce projet pour assurer la potentielle reproduction des essais. Le site minier à l'étude et la nature des échantillons de RDF sont présentés. Les équipements et conditions opératoires des essais expérimentaux de traitement et de stabilité géochimique sont définis. Les méthodes analytiques y sont détaillées, ce qui inclut la caractérisation des RDF avant et après traitement, des rejets secondaires, ainsi que le suivi de la qualité des eaux de procédés et des lixiviats. Les approches de modélisation visant à identifier les conditions opératoires optimales et à quantifier l'empreinte environnementale des procédés sont expliquées.

Le Chapitre 4 met en avant les principaux résultats des travaux réalisés, majoritairement sur l'efficacité des procédés à diminuer la lixiviation de l'As et du Sb. L'influence des conditions opératoires et des propriétés physicochimiques des RDF sur cette efficacité sont explorées. La stabilité des RDF et des rejets secondaires après traitement est évaluée à court- et long-terme (lorsque possible). La potentielle empreinte environnementale des procédés à l'échelle mondiale est déterminée afin de répondre à l'objectif général du projet.

Le Chapitre 5 est une discussion des résultats qui fournit davantage de détails sur la qualité des eaux de procédés et des lixiviats, incluant le suivi d'autres métaux potentiellement co-mobilisés et la salinité. Les résultats présentés au Chapitre 4 sont mis en perspective afin de discuter de l'applicabilité industrielle des procédés étudiés. Les limites des travaux expérimentaux et de modélisation sont présentées, notamment certains choix méthodologiques, les contraintes analytiques relatives aux propriétés des RDF, ainsi que les incertitudes des modèles d'analyse de cycle de vie (ACV).

Le Chapitre 6 conclut sur les travaux effectués et expose des recommandations de recherche pour les travaux à venir sur le retraitement des RDF et la prévention du DM-As.

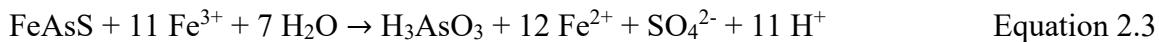
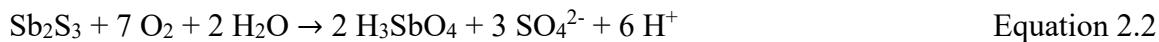
## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre fournit des informations sur la mobilité de l’As et du Sb à partir des résidus miniers et sur le principe des procédés de séparation et stabilisation pour y remédier. Des études de cas sont présentées afin de discuter des connaissances actuelles sur l’influence des conditions opératoires, les défis associés aux propriétés physicochimiques des RDF et les méthodes d’évaluation de la stabilité géochimique. Les notions de base de l’ACV et les limites de cet outil en contexte minier sont présentées.

### 2.1. Source, biogéochimie et impacts de l’arsenic et l’antimoine dans le drainage minier

#### 2.1.1. Oxydation des minéraux porteurs d’arsenic et d’antimoine présents dans les résidus

L’As et le Sb sont des métalloïdes présents à des concentrations entre 0,5 et 3 mg/kg dans les sols et 1 à 10 µg/L dans les eaux des zones naturelles. Ils sont mobilisés par des processus biogéochimiques et d’ération accentués par les activités anthropogéniques (Fig. 2.1) (Raju, 2022 ; Zhang *et al.*, 2022 ; Mandal et Suzuki, 2002). L’As et le Sb sont retrouvés dans plus de 500 minéraux, dont majoritairement l’arsénopyrite [FeAsS], la pyrite arsénienne [FeS<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>], l’orpiment [As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>] et la stibnite [Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>], mais aussi des associations As-Sb tels que la stibiodomeykite [Cu<sub>3</sub>(As,Sb)] (Zhuang *et al.*, 2018 ; Venkateswarlu *et al.*, 2016 ; Bowell, 2014 ; Nordstrom, 2002). Leur dissolution oxydative (Eq. 2.1 à 2.3), tant directe qu’indirecte, constitue la principale cause de lixiviation de l’As et du Sb dans le DM. Leurs concentrations dans le DM peuvent être jusqu’à 2 000 fois supérieures à celles des eaux naturelles (Rego, 2018 ; Herath *et al.*, 2017 ; Smedley et Kinniburgh, 2002).



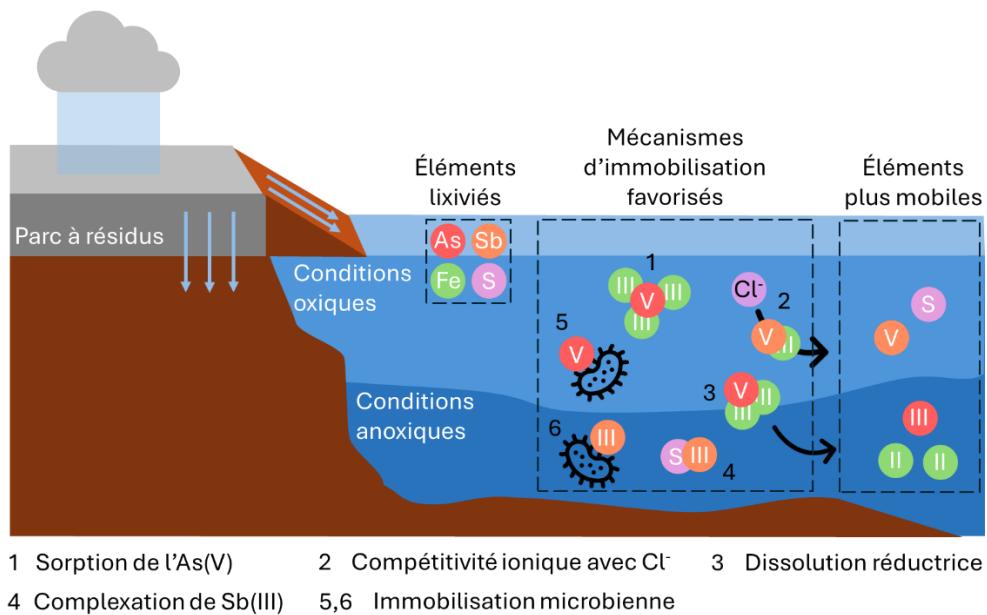
Les activités minières sont particulièrement touchées par cette problématique en raison des concentrations élevées, jusqu'à 15 000 mg/kg, d'As et de Sb dans les rejets miniers (Cappuyns *et al.*, 2021 ; Nordstrom *et al.*, 2015 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). Le DM peut être acide, neutre, alcalin ou salin. La composition chimique du DNC est régie par le comportement biogéochimique des résidus. Ce dernier est influencé par différents paramètres, tels que le contexte géologique du site, la minéralogie des résidus, les conditions environnementales (*e.g.*, pH, potentiel d'oxydoréduction – Eh, température) et l'activité microbienne (Lu *et al.*, 2024 ; Nordstrom *et al.*, 2015). Le comportement biogéochimique des minéraux non sulfureux potentiellement présents dans le RDF est, par ailleurs, encore peu documenté dans la littérature (Zhou *et al.*, 2023 ; Drahota *et al.*, 2022), alors que celui-ci peut être une source importante de lixiviation de l'As et du Sb dans les parcs à résidus.

### **2.1.2. Biogéochimie de l'arsenic et l'antimoine dans l'eau**

Dans les eaux, l'As et le Sb sont présents sous des formes oxyanioniques avec des configurations électroniques similaires. Ils sont généralement retrouvés sous les valences +III et +V, avec une prédominance des ions As(V) et Sb(V) en conditions oxiques (*i.e.*, Eh + pH > 8) et inversement (Wilson *et al.*, 2010 ; Takeno, 2005). Leur mobilité dans les eaux est régie par des réactions (bio)chimiques d'oxydoréduction, d'adsorption-désorption ou de précipitation-dissolution, elles-mêmes contrôlées par les conditions environnementales (*e.g.*, pH, Eh, température) (Zhang *et al.*, 2022 ; Cheng *et al.*, 2009). La présence d'(oxy)hydroxydes de fer (Fe) et manganèse (Mn) est un paramètre déterminant de cette mobilité, car ils sont capables d'immobiliser l'As et le Sb par des mécanismes de sorption et coprécipitation (Watkins *et al.*, 2006 ; Cullen et Reimer, 1989). Toutefois, l'efficacité de ces complexes est amoindrie pour les DNC en conditions nordiques, puisque (i) leurs points isoélectriques sont atteints à des pH entre 6 et 9 (Vriens, 2019 ; Wang et Mulligan, 2006), (ii) des effets de compétitivité ionique peuvent être présents entre l'As et le Sb (Wu *et al.*, 2024) et (iii) les eaux salines, pouvant être produites par l'utilisation d'agents déglaçant, limitent leur nucléation (Zheng *et al.*, 2020 ; Neil *et al.*, 2014). Les minéraux calcaires, tels que le gypse  $[\text{CaSO}_4]$  et la calcite  $[\text{CaCO}_3]$ , jouent également un rôle important dans le cycle biogéochimique de l'As et du Sb dans les milieux appauvris en Fe,

bien que ceux-ci soient moins fréquents dans les régions d'exploitation minière métallique (Gu *et al.*, 2025 ; Cheraghi *et al.*, 2025 ; Rios-Valenciana *et al.*, 2020).

Malgré leur structure chimique similaire, des différences sont observées quant à la spéciation des espèces d'As et de Sb les plus mobiles (*i.e.*, +III, +V) et à leur métabolisation par l'activité microbienne selon les conditions d'oxydoréduction (Fig. 2.1). L'As est davantage immobilisé que le Sb en milieu oxique, en raison de la sélectivité de la sorption par les (oxy)hydroxydes de Fe vis-à-vis de l'As (Fawcett *et al.*, 2015 ; Casiot *et al.*, 2007). La dissolution réductrice de ces potentiels sites de sorption le rend plus mobile en conditions anoxiques.



**Figure 2.1** Comportement biogéochimique de l'As (*point rouge*) et du Sb (*point orange*)

À l'inverse, le Sb est davantage immobilisé en conditions réductrices, car sa complexation avec les ions S<sup>2-</sup> y est plus favorable et que l'activité microbienne améliore leur stabilité en formant des couches de passivation à leur surface (Lu *et al.*, 2025 ; Fawcett *et al.*, 2015 ; Casiot *et al.*, 2007). L'activité microbienne est dominée par les Protéobactéries dans les milieux impactés par des DNC en As et Sb (Navas *et al.*, 2021 ; Kujala *et al.*, 2018). La

mobilité et la lixiviation de l’As et du Sb peut être atténuée ou accrue par ces espèces microbiennes. En effet, certaines d’entre elles, telles que *Panteoa* et *Klebsiella*, présentent des gènes leur permettant d’immobiliser l’As et le Sb grâce à des processus de séquestration intra ou extracellulaire, de biooxydoréduction et de (dé)méthylation (Huang, 2014 ; Luo *et al.*, 2014). À l’inverse, des Protéobactéries telles que *Acidiobathillus* et *Acidiphilium* peuvent favoriser la lixiviation de l’As et du Sb et l’acidification des eaux à partir des résidus entreposés en conditions oxydantes (Wang *et al.*, 2025).

### 2.1.3. Effets de l’arsenic et l’antimoine sur les écosystèmes

Plus de 100 pays sont exposés à des contaminations naturelles ou industrielles en As et Sb dans le monde, ce qui appauvrit la qualité de vie de millions de personnes (Shaji *et al.*, 2021). Sujets à la bioaccumulation, l’As et le Sb peuvent causer des toxicités aigues ou chroniques pour les espèces végétales (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2013 ; Finnegan et Chen, 2012), animales (Xu *et al.*, 2021 ; Ventura-Lima *et al.*, 2011), microbiennes (Paoli *et al.*, 2013) et les êtres humains (Sundar et Chakravarty, 2010 ; Hadi et Parveen, 2004). Leur spéciation régit leur toxicité selon les séquences suivantes : As(III) monométhylé > As(III) diméthylé > As(III) > As(V) > As(V) monométhylé > As(V) diméthylé > As(III) triméthylé > As(V) triméthylé (Di *et al.*, 2019) et Sb(III) > Sb(V) > espèces méthylées (Wilson *et al.*, 2010). Leurs effets pathologiques sur l’être humain dépendent de leur spéciation et du tissu corporel exposé. Ils se présentent à différents stades, dont le premier est une irritation de la peau et les derniers sont des problèmes cardiovasculaires ou la déclaration de cancers (Sundar et Chakravarty, 2010 ; Hadi et Parveen, 2004). Le suivi et le contrôle de la spéciation de ces contaminants est nécessaire afin de limiter les potentiels impacts (éco)toxicologiques qui leur sont associés.

Au Canada, la régulation de l’As et du Sb dans l’environnement relève des compétences fédérales et provinciales, notamment à travers le Règlement des effluents de mines de métaux et diamants (REMMD) (Ministère de la Justice, 2024). La concentration maximale autorisée en As a diminué par un facteur de 5 depuis la création de ce règlement, atteignant 0,1 mg/L en 2021 (Ministère de l’Environnement, 2023). Bien que sa concentration dans les eaux ne soit pas régulée, la teneur maximale du Sb autorisée dans les sols s’élève à 37 mg/kg (Ministère de l’Environnement, 2010). Ces normes sont souvent renforcées dans

le temps dans l'objectif de prioriser la qualité des écosystèmes aquatiques, améliorer l'efficacité des contraintes de suivi et minimiser l'empreinte environnementale des activités minières. Pour répondre à ces exigences, différentes stratégies écoresponsables de gestion intégrée des rejets miniers peuvent être d'intérêt.

## 2.2. Procédés de séparation pour le traitement des résidus

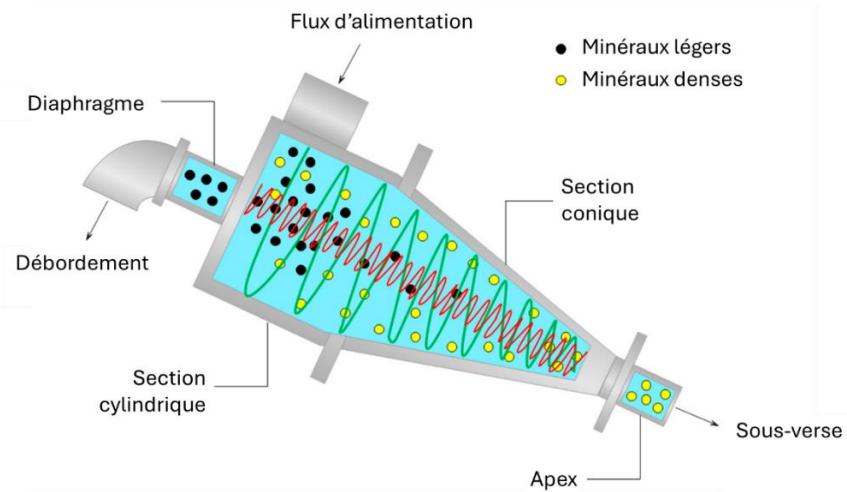
Les procédés de séparation pour le retraitement des résidus sont catégorisés selon la nature des mécanismes d'enlèvement, ce qui inclut la minéralurgie (Wills et Finch, 2015), la pyrométaux (Everaert *et al.*, 2020) et la (bio)hydrométaux (Mulligan, 2021 ; Tokunaga et Hakuta, 2002). La pyrométaux n'a pas été investiguée dans le cadre de ce projet et ne sera pas davantage détaillée dans cette section.

### 2.2.1. Séparation minéralurgique : Principe et études de cas

La séparation minéralurgique a d'abord été développée pour la récupération primaire des métaux d'intérêt présents dans le minerai (Somasundaran, 1980) puis, plus récemment, pour diminuer la potentielle réactivité des résidus (**Tableau 2.1**). Les procédés de séparation magnétique, gravimétrique ou par flottation permettent de concentrer les minéraux porteurs de contaminants en fonction, respectivement, de leur susceptibilité magnétique, leur masse volumique et leur hydrophobicité (Wills et Finch, 2015). L'empreinte environnementale des procédés magnétiques ou de flottation peut être élevée, jusqu'à des hausses de 75 % des impacts de changement climatique ou d'acidification des eaux (Broadhurst *et al.*, 2015), et ce, en raison de la nécessité de fonctionner à haute intensité magnétique ou de consommer des quantités non-négligeables de réactifs chimiques (e.g., collecteurs, ajusteurs de pH) (Jiang *et al.*, 2023 ; Nuorivaara *et al.*, 2019 ; Ye *et al.*, 2018). C'est pourquoi, ils n'ont pas été davantage étudiés dans ce projet de doctorat. Les procédés gravimétriques, plus précisément les méthodes de séparation gravitationnelle, reposent sur l'effet combiné de la différence de masse, volume et forme entre les minéraux d'intérêt ( $\rho_1$ ) et de la gangue ( $\rho_2$ ) (**Fig. 2.2**). L'efficacité de séparation des minéraux d'intérêt est estimée en se basant sur le critère de Taggart (**Eq. 2.4**) (Tian *et al.*, 2018 ; Wills et Finch, 2015).

$$C_T = (\rho_1 - \rho_{\text{eau}}) / (\rho_2 - \rho_{\text{eau}})$$

Equation 2.4



**Figure 2.2** Fonctionnement d'un procédé de séparation gravitationnelle (traduite de Ambros, 2023)

Plus le critère de Taggart est élevé (e.g., supérieur à 3), plus la différence des masses volumiques entre les minéraux d'intérêt et la gangue l'est, plus la séparation gravitationnelle est efficace. Cependant, la fiabilité de cet indicateur est amoindrie lorsque la séparation cible des particules fines dont la vitesse de sédimentation est plus faible. Dans ce cas, des technologies plus avancées, telles que les séparateurs Knelson ou Falcon, utilisant la force centrifuge plutôt que la force gravitationnelle, peuvent être envisagés afin de diminuer les forces de résistances liées à l'écoulement de l'eau (*i.e.*, friction, flottaison) et ainsi, faciliter la sédimentation des particules fines (Wills et Finch, 2015). Ces procédés gravitationnels, couplés ou non à des prétraitements par séparation magnétique ou flottation, permettent de récupérer entre 40 et 60 % de minéraux denses, dont des minéraux porteurs d'As et de Sb (**Tableau 2.1**).

Les conditions hydrodynamiques de la séparation gravitationnelle sont des paramètres clés de son efficacité, car elles contrôlent le temps de rétention hydraulique et la pression du traitement. La séparation est améliorée (i) à des débits d'alimentation plus faibles, jusqu'à 0,05 kg/min, grâce à la diminution des forces de flottaison (Marion *et al.*, 2019 ; Tian *et al.*, 2018) et (ii) à des pressions élevées, bien que les séparateurs fonctionnent généralement entre 50 et 150 kPa (Chen *et al.*, 2017 ; Neesse *et al.*, 2015).

**Tableau 2.1** Étude de cas pertinentes sur la récupération de minéraux denses par séparation gravitationnelle

Minéral ciblé	Gangue	C <sub>T</sub>	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Référence
Hématite	Quartz	2,6	< 20	Hydrocyclone, 100 à 200 kPa, prétraitement par flottation	60	Pandiri <i>et al.</i> (2022)
Bastnesite	Quartz, hématite	2,5	< 38	Concentrateur Knelson, 0,05 kg/min, pulpe à 25 %, rotation centrifuge à 50 g	43	Abaka-Wood <i>et al.</i> (2019)
Magnétite	Quartz	1,3	< 53	Concentrateur Knelson, 0,10 kg/min, pulpe à 10 %, rotation centrifuge à 80 g	45	Marion <i>et al.</i> (2019)
Magnétite	Feldspar	1,3	< 75	Hydrocyclone, 130 kPa, pulpe à 50 % (p/v), 7 cycles consécutifs	50	Chen <i>et al.</i> (2017)
Wolframite avec As incorporé	Quartz	n/a	n/a	Hydrocyclone, prétraitement par séparation magnétique	60	Lu <i>et al.</i> (2016)
Cendres de charbon	Silicate	1,3	< 44	Concentrateur Knelson, 50 kPa, pulpe à 10 % (p/v)	50	Sabah et Koltka (2014)

L'optimisation des conditions hydrodynamiques est essentielle pour équilibrer l'amélioration de la séparation et la minimisation de l'empreinte environnementale associée à la hausse du temps de rétention hydraulique ou de la pression.

En somme, les procédés de séparation minéralurgique sont des solutions économiquement réalistes et industriellement fiables (Wills et Finch, 2015), ce qui leur confère un atout sérieux en comparaison à d'autres procédés de traitement des RDF. Cependant, ils ne sont pas systématiquement suffisants pour diminuer la réactivité des résidus, même à des efficacités de séparation élevées, car les propriétés intrinsèques aux RDF (*e.g.*, faible granulométrie, minéralogie complexe) peuvent être un frein à la récupération des minéraux causant la lixiviation des contaminants (Khalil *et al.*, 2019). Les conditions opératoires les plus adaptées à la séparation de minéraux porteurs d'As et Sb dans les RDF sont ainsi spécifiques au site à l'étude. Leur identification nécessite de nombreux essais-erreurs expérimentaux.

### **2.2.2. Séparation hydrométallurgique : Principe et études de cas**

Au même titre que la séparation minéralurgique, la séparation hydrométallurgique a d'abord été appliquée à la récupération des métaux d'intérêt dans les minerais (Flemming, 1992), puis à la décontamination des sols (Tokunaga et Hakuta, 2002), et depuis la fin des années 2000, au traitement des résidus miniers (Kim et Kim, 2011). Elle consiste à utiliser un solvant pour solubiliser, grâce à des réactions à l'interface solide-liquide, les éléments métalliques ciblés (Belandria *et al.*, 2018) dans l'objectif de produire un résidu appauvri non générateur de DM. La nature des solvants, chimique ou biologique (*e.g.*, acides, biosurfactants), régit les réactions de solubilisation. Leur efficacité dans le traitement de résidus contaminés en As et Sb est hétérogène, même en comparant des solvants similaires (**Tableau 2.2**), et ce, en raison de l'influence des propriétés physicochimiques des résidus. Elle peut atteindre 99 % pour des résidus sulfureux dans des conditions adaptées (Dembele *et al.*, 2025, 2024).

Les solvants acides sont les plus exhaustivement étudiés en raison de leur coût moins important et de leur forte utilisation industrielle. 43 306 articles de recherche sont recensés sur Science Direct en octobre 2025 à partir des mots clés suivants « *(acid OR acidic) AND (extraction OR hydrometallurgy OR hydrometallurgical OR washing) AND (mine OR*

*mining) AND (tailings OR waste)* ». Parmi eux, les acides aux propriétés chélatantes (e.g., acide éthylènediaminetétraacétique – EDTA) ou aux propriétés biodégradables (e.g., acide méthlysulfonique) sont d'un intérêt croissant pour les minéraux porteurs d'As et Sb, car ils sont capables de réduire les interactions Fe-(As,Sb) (Marmier *et al.*, 2025 ; Mesa Espitia et Lapidus, 2021) ou diminuer l'impact des traces résiduelles d'acide à la surface des minéraux (Crane et Sapsford, 2018).

Seulement 17 436 articles de recherche sont recensés sur Science Direct en octobre 2025 à partir des mots clés suivants « *alkaline AND (extraction OR hydrometallurgy OR hydrometallurgical OR washing) AND (mine OR mining) AND (tailings OR waste)* ». Bien que deux fois moins étudiés, les agents alcalins peuvent faire preuve d'efficacité similaire aux agents acides grâce à la forte affinité des ions OH<sup>-</sup> avec les minéraux porteurs d'As (Yang *et al.*, 2009). C'est pourquoi, les agents acides et alcalins ont été tout deux considérés dans ce projet. L'efficacité des agents alcalins est souvent améliorée en les couplant à des agents réducteurs. Ces derniers sont particulièrement d'intérêt dans le cas où l'As et le Sb sont associés à des minéraux secondaires de Fe, car ils sont capables de les dissoudre qu'ils soient amorphes ou cristallins (Kim *et al.*, 2015 ; Yoo *et al.*, 2011). Cependant, ces conditions réductrices solubilisent l'As et le Sb sous la forme d'espèces à l'état de valence +III. Leur affinité avec le Fe est plus faible que l'As(V) et le Sb(V), ce qui complexifie la gestion de l'effluent final.

Les biosurfactants, produits à partir de communautés microbiennes, présentent une biodégradabilité élevée et une faible toxicité. Ce sont des alternatives aux agents chimiques, attractives et écoresponsables (Mulligan, 2021). Leur efficacité, inférieure à 50 %, reste encore peu satisfaisante pour une application à l'échelle industrielle (Arab et Mulligan, 2018 ; Nguyen et Lee, 2015), donc ils n'ont pas été davantage étudiés dans ce projet.

La concentration des solvants, les valeurs de pH, d'Eh, la température et les conditions hydrodynamiques jouent un rôle déterminant dans l'efficacité de la séparation hydrométallurgique (Colombel *et al.*, 2011).

**Tableau 2.2** Étude de cas pertinentes sur la séparation hydrométallurgique d'As et Sb à partir de résidus ou sols miniers

Agent de solubilisation	Matrice solide	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Commentaires	Référence
NaOH/Na <sub>2</sub> S	Résidus miniers avec 1,7 % de Sb associé à la stibnite	2,5 M, 1 h, pulpe à 25 % (p/p), 70 °C	99	Les conditions hydrodynamiques ont l'impact positif le plus élevé sur la solubilisation du Sb	Dembele <i>et al.</i> (2025)
HCl/NaNO <sub>3</sub>	Résidus miniers avec As et Sb associés à l'arsénopyrite et la stibnite	4,4 M, 1 h, pulpe à 25 % (p/p), 70 °C	99	Les conditions hydrodynamiques ont un effet plus important sur Sb, alors que la nature de l'agent oxydant a un effet sur As	Dembele <i>et al.</i> (2024)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Résidus miniers avec 2,2 % d'As présents dans des pyrites	0,1 M, 4 h, pulpe à 2 % (p/p), 25 °C	25	Efficacité impactée par le faible degré de libération des minéraux	Mesa Espitia et Lapidus (2021)
NaOH		3 M, 48 h, pulpe à 1 % (p/p), 25 °C	25	Efficacité semblable aux conditions acides	
HNO <sub>3</sub>	Arsénopyrite pure (4 % d'As)	0,03 M, 1 h, pulpe à 0,6 % (p/p), 70 °C	99	Hausse de l'efficacité avec la concentration en agent	Rogozhnikov <i>et al.</i> (2021)
Sophorolipides	Résidus miniers avec 0,3 % d'As associé à l'arsénopyrite	2 %, 24 h, pulpe à 10 % (p/p), pH 5, 23 °C	12	Efficacité limitée en conditions neutres	Arab et Mulligan (2018)

**Tableau 2.2** Étude de cas pertinentes sur la séparation hydrométallurgique d'As et Sb à partir de résidus ou sols miniers (suite)

<b>Agent de solubilisation</b>	<b>Matrice solide</b>	<b>Conditions opératoires</b>	<b>Efficacité (%)</b>	<b>Commentaires</b>	<b>Référence</b>
EDTA/Dithionite de soude	Résidus miniers avec 0,01 % d'As associé à la scorodite	0,1 M, 2 h, pulpe à 4 % (p/p), 20 °C	90	Enlèvement important de l'As dans la phase minérale ferrique	Kim <i>et al.</i> (2015)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Résidus miniers avec 0,005 % d'As associé à l'arsénopyrite	0,4 M, 5 h, pulpe à 1 % (p/p), 30 °C	45	Efficacité 1,7 fois supérieure avec l'utilisation d'un agent oxydant	Nguyen et Lee (2015)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 échantillons de résidus miniers avec 0,3 à 3,7 % d'As associé à l'arsénopyrite	0,5 M, 1 h, pulpe à 16 % (p/p), 20 °C	25 à 60	Efficacité limitée par le degré de liberté de l'arsénopyrite	Yang <i>et al.</i> (2009)

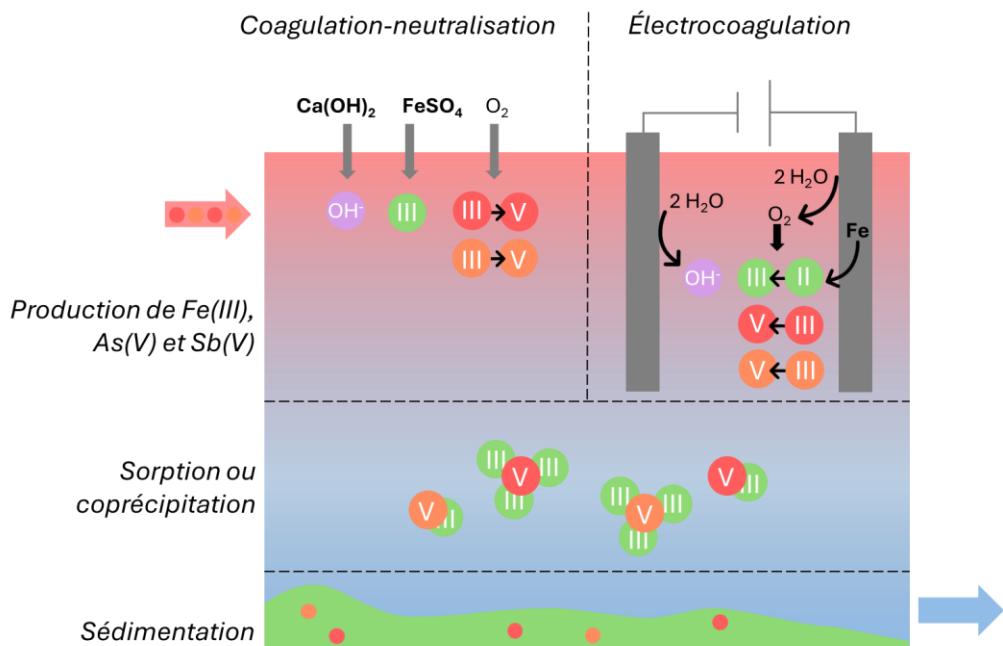
En conditions acides ou alcalines, l'efficacité augmente avec la concentration, jusqu'à atteindre un équilibre réactionnel, souvent à des concentrations supérieures à 0,5 M pour des résidus arsénifères (Rogozhnikov *et al.*, 2021 ; Yang *et al.*, 2009). En conditions réductrices, l'influence de la concentration est d'autant plus importante puisqu'elle détermine la valeur de Eh (*cf.* équation de Nernst) (Kim *et al.*, 2016). Ce paramètre, ainsi que le pH et la température, régissent les réactions à l'interface solide-liquide contrôlant la solubilisation l'As et du Sb et les processus (géo)chimiques secondaires pouvant causer une immobilisation secondaire. Leur optimisation permet ainsi d'améliorer l'efficacité de séparation tout en réduisant les réactions secondaires parasites (Kim *et al.*, 2016 ; Kim et Kim, 2011 ; Lee *et al.*, 2004). Les conditions hydrodynamiques (*e.g.*, rapport solide-liquide, vitesse d'agitation) influencent également la séparation, en contrôlant respectivement le dosage du solvant et sa diffusion à l'interface solide-liquide (Dembele *et al.*, 2024 ; Crane et Sapsford, 2018). L'influence de ces paramètres est dépendante des propriétés physicochimiques spécifiques aux résidus. L'identification des conditions opératoires optimales nécessite donc un travail expérimental à l'échelle laboratoire en amont d'une application.

En somme, la séparation hydrométallurgique est une solution simple d'implémentation pouvant atteindre des efficacités d'enlèvement de l'As et du Sb supérieures à 90 %, ce qui lui est un avantage certain sur les procédés minéralurgiques. Dans un contexte de diminution de la réactivité des résidus, l'efficacité du procédé peut néanmoins être affectée par (i) les propriétés intrinsèques des RDF (*e.g.*, faible granulométrie, degrés de libération faibles) (Mesa Espitia et Lapidus, 2021), (ii) l'acidité ou l'alcalinité résiduelle sur les surfaces minérales pouvant induire des contaminations secondaires dans le parc (Crane et Sapsford, 2018) et (iii) la gestion de l'effluent final contaminé en As et Sb.

### **2.2.3. Gestion des rejets secondaires contaminés en arsenic et antimoine**

Les procédés de séparation génèrent un effluent final concentré en As et Sb, à l'état solide ou liquide selon la voie de séparation choisie. Les rejets liquides obtenus par séparation hydrométallurgique doivent être davantage traités avant leur décharge dans l'environnement ou leur recirculation afin, entre autres, de répondre aux critères de pH et de concentrations en métaux du REMMD (Ministère de l'Environnement, 2023).

Différentes méthodes de traitement peuvent être mises en place, telles que la coagulation-neutralisation conventionnelle nécessitant l'ajout de Fe (Mackie et Walsh, 2015 ; Kuyucak *et al.*, 2012) ou l'électrocoagulation, un procédé émergent diminuant la salinité des effluents finaux en limitant l'utilisation de réactifs chimiques (Syam Babu et Nidheesh, 2021). Ces méthodes reposent sur (i) la neutralisation de l'acidité des effluents, (ii) l'oxydation des contaminants sous la forme d'espèces à l'état de valence +V dont l'affinité avec le Fe est plus élevée et (iii) l'ajout d'une source externe de Fe pour induire la formation et nucléation des (oxy)hydroxydes (Eq. 2.5 et 2.6). Ces derniers immobilisent l'As et le Sb par des mécanismes de coprécipitation (Eq. 2.7 et 2.8) ou de sorption. Les précipités Fe(As,Sb) sont ensuite séparés de l'effluent par sédimentation (Fig. 2.3).



**Figure 2.3** Mécanismes de traitement des eaux contaminées en As (*point rouge*) et Sb (*point orange*) par coagulation-neutralisation ou par électrocoagulation

La coagulation-neutralisation et l'électrocoagulation ont démontré des efficacités élevées, variant entre 85 et 99 %, pour l'enlèvement de l'As (Wang *et al.*, 2022 ; Bandaru *et al.*, 2020 ; Bortnikova *et al.*, 2020 ; Tolonen *et al.*, 2016). La nature et la concentration des réactifs de neutralisation ou à base de Fe, ainsi que les conditions physicochimiques du milieu (*i.e.*, pH, Eh), les conditions hydrodynamiques du traitement et la coprésence d'anions constituent des paramètres clés de l'enlèvement de l'As et du Sb.

À titre d'exemple, pour une même efficacité de traitement, l'utilisation de soude comparativement à de la chaux hydratée induit des économies de réactifs et limite la précipitation néfaste de gypse (Bortnikova *et al.*, 2020). Toutefois, les boues ainsi produites présentent une stabilité géochimique moindre. Le rapport molaire Fe/As est également déterminant tant en coagulation-neutralisation qu'en électrocoagulation. Un rapport minimalement supérieur à 4 est recommandé pour favoriser la densification et la stabilité des boues formées (Gonzalez-Contreras *et al.*, 2012). Cependant, ce rapport ne peut être ajusté durant le procédé d'électrocoagulation, en raison de la taille fixe des électrodes commerciales. Ainsi, lorsque la concentration en As dans les effluents est élevée, les rapports Fe/As diminuent, entraînant une atténuation à 60 % de la cristallinité des boues (Gilhotra *et al.*, 2018).

Les conditions de pH et d'Eh influencent directement la spéciation de l'As et du Sb, ainsi que la stabilité des (oxy)hydroxydes de Fe. Les études antérieures s'accordent à recommander des valeurs de pH comprises entre 5 et 8 pour accroître l'enlèvement de ces contaminants (Wang *et al.*, 2022 ; Tolonen *et al.*, 2016). Par ailleurs, des temps de rétention hydraulique relativement longs, entre trente et soixante minutes, ainsi que des densités de courant élevées, entre 10 et 20 A/m<sup>2</sup>, sont bénéfiques pour améliorer l'efficacité du traitement (Wang *et al.*, 2022 ; Gilhotra *et al.*, 2018 ; Kuyucak *et al.*, 2012). À l'inverse, la coprésence d'anions, tels que les carbonates ou les nitrates, peut nuire à l'enlèvement de l'As et du Sb en raison de mécanismes de compétitivité ionique diminuant leur taux de sorption (Wang *et al.*, 2022 ; Vasudevan *et al.*, 2010). L'emploi d'acides nitrique ou phosphorique durant l'étape en amont, celle de séparation hydrométallurgique, est donc à proscrire afin de faciliter la gestion de rejets secondaires.

Les boues produites par coagulation-neutralisation, électrocoagulation et les rejets secondaires de séparation minéralurgique doivent ensuite être entreposés de manière responsable. La boue riche en précipités Fe(As,Sb) peut être co-disposée avec les résidus dans le parc si son comportement biogéochimique est stable (Mehdaoui *et al.*, 2023 ; Coudert *et al.*, 2020), alors que les rejets minéralurgiques sont souvent gérés sous la forme de remblais en raison de leur plus forte réactivité et plus faible volume (Benzaazoua *et al.*, 2008).

#### **2.2.4. Influence des propriétés des résidus désulfurés sur les procédés de séparation**

Outre la gestion des rejets secondaires, l'efficacité des procédés de séparation peut également être limitée par les propriétés intrinsèques des RDF. En effet, ces derniers sont caractérisés par des granulométries fines (*i.e.*,  $d_{80}$  inférieur à 80 µm) ainsi que par des minéraux porteurs de contaminants présents à des faibles teneurs, inférieures à 0,5 %, et des faibles degrés de libération (de Carvalho *et al.*, 2023 ; Ait-khouia *et al.*, 2021 ; Zheng *et al.*, 2019). Premièrement, les particules fines, dont la taille est inférieure à 50 µm, ont une faible masse, les rendant plus sujettes aux forces de résistance de flottaison et de friction lors de la séparation gravitationnelle (*cf.* loi de Stokes) ou de l'étape de sédimentation après séparation hydrométallurgique (Imoto *et al.*, 2018). De plus, la minéralogie des RDF peut être un frein à la séparation hydrométallurgique (Nguyen et Lee, 2015), car l'As et le Sb résiduels sont souvent associés à des phases minérales cristallines moins réactives (Ren *et al.*, 2023 ; Ko *et al.*, 2005). La caractérisation des phases minérales dans les différentes fractions granulométriques est donc essentielle pour identifier (i) les minéraux potentiellement plus réactifs et les discriminer de la gangue en amont (Kim *et al.*, 2016 ; Ko *et al.*, 2005), ainsi que (ii) ceux présentant des faibles degrés de libération qui peuvent impacter négativement l'efficacité de séparation (Yang *et al.*, 2009) ou être à la source de contamination secondaire si non efficacement récupérés (Khalil *et al.*, 2019).

### **2.3. Procédés de stabilisation pour le traitement des résidus**

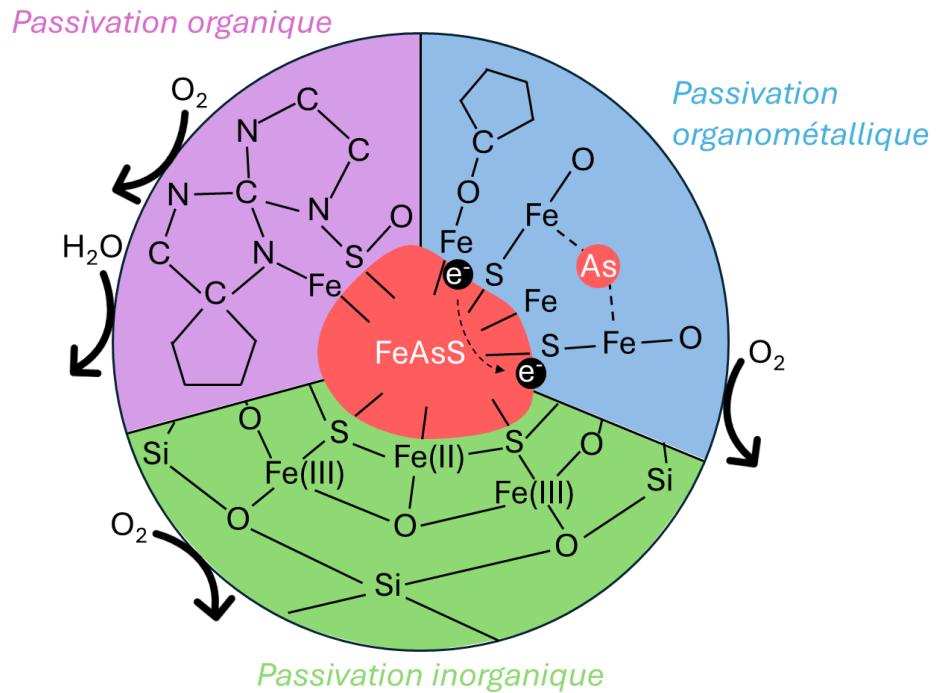
Les procédés de stabilisation des résidus riches en As et Sb reposent sur (i) des réactions physicochimiques de diminution de la mobilité, telles que la sorption, la coprécipitation et la complexation, induites par l'ajout d'amendements ou de couvertures de restauration à leur surface, ou (ii) l'encapsulation des résidus à l'échelle macroscopique ou

microscopique, tels qu'induite par la (bio)calcification, la géopolymérisation ou la passivation (Álvarez-Ayuso, 2022). Le recours aux amendements et aux couvertures de restauration est une méthode conventionnelle de gestion des parcs à résidus, mais celle-ci est davantage une solution appropriée à la fermeture des sites. L'encapsulation des résidus, quant à elle, est une méthode plus émergente adéquate à la gestion de parcs à résidus miniers sur des sites toujours en activité. Cette catégorie est d'autant plus d'intérêt dans un contexte d'évaluation comparative avec des procédés de séparation conventionnels également adéquats aux sites toujours en activité.

### 2.3.1. Passivation chimique : Principe et études de cas

Depuis le début des années 2000, la passivation chimique est d'intérêt croissant pour la stabilisation des minéraux sulfureux. De nombreux travaux se sont concentrés sur le traitement de la pyrite pure (Tu *et al.*, 2022 ; Evangelou, 2001), de l'arsénopyrite pure (Li *et al.*, 2021 ; Park *et al.*, 2019), ainsi que des résidus miniers et des roches stériles sulfureux (Butar Butar *et al.*, 2025 ; Kang *et al.*, 2024 ; Kollias *et al.*, 2022), mais il n'existe, à ma connaissance, pas d'études spécifiques portant sur les minéraux non sulfureux et les résidus désulfurés.

La passivation chimique repose sur la formation de liaisons inertes et/ou capables d'immobiliser l'As et le Sb à la surface des minéraux ciblés, grâce à l'ajout de ligands organiques ou inorganiques dans les résidus (Tu *et al.*, 2022). Les procédés de passivation peuvent être classifiés en trois catégories dont (i) la passivation organique à base de silanes ou d'amines, (ii) la passivation inorganique, étudiée plus récemment en réponse aux préoccupations quant à la dégradabilité et la toxicité des ligands organiques et (iii) la passivation organométallique (*i.e.*, *carrier-microencapsulation*) basée sur la formation de couches hybrides de ligands organiques et d'(oxy)hydroxydes métalliques (**Fig. 2.4**). La passivation organique induit la formation de liaisons Fe-O-C à la surface des minéraux ciblés, créant ainsi une couche de polymères hydrophobe et inerte d'un point de vue électrochimique, et ce, en conditions acides et neutres. Celles-ci permettent de diminuer l'oxydation des minéraux sulfureux porteurs d'As de 60 à 90 % (**Tableau 2.3**). Généralement étudiée à l'échelle laboratoire, leurs propriétés biodégradables et potentiellement toxiques soulèvent des questions quant à la stabilité des couches de passivation à long-terme (Jiang *et al.*, 2000).



**Figure 2.4** Mécanismes de passivation organique (*violet*), organométallique (*bleu*) et inorganique (*vert*) pour l’encapsulation de l’arsénopyrite (inspiré Tu *et al.*, 2022 ; Park *et al.*, 2018a)

C'est pourquoi, les agents inorganiques et les organosilanes (*i.e.*, ligands hybrides organiques inorganiques) ont connu un essor récent pour la stabilisation de résidus sulfureux et de roches stériles (Butar Butar *et al.*, 2025 ; Kollias *et al.*, 2022 ; Yu *et al.*, 2022). La passivation inorganique repose sur la pré-oxydation des surfaces minérales, la libération des ions de Fe et, finalement, la formation de liaisons Fe-O-anion grâce à l'ajout de l'agent inorganique (*e.g.*, silicates, phosphates) (Tu *et al.*, 2022). Bien qu'elle limite efficacement, être 70 et 95 %, l'oxydation de minéraux sulfureux, la lixiviation de l'As à partir des résidus passivés y est augmentée entre 50 et 80 % en raison des effets de compétitivité entre les arsénates et agents inorganiques (Kollias *et al.*, 2022) (**Tableau 2.3**). Différentes méthodes d'application des agents inorganiques visant à limiter ces effets, , dont le pré-mélangeage avec des ions Fe, sont donc davantage d'intérêt (Kang *et al.*, 2024).

**Tableau 2.3** Étude de cas pertinentes sur la passivation chimique de rejets miniers sulfureux porteurs ou non d’As et minéraux purs

Agent de passivation	Matrice solide	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Commentaires	Référence
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Roches stériles contenant de la pyrite (10 % de S), d <sub>80</sub> : 5 mm	50 mM, 1 à 5 j, pH 8, TA	95 (Fe)	Traitemennt non efficace pour S malgré l’observation au MEB des couches de passivation	Butar <i>et al.</i> (2025)
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Roches stériles contenant 0,1 % de Sb associés à la stibnite, d < 10 mm	Rapport Fe/Sb de 10, pulpe à 14 % (p/p)	95	Couches de passivation composées d’(oxy)hydroxydes de Fe enrichis en Sb moins stables à partir de pH > 6	Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso (2025)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant de la pyrite (2 % de S)	50 mM, 1 j, pulpe à 1 % (p/p), pH 7	99 à 30 (Fe)	Passivation non efficace sur des surfaces pré-oxydées et peu stable après 20 semaines en conditions oxydantes	Kang <i>et al.</i> (2024)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant de 4,6 % d’As associé à l’AsPy, d <sub>80</sub> : 100 µm	5 mM, 1 j, pulpe à 1 % (p/p), pH 6	0 (As)	Efficacité de 80 % pour la passivation de résidus non porteurs d’As dans les même conditions	Kollias <i>et al.</i> (2022)
Organosilane	Pyrite, d <sub>80</sub> : 75 µm dopé à l’ATP	5 % (v/v), 1 h, pH 4, 40 °C	88 (Fe)	Efficacité élevée due à la formation de complexes organométalliques	Yu <i>et al.</i> (2022)

ATP : adénosine triphosphate ; MEB : microscope électronique à balayage

**Tableau 2.3** Étude de cas pertinentes sur la passivation chimique de rejets miniers sulfureux porteurs ou non d'As et minéraux purs (suite)

Agent de passivation	Matrice solide	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Commentaires	Référence
Fe-catéchol	Pyrite, $d_{80}$ : 130 µm	5 mM, pulpe à 10 % (p/p), pH 8, 120 tr/min	-	Couches d'(oxy)hydroxydes de Fe observées au XPS	Li <i>et al.</i> (2021)
Fe-catéchol	Arsénopyrite, $d_{80}$ : 130 µm	2,7 mM, couplé avec $\text{PO}_4^{3-}$ , 3 j, pulpe à 10 % (p/p), pH 7, 120 tr/min	65 (Fe)	Complexes de coordination bis plus efficaces mais pas étudiés au long-terme	Park <i>et al.</i> (2021)
$\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Roches stériles contenant 0,06 % de Ni, $d_{80}$ : 110 µm	100–300 mM, 1 j, pH 8	97 (Ni)	Coprécipitation de Ni avec les (oxy)hydroxydes de Fe	Roy <i>et al.</i> (2020)
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	Résidus sulfureux de la pyrite, pré-oxydés, $d_{80}$ : 75 µm	10 mM, 13 j, pulpe à 10 % (p/p), pH 5, 10 tr/min	40 (S)	Complexes Fe- $\text{PO}_4$ observés au XPS, stables pendant 41 semaines en conditions oxydantes	Kollias <i>et al.</i> (2019)
Al-catéchol	Arsénopyrite, $d_{80}$ : 130 µm	1,4 mM, 7 j, pulpe à 10 % (p/p), pH 5, TA, 120 tr/min	90 (As)	Passivation plus efficace à des concentrations élevées	Park <i>et al.</i> (2018b)
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Pyrite, $d_{80}$ : 50 µm	0,8 mM, pulpe à 0,2 % (p/p), pH 7	97 (Fe)	Couches de passivation Fe-O-Si observées au MET	Fan <i>et al.</i> (2017)

MET : microscope électronique à transmission ; XPS : Spectromètre de photoélectrons X

**Tableau 2.3** Étude de cas pertinentes sur la passivation chimique de rejets miniers sulfureux porteurs ou non d'As et minéraux purs (suite)

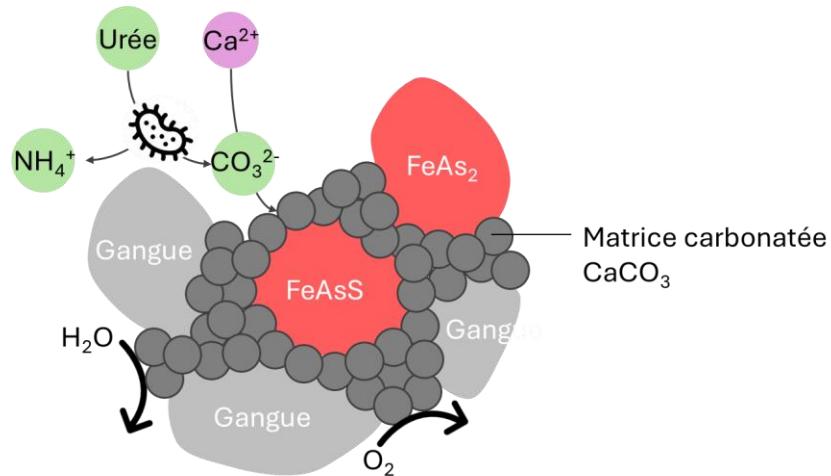
Agent de passivation	Matrice solide	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Commentaires	Référence
TETA-DTC	Résidus contenant du Cu et Zn associés à la pyrite	5 % (v/v), pH 6	> 95 (Fe)	Couches de passivation stables pendant 30 jours en conditions oxydantes	Shu <i>et al.</i> (2013)
Si-catéchol	Pyrite, $d_{80}$ : 60 $\mu\text{m}$	5 mM, 30 j, pulpe à 10 % (p/p), 120 tr/min	63 (Fe)	Couches de passivation stables en conditions oxydantes et acides	Jha <i>et al.</i> (2012)

En effet, les matériaux ferriques, tels que Fe(0), la goethite ou la schwertmannite, sont connus pour favoriser la sorption d'As et/ou du Sb (Xue *et al.*, 2025). Ils sont ainsi considérés comme une solution prometteuse pour stabiliser les rejets miniers et diminuer efficacement la lixiviation de l'As et du Sb (Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso, 2025). Finalement, la passivation organométallique a été développée en réponse aux différentes limites des autres procédés de passivation, notamment le difficile maintien de leur efficacité dans les conditions réelles de résidus miniers au comportement géochimique complexe (Tu *et al.*, 2022). Celle-ci se base sur la formation d'(oxy)hydroxydes métalliques et de ligands organiques à la surface des minéraux afin de limiter la diffusion de l'O<sub>2</sub> et d'immobiliser les oxyanions d'As et de Sb (Tabelin *et al.*, 2016). Pour ce faire, la passivation organométallique est régie par trois mécanismes : (i) la décomposition oxydative sélective d'un ligand organique à la surface du minéral, (ii) la production et l'adsorption de composés organiques intermédiaires et (iii) la libération et l'adsorption d'(oxy)hydroxydes métalliques (Satur *et al.*, 2007). Le catéchol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) est un benzènediol communément utilisé dans le procédé de passivation organométallique. Il est capable de réagir avec des métaux ou des anions pour former des complexes mono, bis, ou tris selon la gamme de pH de leur synthèse (Li *et al.*, 2021 ; Jha *et al.*, 2012). Actuellement, les trois principaux métaux étudiés sont l'aluminium (Al), le Fe et le titane (Ti). Les complexes Fe- et Ti-catéchol sont stables sur une gamme de pH (*i.e.*, 5–12) plus large que l'Al (*i.e.*, 5–8), mais la cinétique du complexe Ti-catéchol est lente, ce qui limite son applicabilité (Park *et al.*, 2018a). C'est pourquoi le complexe Fe-catéchol semble être à favoriser. L'ensemble des complexes organométalliques peuvent diminuer efficacement, entre 60 et 90 %, l'oxydation de l'arsénopyrite à l'échelle laboratoire (Li *et al.*, 2021 ; Park *et al.*, 2018b). La stabilité de ces couches de passivation doit encore être étudiée à l'aide d'essais cinétiques, notamment considérant la formation potentielle de complexes mobiles As-catéchol dans le temps (Das *et al.*, 2025 ; Craddock et Jones, 1961). Une variante de ce procédé, utilisant des métaux à l'état de valence 0 pour influencer l'oxydation galvanique des minéraux est également étudié à l'échelle laboratoire (Tabelin *et al.*, 2019). Son efficacité à diminuer l'oxydation de la pyrite n'a été que de 40 % (Seng *et al.*, 2019), ce qui est encore peu satisfaisant comparativement aux autres procédés de passivation.

En résumé, la passivation est une solution d'intérêt croissant pour améliorer la stabilité géochimique de minéraux réactifs. Bien que les minéraux non sulfureux aient un comportement biogéochimique différent des minéraux sulfureux plus exhaustivement étudiés dans un contexte de passivation, l'utilisation d'agents de passivation ferriques pourraient s'avérer efficace pour immobiliser l'As et le Sb dans des RDF.

### 2.3.2. (Bio)calcification : Principe et études de cas

La (bio)calcification repose sur la précipitation de carbonates (*e.g.*, calcite, magnésite) dans les pores des résidus en raison de l'ajout d'agents alcalins carbonatés (*e.g.*,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) ou de leur production par l'activité microbienne (Fig. 2.5). Parmi les voies métaboliques potentielles pour produire des carbonates, l'hydrolyse de l'urée (Eq. 2.9) est plus couramment utilisée, car elle offre des taux de conversion élevés, elle est plus facile à contrôler, peu énergivore et réalisable par de nombreux microorganismes (Lin *et al.*, 2023 ; Tamayo-Figueroa, 2019).



**Figure 2.5** Mécanismes de (bio)calcification

La (bio)calcification ne doit pas être confondue avec la cimentation, un procédé plus exhaustivement étudié pour le remblai, nécessitant l'ajout de ciments commerciaux et de liants (Benzaazoua *et al.*, 2004 ; Amaratunga, 1995). Elle est naturellement observée dans

les parcs à résidus (Lin, 1997 ; Blowes *et al.*, 1991) et, plus récemment, considérée comme potentielle stratégie de stabilisation de sols contaminés (Han *et al.*, 2020 ; Jiang *et al.*, 2020), de roches stériles (Proudfoot *et al.*, 2022) et de résidus miniers (Zúñiga-Barra *et al.*, 2022 ; Govarthanan *et al.*, 2013), de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote (He *et al.*, 2022). Un intérêt croissant est notamment porté à la biocalcification depuis le début des années 2020, car c'est un procédé de stabilisation possiblement économique et écoresponsable qui agit sur différentes instabilités des résidus (Mahahub *et al.*, 2023) dont (i) l'oxydation des minéraux désormais encapsulés dans la matrice carbonatée, (ii) la lixiviation des contaminants pouvant être incorporés dans la structure minéralogique des carbonates (He *et al.*, 2023b ; Wong *et al.*, 2015), (iii) l'instabilité géotechnique (Rodin *et al.*, 2023 ; He *et al.*, 2022) et (iv) l'émission de poussières contaminées par atténuation des phénomènes d'érosion des parcs à résidus (Mwandira *et al.*, 2019). Cela lui confère un avantage non-négligeable sur d'autres procédés de stabilisation

Cependant, l'efficacité du procédé à stabiliser les résidus est souvent amoindrie par la présence d'As dans des concentrations supérieures à 0,15 % (**Tableau 2.4**), et ainsi possiblement de Sb. Leur structure électrochimique, différente des ions de calcium (Ca), limite la formation de complexes carbonatés en présence de cations compétitifs (Govarthanan *et al.*, 2019 ; Chen *et al.*, 2018), et ce, malgré l'effet naturel de sorption avec le Ca sur leur cycle biogéochimique. Leur toxicité peut également inhiber la croissance microbienne, ce qui diminue le taux d'hydrolyse de l'urée nécessaire à la formation des carbonates (Páez-Espino *et al.*, 2009). Certaines études se concentrent ainsi seulement sur la biocalcification des contaminants cationiques, même lorsque l'As est présent dans les sols ou les résidus (Comadran-Casas *et al.*, 2025 ; Yin *et al.*, 2021). Des procédés plus conventionnels de stabilisation tels que l'ajout d'amendements inorganiques ou végétaux, ainsi que la cimentation sont plus souvent considérés pour la diminution de la mobilité du Sb (Burke *et al.*, 2023 ; Álvarez-Ayuso, 2022 ; Wu *et al.*, 2022).

La biocalcification, reposant sur l'hydrolyse de l'urée par un gène présent chez certains microorganismes, peut être induite selon deux approches (*i.e.*, bioaugmentation et biostimulation). La bioaugmentation consiste à inoculer les résidus avec une souche microbienne commerciale telle que la souche alcalinophile *Sporosarcina pasteurii* couramment utilisée (Rahman *et al.*, 2020).

**Tableau 2.4** Étude de cas pertinentes sur la (bio)calcification de résidus miniers porteurs ou non d'As et Sb ou sols contaminés en As

Agents de (bio)calcification	Matrice solide	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Commentaires	Référence
<i>S. Pasteurii</i> commerciale, urée, CaCl <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant du Pb et Zn	0,2 M, 90 j, mélange continu à 0,083 g/L/h, DO 3 pour 10 <sup>11</sup> CFU/g	> 98 (Pb, Zn)	Essais réalisés à l'échelle pilote de site (800 m <sup>2</sup> ) avec une solution bactérienne sèche	Duan <i>et al.</i> (2025)
MO indigènes, urée, CaCl <sub>2</sub>	Sol contaminé avec 10–60 ppm d'As et 50–200 ppm de Pb, Zn, d < 2 mm	0,3 M, 5 j, pulpe à 33% (m/m)	> 85 (Pb, Zn)	Corrélations Pb-Zn mises en évidence, mais lixiviation de l'As non évaluée	Comadran-Casas <i>et al.</i> (2025)
<i>L. Fusiformis</i> isolé, urée, CaO	Résidus miniers contenant 0,06 % de Ni et 32 ppm de Pb, d < 150 µm	3 M, 90 j, pulpe à 30 % (m/m), pH 8, DO 1	> 78 (Ni, Pb)	Précipités de calcite de taille plus élevée (200–600 nm) grâce à CaO	He <i>et al.</i> (2023)b
<i>S. Pasteurii</i> commerciale, urée, CaCl <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant 0,003 ppm de Pb et 0,45 ppm de Zn, d <sub>80</sub> : 15 µm	1 M, 45 j, débit à 0,9 L/min, DO 1,8 pour 10 <sup>8</sup> cfu/mL	40 (Pb, Zn)	Précipitation de couches multiples induite par les traitements consécutifs	Kang <i>et al.</i> (2022)
<i>L. Fusiformis</i> isolé, urée, CaCl <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant 35 ppm d'As, d > 50 µm	0,3 M, 30 j, pulpe à 10 % (m/m), pH 9,3, DO 1,7	93 (As)	Possible inclusion d'anions dans la matrice de calcite, mais non confirmée	He <i>et al.</i> (2022)

DO : densité optique ; MO : microorganismes

**Tableau 2.4** Étude de cas pertinentes sur la (bio)calcification de résidus miniers porteurs ou non d'As et Sb et sols contaminés en As (suite)

Agents de (bio)calcification	Matrice solide	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Commentaires	Référence
MO isolés, urée, CaCl <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant 1,4 ppm de Cd et 60 ppm d'As	0,25 M, pulpe à 33 % (p/p), pH 8, 10 <sup>9</sup> cfu/mL	81 (Cd)	Biocalcification non uniforme à des concentrations bactériennes élevées	Yin <i>et al.</i> (2021)
MO biostimulés, urée, CaCl <sub>2</sub>	Sol contaminé avec 14 ppm de Cu	Non détaillé	95 (Cu)	Croissance des espèces microbiennes de la famille <i>Bacillus</i> favorisée	Chen et Achal (2019)
<i>Trichoderma</i> isolés, urée, CaCl <sub>2</sub>	Sol contaminé avec 100 ppm d'As et Pb, d < 2 mm	0,3 M, 14 j, pH 9	59 (As)	Hydrolyse de l'urée et diminution de la mobilité de l'As atténuées à des pH > 9	Govarthanan <i>et al.</i> (2019)
<i>S. pasteurii</i> commerciale, urée, CaCl <sub>2</sub>	Résidus miniers contenant 0,16 % d'As, d <sub>80</sub> : 130 µm	0,5 M, pulpe à 50 % (p/p), DO 8	0 (As)	Complexation cation-Ca favorisée par rapport à As-Ca dans des matrices complexes	Chen <i>et al.</i> (2018)

La bioaugmentation est davantage étudiée à l'échelle laboratoire et pilote, mais sa mise à l'échelle industrielle est limitée en raison de contraintes logistiques liées au contrôle des conditions environnementales nécessaires à l'inoculation et la croissance bactérienne (Rahman *et al.*, 2020). La biostimulation vise à favoriser la croissance de microorganismes indigènes par l'ajout d'une source de nutriments au sein des résidus. Sa potentielle mise à l'échelle et efficacité sont jugées plus importantes, notamment car les microorganismes indigènes sont plus adaptés aux conditions environnementales des parcs à résidus (He *et al.*, 2023a). Cependant, les études visant la stabilisation des contaminants dans les résidus miniers sont encore rares (Yin *et al.*, 2021 ; Chen et Achal, 2019) ou reposent sur des étapes additionnelles d'isolation des souches, de croissance ex-vitro et d'inoculation, qui sont moins pertinentes pour évaluer l'applicabilité à l'échelle industrielle (He *et al.*, 2023a).

Sur le plan industriel, diverses méthodes d'application de la biocalcification ont été étudiées par Rodin *et al.* (2023) afin d'identifier les stratégies les plus prometteuses. Leurs résultats ont montré que l'irrigation était plus efficace pour produire des couches de stabilisation carbonatées homogènes et aux propriétés géotechniques élevées, en plus d'être une solution fiable et non intrusive comparativement à la motoculture ou au terrassement. La (bio)calcification fait aussi face à d'autres défis opérationnels et économiques relatifs à la consommation d'agents chimiques, ce qui a poussé la recherche à s'intéresser à l'utilisation d'alternatives résiduelles (Park *et al.*, 2025 ; Kulanthaivel *et al.*, 2022), au couplage avec des agents neutralisant (Zúñiga-Barra *et al.*, 2025 ; He *et al.*, 2023b), ainsi qu'à des voies métaboliques plus écoresponsables (Lu *et al.*, 2025). Cela reste une solution émergente d'intérêt pour répondre aux défis biogéochimiques et géotechniques des parcs à résidus. En raison des pertes d'efficacité liées à la toxicité de l'As sur les souches commerciales et considérant les mécanismes de résistance pré-adaptés des microorganismes indigènes, la biostimulation pourrait être une approche plus efficace que la bioaugmentation pour prévenir la génération de DNC à partir de résidus désulfurés.

### **2.3.3. Influence des conditions opératoires sur la stabilisation des résidus**

L'efficacité des procédés de stabilisation dépend de divers paramètres, dont la concentration des réactifs, les conditions de pH, d'Eh, la température et le temps de contact. En passivation, une concentration plus élevée en réactifs permet de former des couches de

passivation plus épaisses, notamment par polymérisation lorsque des agents organiques sont utilisés, ce qui permet de doubler l'efficacité du traitement (Wang *et al.*, 2019). À l'inverse, une concentration plus élevée en urée et Ca (*i.e.*, supérieure à 1 M) peut diminuer la cristallinité des carbonates et atténuer l'efficacité de la (bio)calcification (Anbu *et al.*, 2016 ; Soon *et al.*, 2013), et ce, malgré le rôle déterminant du Ca sur la précipitation de la calcite (Hammes *et al.*, 2003 ; Zúñiga-Barra *et al.*, 2025). La concentration en cellules microbiennes doit, quant à elle, être maximisée afin de favoriser les interactions urée-microorganismes et limiter la passivation des cellules par minéralisation (Konstantinou et Wang, 2023 ; Soon *et al.*, 2014). Les conditions de pH, d'Eh et de température, régissant l'ensemble des processus (géo)chimiques, sont importantes à contrôler afin de former des couches de stabilisation ciblées (*e.g.*, (oxy)hydroxydes métalliques, chaîne organique, précipités carbonatés). Des conditions de pH entre 5,5 et 9 (Yuniati *et al.*, 2015 ; Zeng *et al.*, 2013) et entre 7 et 8 (Li *et al.*, 2021) sont recommandés pour la passivation inorganique et organométallique respectivement. En parallèle, des conditions alcalines (*i.e.*, pH supérieur à 9) sont nécessaires pour induire la précipitation des carbonates durant la (bio)calcification, bien que des conditions neutres soient souvent plus favorables à l'activité enzymatique (Joo *et al.*, 2025). La température est également un paramètre clé de ce procédé, car, outre l'activité microbienne, les cinétiques de cristallisation, d'agglomération des précipités et d'hydrolyse de l'urée diminuent en climat froid (Liendo *et al.*, 2022 ; Van Paassen *et al.*, 2011 ; Ferris *et al.*, 2004). Enfin, un temps de contact plus long (*e.g.*, facteurs 6 à 12) permet d'augmenter l'épaisseur et l'imperméabilité des couches de stabilisation, ce qui peut peuvent doubler l'efficacité pour atteindre des valeurs entre 80 et 90 % (Kang *et al.*, 2022 ; Wang *et al.*, 2019).

#### 2.3.4. Limites des travaux actuels de stabilisation des résidus

Les travaux actuels de stabilisation des résidus présentent différentes limites. Premièrement, ils se concentrent généralement sur la diminution de la mobilité de l'As ou du Sb séparément (**Tableaux 2.3 et 2.4**), sans considération des potentiels effets de compétitivité ionique vis-à-vis des interactions avec les (oxy)hydroxydes de Fe ou les communautés microbiennes. De plus, la stabilité des couches de stabilisation est encore peu étudiée à long-terme, notamment dans des conditions dynamiques d'oxydoréduction telles que rencontrées dans les parcs à résidus et dans lesquelles l'As et le Sb peuvent avoir

des comportements biogéochimiques différents. Les essais statiques utilisés pour évaluer la stabilité à court-terme sont, par ailleurs, hétérogènes dans la littérature, ce qui complexifie leur comparaison et l'obtention d'un consensus quant aux conditions opératoires optimales. L'influence de certaines conditions opératoires est également encore peu étudiée telles que (i) l'effet de la température sur la formation des couches de stabilisation, (ii) le temps de séchage ou temps de cure, (iii) l'application des agents de stabilisation par mélangeage ou percolation, notamment en passivation et (iv) l'influence de l'urée et des ions Ca sur l'activité enzymatique des communautés microbiennes indigènes durant le procédé de biocalcification.

Une autre limite des études actuelles sur les procédés de stabilisation est le manque de considération de la potentielle contamination secondaire induite par l'ajout d'agents chimiques et/ou biologiques dans le parc à résidus. Des rejets secondaires en azote ammoniacal, à des concentrations dix à cent fois supérieures aux seuils maximaux fixés par le REMMD, ont précédemment été mis en évidence après l'hydrolyse de l'urée durant le procédé de biocalcification (**Eq. 2.9**) (Rodin *et al.*, 2023 ; Chen et Achal, 2019). Quant aux procédés de passivation, en dépit de l'utilisation d'agents organiques ou inorganiques pouvant jouer sur la mobilité de l'As et du Sb (Das *et al.*, 2025 ; Kollias *et al.*, 2022), il n'existe, à ma connaissance, pas de données sur des potentielles contaminations secondaires. Ce manque dans la littérature souligne le besoin d'évaluer de manière holistique les procédés de traitement des résidus afin de considérer l'ensemble des impacts opérationnels, économiques et environnementaux potentiels.

Finalement, les travaux de stabilisation ont souvent ciblé les résidus sulfureux mais ceux-ci peuvent présenter un comportement biogéochimique différent des minéraux non sulfureux. Par exemple, la structure électrochimique et minéralogique de la löllingite  $[FeAs_2]$  atténue la formation de couches naturelles de passivation à sa surface (Zhou *et al.*, 2023). Sa cinétique d'oxydation-dissolution est alors plus élevée que celle de l'arsénopyrite à partir de laquelle les sulfates relargués jouent un rôle crucial dans la formation de minéraux secondaires de Fe stables (Zhou *et al.*, 2023 ; Battistel *et al.*, 2021). Alors que les minéraux non sulfureux peuvent atténuer l'efficacité des procédés de passivation, les résidus désulfurés à faible teneur en contaminants peuvent être avantageux pour améliorer l'activité enzymatique microbienne et la précipitation des carbonates dans le procédé de

biocalcification (He *et al.*, 2022). Il est essentiel d'évaluer l'applicabilité de ces procédés à d'autres types de rejets, tels que les RDF.

#### **2.4. Evaluation de la stabilité biogéochimique des résidus et rejets secondaires**

L'évaluation de la stabilité des résidus traités et rejets secondaires repose sur une large gamme d'essais qui diffèrent par leurs objectifs, leurs conditions opératoires et la représentativité des scénarios environnementaux qu'ils cherchent à reproduire. Ainsi, elle est souvent hétérogène dans la littérature (Mehdaoui *et al.*, 2023) (**Tableau 2.5**). Cela complexifie la comparaison des résultats d'une étude à l'autre et l'obtention d'un consensus sur les conditions opératoires les plus adaptées à diminuer la réactivité des résidus et limiter la lixiviation de l'As et du Sb.

Les essais standards, tels que le *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) (US-EPA, 1992), le *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (SPLP) (US-EPA, 1993) ou la méthode CTEU-9 (CAEAQ, 2012) sont communément utilisés pour évaluer la conformité des rejets (Townsend *et al.*, 2003). Ils permettent de déterminer la dangerosité d'un rejet en fonction de seuils fixés par la réglementation, bien que seul le TCLP soit reconnu au niveau législatif (US-EPA, 1992 ; C-EPA, 1999). Ce dernier est souvent critiqué dans la littérature en raison de l'utilisation d'acide acétique non représentative de l'entreposage de tous les types de rejets, notamment les résidus miniers (Kosson *et al.*, 2022). Même dans des conditions d'enfouissement de déchets organiques, l'inconsidération de l'activité microbienne et des potentielles réactions de méthylation est un facteur important de sous-estimation de la lixiviation des contaminants (Lincoln *et al.*, 2007 ; Ghosh *et al.*, 2004). Par ailleurs, la mobilité des oxyanions, tels que l'As ou le Sb, y est sous-estimée en raison des conditions de pH faiblement acides (*i.e.*, entre 3 et 6) (Al-Abed *et al.*, 2006 ; Ghosh *et al.*, 2004) dans lesquelles la stabilité des (oxy)hydroxydes de Fe est accrue (Vriens *et al.*, 2019). La standardisation et la reconnaissance légale de ces essais est un avantage certain, bien que leurs conditions opératoires peinent à reproduire la complexité des environnements miniers : conditions neutres, variations redox, durée limitée à quelques jours.

**Tableau 2.5** Essais de stabilité utilisés dans différentes études de retraitement des résidus

Type de retraitement des résidus	Type d'essai de stabilité	Détails	Conditions opératoires	Commentaires	Référence
Flottation	Essai cinétique	Mini-cellules d'altération	Rinçages à l'ED pendant 4 mois	Comparaison des concentrations aux limites réglementaires	Ait-khouia <i>et al.</i> (2022)
	Extraction en parallèle	-	Chlorure, acétate, oxalate d'ammonium et HCl/HNO <sub>3</sub>	Diminution de mobilité proportionnelle dans toutes les fractions minéralogiques	Taskinen <i>et al.</i> (2018)
Solubilisation acide	Essai statique	-	ED, 24 h	Analyse de la spéciation de l'As en fonction du pH	Arab et Mulligan (2018)
Passivation	Essai standardisé	TCLP	Acide acétique, 18 h	Comparaison à un essai standardisé européen	Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso (2025)
	Essai statique	-	Peroxyde d'hydrogène, 24 h	Comparaison avec un contrôle non traité	Kollias <i>et al.</i> (2022)
		-	Acide oxalique, 6 h	Quantification des oxydes d'Al formés	Park <i>et al.</i> (2018b)

ED : Eau déionisée

**Tableau 2.5** Essais de stabilité utilisés dans différentes études de retraitement des résidus (suite)

Type de retraitement des résidus	Type d'essai de stabilité	Détails	Conditions opératoires	Commentaires	Référence
Passivation	Essai cinétique	Colonnes	Eau ou agent de passivation	Pas d'essai de stabilité réalisé après percolation de l'agent de passivation	Butar <i>et al.</i> (2025)
			Eau pendant 13 cycles de 2 semaines	Comparaison avec un contrôle non traité	Kang <i>et al.</i> (2024)
		Suivi sur site	Précipitations naturelles	Suivi quantitatif pendant 500 jours dans différents secteurs du parc à résidus	Kang <i>et al.</i> (2015)
	Extraction séquentielle	Plante <i>et al.</i> , 2011	Chlorure de magnésium jusqu'à HCl/HNO <sub>3</sub>	Quantification de la fraction associée aux oxydes de Fe	Roy <i>et al.</i> (2020)
Biocalcification	Essai standardisé	HJ 557 2010	ED, 8 h	Couplé à des analyses minéralogiques	Duan <i>et al.</i> (2025)
		TCLP	Acide acétique, 18 h	-	Kang <i>et al.</i> (2022)
				Couplé à des analyses par épaisseur de ciments	Yin <i>et al.</i> (2021)
	Extraction séquentielle	Tessier <i>et al.</i> , 1979	Chlorure de magnésium jusqu'à acétate d'ammonium	Identification d'associations métalliques	Comadran-Casas <i>et al.</i> (2025)

D'autres essais statiques, tels que le *Field Leaching Test* (FLT) (Hageman, 2007), peuvent être utilisés afin de quantifier simplement et rapidement la fraction lixiviable d'As et du Sb à court-terme de manière conservative. L'utilisation d'eau déminéralisée en conditions neutres rend ces essais plus fiables vis-à-vis des oxyanions en contexte minier (Al-Abd *et al.*, 2006). Toutefois, leur durée réduite et leurs conditions contrôlées entraînent aussi une sous-estimation des quantités lixivierées dans le temps, d'où l'importance des essais cinétiques (Pareuil *et al.*, 2010 ; Halim *et al.*, 2003).

Les essais cinétiques permettent de suivre l'évolution temporelle à moyen-terme du comportement biogéochimique des résidus miniers. En simulant des conditions de percolation ou d'altération sur plusieurs mois à l'aide d'eau plus ou moins saline, ils renseignent sur les mécanismes de lixiviation progressive et sur l'atteinte éventuelle d'équilibres biogéochimiques (Bouzahzah *et al.*, 2014). Ces essais sont essentiels mais nécessitent souvent des ressources expérimentales importantes. C'est pourquoi, des alternatives à plus basse échelle, telles que les mini-cellules d'altération (Cruz *et al.*, 2001), évaluent le comportement géochimique des rejets miniers sur 16 semaines seulement. Cette méthode, bien qu'efficace, reste néanmoins peu utilisée et peu documentée, ce qui rend l'interprétation des résultats souvent difficile (Bouzahzah *et al.*, 2014). De nouvelles méthodes, reposant sur la percolation d'EDTA plutôt que d'eau, peuvent être à favoriser pour prédire la génération de DNC en As et Sb (Marmier *et al.*, 2025).

Finalement, les essais d'extraction séquentielle ou en parallèle permettent de fractionner les éléments présents dans les rejets selon la phase minérale à laquelle ils sont associés : fraction échangeable, liée aux carbonates, liée aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes et cristallins, ou encore fraction minérale cristalline (Rakotonimaro *et al.*, 2021 ; Scheckel *et al.*, 2003). Ces essais permettent une compréhension fine des mécanismes de stabilisation des contaminant et de distinguer la fraction lixiviable de la celle encapsulée dans des phases stables.

En résumé, le choix de l'essai de stabilité détermine les conclusions sur l'efficacité des procédés de traitement des résidus. Les conditions réductrices, d'oxydoréduction dynamiques et les évaluations à long-terme sont, en particulier, rarement reproduites à l'échelle laboratoire. Or, ces essais sont essentiels pour prédire la lixiviation potentielle de

contaminants dans des conditions et sur des échelles de temps pertinentes en gestion minière. Des approches intégrées, combinant les essais réglementaires, statiques, cinétiques et séquentiels, sont donc recommandées afin d'affiner l'évaluation du comportement (bio)géochimique des résidus avant et après traitement.

## **2.5. Analyse de cycle de vie (ACV) et empreinte environnementale**

Les décisions politiques, économiques, industrielles et individuelles considèrent de manière croissante l'empreinte environnementale d'un projet, dont l'évaluation requiert l'utilisation de méthodes normalisées telles que l'ACV (ISO 14040 et 14044). L'ACV est une approche multicritère permettant de dépasser des évaluations ponctuelles pour considérer l'ensemble de flux entrants et sortants (*e.g.*, matériaux, énergie) dans la quantification de l'empreinte environnementale d'un produit, d'un procédé ou d'un service (Finkbeiner *et al.*, 2006). C'est un outil essentiel à la prise de décision selon le projet de durabilité des pratiques minières de l'Institut International pour l'Environnement et le Développement (Reid *et al.*, 2009). En contexte minier, l'ACV a d'abord été d'intérêt pour quantifier les impacts potentiels de l'extraction et du traitement d'un métal ou d'un minéral (Norgate et Haque, 2012 ; Ugaya *et al.*, 2004). Depuis le début des années 2010, elle est aussi utilisée pour quantifier les impacts associés aux étapes de gestion des résidus miniers (Beylot *et al.*, 2022 ; Awuah-Ofee et Adekpedjou, 2010).

### **2.5.1. Définition de l'ACV et des méthodes d'évaluation utilisées**

L'ACV s'articule en quatre étapes principales : (i) la définition de l'objectif et du champ de l'étude incluant l'unité fonctionnelle, les frontières du système et les hypothèses de modélisation, (ii) la collecte des données et l'analyse de l'inventaire, (iii) l'évaluation des impacts et (iv) l'interprétation des résultats. Ces étapes sont exécutées itérativement, ce qui permet d'affiner l'évaluation à différents points de l'analyse.

La définition de l'objectif et du champ d'étude conditionne l'ensemble des étapes suivantes, puisqu'elle détermine qualitativement et quantitativement la fonction du système, dont son unité fonctionnelle et ses frontières (Heinrich *et al.*, 2010). Cela permet de répondre clairement aux questions « Quoi ? », « Comment ? », « Combien ? » et « Pour quelle période ? » tout en faisant preuve de transparence quant aux flux considérés et ceux négligés. Différentes hypothèses de travail en découlent, tant sur les moyens de production

d'énergie et de matériaux (« Comment ? ») que sur la gestion de la fin de vie du produit, service ou procédé (« Pour quelle période ? »).

Outre les données collectées durant le projet, les calculs des impacts environnementaux reposent sur l'utilisation de données d'arrière-plan inventoriées dans des bases telles ecoinvent ou GaBi (Frischknecht et Rebitzer, 2005). Ces dernières couvrent des processus génériques, tels que la production d'énergie, de matériaux et le transport de marchandises qui ne sont pas spécifiques à l'étude mais nécessaires pour modéliser de robustement l'ensemble du cycle de vie. Ces inventaires permettent de gagner du temps en évitant la collecte de données de chaque processus secondaire, offrent des référentiels communs et sont souvent mis à jour pour intégrer des données mondiales et régionales (Emami *et al.*, 2019 ; Wernet *et al.*, 2016). Ils couvrent de nombreux secteurs et régions, sont généralement transparents, actualisés pour intégrer de nouveaux procédés et compatibles avec de nombreux logiciels d'ACV (*e.g.*, SimaPro, openLCA) (Emami *et al.*, 2019 ; Wernet *et al.*, 2016). Malgré ces efforts, certaines données d'arrière-plan demeurent génériques et peu fiables en raison des manques (i) de traçabilité et d'accessibilité des sources de données (Guo *et al.*, 2025), (ii) d'inclusion de certains produits chimiques dans les inventaires (Logan *et al.*, 2024), (iii) de régionalisation des flux (Wernet *et al.*, 2016) et/ou (iv) de spécificités quant au devenir des rejets.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour quantifier l'empreinte environnementale dont CML, ReCiPe, IMPACT 2002+ ou ILCD (Awuah-Offor et Adekpedjou, 2010). Ces méthodes ont des fins différentes, selon la visée analytique (*i.e.*, *midpoint*) ou décisive (*i.e.*, *endpoint*) de l'ACV, les standards régionaux et les catégories d'impacts ciblées (**Tableau 2.6**), ce qui peut induire des divergences importantes lors de l'interprétation des résultats (Rybaczewska-Błażejowska et Jezierski, 2024 ; Alyaseri & Zhou, 2019 ; Owsianiaik *et al.*, 2014). Le changement climatique, l'acidification, l'eutrophisation, l'occupation des sols, la raréfaction de l'eau ou l'utilisation des ressources fossiles et minérales sont autant de catégories d'impact évaluées par ces méthodes. Quant aux impacts des substances toxiques sur les écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine, définis par les catégories de toxicité et d'écotoxicité, ceux-ci requièrent l'utilisation de méthodes d'évaluation spécifiques.

**Tableau 2.6** Objectifs, avantages et inconvénients des méthodes d'évaluation de l'empreinte environnementale en ACV

Méthode	Objectifs et approche	Avantages	Inconvénients	Références
<b>CML-IA</b>	Méthode orientée <i>midpoint</i> , utile pour des évaluations comparatives	Simple, communément utilisée dans l'industrie	Pas de modélisation <i>endpoint</i> , moins complète vis-à-vis de certaines catégories	a, b, c
<b>ILCD</b>	Méthode recommandée par la commission européenne	Standardisée, large gamme de catégories d'impact	Mises à jour moins fréquentes	a, b
<b>IMPACT</b>	Méthode à visée <i>midpoint</i> et <i>endpoint</i>	Intégrative, combinant les forces des précédentes méthodes, se concentrent sur la santé humaine, la qualité des écosystèmes et le changement climatique	Certains calculs d'impacts moins fréquemment mis à jour, méthode moins régionalisée que ReCiPe	b, c, d
<b>ReCiPe</b>	Méthode flexible à visée <i>midpoint</i> et <i>endpoint</i> succédant CML	Inclut des facteurs globaux et régionaux ainsi que des perspectives d'interprétation modulables, fréquemment mise à jour	Résultats différents selon la perspective et les mises à jour, peu de régionalisation dans certaines catégories d'impact	a, b, e, f
<b>USEtox</b>	Méthode à visée <i>midpoint</i> , référence pour la caractérisation des impacts (éco)toxiques, ore	Recommandée par la communauté scientifique, inclut les contaminations des eaux, des sols et des airs	Inconsidération de variabilité spatiale, portée limitée pour les métaux	g, h, i

a : Rybczewska-Błażejowska et Jezierski (2024) ; b : Owsianik *et al.* (2014) ; c : Alyaseri et Zhou (2019) ; d : Hernández-Padilla *et al.* (2017) ; e : Huijbregts *et al.* (2016) ; f : Dekker *et al.* (2020) ; g : Rosenbaum *et al.* (2008) ; h : Fantke *et al.* (2021) ; i : Aggarwal *et al.* (2025)

Le modèle USEtox en est la référence et est adoptée internationalement (Rosenbaum *et al.*, 2008). Il permet d'évaluer de manière robuste et comparative les émissions chimiques, bien que le modèle soit limité par des incertitudes importantes, notamment pour les métaux peu documentés (Agrawal *et al.*, 2024 ; Salieri *et al.*, 2015). La quantification de l'(éco)toxicité repose sur des facteurs de caractérisation (FC) traduisant la quantité émise d'un produit en un impact potentiel sur les écosystèmes. Les FC sont calculés à partir de facteurs de devenir (FF, jours) qui modélisent le temps de résidence et la distribution du contaminant, de facteurs d'exposition (XF, sans dimension) qui évaluent la fraction disponible du contaminant, ainsi que de facteurs d'effet (EF, PAF·m<sup>3</sup>·jour/kg) qui estiment la relation entre la concentration du contaminant et son effet toxique sur les organismes (**Eq. 2.10**) (Rosenbaum *et al.*, 2008). La lixiviation des contaminants, définie comme la charge émise (kg), est intégrée à l'équation pour quantifier la charge en impact sur les écosystèmes (PAF·m<sup>3</sup>).

$$FC = FF \cdot XF \cdot EF \quad \text{Equation 2.10}$$

La lixiviation des contaminants, dont l'As et le Sb, dans les parcs à résidus est dépendante de facteurs environnementaux (e.g., pH, Eh), de la minéralogie des résidus, des conditions météorologiques locales et des échelles temporelles. Doka (2008) a proposé une approche simplifiée pour quantifier leur mobilité dans les eaux, les sols et l'air à partir d'un parc à résidus. Elle y est estimée en fonction d'équilibres (i) de solubilité dépendamment des valeurs de pH, d'Eh et de température et (ii) de neutralisation dépendamment de la minéralogie, le volume du parc à résidus et des conditions météorologiques locales (**Eq. 2.11** et **Eq. 2.12**) (Doka, 2018, 2008).

$$TK_i(t) = V_{eff} \cdot C_{0,i} / m_{i,i} \cdot t \quad \text{Equation 2.11}$$

$$TK_i(t) = TK_{\infty,i}(t) \cdot (1 - e^{-(V_{eff} \cdot C_{0,i} / m_{i,i} \cdot TK_{\infty,i}) \cdot t}) \quad \text{Equation 2.12}$$

Où  $TK_i(t)$  représente la mobilité d'un élément *i* dans le temps *t* (mg),  $V_{eff}$  est le volume effectif d'eau dans le parc à résidus (L),  $C_{0,i}$  est la concentration initiale de l'élément *i* dans les résidus (mg/kg),  $m_{i,i}$  est la masse de résidus (kg), et *t* représente l'échelle de temps (ans).

Cette approche standardisée permet de quantifier la contamination d'un parc à résidus en considérant simulant une lixiviation progressive sur des échelles temporelles entre 100 et 60 000 ans. Néanmoins, elle repose sur des hypothèses génériques qui ne sont pas réalistes ou pertinentes à chaque étude de cas, notamment vis-à-vis de l'utilisation de conditions environnementales moyennes et de l'inconsidération de processus biogéochimiques complexes déterminant la mobilité des contaminants (e.g., sorption-désorption, passivation, interactions microbiennes).

### **2.5.2. Limites des travaux actuels d'ACV en contexte minier**

L'utilisation de l'ACV en contexte minier a mis en évidence différents transferts d'impact significatifs induits par le traitement des résidus. Des transferts d'impact d'une catégorie à l'autre ont été quantifiés pour des procédés permettant de diminuer les effets (éco)toxiques des résidus mais ayant des effets négatifs sur le changement climatique en raison de l'apport nécessaire d'électricité et de réactifs chimiques qui peuvent avoir des effets négatifs sur le changement climatique, parfois pire que le scénario de base sans retraitement (Di Maria *et al.*, 2024 ; Adrianto *et al.*, 2023). Au Canada, l'électricité est toutefois un paramètre mineur de contribution grâce à la part importante d'énergie renouvelable dans le mix énergétique du pays (Reid *et al.*, 2009). Des transferts d'impact à l'échelle temporelle ont aussi été reportés puisque la diminution à long-terme des émissions d'un parc à résidus stabilisés peut être associée à la hausse à court-terme d'impacts associés aux procédés (Adrianto *et al.*, 2023). Finalement, des transferts d'impact à l'échelle spatiale ont été identifiés, car la diminution de l'(éco)toxicité des résidus est un bénéfice local souvent restreint aux alentours d'un site minier, alors que les impacts de changement climatique touchent les écosystèmes à l'échelle mondiale (Adrianto *et al.*, 2023, 2022). Ces transferts d'impacts sont essentiels à considérer dans la décision du plan de gestion des résidus miniers après fermeture.

Malgré l'importance des travaux actuels d'ACV en contexte minier, ceux-ci présentent plusieurs limites. Ils se concentrent généralement sur les impacts associés aux procédés ou aux parcs à résidus séparément (Broadhurst *et al.*, 2015 ; Reid *et al.*, 2009 ; Doka, 2008), alors que l'empreinte environnementale des stratégies de gestion des résidus miniers devrait considérer l'ensemble des étapes du système, des opérations de traitement à

l’entreposage des rejets miniers (Beylot *et al.*, 2022). De plus, les procédés de traitement des résidus dont l’empreinte environnementale a été quantifiées sont souvent des procédés plus conventionnels de recouvrement (Reid *et al.*, 2009), cimentation (Vargas *et al.*, 2020), désulfurisation environnementale (Broadhurst *et al.*, 2015 ; Reid *et al.*, 2009), carbonatation minérale (Ncongwane *et al.*, 2018) ou de valorisation métallique (Grzesik *et al.*, 2019). Certaines analyses sont, par ailleurs, souvent limitées par le manque et la qualité des données de modélisation, puisqu’elles reposent sur l’utilisation de données génériques. Bien que ces dernières puissent être utilisées pour les ACV en contexte mondial, l’efficacité des procédés de traitement visant à diminuer les instabilités (bio)géochimiques et géotechniques reste spécifique aux résidus et aux sites étudiés et devrait donc être plus davantage intégrée aux analyses (Vargas *et al.*, 2020). La valeur de l’efficacité peut toutefois varier selon (i) la qualité des données, qu’elles soient issues de caractérisations sur site ou d’essais par extraction séquentielle (Sarkkinen *et al.*, 2019) et (ii) l’échelle temporelle considérée (Beylot *et al.*, 2022). Par ailleurs, l’émission de poussières contaminées des parcs à résidus est souvent exclue des ACV (Beylot et Villeneuve, 2017) malgré son impact avéré sur la santé des populations locales (Zanetta-Colombo *et al.*, 2022 ; Khademi *et al.*, 2018) et le potentiel de revégétalisation (Reid *et al.*, 2009).

Enfin, la quantification des impacts (éco)toxicologiques d’un parc à résidus peut être biaisé par les hypothèses simplificatrices du modèle Doka qui ne considère pas la dynamique des conditions d’oxydoréduction ou l’occurrence des mécanismes de sorption dont la mobilité des contaminants dépend. La spéciation et la biodisponibilité des contaminants sont aussi exclues du modèle alors qu’elles peuvent être des paramètres déterminant les effets (éco)toxiques réels des contaminants (Di *et al.*, 2019 ; Wilson *et al.*, 2010).

En somme, l’ACV est un outil d’aide à la décision sur les aspects environnementaux qui est un d’intérêt croissant pour l’industrie minière. Bien qu’important, cet outil peut être biaisé par l’inconsidération des aspects opérationnels, législatifs (Sarkkinen *et al.*, 2019), économiques ou sociaux (Konaré *et al.*, 2025 ; Muller *et al.*, 2021), mais également des aspects géopolitiques et environnementaux associés aux futures demandes en ressources abiotiques (Giesen *et al.*, 2020 ; Buyle *et al.*, 2019). Des futurs travaux de recherche devront se concentrer à intégrer ces aspects à l’ACV afin de rendre cet outil le plus complet possible. L’ACV est également limitée en contexte de gestion des résidus miniers par (i) le

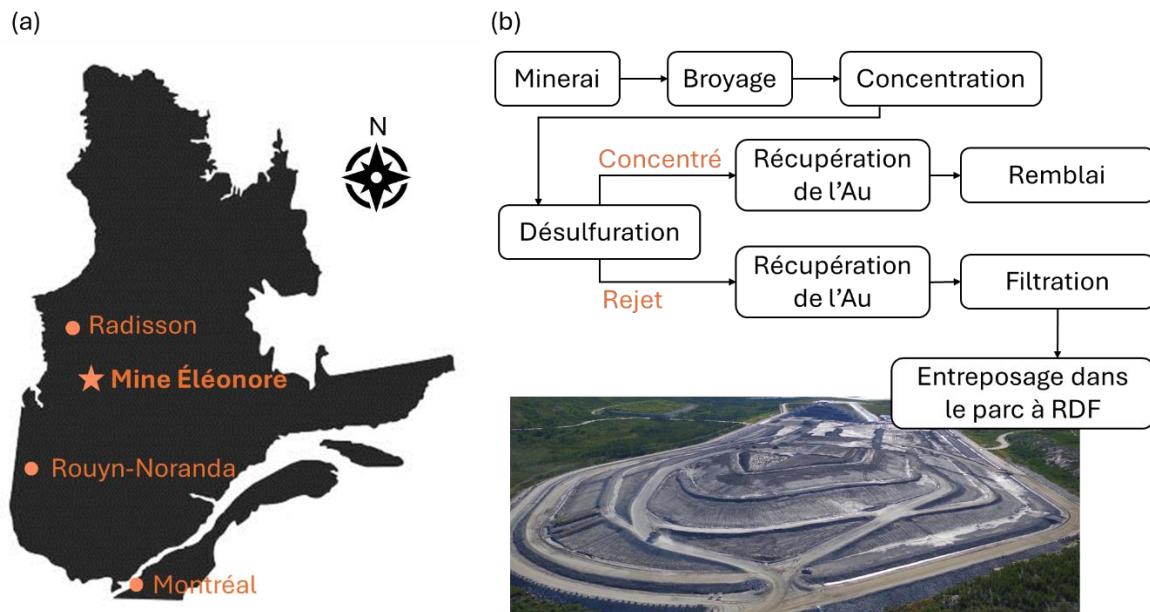
manque de représentativité des données modélisées à long-terme dû à l'utilisation de données incomplètes ou génériques, (ii) l'hétérogénéité des limites du système et des unités fonctionnelles étudiées rendant difficile la comparaison des études, (iii) l'inconsidération des processus (bio)géochimiques dans le modèle de Doka et (iv) l'exclusion des procédés de traitement non conventionnels (*e.g.*, passivation, (bio)calcification). C'est pourquoi, ce projet de doctorat vise à utiliser l'ACV comme outil d'évaluation comparative de l'empreinte environnementale de procédés de traitement des RDF à partir de données spécifiques obtenues sur site et en laboratoire. En raison de l'impact reconnu des procédés chimiques intensifs (Broadhurst *et al.*, 2015) et de l'utilisation majoritaire d'hydroélectricité, reconnue pour son faible impact environnemental, au Québec (Reid *et al.*, 2009), l'utilisation de réactifs chimiques devrait être le principal contributeur.

## CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente le site minier et les RDF à l'étude, les méthodes de caractérisation physicochimique, minéralogique des matériaux, les différentes analyses physicochimiques des eaux de procédés, des lixiviats, ainsi que les méthodologies expérimentales et de modélisation ayant été utilisées pour répondre à la problématique de recherche.

### 3.1. Site à l'étude

Les RDF étudiés ont été produits à la mine Éléonore localisée dans la région de la Baie James au Québec, Canada (Fig. 3.1a). Cette mine en activité exploite le gisement Roberto de manière souterraine depuis 2014. Ce gisement aurifère a une signature métallique composée d'As, Co, Ni et Sb principalement. Le minerai est traité par différents procédés physicochimiques dont une étape de désulfuration par flottation (Fig. 3.1b) (Sasseville, 2014). Le concentré sulfureux et le matériel désulfuré sont soumis à des étapes de cyanuration-lixiviation pour y récupérer l'Au. Le concentré sulfureux est ensuite remblayé, alors que les résidus désulfurés sont filtrés pour réduire leur teneur en eau à 15 % avant entreposage dans le parc à résidus.



**Figure 3.1** Localisation de la mine Éléonore sur une carte québécoise (a) et les procédés de traitement du minerai sur site (b)

### 3.2. Démarche méthodologique

Différents travaux expérimentaux et de modélisation ont été effectués afin de répondre aux objectifs spécifiques et valider les hypothèses du projet (Fig. 3.2). Des essais de séparation (voir **section 3.4**) ou stabilisation (voir **section 3.5**) de l’As à partir des RDF ont été réalisés à l’échelle laboratoire. Une approche combinant des essais de stabilité statiques et cinétiques (voir **section 3.6**) a permis d’évaluer le comportement géochimique des RDF et rejets secondaires dans différentes conditions et de répondre aux deux premiers objectifs spécifiques. Des plans d’expérience expérimentaux ont également été définis pour déterminer l’influence des conditions opératoires. Les mécanismes impliqués dans la diminution de la lixiviation de l’As et du Sb ont été déterminés à l’aide de caractérisations chimiques et minéralogiques. Ensuite, les différents flux intrants et sortants quantifiés à l’échelle laboratoire ont été couplés à des données du site à l’étude et des données générées d’arrière-plan pour évaluer comparativement l’empreinte environnementale des procédés de traitement et répondre au troisième objectif spécifique du projet (voir **section 3.9**).

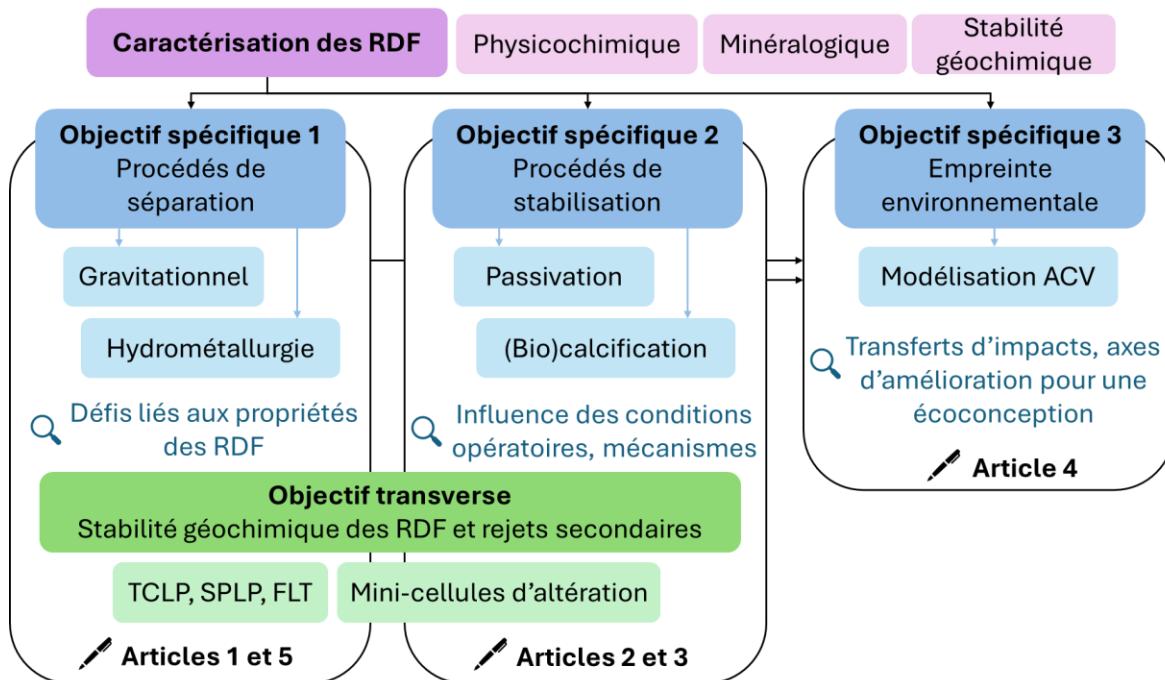


Figure 3.2 Démarche méthodologique du projet

### 3.3. Échantillonnage des résidus à l'étude

Les RDF ont été collectés en 2021 sur le site de la mine Éléonore. Deux barils hermétiques de matériaux ont été collectés dans une même journée à la sortie de l'usine de filtration des rejets désulfurés ayant subi une étape de cyanuration, puis entreposés dans nos laboratoires. Un premier échantillon de 80 kg a été produit de façon représentative en 2023 par carottage vertical dans l'un des barils. Des échantillons de plus faible quantité, entre 0,1 et 5 kg, ont ensuite été produits par un séparateur rotatif et/ou par la technique des 80 coups. Différentes fractions granulométriques (*i.e.*, supérieure à 32 µm, entre 20 et 32 µm ou inférieure à 20 µm) ont également été préparées par tamisage humide pour réaliser des analyses granulochimiques. L'ensemble des échantillons a été séché à l'étuve à 60 °C, désaggloméré, puis entreposé dans des sachets hermétiques.

### 3.4. Caractérisation des résidus à l'étude

La distribution granulométrique des RDF a été déterminée avec la méthode ASTM D5550-06 par un diffractomètre laser de précision  $\pm 2\%$  (Malvern Instrument Mastersizer S3000). Leur teneur en eau a été mesurée en séchant les échantillons à 60 °C pendant 48 h selon la méthode ASTM D2216-10.

Leur composition élémentaire a été déterminée en réconciliant des données obtenues par (i) analyse S/C à l'aide d'une fournaise à induction à 1 360 °C couplée à un analyseur infrarouge (Eltra CS-200), (ii) spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3100-RL) après digestion complète à quatre acides (*i.e.*, acides nitrique, perchlorique, fluorhydrique, chlorhydrique) de précision  $\pm 2$  à 10 % et (iii) spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX, Bruker S2 Ranger) de précision  $\pm 10\%$  (Towett *et al.*, 2013). Les éléments chimiques ont aussi été quantifiés dans les différentes fractions granulométriques pour déterminer leur distribution. Des matrices de corrélation ont été générées en utilisant le package *corrplot* de RStudio pour identifier de potentielles associations entre les éléments. Les potentiels d'acidification (PA) et de neutralisation (PN) des RDF et des différentes fractions granulométriques (*i.e.*, supérieure à 32 µm, entre 20 et 32 µm ou inférieure à 20 µm) ont été calculés à partir des teneurs en soufre ( $x_s$ ) et en C ( $x_c$ ) (**Eq. 3.1 et 3.2**) (Bouzahzah *et al.*, 2014 ; Lawrence et Wang, 1996 ; Sobek *et al.*, 1978).

$$PA = 31,25 \cdot x_s \quad \text{Equation 3.1}$$

$$PN = 83,33 \cdot x_c \quad \text{Equation 3.2}$$

La composition minéralogique, notamment de la gangue, a été estimée par un diffractomètre à rayons X (DRX, Bruker A.S Advance D8) fonctionnant avec un champ électrique présentant une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les minéraux ont été identifiés à partir de la base de données PDF4/Minerals ICDD dans DiffracPlus EVA v9.0 et semi-quantifiés selon la méthode Rietveld à l'aide de Topas v2.1. Un microscope électronique à balayage (MEB, Zeiss Sigma 300 VP) fonctionnant à une tension de 20 kV et une intensité de 80  $\mu$ A, muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, Oxford Instrument Ultim-Max 170 mm<sup>2</sup>) a été utilisé par IOS Geoscience (Chicoutimi, Canada) pour identifier et semi-quantifier les principaux minéraux sulfureux et/ou porteurs d'As avec une résolution chimique de 3,5  $\mu$ m/pixel et une vitesse d'acquisition de 200 000 coups/s.

### **3.5. Evaluation de l'efficacité des procédés de séparation pour le traitement des résidus**

La séparation des contaminants à partir des RDF a été étudiée par voie (i) minéralurgique à l'aide d'un procédé physique de centrifugation des minéraux denses et (ii) hydrométallurgique à l'aide d'un procédé de solubilisation des contaminants couplé à une étape de traitement de l'effluent final.

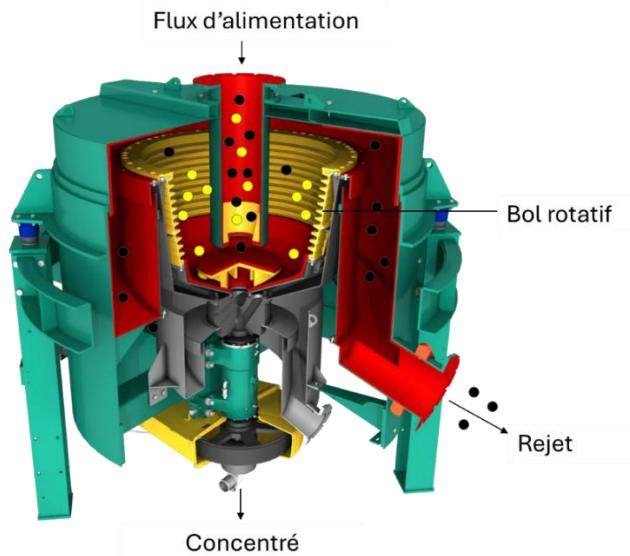
#### **3.5.1. Essais de séparation centrifuge**

La séparation centrifuge a été sélectionnée en raison de la forte différence de densité entre les minéraux porteurs d'As et les minéraux silicatés de gangue ainsi que de son efficacité à des granulométries plus faibles (Wills et Finch, 2015).

##### ***3.5.1.1. Équipement et conditions opératoires de séparation centrifuge***

Les essais de séparation centrifuge ont été réalisés dans un concentrateur Knelson (MC-MD3 FLSmidth) à l'échelle laboratoire (**Fig. 3.3**). Pour ce faire, 2 kg de RDF conditionnés dans une pulpe à 30 % (p/p) ont été traités dans différentes conditions de débit d'alimentation, entre 0,3 et 0,5 kg/min, et de force centrifuge, entre 60 et 120 g. Le lit

fluidisant consistait en de l'eau du robinet s'écoulant à 0,3 bars et 3,5 L/min. Des boucles de deux cycles consécutifs ont été réalisés en triplicatas pour chaque condition opératoire. Les concentrés et les rejets de séparation centrifuge ont été séchés à 60 °C jusqu'à atteindre un taux d'humidité inférieur à 0,1 %. Leur masse a ensuite été mesurée à l'aide d'une balance de laboratoire préalablement calibrée.



**Figure 3.3** Fonctionnement d'un séparateur Knelson (traduite de Consep, 2025)

### ***3.5.1.2. Caractérisation physicochimique des rejets et concentrés de séparation centrifuge***

La composition en métaux et métalloïdes des concentrés et des rejets de séparation centrifuge a été déterminée de manière semi-quantitative par FRX afin de calculer les rendements de récupération, entre autres, de l'As. La distribution granulométrique des produits a été déterminée par diffraction laser (Malvern Mastersizer) pour évaluer l'effet de cette propriété sur la récupération et la lixiviation de l'As après traitement. Cette dernière a été estimée à l'aide d'un essai FLT, consistant à mélanger un échantillon solide avec de l'eau déionisée à 250 tr/min pendant 5 min dans un rapport solide-liquide de 20 % (p/v) (Hageman, 2007). Les lixivias ont été récupérés par un système de filtration Büchner

utilisant des filtres d'une porosité de 0,45 µm, puis davantage caractérisés (*i.e.*, pH, composition élémentaire).

### **3.5.2. Essais de séparation hydrométallurgique**

La séparation hydrométallurgique a été étudiée en conditions acides et alcalines à l'aide de différents agents de solubilisation. Leur efficacité a été étudiée dans diverses conditions de concentration, température et temps de contact, notamment grâce à un design expérimental statistique de type Box-Behnken. Deux stratégies de gestion des effluents finaux contaminés en As et Sb ont été comparées : la coagulation-neutralisation et l'électrocoagulation.

#### **3.5.2.1. Préparation des solutions de solubilisation**

En se basant sur la revue de littérature, l'efficacité de six agents chimiques à solubiliser l'As, et dans une moindre mesure le Sb, a été évaluée durant des essais préliminaires, soit l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, la soude, l'acide oxalique, l'EDTA et un mélange EDTA-acide oxalique. Des solutions mères ont été préparées à partir des différents réactifs chimiques puis diluées à des concentrations entre 0,025 et 2 N avec de l'ED. Les solutions mères ont été entreposées dans des flacons hermétiques et conservées à 5 °C pendant deux semaines. Le pH initial des solutions filles a été ajusté, si nécessaire, à l'aide d'acides ou bases concentrées (*i.e.*, HCl, NaOH) et le potentiel d'oxydoréduction initial a été mesuré.

#### **3.5.2.2. Sélection de l'agent de solubilisation d'intérêt**

Les essais préliminaires de séparation hydrométallurgique ont été réalisés en batch dans des Erlenmeyers de 250 mL pour sélectionner l'agent de solubilisation d'intérêt. Les six agents ont été ajoutés dans différentes concentrations, entre 0,025 et 2 N, à 10 g de RDF secs dans un rapport solide-liquide de 10 % (p/v). Le système a été mélangé sur une plaque chauffante agitatrice pendant deux heures à une vitesse d'agitation de 300 tr/min et une température fixée entre 20 et 80 °C. À l'issu des essais, les effluents finaux ont été récupérés par filtration Büchner avec des filtres d'une porosité de 0,45 µm, puis davantage caractérisés (*i.e.*, pH, Eh, métaux dissous). L'efficacité de la séparation hydrométallurgique ( $E_{extr}$ ) a été calculée en comparant les quantités extraites de contaminants ( $C_f \cdot V_f$ ) à leur teneur initiale dans les RDF ( $C_{ini} \cdot m_s$ ) (Eq. 3.3).

$$E_{\text{extr}} = (C_f \cdot V_f) / (C_{\text{ini}} \cdot m_s)$$

Equation 3.3

Les solides résiduels ont été séchés à 60 °C pendant un jour. Leur composition métallique a été semi-quantifiée par FRX. La lixiviation des contaminants a été estimée par un essai FLT (Hageman, 2007) afin d'évaluer l'efficacité de la séparation hydrométallurgique à prévenir la génération de DM-As ( $E_{\text{hm}}$ ) en comparant la lixiviation de l'As et du Sb avant ( $C_{\text{FLT,ini}}$ ) et après traitement ( $C_{\text{FLT,hm}}$ ) (Eq. 3.4).

$$E_{\text{hm}} = 1 - C_{\text{FLT,hm}} / C_{\text{FLT,ini}}$$

Equation 3.4

### ***3.5.2.3. Influence des conditions opératoires sur la séparation hydrométallurgique par une approche statistique***

Seul l'acide sulfurique a été davantage étudié dans cette section compte tenu de l'ensemble des critères opérationnels d'efficacité, mais également de son coût et de sa faisabilité à l'échelle industrielle. L'influence de la concentration en acide sulfurique, de la température, du temps de contact et de leurs interactions sur l'efficacité de solubilisation de l'As (Eq. 3.3) et de diminution de sa lixiviation après traitement (Eq. 3.4) a été modélisé à l'aide d'un plan d'expériences Box-Behnken. Un total de dix-sept expériences a été réalisé. Les résultats ont été analysés par le logiciel Design-Expert v23, incluant les points centraux et les réplicats nécessaires à l'estimation des erreurs. La gamme de valeurs des conditions opératoires a été sélectionnée selon les résultats des expériences préliminaires (Tableau 3.1).

**Tableau 3.1** Niveaux des paramètres indépendants modélisés pour la séparation hydrométallurgique

<b>Paramètre</b>	<b>Nom</b>	<b>Unité</b>	<b>Niveau min.</b>			<b>Niveau max.</b>	<b>Niveau inter.</b>
			<b>(-1)</b>	<b>(+1)</b>	<b>(0)</b>		
<b>A</b>	Concentration	N	0,025	2	1,01		
<b>B</b>	Température	°C	20	80	60		
<b>C</b>	Temps de contact	h	0,5	6,0	3,3		

Les conditions opératoires optimales ont été identifiées grâce à l'algorithme d'optimisation numérique du logiciel Design-Expert. Les objectifs de l'optimisation numérique ont été fixés pour assurer la désirabilité de la réponse du modèle tout en minimisant les impacts environnementaux et économiques liés à la consommation d'énergie, de réactifs chimiques et la lixiviation de l'As à partir du RDF après traitement (**Tableau 3.2**).

**Tableau 3.2** Niveaux d'importance et poids dans l'optimisation des conditions opératoires de la séparation hydrométallurgique

	Concentration (N)	Température (°C)	Temps de contact (h)	Efficacité de solubilisation (%)	As lixivié (mg/L)
Importance	3	4	2	5	3
Poids	1	1	1	0,5 (min)	1

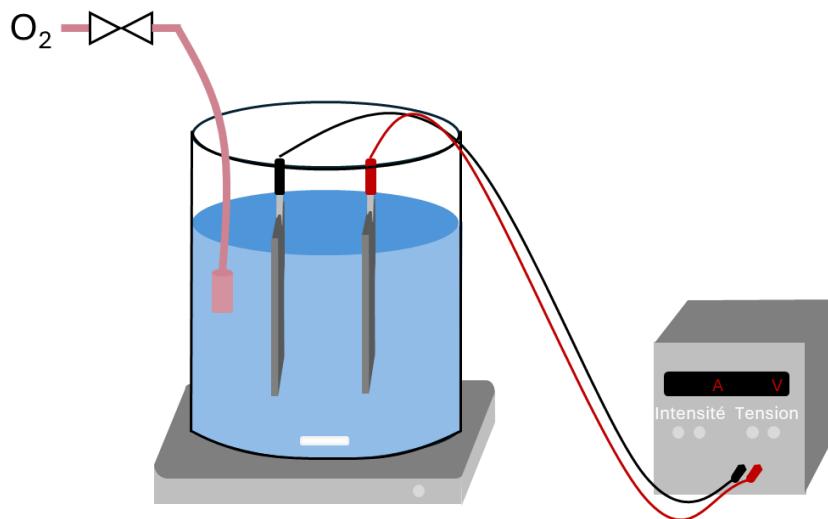
L'optimisation numérique a été validée par des essais additionnels en triplicatas à une échelle de laboratoire plus élevée permettant de traiter 200 g de RDF secs. Les RDF ainsi traités ont été davantage caractérisés (*i.e.*, minéralogie, comportement géochimique). Leur stabilité géochimique a été évaluée à court- et moyen-terme. L'effluent final contaminé en As et Sb a été traité par neutralisation-coagulation ou électrocoagulation.

#### **3.5.2.4. Traitement de l'effluent final contaminé en arsenic et antimoine**

L'efficacité de la neutralisation-coagulation et l'électrocoagulation à immobiliser l'As et le Sb dans des boues ferriques a d'abord été évaluée à l'aide de solutions à 20 mg/L d'As(V). Ces solutions ont été préparées en mélangeant une source d'As à de l'eau déionisée à un pH ajusté de  $1,8 \pm 0,1$  et ont été conservées jusqu'à une semaine à 5 °C.

Pour le traitement par neutralisation-coagulation, la chaux a été utilisée comme agent de neutralisation en raison de son coût faible et de sa grande utilisation industrielle, notamment dans le procédé boues haute densité employé dans l'industrie minière (Kuyucak *et al.*, 2012). Différentes concentrations de chaux, entre 0,5 et 1 g/L, induisant une hausse du pH entre 3 et 10, ainsi que 150 mg/L de Fe, correspondant à un rapport molaire Fe/As supérieur à 4, ont été ajoutés aux solutions dans des erlenmeyer de 250 mL. Le système a

été mélangé pendant trente minutes à une vitesse de 200 tr/min sur une plaque agitatrice. Les solutions finales ont été récupérées par filtration Büchner avec des filtres d'une porosité de 0,45 µm, puis caractérisés (*i.e.*, pH, Eh, métaux dissous). Les boues obtenues par neutralisation-coagulation ont été introduites à nouveau dans le procédé pour réaliser un traitement en boucle, type boues hautes densité, afin d'en améliorer l'efficacité (Kuyucak *et al.*, 2012). Pour l'électrocoagulation, le dispositif expérimental consistant en une cellule de 2 L équipée de deux électrodes sacrificielles en Fe, distancées de 0,1 cm, connectées à une source de courant continu (Maisheng MS-3010D) entre 0 et 20 V et d'une entrée d'air à débit constant (*i.e.*,  $8,5 \pm 0,5$  mg/L) (Fig. 3.4). Les électrodes étaient poncées, trempées dans de l'acide chlorhydrique à 10 %, et nettoyées à l'eau déminéralisée avant chaque expérience. Les essais d'électrocoagulation ont été réalisés pendant trente minutes sur une plaque agitatrice à 300 tr/min dans différentes densités de courant, entre 125 et 500 A/m<sup>2</sup>. L'intensité et la tension électrique ont été mesurées au début et à la fin de l'essai. Les boues obtenues ont été séchées à 40 °C et pesées à l'aide d'une balance de précision (Sartorius). Leur composition métallique a été déterminée par FRX.



**Figure 3.4** Dispositif expérimental d'électrocoagulation

Après étude préliminaire, l'électrocoagulation a été retenue en tant que méthode de traitement de l'effluent final. L'effluent final obtenu en conditions optimales a uniquement été traité par électrocoagulation en raison de son efficacité supérieure. Le traitement a été réalisé à une densité de courant fixée à  $500 \text{ A/m}^2$  sur une plaque agitatrice fonctionnant à 600 tr/min pendant quarante-cinq minutes. L'effluent a été échantillonné à différents points dans le temps pour réaliser un suivi cinétique de l'enlèvement de l'As et du Sb. L'intensité et la tension électrique ont été mesurées au début et à la fin de l'essai. Après traitement, l'effluent traité a été récupéré par filtration Büchner avec des filtres d'une porosité de 0,45  $\mu\text{m}$  et caractérisé (*i.e.*, pH, Eh, composition élémentaire et ionique) afin de quantifier l'efficacité de l'enlèvement. Les boues obtenues dans les conditions optimales ont été séchées à 40 °C, pesées par une balance de précision (Satorius), puis soumises à différentes caractérisations chimiques et minéralogiques. Leur stabilité géochimique a été évaluée par différents essais statiques (*i.e.*, TCLP, SPLP, FLT).

### **3.5.2.5. *Composition chimique et minéralogique des résidus traités et des boues***

La composition chimique des RDF et des boues après traitement a été déterminée en réconciliant les données obtenues par (i) analyse S/C selon la méthode ASTM E1915-07A, (ii) ICP-OES après digestion complète à 4 acides (acides nitrique, perchlorique, fluorhydrique, chlorhydrique) et (iii) FRX sur des échantillons désagglomérés en utilisant la méthode EQUA-GEOLOGICAL. Des analyses par MEB-EDS ont également été réalisées avec une résolution de 7  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  afin de quantifier le taux de dissolution de la löllingite et l'arsénopyrite et d'identifier une potentielle sélectivité du procédé.

## **3.6. Evaluation de l'efficacité des procédés de stabilisation pour le traitement des résidus**

La stabilisation des RDF a été étudiée par passivation chimique et par (bio)calcification à l'échelle laboratoire.

### **3.6.1. *Essais de passivation chimique***

La passivation chimique a été étudiée avec des agents inorganiques et organométalliques composés de Fe, silicates et pyrocatechol. L'influence des conditions opératoires a été évaluée grâce à un design expérimental statistique de type Box-Behnken.

### **3.6.1.1. Synthèse des solutions de passivation**

Les agents de passivation utilisés durant les essais préliminaires ont inclus des silicates, un complexe Fe-silicate, un complexe Fe-catéchol et un complexe Si-catéchol. La solution de silicates a été produite en ajoutant le réactif pur à de l'eau déionisée dans des concentrations entre 2 et 20 mM. Le complexe Fe-silicate a été produit en mélangeant des ions de Si et des ions de  $\text{Fe}^{2+}$  dans un rapport molaire de 1:2, à des concentrations entre 2 et 25 mM de silicates et à température ambiante pendant dix minutes. Les complexes Fe-catéchol et Si-catéchol ont été synthétisés, suivant les procédures respectives de Li *et al.* (2021) et Yuniati *et al.* (2015), en mélangeant une source de catéchol à des ions de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de Si, à des concentrations entre 1 et 10 mM de pyrocatechol et- en présence de 0,1 M de NaCl. Le pH des solutions a été ajusté à  $7,5 \pm 0,2$  en utilisant de l'acide chlorhydrique ou de la soude selon le pH initial. Les solutions ont été conservées à 5 °C jusqu'à trois jours.

### **3.6.1.2. Sélection des agents de passivation d'intérêt**

Pour évaluer l'effet de la présence du Fe et des silicates sur l'efficacité de la passivation et sélectionner les agents d'intérêt, des essais préliminaires ont été réalisés en batch dans des Erlenmeyers de 100 mL. Pour ce faire, 5 g de RDF secs ont été mis en contact avec les solutions de passivation synthétisées à différentes concentrations, entre 2 et 100 mM, dans un rapport solide-liquide de 10 %. Le système a été mélangé pendant quatre heures à une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Les effluents finaux ont été récupérés après 4 h par filtration Büchner avec des filtres d'une porosité de 0,45 µm, puis leur pH et leur composition (*i.e.*, éléments, anions, carbone organique total – COT) ont été mesurés. Les RDF passivés ont été séchés à 60 °C pendant 1 à 5 jours. Leur composition métallique a été semi-quantifiée par FRX. Leur stabilité géochimique a été estimée par un essai FLT (Hageman, 2007) afin de comparer les quantités lixivierées d'éléments, dont l'As et le Sb, avant ( $Q_{\text{ini}}$ ) et après ( $Q_p$ ) traitement et d'en déduire l'efficacité de la passivation ( $E_p$ ) (**Eq. 3.5**). La lixiviation des éléments a été quantifiée à partir de la concentration élémentaire ( $C_{\text{FLT, } p}$  et  $C_{\text{FLT, } \text{ini}}$ ) et du volume ( $V_{\text{FLT}}$ ) des lixiviat issus des essais FLT, ainsi que de la composition ( $C_{\text{ini}}$ ) et de la masse ( $m_s$ ) des RDF (**Eq. 3.6 et 3.7**). La solubilisation des éléments pendant la réaction de passivation a

été considérée afin d'affiner la précision des bilans massiques, et ce, en déterminant la composition ( $C_p$ ) et le volume ( $V_p$ ) des effluents finaux.

$$E_p (\%) = 1 - Q_p / Q_{ini} \quad \text{Equation 3.5}$$

$$Q_p (\text{mg}_{\text{As}}) = C_{\text{FLT}, p} \cdot V_{\text{FLT}} / (C_{\text{ini}} \cdot m_s - C_p \cdot V_p) \quad \text{Equation 3.6}$$

$$Q_{ini} (\text{mg}_{\text{As}}) = C_{\text{FLT, ini}} \cdot V_{\text{FLT}} / C_{\text{ini}} \cdot m_s \quad \text{Equation 3.7}$$

### 3.6.1.3. Influence des conditions opératoires sur la passivation par une approche statistique

Seuls les complexes Fe-silicate et Fe-catéchol ont été considérés à la suite de l'étude préliminaire. L'influence de la concentration des agents de passivation, du temps de contact, du temps de séchage et de leurs interactions potentielles sur l'efficacité du traitement a été évaluée à l'aide d'un plan d'expériences Box-Behnken. La gamme de valeurs des paramètres étudiés a été sélectionnée à partir des résultats des expériences préliminaires (**Tableau 3.3**).

**Tableau 3.3** Niveaux des paramètres indépendants modélisés pour la passivation

Paramètre	Nom	Unité	Niveau min. (-1)	Niveau max. (+1)	Niveau inter. (0)
A	Concentration	mM	2,0	20	11
B	Temps de contact	h	0,2	6,0	3,1
C	Temps de séchage	j	1,0	5,0	3,0

Les conditions optimales de la passivation à l'échelle laboratoire ont été identifiées en utilisant l'algorithme d'optimisation numérique proposé par le logiciel Design-Expert v23. Les objectifs de l'optimisation numérique ont été fixés pour assurer la désirabilité de la réponse du modèle tout en minimisant les impacts environnementaux et économiques liés à l'utilisation des agents de passivation et au temps de séchage (**Tableau 3.4**). Le même niveau d'importance et poids ont été accordés aux paramètres des deux modèles de traitement, excepté la remobilisation des agents de passivation pour lequel une pondération

plus importante a été accordée pour la passivation organométallique en raison de l'impact connu du carbone organique sur la mobilité de l'As (Campbell et Nordstrom, 2014). L'optimisation numérique a été validée par des essais additionnels en triplicatas réalisés à une échelle de laboratoire plus élevée avec 200 g de RDF secs. Les RDF ainsi passivés ont été davantage caractérisés afin d'identifier des changements dans la composition chimique, minéralogique et le fractionnement des éléments. Leur comportement géochimique a été évalué sur le court- (*i.e.*, TCLP, SPLP, FLT) et moyen-terme (*i.e.*, mini-cellules d'altération).

**Tableau 3.4** Niveaux d'importance et poids dans l'optimisation des conditions opératoires de la passivation

	Concentration (mM)	Temps de contact (h)	Temps de séchage (j)	Remobilisation des agents (%)	Efficacité (%)
<b>Passivation avec Fe-silicates</b>					
Importance	3	2	4	3	5
Poids	-	-	-	-	0,5 (min)
<b>Passivation avec Fe-catéchol</b>					
Importance	3	2	4	5	5
Poids	-	-	-	-	0,1 (min)

#### **3.6.1.4. Composition chimique et minéralogique des résidus passivés**

Les caractérisations chimiques et minéralogiques des RDF passivés ont contribué à l'identification des mécanismes de stabilisation de l'As. La composition chimique des RDF passivés a été déterminée en réconciliant les données obtenues par (i) analyse S/C selon la méthode ASTM E1915-07A, (ii) ICP-OES après digestion complète à 4 acides (acides nitrique, perchlorique, fluorhydrique, chlorhydrique) et (iii) FRX sur des échantillons désagglomérés en utilisant la méthode EQUA-GEOLOGICAL. Les différentes phases minérales, leurs morphologies et leur composition chimique ont été évaluées par IOS Geoscience (Chicoutimi, Canada) à l'aide d'un MEB-EDS. Les échantillons solides analysés ont été soumis à une étape de préconcentration en lit fluidisé afin de faciliter

l’observation des minéraux denses (e.g., sulfures, minéraux porteurs d’As). La formation des liaisons de passivation a été davantage investiguée à l’aide d’un spectromètre de masse secondaire à temps de vol (ToF-SIMS, TOF-SIMS IV GmbH, Münster) avec une sonde d’une profondeur maximale d’élévant à 10 Å. Les RDF avant et après traitement ont été bombardés avec une source d’ions primaires Bi<sup>+</sup> à une énergie de 25 keV. Les mesures ont été réalisées à une pression stable de 2.10<sup>-7</sup> mbar. Les charges ont été efficacement compensées à l’aide d’un canon à électrons. Les spectres d’ions positifs et négatifs ont été respectivement calibrés à l’aide des pics H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>+</sup> et H<sup>-</sup>, C<sup>-</sup>, CH<sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sup>-</sup>. La largeur du pic H<sup>+</sup> sur un échantillon de silicium (Si) était de 0,71 ns et la résolution massique était inférieure à 8 000 pour 29Si<sup>+</sup>. Deux images de 200 x 200 µm ont été ainsi produites par polarité et par échantillons de RDF.

### 3.6.2. Essais de (bio)calcification

La (bio)calcification a été étudiée en climat tempéré et froid selon deux approches d’activité microbienne : la bioaugmentation et la biostimulation.

#### 3.6.2.1. Bioaugmentation des résidus

Une souche commerciale de *Sporosarcina pasteurii* (ATCC 11859) a été utilisée pour initier la réaction de (bio)calcification par bioaugmentation. La souche a d’abord été activée en suivant le protocole du fournisseur (Yoon *et al.*, 2023), puis incubée dans un milieu de croissance liquide ou gélose à 30 °C et 150 tr/min. Plus précisément, ce milieu était composé de 20 g/L d’extract de levures, 10 g/L de sulfate d’ammonium, 15,8 g/L de tampon tris et/ou 15 % d’agar à un pH ajusté de 9,0. Les solutions primaires de réactifs ont été stérilisées en autoclave à 121 °C pendant vingt minutes avant d’être mélangées pour produire le milieu de croissance. Toutes les solutions primaires, bactériennes et les géloses ont été conservées à 4 °C pendant quatre mois. La cinétique de croissance de la souche a été déterminée en réalisant des mesures de densité optique à 600 nm pendant 72 h à l’aide d’un spectromètre UV-vis (GE Biochrom Ultraspec 2100 Pro). La concentration cellulaire a été quantifiée en inoculant les solutions bactériennes produites à 24, 48 et 72 heures d’incubation sur des géloses après dilution par des facteurs 10<sup>3</sup> à 10<sup>9</sup>. Ces mesures ont permis d’identifier le temps d’incubation nécessaire à l’atteinte du stade exponentiel de croissance. Les résultats ont été validés en répliquant ces mesures durant différents jours.

Après incubation optimale, les solutions bactériennes ont été centrifugées pour en extraire les cellules. 1 % (v/v) des cellules *S. pasteurii* ont été remises en suspension dans une solution contenant 5 g/L du milieu de croissance frais, 20 g/L d'urée, 10 g/L de chlorure d'ammonium et 2 g/L de carbonate de sodium afin de stimuler l'activité enzymatique des bactéries avant d'initier la réaction de (bio)calcification.

### **3.6.2.2. Biostimulation des résidus**

Une analyse taxonomique des RDF, dont la méthodologie est détaillée à la **section 3.6.5**, a été réalisée afin d'identifier et quantifier la potentielle présence d'espèces bactériennes capables d'hydrolyser l'urée pour induire la (bio)calcification. Le milieu de croissance par biostimulation a été choisi en couplant les données répertoriées dans la littérature pour ces espèces. Il a été composé de 10 g/L d'extrait de levures et 5 g/L de glucose pour stimuler les bactéries, de 20 g/L d'urée pour stimuler l'activité enzymatique, de 5 g/L de NaCl et 2,5 g/L de NaHCO<sub>3</sub> pour prévenir les chocs salin ou acides.

### **3.6.2.3. Équipement et conditions opératoires de la (bio)calcification**

Les essais de (bio)calcification ont été réalisés par mélangeage, car cette méthode est plus adaptée à l'échelle étudiée. Des colonnes cylindriques en acrylique d'un volume de 50 mL et d'un diamètre interne de 3 cm ont été utilisées. Vingt-quatre colonnes ont été installées afin d'étudier la (bio)calcification dans huit conditions différentes en triplicata, dont (i) une colonne contrôle contenant du sable fin (*i.e.*, granulométrie des grains inférieure à 100 µm) pour valider l'adéquation du protocole de (bio)calcification et évaluer préliminairement le potentiel effet néfaste de la composition des RDF, (ii) une colonne contrôle de RDF sans bioaugmentation ou biostimulation afin d'évaluer l'importance de ces approches sur la réaction, (iii) une colonne de calcification chimique et (iv) pour chaque approche, trois colonnes pour lesquelles la concentration de réactifs chimiques et la température de cure ont varié entre 0,5 et 1 M ainsi que 5 et 20 °C respectivement (**Tableau 3.5**). La biocalcification a été induite suivant trois étapes (**Fig. 3.5**) définies selon des travaux antérieurs (He *et al.*, 2023b ; Kang *et al.*, 2022 ; Yin *et al.*, 2021). Premièrement, 10 g de RDF ou de sable ont été mis en contact, pendant un jour, avec les solutions bactériennes dans un rapport solide-liquide correspondant à la porosité de la matrice solide pour stimuler la croissance microbienne.

**Tableau 3.5** Design expérimental des essais de (bio)calcification

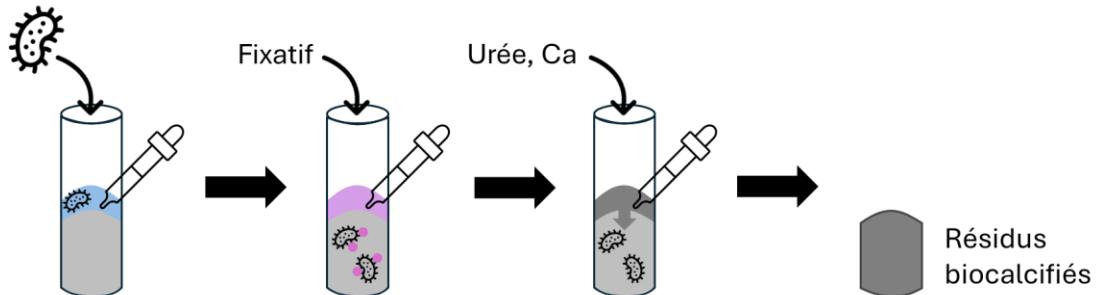
	<b>Matrice</b>	<b>Densité de solide</b>	<b>Solution vides (mg/g)</b>	<b>Solution bactérienne</b>	<b>Concentration des réactifs chimiques (M)</b>	<b>Température (°C)</b>
<b>1</b>	Sable	0,5		BA	1,0	20
<b>2</b>	RDF	0,9		ED	1,0	20
<b>3</b>	RDF	0,9		n/a	2,0	20
<b>4</b>	RDF	0,9		BA	0,5	20
<b>5</b>	RDF	0,9		BA	1,0	20
<b>6</b>	RDF	0,9		BA	1,0	5
<b>7</b>	RDF	0,9		BS	0,5	20
<b>8</b>	RDF	0,9		BS	1,0	20
<b>9</b>	RDF	0,9		BS	1,0	5

BA : *bioaugmentation* ; BS : *biostimulation*

Les surnageants ont été pipetés pour quantifier leur pH, leur conductivité électrique et le rejet secondaire en azote ammoniacal relargué. Ensuite, les communautés microbiennes ont été fixées aux RDF ou au sable à l'aide d'une solution de fixation visant à initier la calcification. 1,5 mL d'une solution contenant 75 mM d'urée et 50 mM d'une source de Ca (*i.e.*, CaCl<sub>2</sub>) ont été ajoutés aux colonnes pendant deux heures. Les surnageants ont été pipetés puis caractérisés (*i.e.*, pH, conductivité électrique, composition). Finalement, une solution contenant de l'urée, une source de Ca (*i.e.*, CaCl<sub>2</sub>) et une source d'ammonium (*i.e.*, NH<sub>4</sub>Cl) dans un rapport molaire de 1,5:1:1 et au pH ajusté à 9,0 a été ajoutée pendant un jour. Cette dernière étape a été réitérée pour réaliser deux cycles consécutifs de calcification. La calcification chimique, quant à elle, a été réalisée en suivant 2 étapes. Du bicarbonate de soude et une source de Ca (*i.e.*, CaCl<sub>2</sub>) ont été mélangés dans un rapport molaire de 2:1 pendant dix minutes puis dégazés. La solution a ensuite été ajoutée aux RDF à un pH ajusté de 9,0. Les résidus (bio)calcifiés ont été solidifiés dans les colonnes pendant trente jours sur paillasse à température ambiante (*i.e.*, 20 °C) ou en réfrigérateur (*i.e.*, 5 °C). Ils ont ensuite été séchés à 70 °C dans un four à induction pendant douze heures.

avant démoulage, puis caractérisés (*i.e.*, composition chimique, minéralogique, microbienne).

BA : souche commerciale  
BS : liquide nutritionnel



**Figure 3.5** Procédure de biocalcification

### 3.6.2.4. Suivi des paramètres physicochimiques durant la réaction de (bio)calcification

La qualité physicochimique des surnageants a été déterminée afin de suivre l'avancement de l'hydrolyse de l'urée et de la précipitation des carbonates. Les équipements et protocoles utilisés pour chaque analyse sont détaillés à la **section 3.7**. La conductivité électrique des surnageants ( $CE_{sng}$ ), de la solution d'urée initiale ( $CE_{ini}$ ) et la concentration en azote ammoniacal ( $NH_4^+$ ) dans le rejet secondaire ont été déterminés afin de calculer le taux de conversion de l'urée (**Eq. 3.8 et 3.9**) tel que proposé par de précédentes études (Joo *et al.*, 2025 ; Spencer *et al.*, 2023 ; Chen et Achal, 2019).

$$r = 11,1 \cdot (CE_{sng} - CE_{ini}) \quad \text{Equation 3.8}$$

$$r = \frac{1}{2} \cdot ([NH_4]_{ini} - [NH_4]_{sng}) / [U\acute{e}e]_{ini} \quad \text{Equation 3.9}$$

La composition chimique a été déterminée afin de quantifier la consommation de Ca, paramètre déterminant de la précipitation de la calcite, et la potentielle mobilité de l'As et

du Sb durant le traitement. La masse des RDF (bio)calcifiés et la hauteur du front visuel de (bio)calcification ont été mesurée pour évaluer la précipitation des carbonates.

### **3.6.2.5. Composition chimique, minéralogique et microbiologique des résidus (bio)calcifiés**

L'ensemble des caractérisations chimiques et minéralogiques a contribué à déterminer l'efficacité de la (bio)calcification et élucider les mécanismes de stabilisation de l'As. La composition élémentaire des RDF (bio)calcifiés a été semi-quantifiée sur des échantillons broyés et homogénéisés par FRX, en utilisant la méthode EQUA-Geological. Les minéraux présents dans les (bio)ciments ont été identifiés par SGS (Lakefield, Canada) à l'aide d'un DRX équipé d'une co-radiation à 40 mA/35 kV avec un pas de balayage de  $2\theta$  dans une plage de 6 à  $80^\circ$  puis quantifiés par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel Diffrac Topas 7. Les groupements fonctionnels des précipités de carbonates ont aussi été identifiés et semi-quantifiés grâce à l'acquisition de 64 scans par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Shimadzu IR Tracer-100). Les échantillons (bio)cimentés ont été dilués dans une matrice de bromure de potassium (KBr) afin d'obtenir un mélange à 1 %, puis analysés en mode réflexion diffuse totale atténuée (DRIFT). Les spectres ont été acquis dans la gamme de longueur d'ondes entre 400 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La morphologie et la composition des précipités carbonatés a été déterminée à l'aide d'un MEB-EDS par IOS Geoscience (Chicoutimi, Canada).

L'analyse taxonomique des RDF avant et après biocalcification a été réalisée par Metagenom Bio Life Science Inc. (Waterloo, Canada) afin de déterminer notamment le taux de mortalité des espèces microbiennes. L'ADN génomique des échantillons a été extrait à l'aide d'un kit d'isolation Sox. Pour chaque échantillon, 3 exemplaires d'ADN ont été regroupés, homogénéisés avec un gel d'agarose à 2 % et caractérisés par fluorescence (Qubit dsDNA HS Assay Kit, Thermo Fischer). Le séquençage de l'ADN a été réalisé à l'aide du kit MiSeq Reagent v2. Les séquences ont été démultiplexées pour le traitement. Le traitement des séquences a impliqué l'utilisation de cutadapt pour la suppression des amorces (Martin, 2011) et la construction d'une table d'abondance à l'aide de DADA2 v1.22 pour l'inférence des séquences et la correction des erreurs (Callahan *et al.*, 2016). Les lectures ont été tronquées en fonction de la diminution des scores de qualité, et les

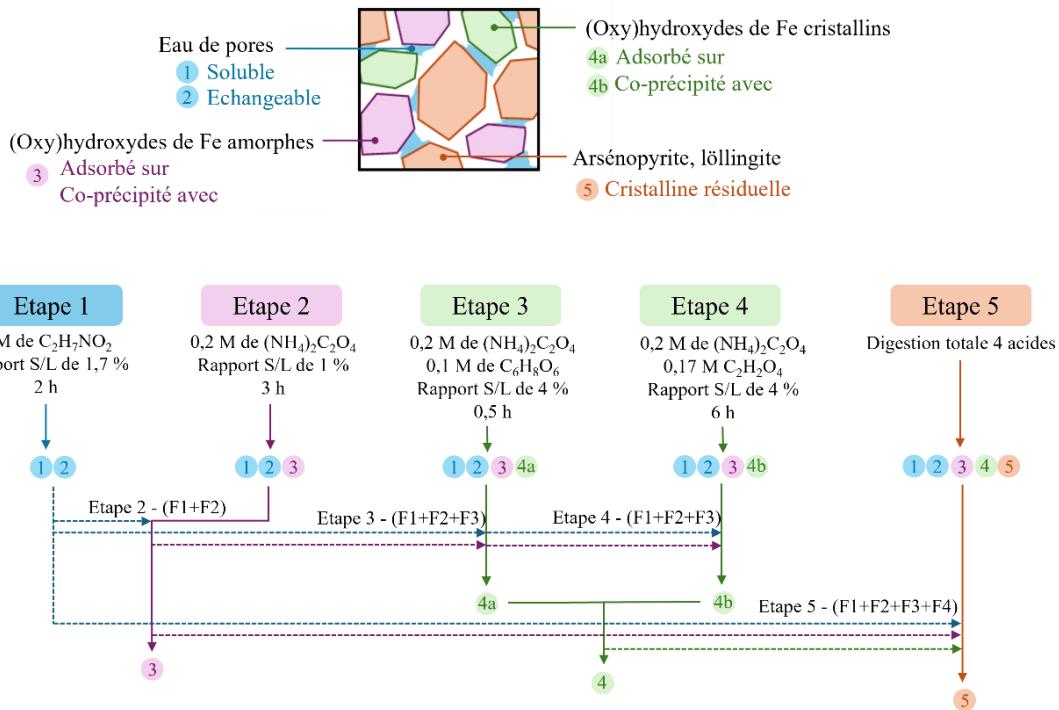
chimères ont été supprimées conformément aux recommandations standards. Le nettoyage des données comprenait l'élimination des séquences non ciblées, telles que celles provenant des organelles (chloroplastes, mitochondries) et des erreurs de séquençage. L'assignation taxonomique a été effectuée à l'aide de la fonction IdTaxa du package DECIPHER (Murali *et al.*, 2018), avec la base de données SILVA 138 à 99% pour les marqueurs 16S/18S et UNITEdb v8 pour les marqueurs ITS (Nilsson *et al.*, 2018). Le filtrage des variantes d'amplicons rares est couramment appliqué pour réduire les biais; toutefois, seuls les échantillons comportant moins de 5 000 lectures de séquences ont été exclus. Une normalisation de la taille a ensuite été appliquée en raréfiant tous les échantillons afin d'égaler la profondeur de séquençage minimale retenue, dans le but de minimiser l'influence de cette profondeur sur les estimations de diversité lors des analyses statistiques ultérieures.

### **3.7. Evaluation du comportement géochimique des résidus**

Le comportement géochimique des différentes fractions granulométriques (*i.e.*, supérieure à 32 µm, entre 20 et 32 µm ou inférieure à 20 µm) des RDF avant et après traitement et des rejets secondaires a été évalué de manière approfondie par une approche combinant des essais statiques et cinétiques dans différentes conditions.

#### **3.7.1. Fractionnement de l'arsenic par extraction en parallèle**

La lixiviation de l'As et du Sb est régie, entre autres, par les phases minérales auxquelles ils sont associés. Celles-ci ont été déterminées en suivant une procédure d'extraction sélective non séquentielle (Rakotonimaro *et al.*, 2021 ; Turunen *et al.*, 2016). Les RDF et les boues de traitement ont été mis en contact avec cinq solutions d'extraction à réactivité croissante (**Fig. 3.6**) pour estimer le fractionnement des contaminants dans la phase soluble (F1), facilement échangeable (F2), adsorbée à des (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3), adsorbée sur ou co-précipité avec des (oxy)hydroxydes de Fe cristallins (F4) et la fraction cristalline résiduelle (*i.e.*, les minéraux primaires) (F5). La lixiviation des éléments associés à chaque phase minérale est estimée en déduisant leur quantité solubilisée dans la/les étape(s) d'extraction plus faible(s) ( $n-1$ ) de leur quantité solubilisée dans l'étape d'extraction ciblée ( $n$ ).



**Figure 3.6** Procédure d'extraction en parallèle (traduite de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

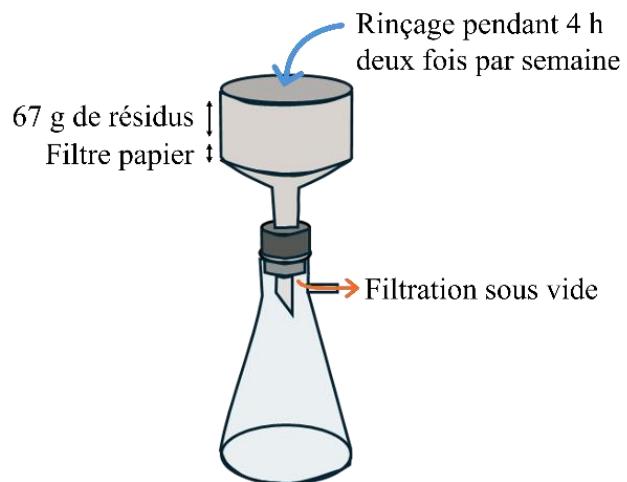
### 3.7.1. Essais statiques de lixiviation des contaminants

La lixiviation des contaminants, dont l'As et le Sb, a d'abord été quantifiée à l'aide d'essais statiques de stabilité géochimique dont (i) un essai TCLP avec de l'acide acétique pour qualifier la dangerosité des rejets d'un point de vue réglementaire (US EPA, 1992a), (ii) un essai SPLP avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique, simulant l'effet de précipitations acides sur la qualité des eaux souterraines (US EPA, 1992b) et (iii) un essai FLT en conditions de pH neutre (Hageman, 2007). Pour les RDF (bio)calcifiés, un essai statique inspiré du Tank Leaching Test (TLT) a été utilisé. Les RDF (bio)calcifiés ont été exposés à 10 mL d'eau déionisée par  $cm^2$  d'échantillon exposé, tel que recommandé par le TLT, mais dans une durée courte de cinq minutes. Ce choix a été réalisé afin de comparer de manière plus pertinente la lixiviation des contaminants dans les RDF avant (*i.e.*, FLT) et après (bio)calcification, ainsi qu'en considérant la rapide perte de stabilité physique des RDF (bio)calcifiés. Les conditions opératoires des essais sont détaillées dans les travaux précédemment cités et dans les articles en **Annexes A, B et C**. Les propriétés

physicochimiques (*i.e.*, pH, Eh) des mélanges ont été mesurées au début et à la fin de chaque essai. Les lixiviats ont été récupérés à l'aide d'une seringue filtrante à une porosité de 0,45 µm puis caractérisés (*i.e.*, pH, Eh, éléments dissous). Leur qualité a été comparée aux seuils réglementaires fixés par le REMMD à titre indicatif seulement, et ce, afin d'identifier le procédé le plus efficace à limiter la génération de DNC-As.

### 3.7.2. Essai cinétique de lixiviation des contaminants

Le comportement géochimique des RDF avant, après traitement et des fractions granulométriques (*i.e.*, supérieure à 32 µm, entre 20 et 32 µm ou inférieure à 20 µm) a davantage été évalué à l'aide de mini-cellules d'altération mises en place suivant la méthode développée par Cruz *et al.* (2001). Chaque mini-cellule d'altération comprenait 67 g d'échantillon sec placés sur un filtre d'une porosité de 0,45 µm (**Fig. 3.7**). 15 % (p/p) de quartz fin (*i.e.*,  $d_{80}$  égal à 50 µm) a été ajouté à la mini-cellule contenant la fraction granulométrique fine (*i.e.*, inférieure à 20 µm) pour y faciliter l'écoulement de l'eau. Les RDF ont été exposés, deux fois par semaine, à 0,75 L/kg d'eau déionisée (*i.e.*, 50 mL pour 67 g d'échantillon) pendant 4 h.



**Figure 3.7** Schématisation d'une mini-cellule d'altération (traduite de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

Les lixiviats ont été récupérés par filtration Büchner. Les valeurs de pH, d’Eh et de conductivité électrique, leur composition élémentaire, anionique et la spéciation de l’As ont été déterminées afin d’estimer l’effet des traitements sur la qualité physicochimique des eaux de DM et sur la lixiviation à moyen-terme des contaminants. Tel quel précédemment, des comparaisons aux seuils réglementaires fixés par le REMMD ont été réalisées à titre indicatif seulement afin d’identifier le procédé le plus efficace à limiter la génération de DNC-As et ne permettent pas de garantir que l’atteinte de la valeur seuil garantira la non-génération de DNC-As sur le terrain et inversement. Des matrices de corrélation ont été générées en utilisant le package *corrplot* de RStudio pour identifier de potentielles associations entre la lixiviation des éléments à moyen-terme.

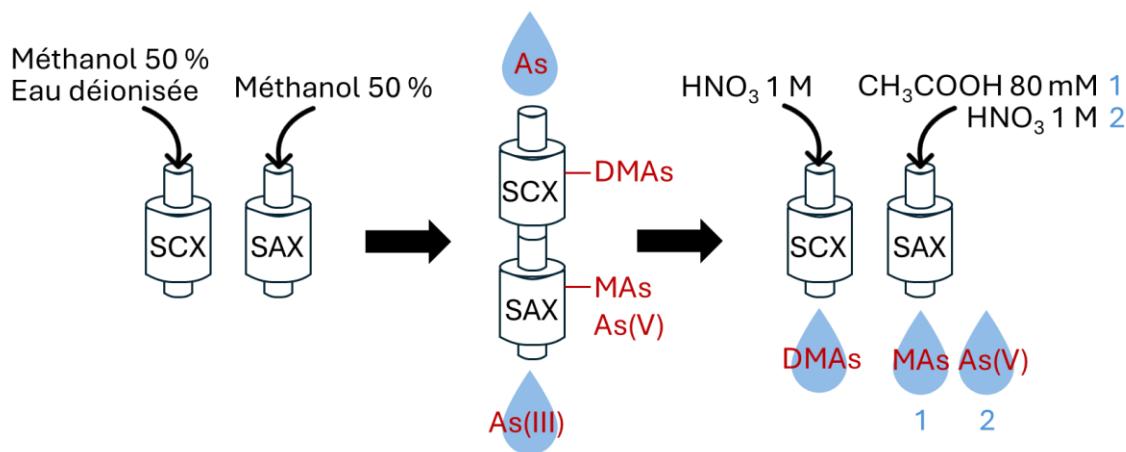
### **3.8. Analyses physicochimiques des eaux de procédé et lixiviats**

Les valeurs de pH et d’Eh des solutions initiales, effluents finaux et des lixiviats ont été mesurées à l’aide d’une électrode à double jonction couplée à un multimètre Hanna HI5522 ou VWR Symphony SB90M5 respectivement. Les électrodes ont été calibrées quotidiennement avec des solutions standards (*i.e.*, pH 4, 7 et 10) pour garantir l’exactitude des mesures. La conductivité électrique des solutions initiales, effluents finaux et des lixiviats a été déterminée par un conductimètre (Traceable Expanded Range) équipé d’une sonde époxy et dont la calibration était validée avec une solution contrôlée (*i.e.*, 1 413 mS/cm) avant chaque série de mesures.

La solution initiale de Fe-catéchol a été analysée par spectrométrie UV-visible dans un gamme de longueur d’ondes entre 250 et 850 nm afin d’identifier la taille du complexe de coordination (Li *et al.*, 2021).

La composition élémentaire des effluents finaux et des lixiviats a été déterminée par ICP-OES (Agilent 5800 Vertical Dual View) après calibration à l’aide de solutions multi-éléments certifiées (Agilent Technologies, TruQ). Des blancs composés d’HNO<sub>3</sub> à 5 % et des solutions contrôlées étaient analysées tous les vingt à trente échantillons pour valider la qualité des résultats analytiques. Pour les essais de biocalcification, la teneur en N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> des surnageants a été déterminée avec une électrode sélective (Orion High Performance) après calibration avec des solutions certifiées ACS.

Les teneurs en anions et en COT dans les lixiviats des mini-cellules d’altération ont été estimées à partir d’échantillons composites produits bimensuellement en mélangeant proportionnellement les lixiviats obtenus à chaque rinçage. La concentration en anions a été évaluée par chromatographie ionique (CI) (Methrom 940 Professional IC Vario) à l’aide d’une colonne de séparation Supp 5 fonctionnant avec une solution tampon composée de 1,0 mM de  $\text{NaHCO}_3$  et de 3,2 mM de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pour les essais de passivation organométallique, les teneurs en COT dans les effluents finaux et les lixiviats ont été quantifiées à l’aide d’un analyseur TOC-L (Shimadzu) après calibration avec des solutions standards. Les échantillons composites ont aussi été utilisés pour déterminer la spéciation de l’As dans les lixiviats par le biais de cartouches d’extraction (*i.e.*, SCX, SAX) (Watts *et al.*, 2010). Les cartouches ont été préconditionnées et éluées avec des solutions d’extraction à réactivité croissante afin de quantifier séparément l’As sous la forme d’espèces à l’état de valence +III, +V, d’espèces méthylées (MAs) et diméthylées (DMAAs) (**Fig. 3.8**).



**Figure 3.8** Procédure d’évaluation de la spéciation de l’As

### 3.9. Données source des produits chimiques

Différents produits chimiques ont été utilisés dans les procédés de traitement des RDF. Les données de fournisseur, de CAS et de pureté sont répertoriées dans le **Tableau 3.6**.

**Tableau 3.6** Formule, fournisseur et pureté des produits chimiques utilisés durant les essais expérimentaux à l'échelle de laboratoire

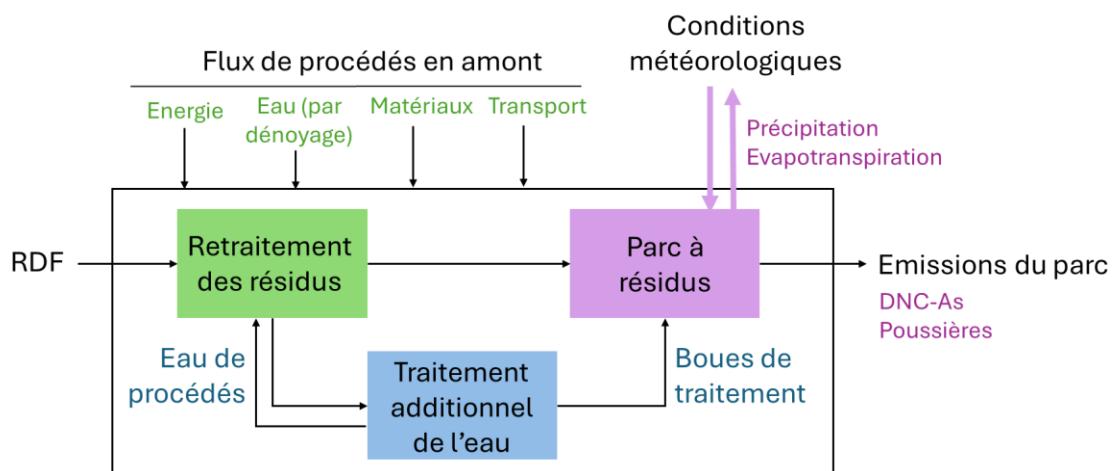
	Formule	Fournisseur	CAS	Pureté (%)
<b>Séparation hydrométallurgique</b>				
Acide chlorhydrique	HCl	VWR Chemicals	7647-01-0	37
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	Fischer Chemical	7697-37-2	70
Acide oxalique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	VWR Chemicals	6153-56-6	99
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fischer Chemical	7664-93-9	95
Chaux	Ca(OH) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	1305-62-0	95
EDTA	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Sigma Aldrich	6381-92-6	99
Soude	NaOH	Laboratoire Mat	1310-73-2	98
Source d'As	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	10048-95-0	98
<b>Passivation chimique</b>				
Sel	NaCl	VWR Chemicals	7647-14-5	99
Source de Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub>	Anachemia VWR	7782-63-0	99
Source de Fe <sup>3+</sup>	FeNO <sub>3</sub>	Anachemia VWR	7782-61-8	99
Source de Si	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	6834-92-0	99
Pyrocatechol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Thermo Scientific	120-80-9	99
<b>(Bio)calcification</b>				
Agar	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	Sigma Aldrich	9002-18-0	99
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl	Sigma Aldrich	12125-02-9	99
Extrait de levures	-	Difco	8013-01-2	99
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	VWR Chemicals	50-99-7	
Sulfate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fischer Chemical	7789-20-2	99
Source de Ca	CaCl <sub>2</sub>	Laboratoire Mat	10043-52-4	96
Source de CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Fischer Chemical	144-55-8	99
Tris buffer	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	Fischer BioReagents	6976-37-0	99
Urée	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	VRW Chemicals	57-13-6	99

### 3.10. Analyse du cycle de vie des stratégies de gestion des résidus

L'empreinte environnementale associée au traitement des RDF par hydrométallurgie, passivation et biocalcification a été évaluée par l'ACV d'un système « berceau à la tombe ». L'ACV a été réalisée, conformément aux normes ISO 14040 et 14044, suivant les étapes suivantes : (i) la définition des objectifs et des frontières du système, (ii) l'inventaire des données, (iii) l'évaluation des impacts et (iv) leur interprétation. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel SimaPro LCA v9.6 et de la base de données ecoinvent v10. Dix catégories d'impact ont été considérées dont le changement climatique, l'acidification de l'eau douce et terrestre, l'eutrophisation de l'eau douce et marine, la formation de particules dans l'air et la raréfaction de l'eau quantifiés par la méthode IMPACT World v1.04, ainsi que la toxicité humaine cancérogène, non-cancérogène et l'écotoxicité des eaux déterminés à l'aide du modèle USEtox 2.1.

#### 3.10.1. Objectif et frontières du système

L'objectif de l'ACV était de comparer l'empreinte environnementale des procédés de traitement des RDF entre eux et avec le scénario de référence actuel d'entreposage des RDF sur site. L'unité fonctionnelle a été définie comme « la gestion responsable d'un kg de RDF ». Le système a été divisé en trois composantes, incluant (i) l'étape de traitement des RDF, (ii) l'étape de traitement des eaux de procédé si nécessaire et (iii) l'entreposage des RDF dans le parc à résidus (**Fig. 3.9**). Les frontières du système ont inclus tous les flux et processus sur site et en arrière-plan associés à ces 3 étapes.



**Figure 3.9** Flux intrants, sortants et limites du système modélisé par ACV

### 3.10.2. Inventaire des données

L'ACV a été réalisée à partir de données primaires obtenues par les essais de traitement des RDF à l'échelle laboratoire, couplées à des données de site (**Tableau 3.7**). Les flux élémentaires manquants ont été complétés par des bilans de masse et des hypothèses davantage détaillées à l'**Article 4** présenté à l'**Annexe D**. Dans la mesure du possible, les flux ont été régionalisés afin de considérer la variabilité spatiale des données et améliorer la fiabilité des résultats (Bulle *et al.*, 2019). Tous les scénarios ont été modélisés avec un jeu de données de nature similaire afin d'affiner la précision de la comparaison.

**Tableau 3.7** Nature, échelle et rôle des données principales d'évaluation environnementale par ACV des méthodes de traitement des résidus

	<b>Échelle laboratoire</b>	<b>Données du site</b>	<b>Rôle</b>
Débit de résidus		x	Calcul des bilans massiques
Propriétés des résidus	x		
Flux de matières et d'eau	x	x	Quantification des impacts
Consommation énergétique	x		environnementaux des étapes de retraitement des résidus et de traitement des eaux si nécessaire
Mix énergétique		x	
Transport		x	
Source de l'eau		x	
Données météorologiques		x	Évaluation des émissions dans l'eau et dans l'air à partir du parc à résidus
Surface du parc à résidus		x	
Mobilité des contaminants	x		
Émissions de poussières		x	

### ***3.10.2.1. Données de laboratoire pour modéliser le traitement des résidus***

La consommation d'énergie, d'eau et de matériaux (*i.e.*, réactifs et équipement) a été déterminée en fonction de la spécification des équipements et des conditions de traitement optimales à l'échelle laboratoire. Les équipements ont été supposés avoir des durées de vie supérieure à la fermeture prévue du site et être en acier inoxydable. Le mix énergétique du site a été défini par une part de 95 % d'électricité et 5 % de diesel après discussions avec l'équipe responsable de la mine Éléonore. Le dénoyage des galeries souterraines a été estimée être la source d'eau principale. Les émissions associées à la production d'énergie, d'eau et de matériaux ont été dérivées de données d'arrière-plan disponibles dans ecoinvent.

### ***3.10.2.2. Données de laboratoire et de site pour modéliser le traitement des eaux de procédé***

Seuls la séparation hydrométallurgique et la biocalcification requièrent des flux intrants d'eau, augmentant le débit d'eau de procédé à traiter sur site. En effet, les cuves de passivation inorganique ou organométallique ont été supposées être implantées dans l'usine de traitement du mineraï, avant l'étape de filtration. Pour la séparation hydrométallurgique, des flux d'eau propre sont nécessaires au lavage des RDF. De plus, le traitement de l'effluent final contaminé en As et Sb a supposément été réalisé par électrocoagulation, tel qu'investigué à l'échelle laboratoire. La consommation en énergie et en matériaux a été calculée à partir des conditions opératoires des essais réalisés à l'échelle laboratoire. Finalement, l'étape de biocalcification a été supposée être mise en place après l'étape de filtration afin de favoriser la précipitation des carbonates dans la porosité des RDF, ce qui nécessite différents flux d'eau pour la stimulation microbienne et l'induction du traitement. La station d'épuration actuelle du site a été supposée efficace pour gérer ces flux d'eau sans infrastructures supplémentaires. La consommation en énergie et en matériaux a été déterminée à partir de bilans massiques réalisés à l'aide des conditions opératoires de la station sur site.

### 3.10.2.3. Données de laboratoire et équations de Doka pour modéliser la stabilité du parc à résidus

Les potentiels impacts (éco)toxiques du parc à résidus ont été définis à partir de mesures d'émissions de poussières sur site et de données modélisées ou mesurées (*i.e.*, mini-cellules d'altération) de contamination des eaux. A moyen- (*i.e.*, 100 ans) et à long-terme (*i.e.*, 60 000 ans), le modèle Doka a été utilisé pour quantifier la contamination des eaux à partir de données météorologiques locales (*e.g.*, précipitation, température) et des propriétés du parc à résidus (*e.g.*, hauteur, densité) sur site (voir **Eq. 2.8 et 2.9, section 2.4.1**). Les impacts de ces potentielles contaminations ont également été quantifiés à l'aide des données de lixiviation obtenues par les essais statique et cinétique de stabilité géochimique à l'échelle laboratoire (*e.g.*, concentrations et volumes) (**Eq. 3.10**).

$$m_i(t) = \sum C_i(t) \cdot V(t) \quad \text{Equation 3.10}$$

Où  $m_i(t)$  représente la quantité massique d'un élément  $i$  relargué dans le temps  $t$  (mg),  $C_i(t)$  et  $V(t)$  sont la concentration élémentaire (mg/L) et le volume des lixiviats (L) à l'échelle laboratoire.

Le potentiel impact des émissions de poussières du scénario actuel de gestion des RDF a été évalué grâce au débit annuel moyen et à la composition des poussières mesurés sur site à partir de douze jarres positionnées autour du parc à résidus. Des bilans massiques rapportant la composition élémentaire des RDF traités à celle des RDF entreposés sur site ont permis d'estimer leurs émissions potentielles après traitement (**Eq. 3.11**). Pour les résidus biocalcifiés, les émissions ont été négligées, car ce traitement est efficace à diminuer les phénomènes d'érosion à plus de 85 % (Zhou *et al.*, 2023 ; Sun *et al.*, 2021).

$$d_i = d_i(0) \cdot m_{i,i}(0) / m_{i,i} \quad \text{Equation 3.11}$$

Où  $d_i(0)$  est l'émission de poussière sur site (mg),  $m_{i,i}(0)$  est la composition élémentaire des résidus sur site (mg/kg) et  $m_{i,i}$  est la composition élémentaire des résidus retraités (mg/kg).

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS

Ce chapitre présente une synthèse des résultats présentés dans les différents articles rédigés durant le projet, ainsi que les résultats de retraitement par hydrométaux en cours de valorisation sous la forme d'un article.

### **4.1. Article 1 : Effect of salinity, particle size and gravity separation as an integrated management method on As mobility from low sulfide filtered tailings**

Cet article, dont le titre initial traduit est « Effet de la salinité, de la granulométrie et de la séparation gravitationnelle sur la lixiviation de l'arsenic à partir de résidus désulfurés et filtrés », co-rédigé par Eléonore Lagae Capelle, Rocky K. Kubuya, Lucie Coudert, Isabelle Demers et Carmen M. Neculita, a été soumis le 4 novembre 2025 dans la revue *Minerals Engineering*. Il expose principalement les propriétés physicochimiques, minéralogiques et le comportement géochimique des RDF dans le but d'identifier la source principale de lixiviation de l'As. La séparation gravimétrique y est également investiguée comme stratégie potentielle de gestion intégrée des RDF et de prévention du DNC-As. La lixiviation du Sb n'a pas été évaluée en raison de son absence dans la courbe de calibration de l'ICP-OES lorsque les essais ont été réalisés.

#### **4.1.1. Propriétés physicochimiques des résidus**

Les RDF produits sur la mine Eléonore (Québec, Canada) étaient des matériaux secs, avec un taux d'humidité inférieur à 16 %, fins et à granulométrie étalée (*i.e.*, coefficient d'uniformité supérieur à 3) (**Tableau 4.1**). Leur composition chimique, déterminée par réconciliation des données d'ICP-OES, d'analyses S/C et de FRX, était dominée par l'Al à 4,2 %, le Fe à 2,4 % et le Si à 30 %, associé aux minéraux de gangue, dont le quartz, les plagioclases et la biotite (**Tableau 4.2**). Les teneurs en As et S étaient inférieures à 0,5 %, ce qui est cohérent considérant leur nature désulfurée. Le potentiel de génération d'acidité des RDF, déterminé à partir des équations de Sobek, Laurence et Wang (**Eq 3.1 et 3.2**), est resté incertain, ce qui souligne l'importance d'évaluer davantage leur comportement géochimique par des essais cinétiques en mini-cellules d'altération.

**Tableau 4.1** Propriétés physicochimiques des RDF (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

Propriété	RDF	> 32 µm	20–32 µm	< 20 µm
<b>Propriétés physiques</b>				
d <sub>80</sub> (µm)	77,0	-	-	-
d <sub>60</sub> (µm)	41,7	-	-	-
d <sub>10</sub> (µm)	3,50	-	-	-
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,73	-	-	-
Coefficient d'uniformité	11,9			
<b>Composition chimique (%)</b>				
Al	4,2	4,9	6,2	4,3
As	0,08	0,02	0,08	0,15
C	0,04	0,04	0,04	0,10
Ca	1,8	2,3	3,1	3,1
Fe	2,4	2,6	2,1	2,2
K	1,6	2,5	1,4	1,5
Mg	2,6	2,6	2,2	2,5
S	0,12	0,05	0,04	0,12
Si	30	31	31	30
<b>Potentiel d'acidification (kg CaCO<sub>3</sub>/t)</b>				
PA	3,8	1,3	1,3	3,7
PN	3,5	3,1	3,0	8,5
PNN	-0,30	1,7	1,8	4,8
RPN	0,93	2,3	2,4	2,3

PNN : Potentiel net de neutralisation ; RPN : Rapport du potentiel de neutralisation

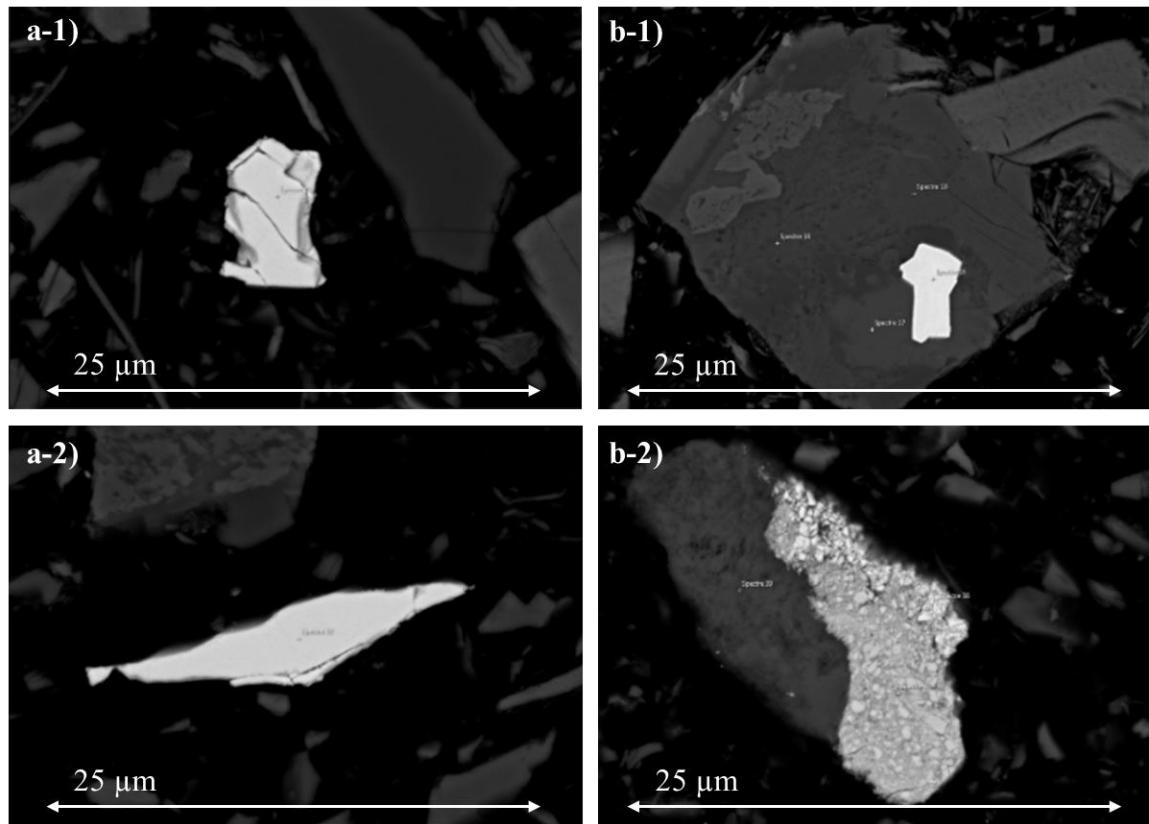
#### 4.1.1. Source et distribution de l'arsenic dans les résidus

Le principal minéral porteur d'As, identifié par MEB-EDS, est la löllingite présentant des rapports molaires As/Fe entre 0,8 et 2,3 (**Tableau 4.2**). L'arsénopyrite a également été quantifiée, dans des rapports molaires S/As entre 0,9 et 1,1, mais dans des teneurs huit fois plus faibles sur la surface totale analysée (*i.e.*, 392 grains). Des traces de pyrrhotite résiduelle ont également été identifiées à des concentrations d'environ 0,006 %. Cependant, la quantification des minéraux porteurs d'As et des sulfures est présentée, ici, à titre indicatif seulement et doit être prise avec du recul, car leur faible teneur et les interactions accrues faisceau-matrice liées à la taille fine des particules conduisent à une sous-estimation de ces éléments sur la surface analysée (*i.e.*, 302 mg/kg) comparativement aux mesures par ICP-OES (**Tableau 4.1**).

**Tableau 4.2** Composition minéralogique des RDF déterminée par DRX et MEB-EDS (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

	Concentration obtenue par DRX (% m/m)	Concentration obtenue par MEB-EDS (% v/v)
Actinolite	-	5,8
Albite	-	3,2
Amphibolite	9,0	
Arsénopyrite	-	0,002
Biotite	12	15
Chlorite	10	4,0
Feldspar-K	9,0	16
Löllingite	-	0,01
Muscovite	-	3,0
Plagioclase	20	17
Pyrrhotite	-	0,008
Quartz	38	31
Tourmaline	2,0	2,0
Zoisite	-	3,0

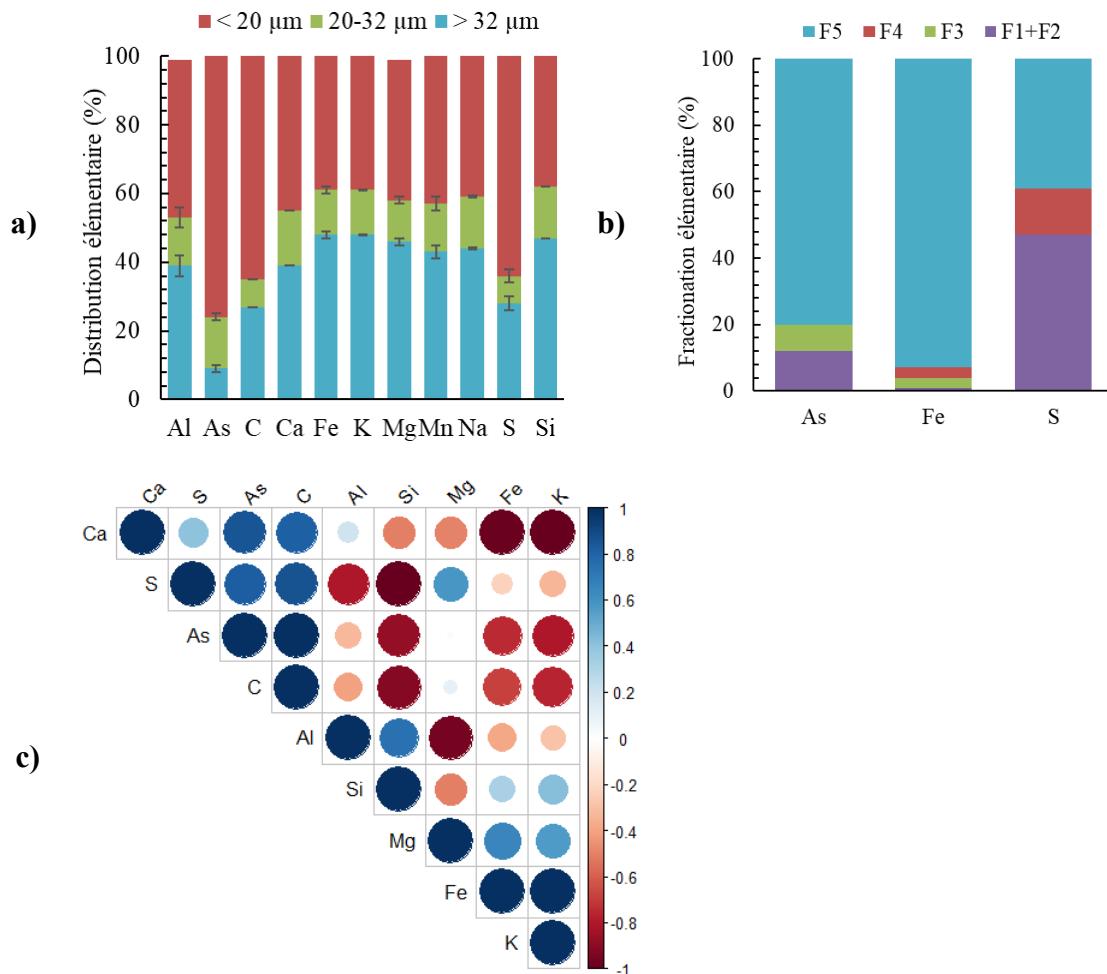
Les grains porteurs d'As sont majoritairement fins (*i.e.*, inférieurs à 5  $\mu\text{m}$ ) et bien libérés (**Fig. 4.1**). Des inclusions en Co, en Ni et en Sb ont été observées dans les grains de löllingite et d'arsénopyrite, ce qui peut être la source d'une co-lixiviation de ces contaminants métalliques dans le DNC.



**Figure 4.1** Grains de löllingite (**a-1,2**) et d'arsénopyrite (**b-1,2**) observés par MEB-EDS (Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

Les analyses granulochimiques ont confirmé que l'As, mais aussi le C et le S, sont concentrés à plus de 70 % dans la fraction granulométrique inférieure à 20  $\mu\text{m}$  (**Fig. 4.2a**). D'après les résultats de l'extraction séquentielle, l'As y est majoritairement associé aux minéraux primaires cristallins de löllingite et d'arsénopyrite, bien qu'il soit également présent à 20 % sous une forme facilement échangeable ou associée aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (**Fig. 4.2b**). Une forte corrélation entre l'As, le C, le Ca et le S a été

observée dans les différentes fractions granulométriques, ce qui témoigne de potentielles interactions sulfure-calcite ou sulfates-calcite (**Fig. 4.2c**).

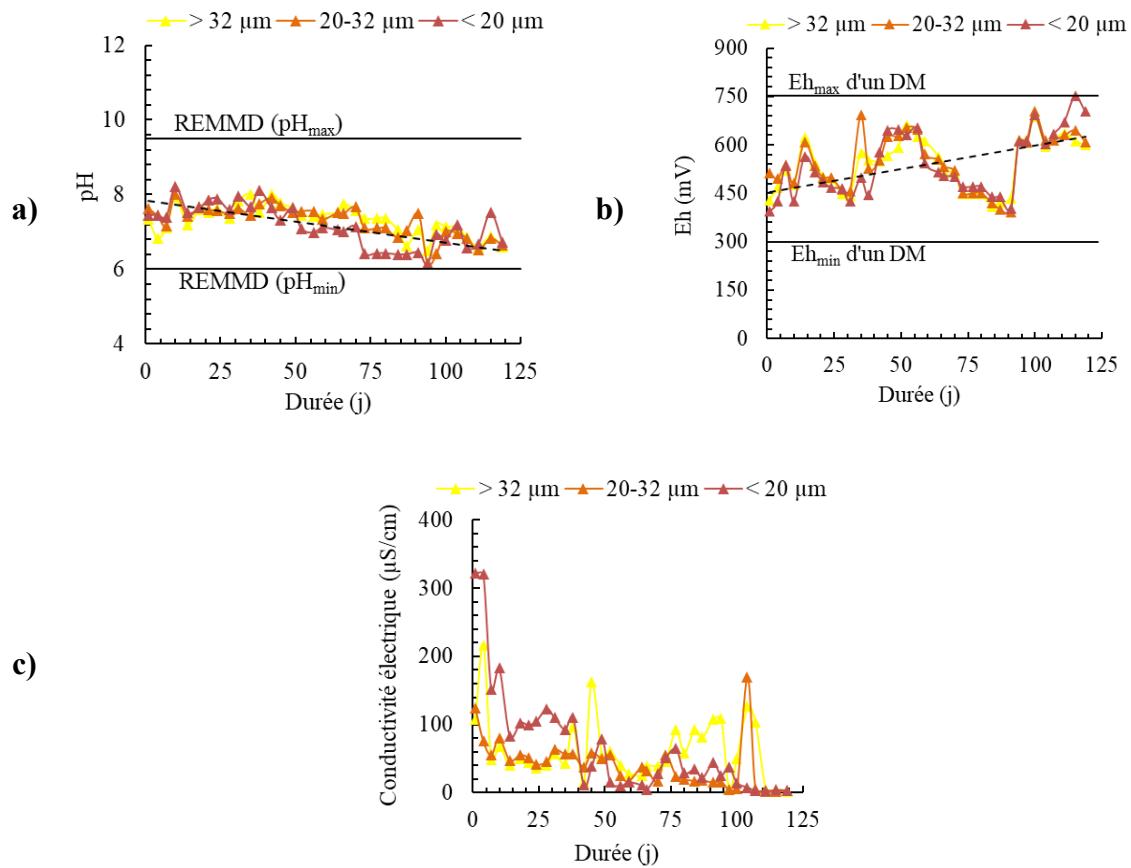


**Figure 4.2** Distribution élémentaire dans la fraction granulométrique fine (rouge), intermédiaire (orange) et grossière (bleu) **(a)**, fractionnement de l'As, du Fe et du S dans la phase mobile ( $F1+F2$ , violet), associée aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes ( $F3$ , vert), cristallins ( $F4$ , rouge) ou résiduelle ( $F5$ , bleu) **(b)** et corrélation élémentaire **(c)** (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

#### 4.1.2. Comportement géochimique des résidus

Le comportement géochimique des différentes fractions granulométriques (*i.e.*, supérieure à 32 µm, entre 20 et 32 µm, inférieure à 20 µm) a été évalué par des essais cinétiques en

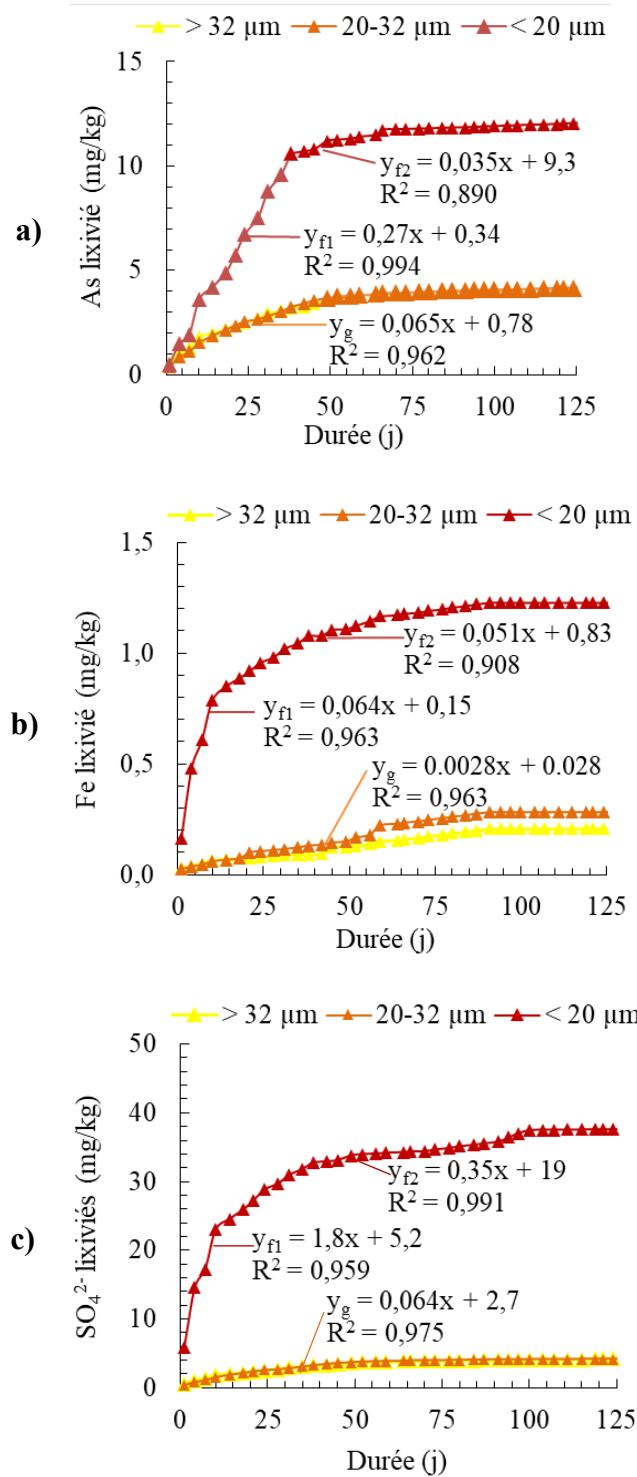
mini-cellules d'altération durant quatre mois. Le pH des lixiviats est resté neutre, compris entre 6,1 et 8,1, tout au long de l'essai, bien que diminuant jusqu'à des valeurs proches du seuil réglementaire de rejet (*i.e.*, pH compris entre 6,0 et 9,5) (Ministère de la Justice, 2024) (**Fig. 4.3a**). La non-acidification des lixiviats est cohérente avec la faible teneur en minéraux sulfureux par rapport à la présence élevée de minéraux silicatés neutralisant (**Tableau 4.2**) et, dans une moindre mesure, de carbonates (Moran, 2024). Une tendance à la décroissance du pH a toutefois été observée dans le temps, représentée par une équation linéaire de facteur -0,011 avec un  $R^2$  de 0,52 pour la fraction fine.



**Figure 4.3** Évolution du pH (a), de Eh (b) et de la conductivité électrique (c) des fractions granulométriques fines (*rouge*), intermédiaires (*orange*) et grossières (*jaune*) durant les essais cinétiques en mini-cellules d'altération (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

En parallèle, une faible tendance croissante d'Eh, représentée par une équation linéaire de facteur 1,5 avec un  $R^2$  de 0,28 pour la fraction fine, semble indiquer des conditions davantage oxydantes dans le milieu au cours du temps (**Fig. 4.3b**). Considérant la diminution du pH dans le temps, des essais cinétiques en colonne à plus long-terme pourraient être pertinents pour confirmer le non-potentiel d'acidification des RDF. La conductivité électrique a diminué rapidement après les premiers rinçages (**Fig. 4.3c**), suggérant la lixiviation importante de contaminants présents dans la phase minérale facilement échangeable : un phénomène aussi connu sous le nom d'effet *first flush* (Younger et Blachere, 2004). L'évolution des paramètres physicochimiques de l'eau est cohérente avec de précédents travaux sur les RDF étudiés (Marmier *et al.*, 2025) et les gammes de valeurs caractéristiques des DNC (Nordstrom *et al.*, 2015).

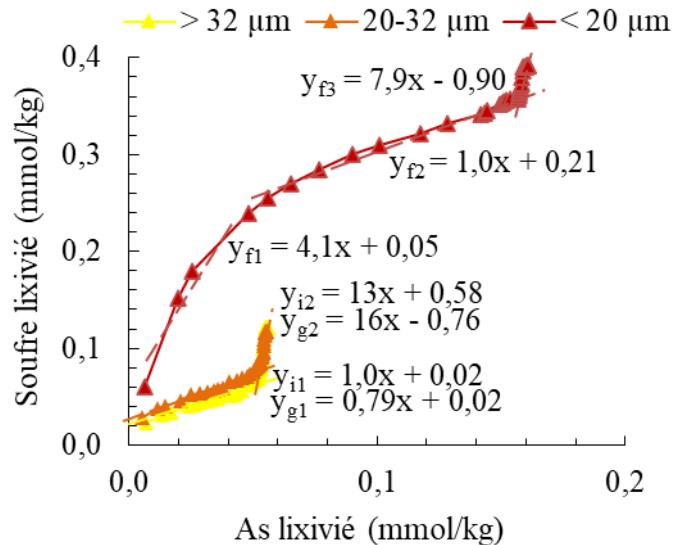
Les quantités cumulées lixivierées de l'As, du Fe et des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  à partir des différentes fractions granulométriques sont présentées à la **Fig. 4.4**. Les cinétiques de lixiviation de l'As et des  $\text{SO}_4^{2-}$ , estimées par régression linéaire à environ 0,065 mg/kg/jour, ont été similaires dans les fractions granulométriques intermédiaire (*i.e.*, entre 20 et 32  $\mu\text{m}$ ) et plus grossière (*i.e.*, supérieure à 32  $\mu\text{m}$ ). Elles ont été quatre à vingt-huit fois plus élevées ( $y_g$ ) à partir de la fraction granulométrique inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . Une différence de 15 % de la cinétique de lixiviation du Fe a été observée entre les fractions intermédiaire et grossière, bien que l'écart ait aussi été six fois plus important avec la fraction fine. La fraction fine a donc été identifiée comme la source principale de génération du DNC-As, et ce, en raison de sa surface spécifique et de sa teneur en As entre deux et huit fois plus élevée comparativement aux fractions plus grossières. La lixiviation du Fe et des  $\text{SO}_4^{2-}$  à partir de cette même fraction a suivi une évolution similaire, caractérisée par une cinétique de 1<sup>er</sup> ordre élevée durant les dix premiers jours ( $y_{f1}$ ), suivie d'une cinétique de 1<sup>er</sup> ordre jusqu'à cinq fois plus lente ( $y_{f2}$ ) puis de l'atteinte d'un équilibre après 102 et 87 jours, respectivement. La faible lixiviation du Fe, estimée entre 51 et 64  $\mu\text{g/kg/jour}$ , suggère la précipitation secondaire d'(oxy)hydroxydes de Fe pouvant limiter la mobilité de l'As. La lixiviation de l'As a également suivi une évolution caractérisée par deux cinétiques de 1<sup>er</sup> ordre, mais la première phase de lixiviation a été plus longue d'environ trente jours alors que l'équilibre a été atteint jusqu'à deux fois plus rapidement.



**Figure 4.4** Lixivation de l'As (a), du Fe (b) et des SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (c) à partir de la fraction fine (rouge), intermédiaire (orange) et plus grossière (jaune), exprimées en concentrations cumulées (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025a). Les régressions linéaires correspondent aux cinétiques de lixiviation.

La cinétique de la première phase de lixiviation, estimée à 0,27 mg/kg/jour ou  $3.10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s, correspond aux taux d’oxydation de l’arsénopyrite à pH neutre reporté dans des travaux antérieurs ( $10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s) (Yu *et al.*, 2007 ; Walker *et al.*, 2006). Cela signifie que la teneur plus élevée de löllingite ne semble pas avoir eu d’effet important sur les cinétiques de lixiviation de l’As dans le cadre de cette étude. Des études avaient pourtant démontré, à partir d’échantillons concentrés (*i.e.*, 45 à 65 % d’As), que la cinétique d’oxydation de la löllingite était supérieure à celle de l’arsénopyrite (Drahota *et al.*, 2022 ; Battistel *et al.*, 2021). Cette différence pourrait être expliquée par la faible teneur de l’As associé à la löllingite dans les RDF (*i.e.*, 0,08 % d’As dans le RDF) et ainsi, par un effet accru des mécanismes de sorption de l’As sur les (oxy)hydroxydes de Fe.

Des rapports molaires cumulés entre l’As et le S ont été estimés à partir des régressions linéaires entre les concentrations cumulées mesurées dans les lixiviats, et ce, afin de les comparer au rapport stœchiométrique de l’arsénopyrite estimé entre 0,9 et 1,1 (**Fig. 4.5**). Deux rapports molaires S/As, 0,8–1,1 et 13–16, ont été calculés à partir de la lixiviation de ces contaminants dans les fractions intermédiaire (*i.e.*, entre 20 et 32 µm) et plus grossière (*i.e.*, supérieure à 32 µm). Un rapport molaire cumulé supplémentaire, estimé à 4,1, a été observé pour en début d’essai pour la fraction fine (*i.e.*, inférieure à 20 µm). Il peut être expliqué par un effet *first flush* plus prononcé dû à la présence d’eau contaminée en S dans les pores des particules plus fines. L’augmentation des rapports molaires cumulés en fin d’essai a possiblement été causée par l’atteinte de l’équilibre de lixiviation de l’As. Durant la majorité de l’essai en mini-cellule d’altération, la lixiviation des contaminants a été cohérente avec le rapport stœchiométrique de l’arsénopyrite, et ce, malgré sa teneur plus faible dans les RDF. La présence importante, à plus de 45 %, du S sous la forme de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> facilement échangeable a pu biaiser ces interprétations et complexifier l’identification de la source principale de lixiviation de l’As. Les rapports molaires cumulés Fe/As n’ont pas pu être utilisés pour confirmer l’oxydation de la löllingite, en raison de la présence du Fe sous la forme d’(oxy)hydroxydes secondaires dans les conditions neutres de l’essai.



**Figure 4.5** Rapports molaires cumulés de l’As et du S (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025a). Les régressions linéaires correspondent aux rapports molaires cumulés.

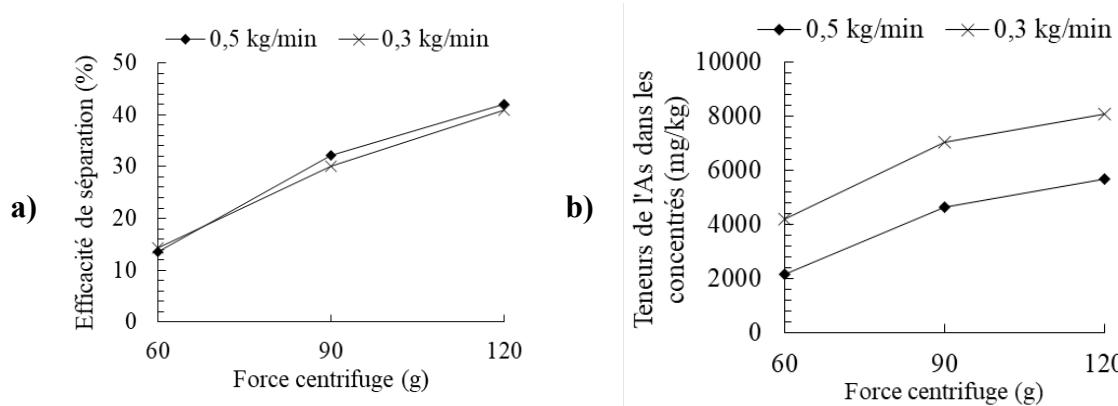
#### 4.1.3. Enlèvement de l’arsenic par séparation centrifuge

La séparation centrifuge a été étudiée en tant que méthode de gestion intégrée pouvant diminuer la génération de DNC-As induite par l’enlèvement des minéraux denses porteurs d’As.

##### 4.1.3.1. Influence des conditions opératoires

L’efficacité de la séparation centrifuge a été évaluée dans différentes conditions de force centrifuge et de débit d’alimentation (Fig. 4.6). Des taux de séparation entre 35 et 40 % ont été atteint après deux cycles consécutifs de traitement. Ces valeurs sont cohérentes, bien que faiblement inférieures à la gamme d’efficacité, entre 43 et 60 %, répertoriée dans la littérature pour des particules fines (*i.e.*, inférieures à 50 μm) (Pandiri *et al.*, 2022 ; Abaka-Wood *et al.*, 2019). L’efficacité de séparation a augmenté grâce à la mise en place de boucles de traitement et à l’utilisation de forces centrifuges plus élevées, jusqu’à augmenter la teneur en As dans les concentrés par un facteur 10. La diminution du débit d’alimentation a permis d’augmenter la teneur finale en As des concentrés, indiquant que les effets d’entraînement ont diminué dans ces conditions. Cependant, l’efficacité de séparation n’en a pas été améliorée. Cette dernière a été limitée à 40 % quelques soient les conditions, ce

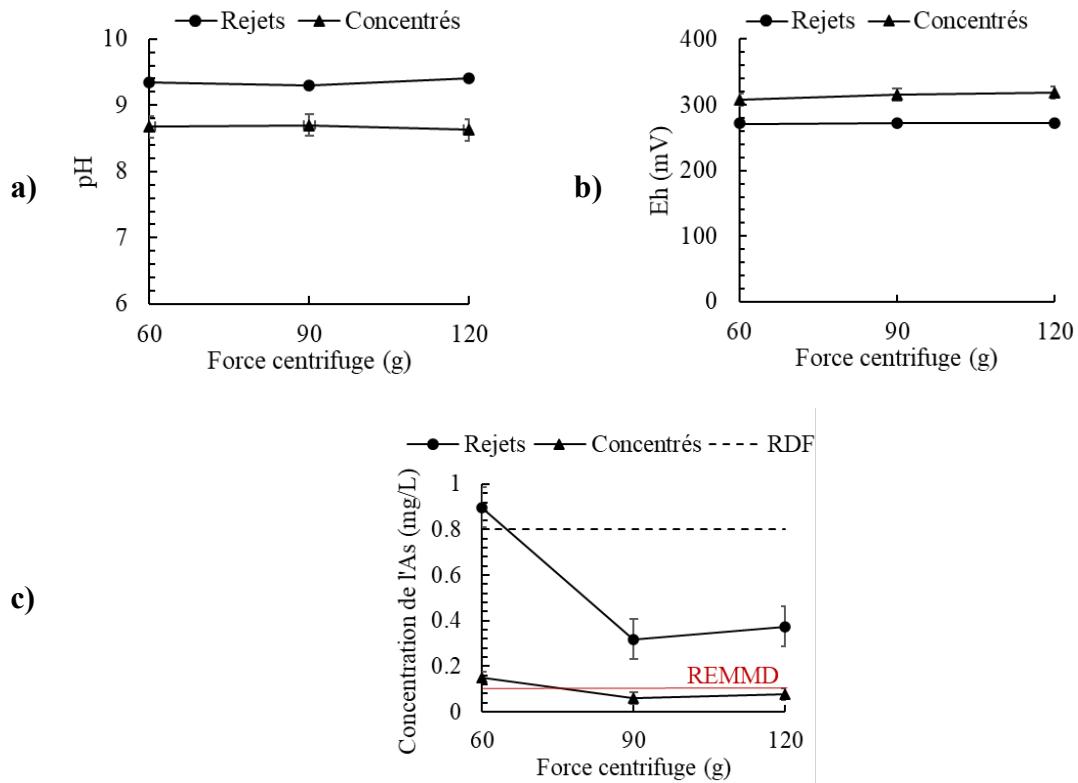
qui correspond à la fraction massique de particules grossières dans les RDF et suggère une difficile récupération des particules fines (*i.e.*, inférieures à 20  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 4.6** Efficacité de séparation de l'As après deux boucles de traitement (a) et teneur de l'As dans les concentrés du premier cycle de traitement (b) à 0,5 kg/min (*losange*) et 0,3 kg/min (*croix*) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

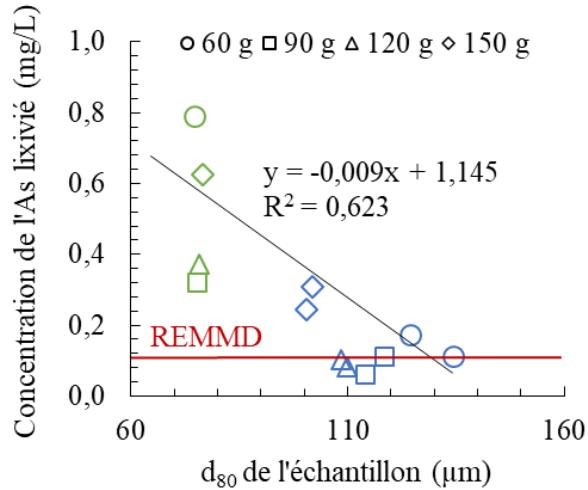
#### 4.1.3.2. Stabilité géochimique des rejets et concentrés de séparation centrifuge

La stabilité des rejets et concentrés générés par la séparation centrifuge a été évaluée par un essai statique FLT afin d'estimer l'efficacité du traitement à diminuer le potentiel de génération de DNC-As. Les valeurs de pH et d'Eh des lixiviats n'ont pas varié en fonction des conditions de force centrifuge (Fig. 4.7a,b). Le pH a été plus élevé dans les lixiviats issus des rejets, alors que l'Eh y a été plus faible, ce qui est caractéristique d'un DM issu de rejets alcalins contenant une teneur élevée en minéraux neutralisant. Bien qu'élevé, le pH des lixiviats issus des rejets de séparation a toutefois été conforme au seuil fixé par le REMMD (pH ~ 9,5) (Ministère de la Justice, 2024). La lixiviation de l'As n'a pas été atténuée par le traitement à une force centrifuge de 60 g et un débit d'alimentation de 0,5 kg/min, et ce, malgré une efficacité d'enlèvement de l'As de 13,6 %. À partir des efficacités de séparation minéralurgique supérieures à 30 %, la lixiviation de l'As a diminué de 40 à 50 % dans les rejets sans, pour autant, atteindre le seuil de 0,1 mg/L (Ministère de la Justice, 2024). À l'inverse, cette norme a été atteinte dans les lixiviats issus des concentrés (Fig. 4.7c).



**Figure 4.7** Valeurs de pH (a), Eh (b) et concentration en As (c) dans les lixiviats produits par les essais statiques de stabilité FLT réalisés sur les RDF initiaux (*pointillé*) puis les rejets (*rond*) et concentrés (*triangle*) obtenus dans différentes conditions de force centrifuge à 0,5 kg/min

Ainsi, la lixiviation de l'As présent dans les concentrés riches en As a été trois à sept fois inférieure à celle des rejets appauvris en As. Cela peut être expliqué par les propriétés physique des rejets. En effet, ces derniers ont été caractérisés par une granulométrie plus fine, indiquée par un  $d_{80}$  de 78  $\mu\text{m}$ , comparativement à un  $d_{80}$  de 114  $\mu\text{m}$  pour les concentrés (Fig. 4.8). La séparation minéralurgique semble donc peu efficace pour récupérer les particules fines de löllingite (*i.e.*, 1 à 10  $\mu\text{m}$ ) précédemment observées par MEB-EDS, identifiées comme étant l'une des sources principales de lixiviation de l'As.



**Figure 4.8** Corrélation entre la concentration d’As lixivié par FLT et la granulométrie des rejets (vert) et concentrés (bleu) obtenus par séparation centrifuge à 60 (rond), 90 (carré), 120 (triangle) et 150 g (losange) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025a)

#### 4.1.4. Synthèse sur les travaux des caractérisation des résidus et de séparation minéralurgique

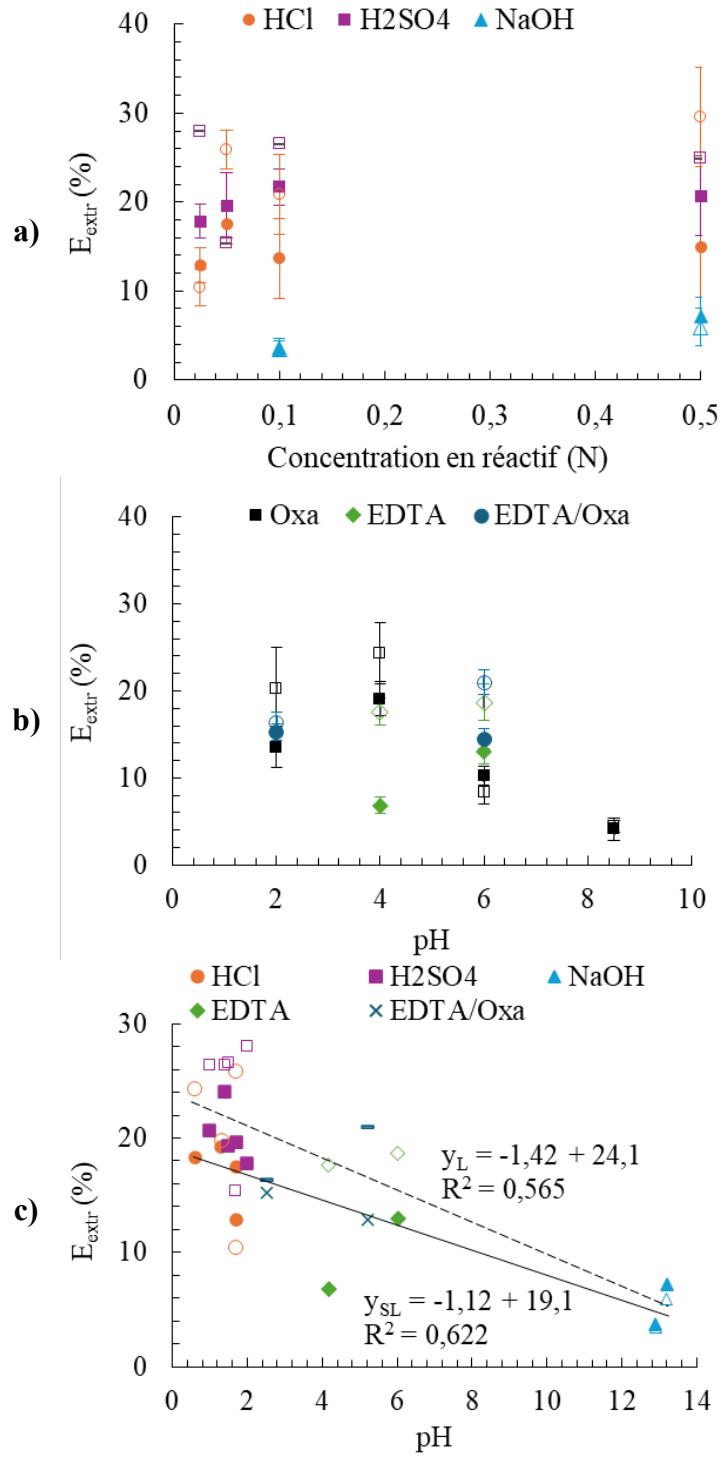
Les RDF produits sur la mine Éléonore ont présenté une granulométrie fine, étalée et une minéralogie dominée par le quartz, les feldspars et la biotite avec des teneurs en As faibles, inférieures à 0,1 %, principalement associé à la löllingite et, dans une moindre mesure, à l’arsénopyrite. L’As était concentré dans la fraction granulométrie fine, inférieure à 20 µm, responsable de la majorité de sa lixiviation en conditions neutres. La séparation centrifuge a permis de récupérer jusqu’à 46 % de l’As sous la forme d’un concentré à une teneur atteignant 8 %. Selon la force centrifuge du traitement (*i.e.*, 90 ou 120 g), la stabilité géochimique du rejet appauvri en As a été améliorée par un facteur entre 1,3 et 2,5 comparativement au résidu initial. Les concentrations en As dans le lixiviat n’ont toutefois pas atteint le seuil réglementaire fixé par le REMMD en raison notamment de la faible récupération des particules les plus fines. À l’inverse, la stabilité géochimique des concentrés a été améliorée par un facteur 2,6 à 13 comparativement aux RDF avant traitement, mais leur masse produite, environ 3 % du RDF, a été jugée insuffisante pour une potentielle application à l’échelle industrielle.

## 4.2. Stabilité à moyen-terme des rejets issus d'un procédé de séparation hydrométallurgique couplé à de l'électrocoagulation pour le traitement de résidus miniers porteurs d'arsenic et d'antimoine

Cette section, dont l'article associé est en cours de rédaction, évalue l'efficacité d'un procédé d'hydrométallurgie couplé à de l'électrocoagulation pour solubiliser l'As des RDF et le réimmobiliser sous la forme d'une boue ferrique plus stable. L'influence des conditions de concentration, de température et de temps de contact sur la séparation hydrométallurgique a été évaluée selon un plan d'expériences de type Box-Behnken.

### 4.2.1. Influence de la nature de l'agent de solubilisation et de l'étape de lavage

Différents agents de solubilisation ont été étudiés préliminairement pour évaluer l'effet de leur nature sur l'efficacité de la solubilisation de l'As ( $E_{\text{extr}}$ ) (Eq. 3.3). Les essais ont été réalisés en conditions acides (*i.e.*, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), neutres (*i.e.*, EDTA, combinaison EDTA/ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) et alcalines (*i.e.*, NaOH) dans différentes concentrations de réactifs (Fig. 4.9). La hausse de la concentration des agents acides et alcalins au-delà de 0,1 M n'a pas eu d'effet majeur sur l'efficacité de la séparation hydrométallurgique dont la valeur maximale n'a été que de 30 %. Ces résultats indiquent l'atteinte d'un équilibre réactionnel, tel que précédemment mis en évidence dans des conditions similaires de réactifs (Rogozhnikov *et al.*, 2021 ; Yang *et al.*, 2009). Compte tenu de la variabilité des données, l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'HCl ont eu des efficacités similaires. Les agents acides ont été plus efficaces, en solubilisant 14 à 30 % de l'As, contre seulement 3,5 à 7,2 % pour les agents alcalins en toutes conditions. Cela indique une plus forte solubilisation de l'As avec les ions  $\text{H}^+$  que les ions  $\text{OH}^-$ , également mise en évidence par la corrélation modérée entre le pH et l'efficacité du traitement, caractérisée par des facteurs entre -1,12 sans lavage ( $y_{\text{SL}}$ ) et -1,42 avec lavage ( $y_{\text{L}}$ ). L'influence du pH a été d'autant plus importante sur l'efficacité des agents chélatant, car il régit les espèces anioniques en solution. Puisque l'acide oxalique est un diacide faible dont les  $\text{pK}_a$  sont respectivement autour de 1,2 et 4,2, l'efficacité de cet agent a été atténuée en conditions neutres dans lesquelles la répulsion électrostatique entre l'oxalate (*i.e.*,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) et les ions arséniate (*i.e.*,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) est devenue dominante (Reijenga *et al.*, 2013).

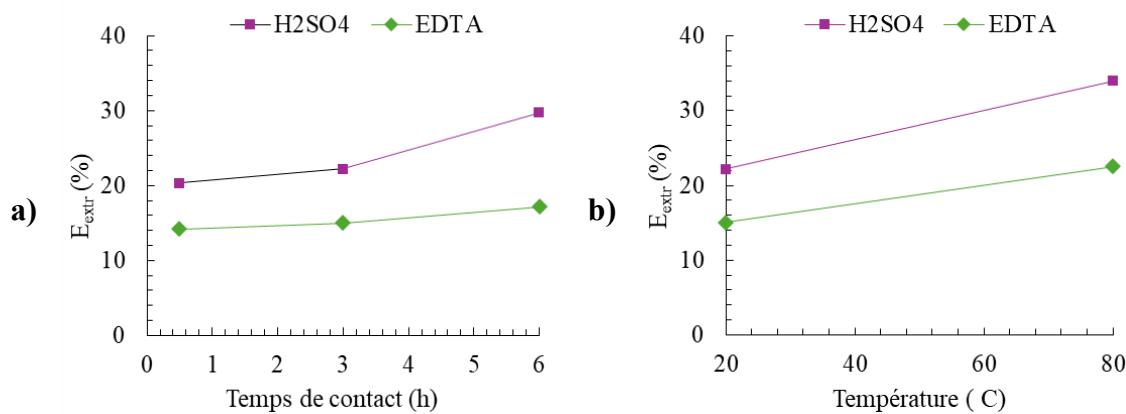


**Figure 4.9** Efficacité de solubilisation de l'As par l'HCl (rond orange), l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (carré violet), le NaOH (triangle bleu) (a), le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (carré noir), l'EDTA (losange vert), la combinaison EDTA/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b) et corrélation avec le pH (c) avec (forme vide) ou sans (forme pleine) étape de lavage supplémentaire (3 h, 20 °C, 10 % (p/v))

À l'inverse, l'EDTA, dont le rôle principal est de former des complexes Fe-EDTA afin de limiter la formation de complexes Fe-As (Sun *et al.*, 2022), a été plus efficace en conditions neutres dans lesquelles il est disponible sous forme poly-anionique (*i.e.*,  $pK_a$  égal à 6,2) (Mansouri *et al.*, 2019). Coupler les deux agents de solubilisation n'a pas eu d'effet synergique positif, possiblement car ces deux réactifs sont en compétition vis-à-vis de la complexation de Fe. Ainsi, combiner l'EDTA et l'acide oxalique n'a été que moyennement efficace, entre 16 et 21 % avec lavage, comparativement aux agents seuls dont l'efficacité a été estimée entre 8,4 et 20 %.

L'étape de lavage a permis d'augmenter l'efficacité de la séparation hydrométallurgique vis-à-vis de l'As jusqu'à la doubler pour des concentrations élevées en acides inorganiques (*i.e.*, 0,5 M) ou pour l'EDTA à pH 6 (**Fig. 4.9**). Cela peut être expliqué par la teneur en As plus élevée dans l'eau des pores résiduelle dans ces conditions. L'étape de lavage y a donc été d'autant plus nécessaire. Les résultats des essais préliminaires de séparation hydrométallurgique confirment l'influence de la nature des agents de solubilisation sur l'enlèvement de l'As, conformément aux travaux antérieurs sur le sujet (Dembele *et al.*, 2024 ; Yang *et al.*, 2009). Celle-ci a toutefois été limitée à moins de 30 %, notamment en raison de la faible teneur en As dans les RDF (Nguyen et Lee, 2015) et de son association à 80 % avec la phase minérale cristalline moins réactive (voir **Fig. 4.5**) (Ren *et al.*, 2023). Les essais paramétriques évaluant l'influence du temps de contact et de la température sur la solubilisation de l'As (**Fig. 4.10**) ont été réalisés avec l' $H_2SO_4$  ou l'EDTA, en raison des critères opérationnels et économique suivants : (i) l'efficacité similaire de l' $HCl$  et l' $H_2SO_4$  (**Fig. 4.9a**), (ii) l'efficacité similaire de l'EDTA seul et combiné avec le  $C_2H_2O_4$  (**Fig. 4.9b**), (iii) le coût moins élevé de l' $H_2SO_4$  (*i.e.*, 40 CAD/L) comparativement à l' $HCl$  (*i.e.*, 74 CAD/L) à même grade et concentration (*i.e.*, prix de Fischer Scientific) et (iv) le coût moins élevé de l'EDTA (*i.e.*, 121 CAD/kg) comparativement au couple EDTA/ $C_2H_2O_4$  (*i.e.*, 254 CAD/kg) à même grade et concentration (*i.e.*, prix de Fischer Scientific, 2025). D'après les résultats, l' $H_2SO_4$  a été plus efficace en toutes conditions, en induisant 17 à 34 % de solubilisation de l'As, contre seulement 11 à 23 % pour l'EDTA (**Fig. 4.10**). La hausse du temps de contact et de la température a amélioré l'efficacité de solubilisation de l'As de sept à dix points de pourcentage, bien que celle-ci n'ait pas

dépassé des valeurs supérieures à 35 %, et ce, malgré des conditions extrêmes d'hydrodynamisme et de température assez peu réalistes d'une application industrielle.



**Figure 4.10** Efficacité de solubilisation de l'As par l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 N (*carré violet*) ou l'EDTA à 0,05 M et pH 6 (*triangle vert*) en fonction du temps de contact ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) (a) et de la température ( $t = 3\text{ h}$ ) (b)

#### 4.2.2. Influence des conditions opératoires sur la solubilisation de l'As et la stabilité des résidus après traitement

D'après les résultats des essais préliminaires, l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  a été l'agent de solubilisation le plus efficace pour le traitement des RDF porteurs d'As. L'influence des conditions opératoires sur son efficacité à solubiliser l'As ( $E_{\text{extr}}$ ) (Eq. 3.3) et à diminuer sa lixiviation à postériori à partir des RDF traités ( $E_{\text{hm}}$ ) (Eq. 3.4) a été évaluée à l'aide d'un plan d'expériences en surface de réponse de type Box-Behnken. Les potentiels effets synergiques et les conditions opératoires optimales à l'échelle laboratoire ont ainsi été identifiés. Les résultats expérimentaux du plan d'expériences sont présentés dans le Tableau 4.3. Malgré une solubilisation entre 11 et 38 % de l'As, l'efficacité du traitement hydrométallurgique à diminuer la lixiviation de l'As post-solubilisation a été majoritairement négative, indiquant que la mobilité de l'As a été accrue, et ce, possiblement en raison de l'acidité résiduelle de l'eau des pores ou de la présence résiduelle de phases minérales rendues instables lors du traitement.

**Tableau 4.3** Résultats du design expérimental de séparation hydrométallurgique à une pulpe de 10 % (p/v)

Expérience	Ordre de réalisation	A (N)	B (°C)	C (h)	E <sub>extr</sub> (%)	E <sub>hm</sub> (%)
9	1	1,01	20	0,5	10,8	-293
5	2	0,025	50	0,5	14,6	16,3
7	3	0,025	50	6	32,9	-1,25
14	4	1,01	50	3,25	30,4	-103
6	5	2	50	0,5	18,8	-375
17	6	1,01	50	3,25	28,7	-131
13	7	1,01	50	3,25	28,5	-91,3
16	8	1,01	50	3,25	29,8	-91,3
4	9	2	80	3,25	28,9	55
8	10	2	50	6	38,1	-75
12	11	1,01	80	6	-	-
10	12	1,01	80	0,5	25,4	-263
15	13	1,01	50	3,25	24,6	-148
3	14	0,025	80	3,25	28,3	16,7
11	15	1,01	20	6	-	-
1	16	0,025	20	3,25	21,5	26,3
2	17	2	20	3,25	17,7	-255

*A : Concentration, B : Température, C : Temps de contact, E<sub>extr</sub> : Efficacité de lixiviation de l'As (Eq. 3.3), E<sub>hm</sub> : Efficacité de diminution de la mobilité de l'As entre le rejet retraité et le rejet initial (Eq. 3.4)*

Ces résultats ont été ajustés à des équations linéaires ou quadratiques du second ordre. Deux modèles statistiques ont été développés pour prédire l'efficacité de la séparation hydrométallurgique à solubiliser l'As à partir des RDF (Eq. 4.1) puis à diminuer sa lixiviation à postériori (Eq. 4.2), en fonction de la normalité de la solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A), de la température (B) et du temps de contact (C). Deux essais, ayant généré des valeurs aberrantes, ont été exclus de la modélisation afin d'en améliorer sa robustesse statistique

et sa significativité. Seuls les paramètres significatifs, pour lesquels la valeur de p était inférieure à 0,05, ont été retenus.

$$E_{\text{extr}} = 3,23 + 0,027B + 0,40C$$

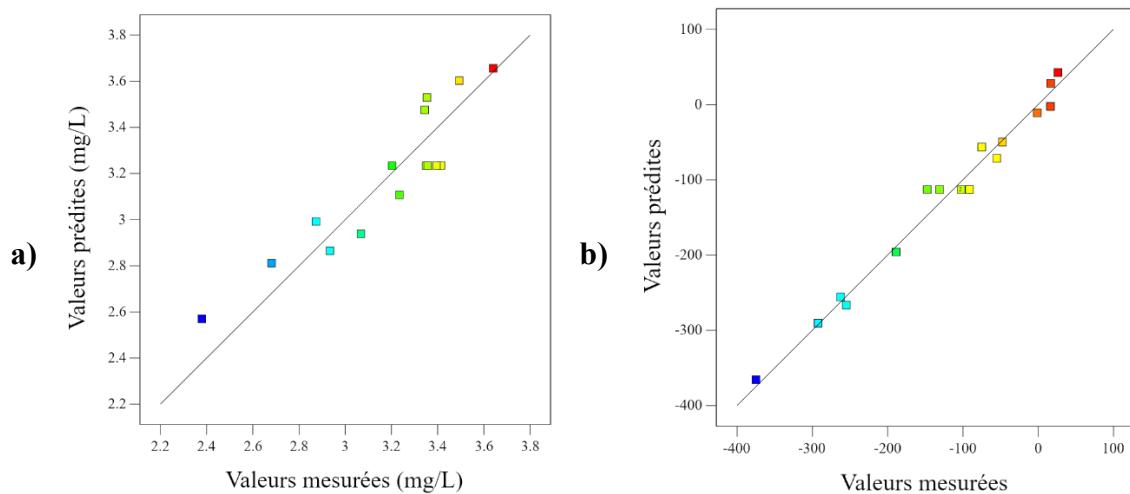
Equation 4.1

$$E_{\text{tr}} = -112 - 102A + 45.2B + 75.2C + 52.4AB + 79.4AC + 27.8BC + 67.5A^2 - 63.5C^2 \quad \text{Equation 4.2}$$

D'après les équations codées des modèles, la température et le temps de contact ont eu un effet linéaire positif sur l'efficacité de la séparation hydrométallurgique, tant pour la solubilisation de l'As que pour la diminution de sa lixiviation à postériori. Les résultats sont cohérents avec les observations réalisées à partir des essais préliminaires (**Fig. 4.10**). Le coefficient négatif associé à  $C^2$  (*i.e.*, temps de contact) (**Eq. 4.2**) indique l'existence d'un équilibre maximal local à partir duquel la séparation hydrométallurgique n'a plus permis de d'améliorer davantage la stabilité géochimique des RDF dans les limites du domaine expérimental étudié (Maslowsky *et al.*, 2015). Cela met en évidence les limites du traitement à dissoudre certaines phases minérales porteuses d'As, possiblement les plus cristallines dont les grains de löllingite et d'arsénopyrite. La concentration, quant à elle, n'a pas été significativement influente sur l'efficacité de solubilisation de l'As, ce qui confirme les résultats préliminaires (**Fig. 4.9**). Elle a, par ailleurs, eu un effet déterminant sur la stabilité géochimique des RDF traités, caractérisé par un coefficient positif associé au terme  $A^2$  (*i.e.*, concentration) dans le modèle (**Eq. 4.2**). Cela suggère la présence d'un minimum local d'efficacité dû à la concentration de l'acidité dans l'eau des pores résiduelle. La positivité des termes d'interactions dans ce modèle (**Eq. 4.2**) indique néanmoins l'occurrence d'effets synergiques entre les conditions opératoires qui accroissent la stabilité géochimique des RDF traités.

Les deux modèles développés ont été statistiquement significatifs, caractérisés par une valeur de p inférieure à 0,05, une valeur de F supérieure à 15 et une différence entre les valeurs de  $R^2$  prédites (*i.e.*, 0,68 et 0,80) et ajustées (*i.e.*, 0,86 et 0,90) inférieure à 20 % pour les deux modèles (**Fig. 4.11**). Les deux modèles ont présenté des rapports signal/bruit acceptables, avec une valeur de Adeq supérieure à 10, ce qui indique leur fiabilité dans le

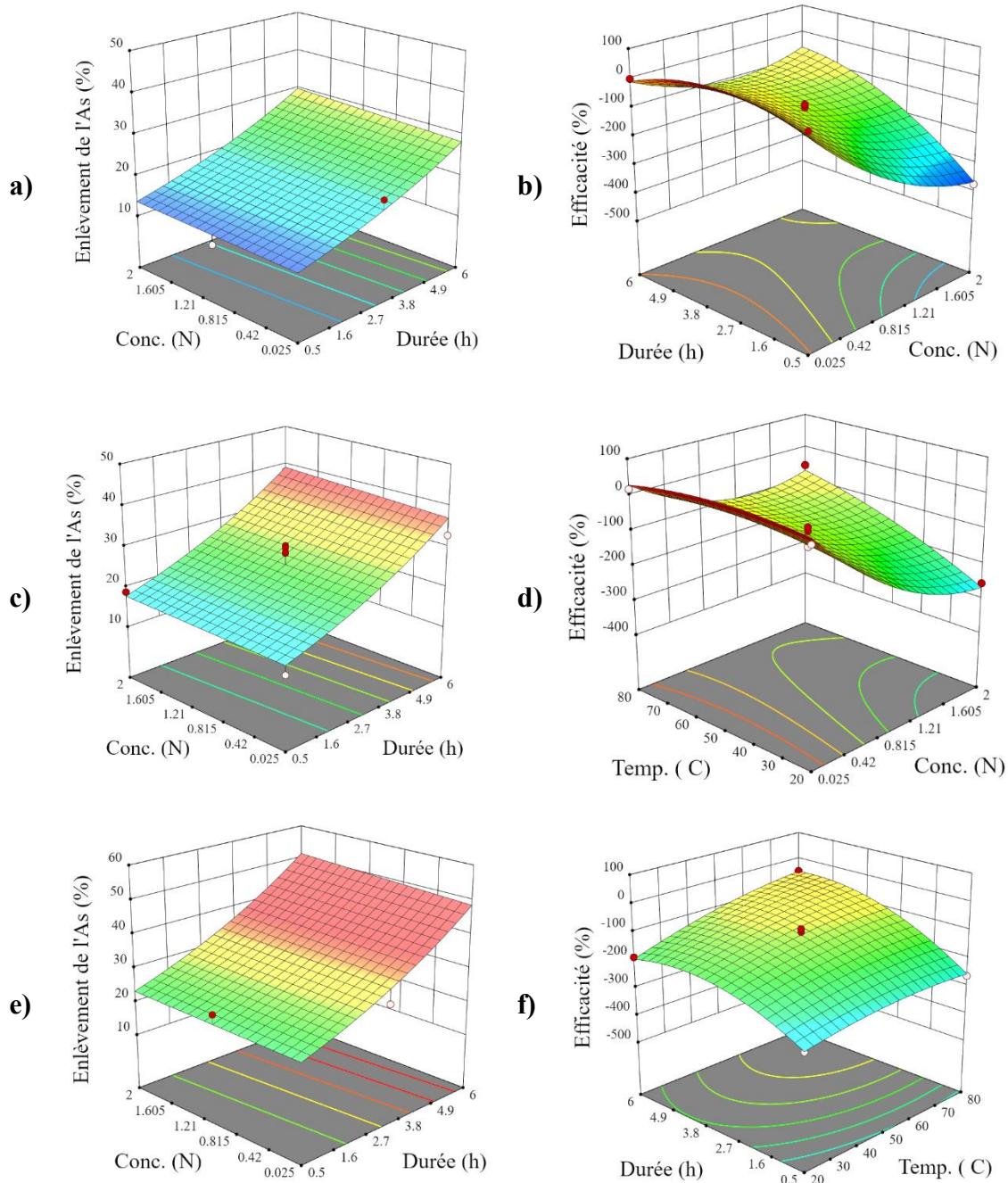
domaine expérimental de l'étude. Pour autant, le modèle de diminution de la lixiviation de l'As (**Eq. 4.2**) a été moins précis, tel qu'en témoigne son coefficient de variation de 21 %, comparativement au modèle de solubilisation de l'As (**Eq. 4.1**) dont le coefficient de variation a été de 4,8 %.



**Figure 4.11** Corrélation entre les valeurs prédites et mesurées de concentration de l'As dans l'eau de procédé (mg/L, dilution par 10) **(a)** et de l'efficacité de diminution de sa lixiviation (en %) **(b)** par séparation hydrométallurgique à l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  autour de la droite d'égalité (1:1)

L'influence de la normalité de la solution d'  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de la température, du temps de contact et de leurs interactions potentielles est illustrée par des graphiques 3D de surface de réponse (**Fig. 4.12**). La solubilisation de l'As a été limitée à 30 % à température ambiante, mais a atteint 40 à 50 % grâce à la hausse de la température. L'influence du temps de contact a également été accentuée à température élevée. Tel que discuté précédemment, la lixiviation de l'As à partir des RDF traités a pu être augmentée jusqu'à 400 %, possiblement en raison de l'augmentation de l'acidité résiduelle de l'eau des pores. L'influence du temps de contact a été caractérisée par un effet de courbure, confirmant qu'un équilibre cinétique réactionnel a été atteint après 3 h : seuil à partir duquel le contact prolongé avec l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  a diminué la stabilité géochimique des RDF traités. Les résultats obtenus à partir des surfaces de réponse des modèles soulignent l'importance de coupler une évaluation de l'efficacité

de solubilisation à une étude de stabilité des RDF pour définir les conditions optimales au traitement en contexte environnemental.



**Figure 4.12** Solubilisation de l'As par séparation hydrométallurgique **(a,c,e)** et efficacité de diminution de sa lixiviation **(b,d,f)** en fonction de la concentration et du temps de contact à 20 °C **(a,b)**, 50 °C **(c)**, 80 °C **(e)**, de la concentration et de la température pour un contact de 3,1 h **(d)**, de la température et du temps de contact pour une concentration de 1,01 N **(f)**

Une optimisation numérique des modèles a ensuite permis d'identifier les conditions opératoires optimales à la solubilisation de l'As et la diminution de sa lixiviation à partir des RDF traités, tout en minimisant la consommation de réactifs, la température et le temps de contact du procédé. Trente solutions ont été trouvées par le logiciel Design-Expert (**Annexe E**), certaines présentant des taux de désirabilité supérieurs à 80 %, signifiant qu'elles permettaient de satisfaire simultanément l'ensemble des critères d'optimisation définis à un degré de 80 %. Les essais supplémentaires, réalisés sur 200 g de RDF, ont validé la précision du modèle de diminution de la lixiviation de l'As à postériori ( $E_{tr}$ ) (**Eq. 4.2**) puisque l'écart entre la valeur prédictive et réelle d'efficacité a été inférieur à 7 % (**Tableau 4.4**). En revanche, le modèle prédisant la solubilisation de l'As ( $E_{extr}$ ) (**Eq. 4.1**) a été moins précis avec une sous-estimation de la valeur réelle supérieure à 15 %. Cela peut être expliqué par l'amélioration du mélange dans le réacteur en raison de l'utilisation d'un rotor pour les essais avec 200 g de RDF, comparativement à un barreau aimanté pour les essais précédents. L'effluent final a été caractérisé par une concentration en As (*i.e.*, 10 mg/L) et un pH (*i.e.*, 1,8) non conformes aux normes en vigueur (Ministère de la Justice, 2024), ce qui souligne la nécessité d'une étape supplémentaire de traitement des eaux de procédés.

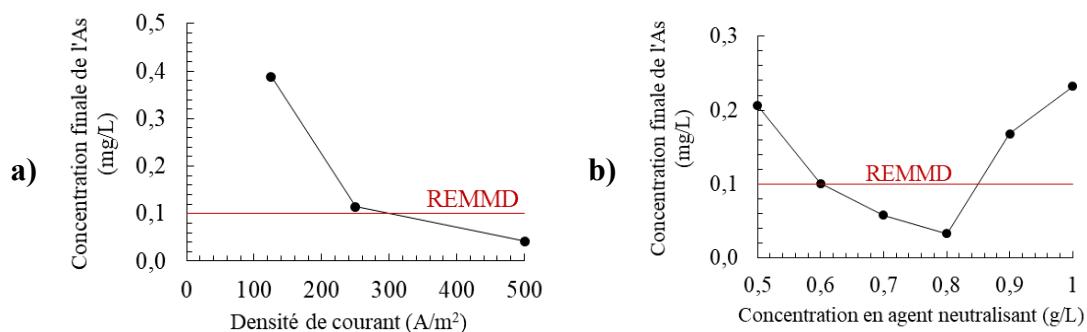
**Tableau 4.4** Conditions opératoires optimales, désirabilité des réponses, efficacités prédictives et réelles de solubilisation de l'As et de diminution de sa lixiviation après traitement

A (N)	B (°C)	C (h)	Désirabilité (%)	$E_{extr}$ prédictive	$E_{extr}$ réelle	$E_{hm}$ prédictive	$E_{hm}$ réelle
0,025	20	2,4	80,4	0,17	$0,24 \pm 0,05$	0,46	$0,49 \pm 0,09$

#### 4.2.3. Traitement des eaux de procédés contaminées en arsenic et antimoine

Le traitement de l'effluent obtenu par séparation hydrométallurgique a d'abord été étudié à l'aide d'une solution synthétique d'As(V) à  $22,5 \pm 0,5$  mg/L dont le pH a été ajusté à  $1,8 \pm 0,1$ . L'efficacité des procédés d'électrocoagulation et de coagulation- neutralisation a été supérieure à 98 %, diminuant la concentration finale en As dans l'eau jusqu'à

l'atteinte du seuil réglementaire (*i.e.*, 0,1 mg/L) (Ministère de la Justice, 2024) pour des densités de courant et des concentrations en agent neutralisant relativement élevées (*i.e.*, 250 A/m<sup>2</sup> et 15 g/L respectivement) (Fig. 4.13). L'ajout d'ions de Fe à la solution a été bénéfique à l'enlèvement de l'As par coagulation-neutralisation en augmentant le nombre de sites de sorption disponibles et en facilitant la nucléation des (oxy)hydroxydes de Fe (Kuyucak *et al.*, 2012). L'effet de courbure de l'efficacité du traitement par coagulation-neutralisation, également observé par Bortnikova *et al.* (2020), est dû à la mobilisation de l'As après dissolution des (oxy)hydroxydes de Fe à des pH devenus alcalins. En effet, le pH a augmenté entre 3,6 et 11,7 ± 0,6 par coagulation-neutralisation, devenant non-conforme à la gamme fixée, entre 6 et 9, par le REMMD (Ministère de la Justice, 2024) lorsque traités avec plus de 1 g/L de Ca(OH)<sub>2</sub>. Il a augmenté jusqu'à 5 ± 0,3 pour les effluents traités par électrocoagulation, ce qui est, à titre indicatif, inférieur aux valeurs reportées pour des eaux faiblement contaminées (Safira *et al.*, 2024a).



**Figure 4.13** Concentrations de l'As dans les effluents synthétiques après électrocoagulation (a) ou après coagulation-neutralisation en fonction de la concentration initiale en Ca(OH)<sub>2</sub> (b) après 45 minutes

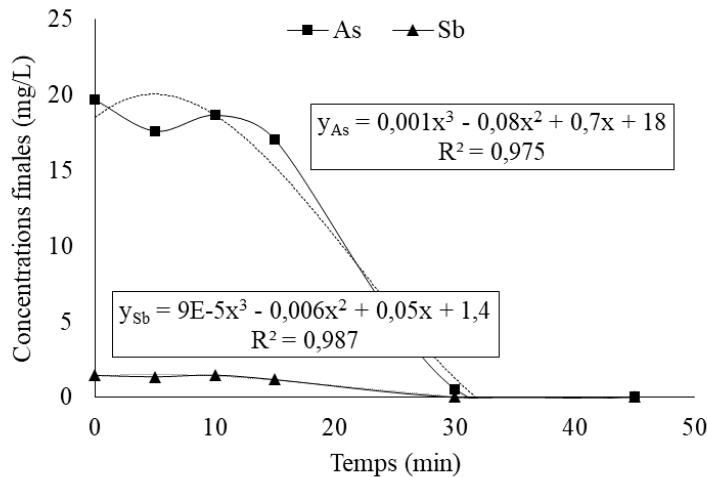
Il a été décidé d'étudier davantage l'efficacité de l'électrocoagulation et son applicabilité au traitement de l'effluent final obtenu en conditions optimales en raison de son efficacité similaire à la coagulation-neutralisation et son utilisation moindre de réactifs chimiques. La qualité des boues produites par électrocoagulation a été évaluée considérant leur masse, leur composition et la lixiviation de l'As à partir de celles-ci (Tableau 4.5). De plus

grandes quantités de boues ont été produites en augmentant la densité de courant. La production améliorée d'(oxy)hydroxydes de Fe a permis d'améliorer la stabilité géochimique des boues en diminuant la lixiviation de l'As à des valeurs inférieures au seuil réglementaire de 0,1 mg/L défini dans le REMMD (Ministère de la Justice, 2024). Ces résultats sont cohérents avec des travaux antérieurs de caractérisation démontrant la formation de précipités de Fe relativement stables en conditions aérobies (Safira *et al.*, 2024b).

**Tableau 4.5** Masse, composition déterminée par FRX et stabilité géochimique des boues d'électrocoagulation

Densité de courant (A/m <sup>2</sup> )	Massee sèche (g)	Composition (%)		As lixivié (mg/L)
		As	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
125	0,16 ± 0,04	1,9	84	0,25
250	1,3 ± 0,13	1,7	93	0,18
500	2,5 ± 0,09	1,2	93	0,09

L'effluent final contaminé en As et Sb a donc été traité par électrocoagulation. Les cinétiques de (co-)précipitation de l'As et du Sb ont été estimées par des équations de troisième ordre (Fig. 4.14). Le temps de rétention hydraulique optimal pour l'enlèvement de l'As et du Sb s'est élevé à 30 min à l'échelle laboratoire. Les boues produites ont ensuite été récupérées puis séchées pour être caractérisées, au même titre que les RDF traités.



**Figure 4.14** Suivi des concentrations en As (carré) et Sb (triangle) de l’effluent final pendant le traitement par électrocoagulation à 500 A/m<sup>2</sup>

#### 4.2.4. Propriétés chimiques et minéralogiques des résidus et rejets secondaires obtenus par séparation hydrométallurgique

La composition chimique des rejets de séparation hydrométallurgique (*i.e.*, RDF traités, boues d’électrocoagulation) a été évaluée par ICP-OES, analyse S/C et FRX (**Tableau 4.6**). Excepté pour le Si, la teneur de l’ensemble des éléments chimiques a diminué après traitement, dont notamment une diminution de 20 à 26 % de l’As et du Sb. Les boues générées par électrocoagulation étaient majoritairement composées de Fe (*i.e.*, 33 %) et deux à trois fois plus concentrées en As (*i.e.*, 0,21 %) et en Sb (*i.e.*, 0,016 %) que les RDF initiaux. La concentration des contaminants dans les boues a toutefois été inférieure à celle précédemment reportée (*i.e.*, 1,2 % d’As) après le traitement d’effluents faiblement contaminés (Safira *et al.*, 2024b).

**Tableau 4.6** Composition chimique (%) des RDF avant, après séparation hydrométallurgique et des boues de traitement par, réconciliée par ICP-OES, analyse S/C et FRX

Échantillon	Concentration (%)									
	Al	As	C	Ca	Fe	K	Mg	S	Sb	Si
RDF initiaux	4,6	0,09	0,04	1,8	2,5	1,6	2,1	0,09	0,005	27
RDF traités	1,4	0,07	0,02	0,26	1,8	0,66	1,3	0,01	0,003	35
Boues	1,0	0,21	<i>n/d</i>	0,24	33	0,05	0,13	<i>n/d</i>	0,016	<i>n/d</i>

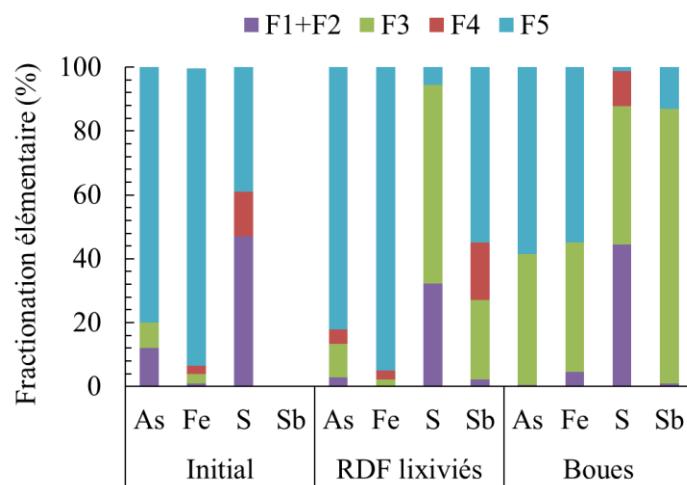
*n/d* : Non déterminé

D'après les analyses par MEB-EDS, le traitement hydrométallurgique semble avoir facilité la dissolution oxydante des minéraux porteurs d'As comparativement aux sulfures (*e.g.*, pyrrhotite) et aux minéraux de gangue (*e.g.*, quartz) (**Tableau 4.7**). Cependant, la quantification des sulfures est, ici, présentée à titre indicatif seulement et doit être prise avec du recul considérant la faible proportion de grains analysés.

**Tableau 4.7** Composition minéralogique (en % v/v), déterminée par MEB-EDS, des RDF avant et après par séparation hydrométallurgique

	RDF initiaux	RDF traités
Actinolite	5,8	3,6
Albite	3,2	2,2
Arsénopyrite	0,002	0
Biotite	15	12
Chlorite	4,0	4,2
Feldspar-K	16	16
Löllingite	0,01	0
Muscovite	3,0	6,7
Plagioclase	17	17
Pyrrhotite	0,008	0,04
Quartz	31	37
Tourmaline	2,0	2,0
Zoisite	3,0	3,0

Le fractionnement de l'As, du Fe, du Sb et du S a été évaluée par une procédure d'extraction en parallèle afin de compléter la caractérisation des rejets de séparation hydrométallurgique (**Fig. 4.15**). La séparation hydrométallurgique a solubilisé 20 % de l'As total, dont 79 % à partir des fractions facilement échangeable (F1+F2) et 8 % à partir de la fraction résiduelle cristalline (F5) (**Tableau 4.8**). Une fraction de 65 % de l'As solubilisé à partir de ces fractions semble avoir été réimmobilisé par les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3) ou cristallins (F4) dont la teneur en As a augmenté de 20 à 33 mg/kg. La fraction la plus concentrée en As dans les RDF a été la fraction résiduelle cristalline, avant et après traitement, indiquant sa difficile solubilisation par le l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à température ambiante. Un comportement de solubilisation similaire à l'As a été observé pour le S. Ce contaminant a été solubilisé à 95 % à partir des fractions échangeable et résiduelle cristalline, diminuant sa teneur de 616 et 596 mg/kg jusqu'à 32 et 5,6 mg/kg respectivement. Il semble avoir été réimmobilisé grâce aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes.



**Figure 4.15** Fractionnement de l'As, du Fe, du S et du Sb dans les RDF avant, après séparation hydrométallurgique et les boues d'électrocoagulation à partir des phases minérales mobile (F1+F2, violet), associées aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3, vert), cristallins (F4, rouge) et résiduelle cristalline (F5, bleu)

Bien que la fractionnement initial du Sb n'ait pas pu être déterminé, sa distribution dans les RDF traités a été presque similaire à celle de l'As, se caractérisant par une fraction majoritaire, à 55 %, associée aux minéraux résiduels cristallins et une fraction importante, bien que plus faible, entre 18 et 25 %, associée aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes ou cristallins. Finalement, le Fe a été l'élément le plus solubilisé durant la séparation hydrométallurgique, avec une diminution de sa teneur de 88 % dans la fraction échangeable et de 50 % dans les fractions moins mobiles (F3, F4, F5).

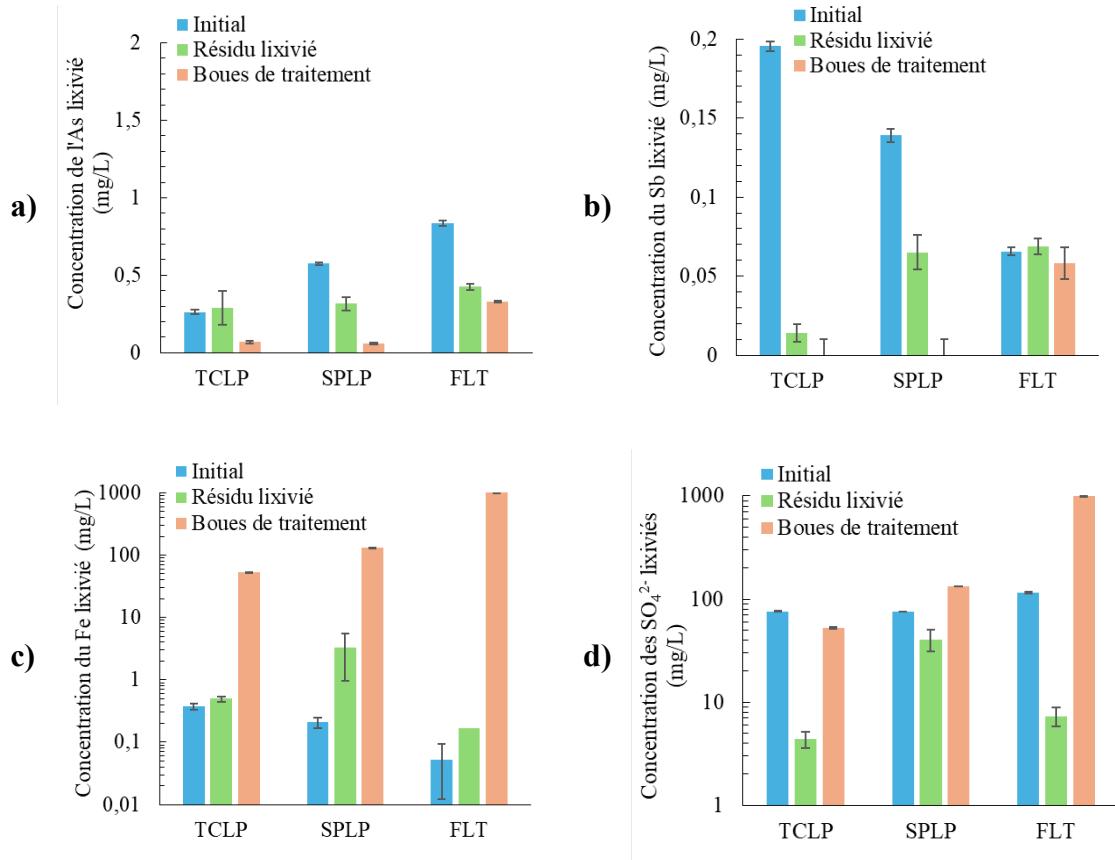
Tel qu'attendu pour les boues d'électrocoagulation, l'As, le S et le Sb ont été majoritairement, entre 40 et 85 %, associés aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes. La lépidocrocite [FeOOH] la magnétite [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] et le ferrihydrite [Fe(OH)<sub>3</sub>] ont possiblement été les phases amorphes principales, puisque ces minéraux ont précédemment été identifiés par DRX et modélisation géochimique (Safira *et al.*, 2024b ; Gomez *et al.*, 2007). Une phase minérale résiduelle cristalline, constituée de 1,2 % d'As, 18 % de Fe, 0,05 % de S et 0,0021 % de Sb, a aussi été identifiée par l'extraction en parallèle. L'As et le S y étaient associées à plus de 50 % alors qu'une précédente étude avait estimé une association du Fe à cette phase cristalline inférieure à 30 % (Safira *et al.*, 2024b).

**Tableau 4.8** Teneurs des éléments (en mg/kg) présents dans les différentes phases minérales des RDF avant, après séparation hydrométallurgiques et des boues d'électrocoagulation

		As	Fe	S	Sb
<b>F1+F2</b>	Initiaux	96	226	616	-
	Traités	20	27	32	0,72
	Boues	10	14 940	16 920	1,5
<b>F3</b>	Initiaux	63	723	0	-
	Traités	74	388	62	8,5
	Boues	859	135 060	16 430	138
<b>F4</b>	Initiaux	0	884	176	-
	Traités	33	494	0	6,1
	Boues	0	0	4 150	0
<b>F5</b>	Initiaux	634	24 271	596	-
	Traités	583	17 091	5,6	19
	Boues	1 231	183 000	500	21

#### **4.2.5. Comportement géochimiques des résidus et rejets secondaires obtenus par séparation hydrométallurgique**

La stabilité des rejets de séparation hydrométallurgique a été évaluée par différents essais statiques (*i.e.*, TCLP, SPLP, FLT) (**Fig. 4.16**). Les résultats mettent en évidence la sous-estimation attendue de la lixiviation de l'As par les essais standardisés, estimée inférieure à 0,6 mg/L, comparativement à celle quantifiée par FLT, supérieure à 0,8 mg/L. Cela est dû aux conditions de pH faiblement acides de ces essais dans lesquels la stabilité des (oxy)hydroxydes de Fe est accrue (Ghosh *et al.*, 2004 ; Kosson *et al.*, 2002). D'après les résultats de l'essai TCLP, les RDF étaient considérés, à tort, comme non dangereux, et ce, même avant traitement, puisque la concentration en As dans les eaux des lixiviats était inférieure à 5 mg/L. Les résultats issus des FLT montrent toutefois une lixiviation importante de l'As à partir des RDF, tel qu'observé sur le site de la mine Éléonore. À l'inverse et malgré leur structure chimique similaire, les conditions acides et l'utilisation d'acide acétique a entraîné une lixiviation plus élevée du Sb. De ce fait, l'efficacité de la séparation hydrométallurgique à diminuer la lixiviation des contaminants à postériori a été maximale pour l'As (*i.e.*, 49 %) mais minimale pour le Sb (*i.e.*, 5 %) en conditions neutres du FLT. En combinant les résultats de l'ensemble des essais statiques, la séparation hydrométallurgique a permis de diminuer plus de 45 % de la lixiviation de l'As et du Sb, et ce, de manière significative (*i.e.*, valeur de  $p$  inférieure à 0,05) d'après un test  $t$  de Student considérant des valeurs homoscédastiques. En revanche, la séparation hydrométallurgique a multiplié la lixiviation du Fe par des facteurs entre 1,5 et 15 selon l'essai de stabilité, malgré sa présence à 95 % dans la phase minérale cristalline après traitement.

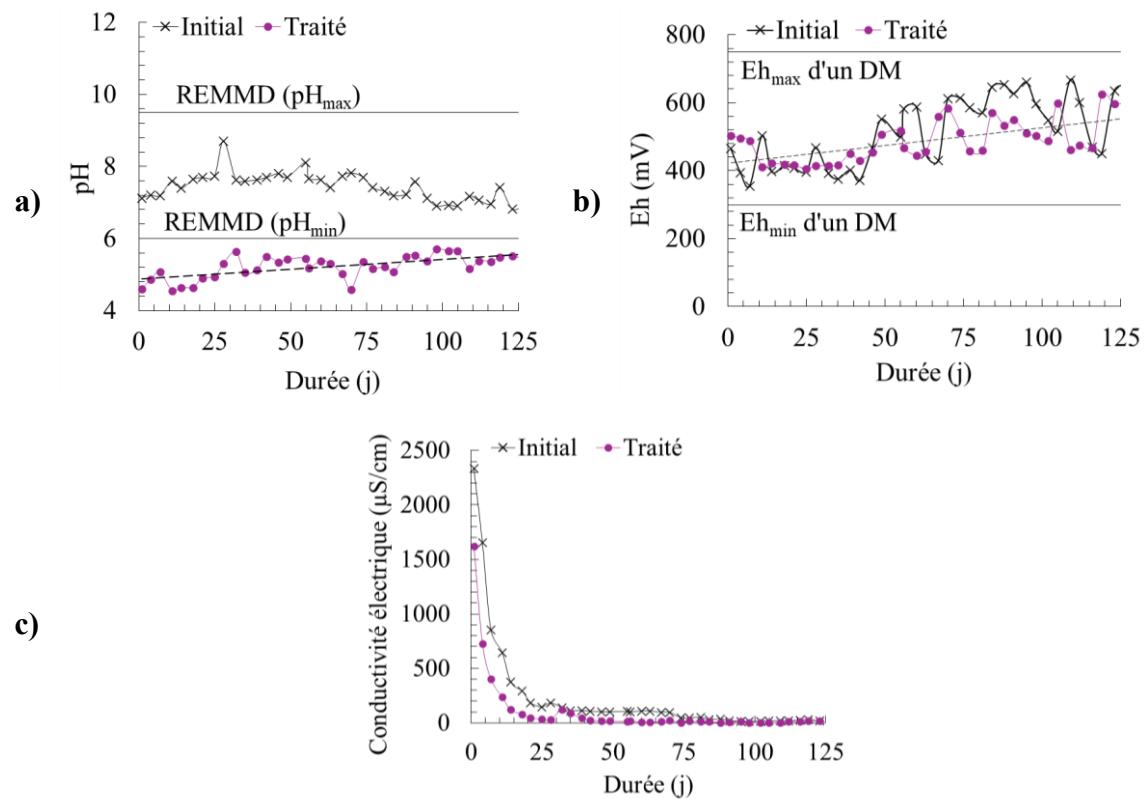


**Figure 4.16** Lixiviation de l'As (a), du Sb (b), du Fe (c) et des  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) à partir d'essais TCLP, SPLP et FLT sur des RDF avant (*bleu*), après traitement hydrométallurgique (*vert*) et sur les boues d'électrocoagulation (*orange*)

Outre la stabilité des RDF après traitement, le comportement géochimique de la boue d'électrocoagulation est aussi important à évaluer. La lixiviation de l'As et du Sb à partir de celles-ci a respectivement diminué de 74 à 100 % en conditions acides (*i.e.*, TCLP, SPLP) et de 11 à 60 % en conditions neutres (*i.e.*, FLT). Cependant, la lixiviation du Fe et des  $\text{SO}_4^{2-}$  a été augmentée jusqu'à des teneurs respectives de 3,2 mg/L et 2,7 g/L, ce qui peut être à la source d'une (éco)toxicité secondaire des eaux (Cardwell *et al.*, 2023). Le couplage de la séparation hydrométallurgique à l'électrocoagulation a donc été efficace pour produire un rejet ferrique à la stabilité géochimique améliorée vis-à-vis de l'As et du Sb. La concentration de l'As dans les lixiviats, estimée à 0,3 mg/L, n'a pas cependant pas atteint le seuil réglementaire de 0,1 mg/L fixé par le REMMD (Ministère de la Justice, 2024) en conditions neutres, contrairement aux précédents travaux réalisés par Safira *et al.*

(2024b). Cela peut être expliqué par la concentration en As dans l'effluent à traiter ayant été cinq fois moins élevée dans ces travaux (Safira *et al.*, 2024a), favorisant ainsi les mécanismes de coprécipitation plutôt que de sorption (Gilhotra *et al.*, 2018).

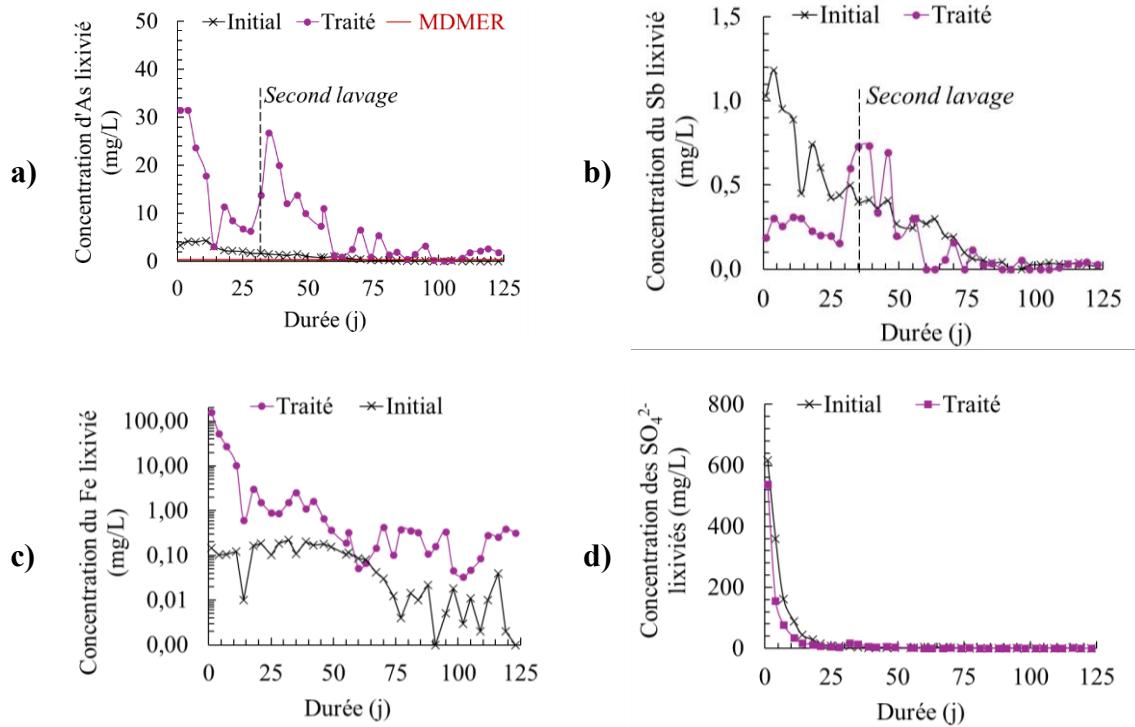
Le comportement géochimique des RDF traités par séparation hydrométallurgique a aussi été évalué sur le moyen-terme à l'aide de mini-cellules d'altération. Le pH des lixiviats a été plus acide, mesuré à des valeurs inférieures à 5,7, pour les RDF après qu'avant traitement (**Fig. 4.17a**). Ce paramètre a faiblement augmenté tout au long de l'essai suivant l'équation  $\text{pH} = 0,0055 \cdot t + 4,9$  ( $R^2 = 0,405$ ), ce qui suggère le rinçage de traces résiduelles d'acide dans les eaux de pores au cours du temps.



**Figure 4.17** Évolution du pH (a), de Eh (b) et de la conductivité électrique (c) des lixiviats obtenus à partir des RDF avant (*croix noire*) ou après séparation hydrométallurgique (*rond violet*) durant les essais en mini-cellules d'altération

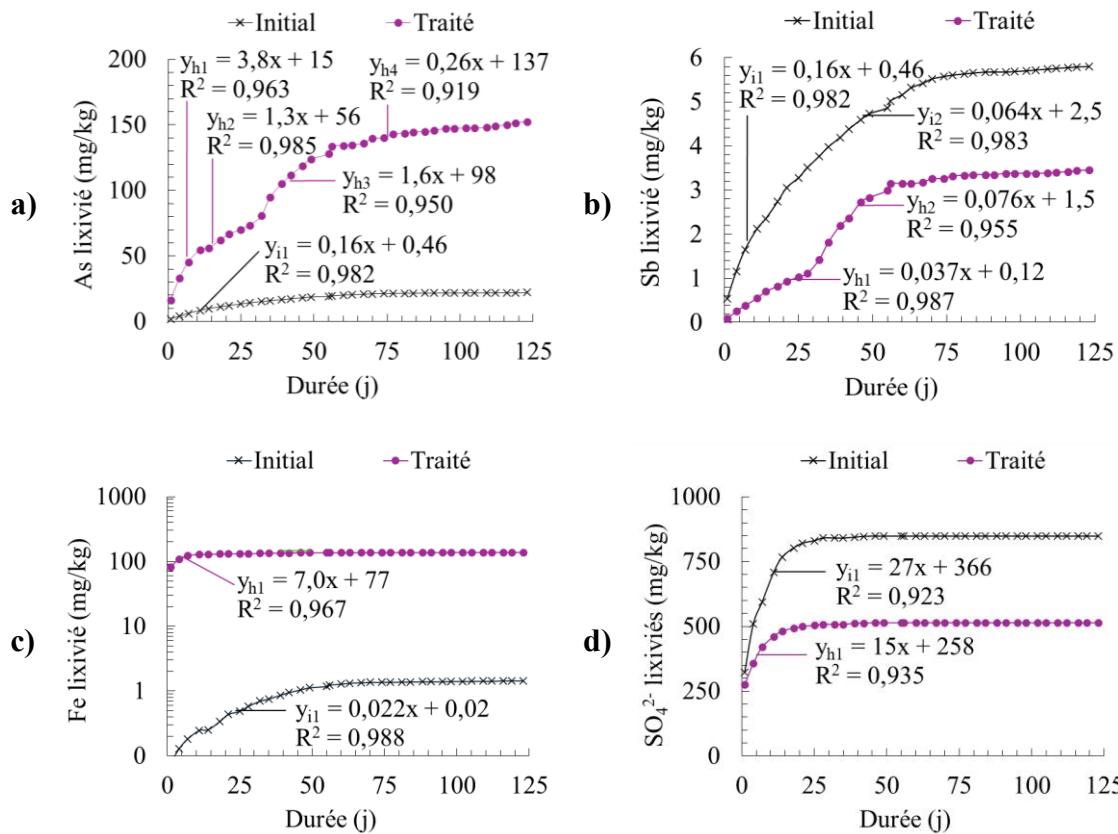
Les valeurs d'Eh des lixiviat ont aussi légèrement augmenté dans le temps jusqu'à des valeurs de 624 mV, suivant l'équation  $Eh = 1,04 \cdot t + 428$  ( $R^2 = 0,398$ ) (**Fig. 4.17b**). La conductivité électrique a diminué de manière importante dès les premiers rinçages en raison de l'effet *first flush* (Younger et Blachere, 2004). Elle a été presque deux fois moins élevée dans les lixiviat obtenus à partir des RDF traités comparativement aux RDF initiaux, ce qui confirme l'enlèvement des éléments solubles ou facilement échangeables par la séparation hydrométallurgique (**Fig. 4.17c**).

Les concentrations ponctuelles en As, Fe, S et Sb ont diminué dans chacune des mini-cellules, jusqu'à atteindre les limites de détection pour le Fe (*i.e.*, inférieures à 0,001 mg/L) et les  $SO_4^{2-}$  (*i.e.*, inférieures à 1 mg/L) (**Fig. 4.18**). Malgré la solubilisation de 30 % de l'As total durant la séparation hydrométallurgique, les concentrations ponctuelles en As dans les lixivias ont été neuf à vingt-sept fois supérieures après traitement. De plus, le seuil maximal de rejet en As fixé par le REMMD (*i.e.*, 0,1 mg/L) (Ministère de la Justice, 2024) n'a pas été atteint pour les RDF traités, contrairement aux RDF initiaux (**Fig. 4.18**). Le contact prolongé et répété entre les RDF traités et l'eau ainsi que les conditions de pH neutres semblent donc avoir mobilisé davantage l'As que lors des précédents essais statiques. Les concentrations ponctuelles en Fe ont également été trois cents à mille fois supérieures après la séparation hydrométallurgique. À l'inverse, les concentrations ponctuelles en Sb et  $SO_4^{2-}$  ont diminué par des facteurs 5 et 1,2 respectivement, et ce, malgré leur association plus importante à des fractions plus mobiles (*i.e.*, F1, F2, F3) comparativement à l'As et au Fe. La séparation hydrométallurgique a donc été plus efficace pour diminuer la lixiviation du Sb que de l'As. Au vu de la lixiviation importante d'As durant les premiers rinçages de l'essai cinétique, les RDF traités ont été lavés une seconde fois au 32<sup>ème</sup> jour avec 10 L/kg d'ED. Les concentrations ponctuelles en As et Sb ont augmenté par un facteur 4 après ce second lavage, indiquant que le contact avec l'eau, saline ou déionisée, en conditions neutres contribue à déséquilibrer l'As et le Sb, ce qui les mobilise davantage durant l'essai cinétique.



**Figure 4.18** Évolution des concentrations ponctuelles en As (a), Sb (b), Fe (c) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) des lixiviats obtenus à partir des RDF avant (*croix noire*) ou après séparation hydrométallurgique durant les essais en mini-cellules d'altération (*ronde violet*)

Les cinétiques de lixiviation de l'As et du Fe, estimées à 3,8 et 7,0 mg/kg/jour respectivement ( $R^2 > 0,96$ ), ont été accentuées après la séparation hydrométallurgique ( $y_h$ ), alors que celles du Sb et des  $\text{SO}_4^{2-}$  ont diminué par des facteurs 2 à 4, atteignant 0,37 et 15 mg/kg/jour respectivement ( $R^2 > 0,92$ ) (Fig. 4.19). Les cinétiques de lixiviation ont évolué similairement entre l'As et le Sb, bien que les quantités cumulées d'As aient été plus importantes. Elles ont été caractérisées par une première cinétique élevée, supérieure à 1,3 mg/kg/jour et 3,7  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$  pour l'As et le Sb, suivie d'une seconde cinétique élevée, estimée à 1,6 mg/kg/jour et 7,6  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$  respectivement après le second lavage des RDF. L'équilibre réactionnel a ensuite été atteint après une cinquantaine de jours, tel que pour les RDF avant traitement.



**Figure 4.19** Lixiviation cumulée de l'As (a), Sb (b), Fe (c) et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (d) à partir des RDF avant (croix noire) ou après séparation hydrométallurgique (rond violet) durant les essais en mini-cellules d'altération

À l'inverse, la lixiviation du Fe et des SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a atteint un équilibre réactionnel deux à trois fois plus rapidement après traitement, ce qui peut être corrélé à la diminution importante de ces éléments dans la fraction minérale mobile. Les essais cinétiques ont ainsi démontré que la séparation hydrométallurgique ne semble pas avoir été efficace pour diminuer la lixiviation de l'As à moyen-terme malgré la diminution de sa teneur dans les RDF. Cela a pu être causé par (i) le lavage difficile de l'acidité résiduelle à la surface des grains fins ou (ii) un changement dans les phases minérales associées à l'As, notamment la fraction plus importante des (oxy)hydroxydes de Fe instables en conditions neutres.

#### **4.2.6. Synthèse sur les travaux de séparation hydrométallurgique**

La séparation hydrométallurgique a permis de solubiliser 24 % de l'As avec 0,025 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à température ambiante. Cette efficacité a pu être accrue jusqu'à 51 % par la hausse de la température à 80 °C et du temps de contact à 6 h. Néanmoins, la lixiviation de l'As après traitement n'a pas systématiquement été améliorée, voire a été augmentée par un facteur 7 à moyen-terme, possiblement en raison de l'acidité résiduelle présente dans les eaux des pore en contact avec la surface des minéraux porteurs d'As. L'électrocoagulation a été une stratégie efficace pour traiter l'effluent final contaminé en As (*i.e.*, 22 mg/L) dans un temps de rétention hydraulique de trente minutes. Le Sb a également été immobilisé à 99 % par électrocoagulation. Les boues produites, majoritairement constituées de d'(oxy)hydroxydes de Fe, ont présenté une meilleure stabilité géochimique que les RDF initialement.

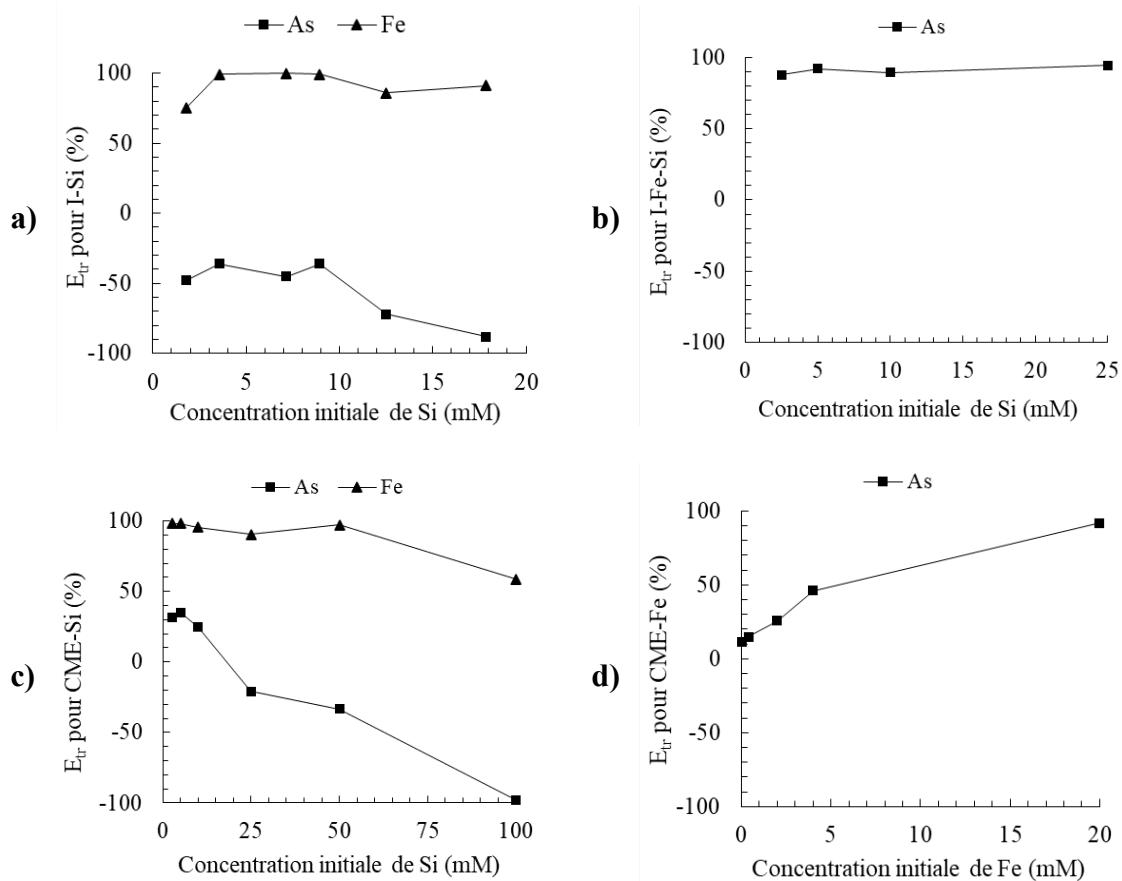
#### **4.3. Article 2 : Fe-based inorganic and organometallic passivation of löellingite tailings: numerical optimization and mid-term stability**

Cet article, dont le titre initial traduit est « Passivation inorganique et organométallique à base de Fe des résidus contenant de la löellingite afin de prévenir le drainage minier contaminé en arsenic : optimisation numérique et stabilité à moyen terme », a été soumis le 17 novembre 2025 dans la revue *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Cet article, co-rédigé par Eléonore Lagae Capelle, Lucie Coudert, Isabelle Demers, Carmen M. Neculita et Josianne Lefebvre, explore l'influence des conditions de concentration, de temps de contact et de temps de séchage sur la stabilité des couches de passivation inorganique et organométallique à base de Fe dans le but d'investiguer ce procédé comme stratégie potentielle de gestion intégrée visant à diminuer la lixiviation de l'As et du Sb.

#### **4.3.1. Effet du fer et des silicates sur la mobilité de l'arsenic durant et après la passivation**

Différents couples d'agents de passivation ont été étudié préliminairement pour stabiliser les RDF afin d'évaluer l'effet du Fe et du Si sur la mobilité de l'As. La passivation inorganique a été réalisée à partir de silicates seuls (*i.e.*, I-Si) ou couplés à du Fe (*i.e.*, I-Fe-Si). La passivation organométallique, plus spécifiquement la *carrier-microencapsulation*, a été réalisée à partir de pyrocataéchol couplé à des silicates

(i.e., CME-Si) ou à du Fe (i.e., CME-Fe). L'efficacité de la passivation à limiter la lixiviation de l'As (E<sub>tr</sub>, Eq. 3.5) a été évaluée dans différentes conditions de concentrations à partir d'un essai FLT (Fig. 4.20).



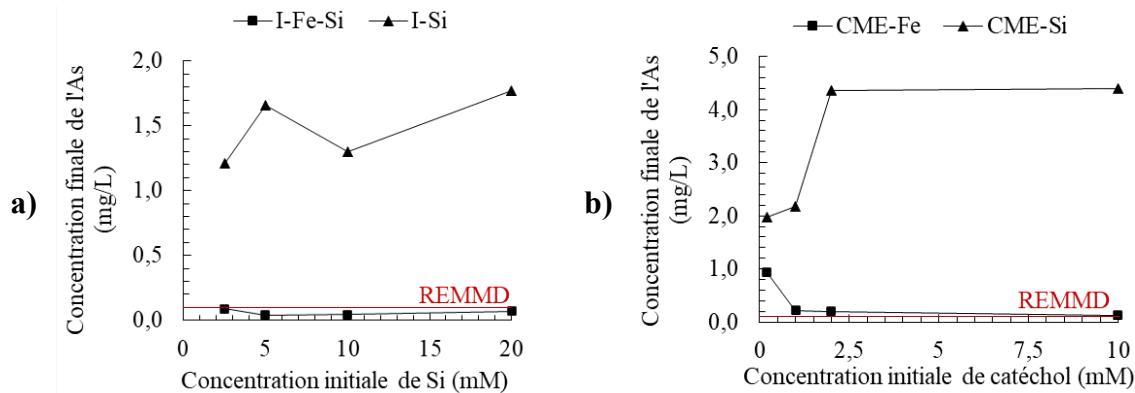
**Figure 4.20** Effet de la présence de Fe (b,d) et Si (a,c) ainsi que de leur concentration initiale sur l'efficacité à diminuer la lixiviation de l'As (carré) et Fe (triangle) par passivation inorganique (a,b) ou organométallique (c,d) (3 h, 1 j de séchage) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Des efficacités négatives vis-à-vis de l'As, représentatives d'une lixiviation de l'As accrue par la passivation, ont été induites par I-Si dans toutes les conditions étudiées et par CME-Si à des concentrations inférieures à 25 mM de Si. Dans ces mêmes conditions, ces traitements ont permis de diminuer la lixiviation du Fe entre 60 et 99 %, ce qui est cohérent

avec de précédentes études démontrant que les agents de passivation silicatés, pourtant efficaces dans la stabilisation de résidus sulfureux, n'étaient pas appropriés à la stabilisation de résidus arsénifères (Kang *et al.*, 2024 ; Kollias *et al.*, 2022). L'efficacité plus élevée du traitement CME-Si, comparativement à I-Si, peut être expliquée par une stabilité plus importante des couches silicatées induite par l'utilisation du ligand organique (Satur *et al.*, 2007), bien qu'un effet synergique négatif ait été observé à des concentrations élevées en Si. Pour I-Fe-Si et CME-Fe, la présence de Fe a permis de diminuer la lixiviation de l'As jusqu'à 99 % afin d'atteindre le seuil réglementaire de rejet (*i.e.*, 0,1 mg/L) (Ministère de la Justice, 2024), ce qui était attendu considérant l'effet de sorption connu des matériaux de Fe sur l'As (Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso, 2025). Couplée à du Fe, la passivation organométallique (*i.e.*, CME-Fe) a été systématiquement moins efficace que la passivation inorganique (*i.e.*, I-Fe-Si) dans les conditions opératoires testées lors de ces essais préliminaires. Cela pourrait s'expliquer par la formation de complexes mobiles As-catéchol durant le traitement (Das *et al.*, 2025 ; Craddock et Jones, 1961).

Des concentrations élevées en As, entre 1,3 et 5,6 mg/L, ont été mesurées dans l'effluent final après passivation silicatée (Fig. 4.21), ce qui nécessiterait des étapes de traitement supplémentaires avant le relargage dans l'environnement ou la recirculation des eaux de procédé. À l'inverse, la passivation inorganique et organométallique à base de Fe a limité la mobilité de l'As durant le traitement à des teneurs inférieures à 0,1 mg/L, notamment dans des conditions de faibles concentrations en réactifs. La qualité des eaux après traitement demeure peu documentée dans la littérature alors que ce critère est essentiel dans l'optimisation du procédé, des coûts et des impacts environnementaux associés.

Les résultats des essais préliminaires de passivation soulignent l'effet négatif de compétitivité ionique entre les silicates et l'As et confirment la faible efficacité des agents silicatés pour stabiliser les résidus arsénifères lorsque non-couplés à du Fe. De ce fait, la suite des travaux s'est uniquement concentrée sur l'évaluation de la passivation inorganique et organométallique à base de Fe (*i.e.*, I-Fe-Si et CME-Fe) capable de diminuer la mobilité de l'As durant et après le traitement.



**Figure 4.21** Concentration de l'As dans les eaux de procédés après passivation inorganique (a) ou organométallique (b) utilisant des agents silicatés (triangle) ou de Fe (carré) ( $t = 3$  h)

#### 4.3.2. Influence des conditions opératoires sur l'efficacité de la passivation

Les résultats expérimentaux des différents essais de passivation inorganique et organométallique, présentés respectivement dans les **Tableaux 4.9** et **4.10**, ont été ajustés à des équations quadratiques du second ordre à l'aide d'une transformation par régression linéaire. Deux essais ont été exclus de la modélisation de passivation inorganique, car ils présentaient des valeurs aberrantes identifiées lors de l'analyse statistique (*i.e.*, distance de Cook, diagnostics de levier). Leur retrait a permis d'améliorer la robustesse du modèle, d'éviter un biais dans l'estimation des coefficients et d'obtenir une significativité statistique plus représentative du système étudié. La gamme d'efficacité de la passivation inorganique, estimée entre 0 et 64 %, a été inférieure à celle de la passivation organométallique, estimée entre 64 et 92 %, contrairement aux essais préliminaires présentés précédemment.

**Tableau 4.9** Résultats du design expérimental de passivation inorganique (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Expérience	Ordre de réalisation	A (mM)	B (h)	C (j)	E <sub>tr</sub> (%)
16	1	11	3,1	3	64,2
15	2	11	3,1	3	60,9
12	3	11	6	5	50,3
6	4	20	3,1	1	39,6
4	5	20	6	3	60,5
11	6	11	0,2	5	46,4
1	7	2	0,2	3	-
3	8	2	6	3	0
7	9	2	3,1	5	61,5
2	10	20	0,2	3	53,6
17	11	11	3,1	3	56,6
14	12	11	3,1	3	55,2
5	13	2	3,1	1	-
13	14	11	3,1	3	60,7
10	15	11	6	1	0
8	16	20	3,1	5	64,3
9	17	11	0,2	1	22,5

Deux modèles statistiques ont été développées pour prédire l'efficacité de la passivation inorganique (**Eq. 4.3**) et organométallique (**Eq. 4.4**) en fonction de la concentration en Fe (A), le temps de contact (B) et de séchage (C), dans lesquels seuls les paramètres significatifs ont été retenus.

$$E_{tr} = 59.5 + 14.9A - 7.08B + 21.0C + 13.0AC - 14.7B^2 - 15.0C^2 \quad \text{Equation 4.3}$$

$$E_{tr} = 86.5 + 10.2A + 4.18B + 5.05C - 2.68AB - 3.27AC - 3.29BC - 4.57A^2 - 5.46B^2 \quad \text{Equation 4.4}$$

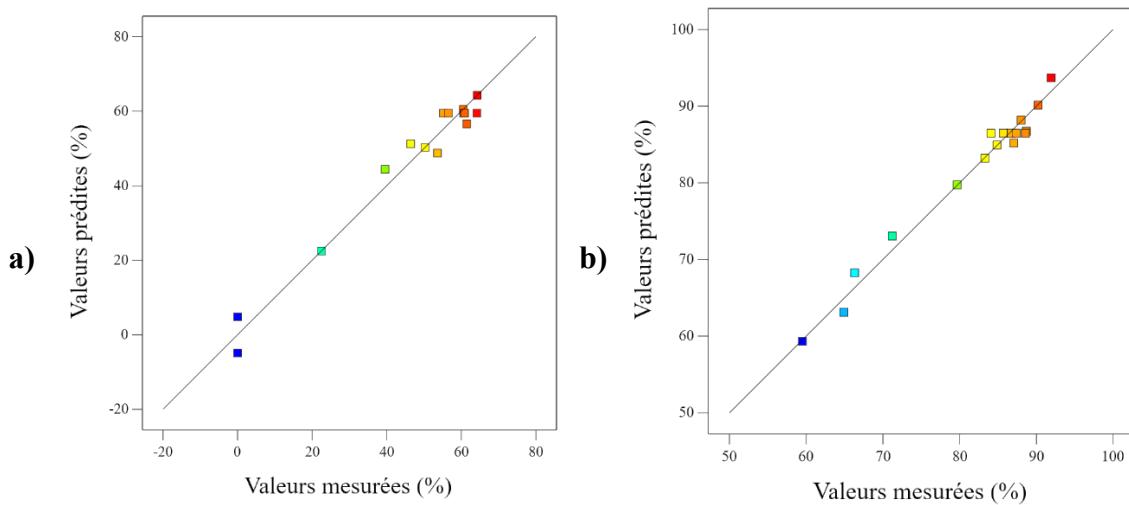
**Tableau 4.10** Résultats du design expérimental de passivation organométallique (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Expérience	Ordre de réalisation	A (mM)	B (h)	C (d)	E <sub>tr</sub> (%)
6	1	20	3,1	1	90,2
3	2	2	6	3	71,2
8	3	20	3,1	5	91,9
13	4	11	3,1	3	86,7
7	5	2	3,1	5	79,7
14	6	11	3,1	3	88,6
2	7	20	0,2	3	87,1
11	8	11	0,2	5	84,9
9	9	11	0,2	1	66,3
5	10	2	3,1	1	64,9
12	11	11	6	5	88,7
4	12	20	6	3	88,0
16	13	11	3,1	3	87,4
17	14	11	3,1	3	84,1
10	15	11	6	1	83,3
15	16	11	3,1	3	85,7
1	17	2	0,2	3	59,5

D'après les équations codées du modèle, la concentration et le séchage ont eu les effets les plus importants sur la stabilisation des RDF par passivation. Alors que les termes linéaires ont été majoritairement positifs, les termes au carré ont été systématiquement négatifs, ce qui signifie qu'il existe des équilibres maximums locaux partir desquels la hausse de la concentration des réactifs, du temps de contact ou de séchage n'a pas davantage stabilité les RDF dans les limites des domaines expérimentaux étudiés (Maslowsky *et al.*, 2015). Cette occurrence est cohérente considérant les lois de saturation suivies par les phénomènes physicochimiques d'adsorption ou de passivation (Engell, 1997 ; Schott, 1980). Les termes d'interactions du modèle de passivation organométallique ont aussi été systématiquement

négatifs, suggérant des effets négatifs entre les paramètres. Par exemple, l'augmentation simultanée de la concentration en pyrocatechol, Fe et du temps de séchage a atténué l'efficacité de la passivation (*i.e.*,  $-3.27\text{AC}$ ) (**Eq. 4.4**). La polymérisation de couches de passivation organiques, pouvant être un mécanisme majoritaire à des concentrations en réactifs élevés, a pu être dégradée par un séchage plus long.

Les deux modèles développés ont été statistiquement significatifs, présentant une valeur de  $p$  inférieure à 0,05 et de  $F$  supérieure à 15. La valeur élevée de manque d'ajustement du modèle de passivation inorganique, aussi appelée *lack of fit*, suggère qu'un ou des paramètres opérationnels non-négligeables n'ont pas été considérés dans celui-ci. Cela est cohérent avec l'analyse de variance et la droite de corrélation des valeurs prédites vs observées (**Fig. 4.22**).

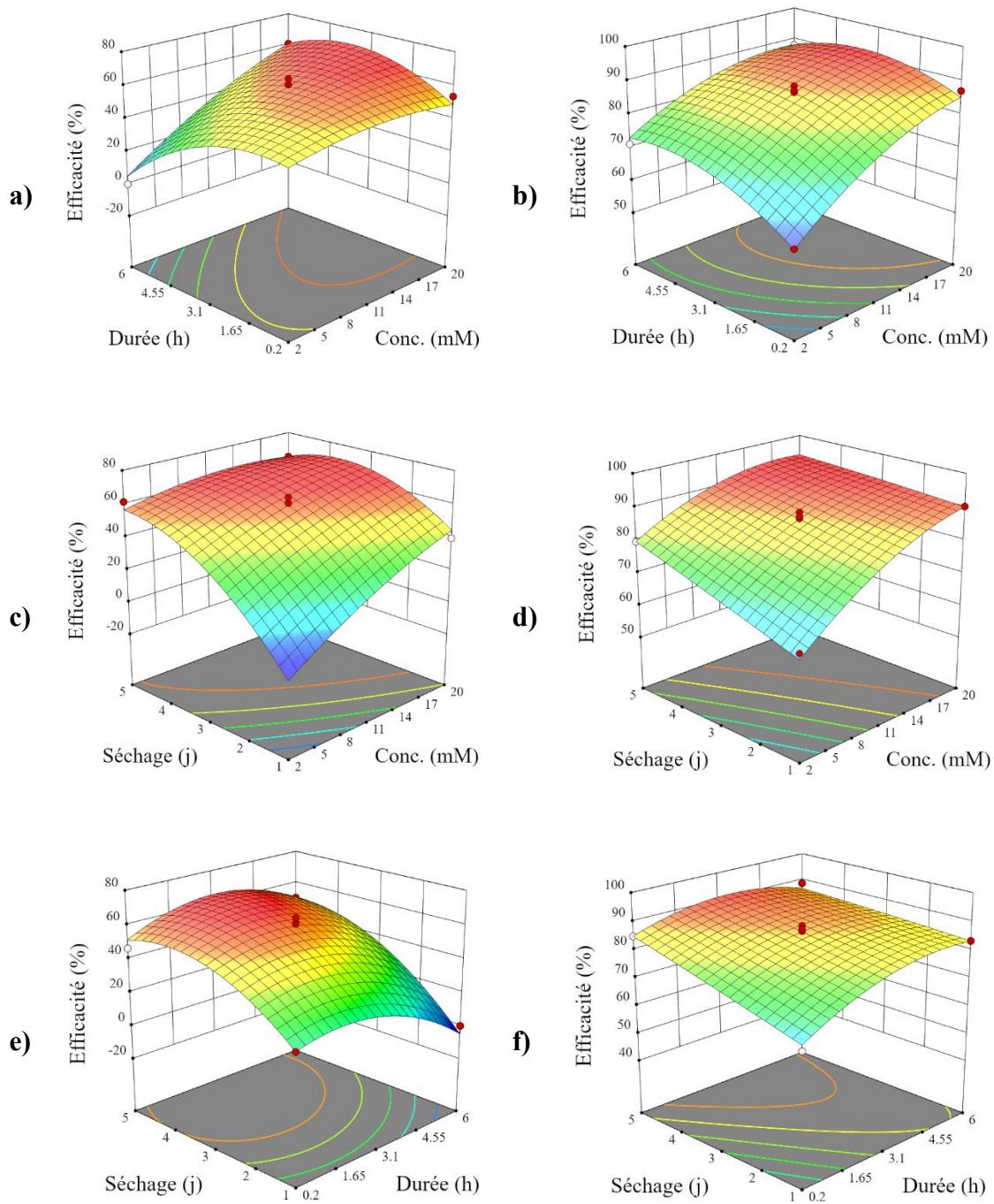


**Figure 4.22** Corrélation entre les valeurs prédites et mesurées de l'efficacité de la passivation inorganique (**a**) et organométallique (**b**) à diminuer la lixiviation de l'As (en %) autour de la droite d'égalité (1:1) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

En effet, la différence de 50 % entre la valeur de  $R^2$  prédite (*i.e.*, 0,44) et ajustée (*i.e.*, 0,88) du modèle de passivation inorganique a démontré que certains paramètres opératoires, ayant exercé une influence non-négligeable sur l'efficacité de traitement, n'ont pas été considérés. Le coefficient de variation du modèle a également été élevé (*i.e.*, 13 %). À

l'inverse, la valeur de  $R^2$  prédictive (*i.e.*, 0,95) et ajustée (*i.e.*, 0,77) du modèle de passivation organométallique a été relativement similaire, tandis que le coefficient de variation a été faible (*i.e.*, 2,7 %), ce qui indique que ce dernier était statistiquement plus précis. Les deux modèles ont présenté des rapports signal/bruit acceptables, caractérisé par une valeur de Adeq supérieure à 10, confirmant leur fiabilité.

Les effets de la concentration des réactifs, des temps de contact, de séchage et de leurs interactions potentielles sont illustrées par des graphiques 3D de surface de réponse (**Fig. 4.23**). L'efficacité de la passivation organométallique a atteint des valeurs supérieures à 90 %, alors que la passivation inorganique a été limitée à 70 %, incluant des valeurs négatives, non observées préliminairement, aux limites du domaine expérimental. Cette incohérence avec les essais préliminaires peut être expliquée par des difficultés de contrôle du pH et l'atteinte de conditions alcalines ayant favorisé la mobilité de l'As. Son inconsidération a également pu causer les plus grandes variations statistiques du modèle de passivation inorganique. La hausse de la concentration des réactifs a exercé une influence significative positive et quasi-linéaire sur l'efficacité des deux types de passivation, cohérente avec les observations réalisées à partir des essais préliminaires. L'influence du temps de contact a été caractérisé par un effet de courbure, notamment durant la passivation inorganique. Cela signifie que la stabilisation des RDF a été atténuée lors de contacts prolongés avec les réactifs, probablement en raison des effets de compétitivités ioniques entre les silicates et l'As durant la passivation inorganique (Kollias *et al.*, 2022). Bien que l'effet de courbure du temps de contact ait aussi été observé pour la passivation organométallique, probablement dû à la formation de complexes mobiles As-catéchol (Das *et al.*, 2025 ; Craddock et Jones, 1961), celui-ci a été moindre. Au contraire, la hausse du temps de contact y a été bénéfique pour diminuer la lixiviation de l'As, ce qui est cohérent avec de précédents travaux réalisés sur de l'arsénopyrite pure (Li *et al.*, 2021). Le temps de séchage a eu un effet critique sur l'efficacité de la passivation inorganique. Son interaction positive avec la concentration en réactifs indique que le séchage des couches de passivation a été d'autant plus important dans des conditions de concentrations élevées, probablement en raison de l'augmentation de la mobilité de l'As à des concentrations élevées en silicates.



**Figure 4.23** Efficacité de la passivation inorganique (**a,c,e**) ou organométallique (**b,d,f**) en fonction de la concentration et du temps de contact pour un séchage de 3 j (**a,b**), de la concentration et du séchage pour un contact de 3,1 h (**c,d**), du temps de contact et de séchage pour une concentration de 11 mM (**e,f**) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Au contraire, le temps de séchage a eu une influence quasi-linéaire sur l'efficacité de la passivation organométallique, tel que précédemment observé lors d'essais préliminaires non présentés dans cette section (Lagae Capelle *et al.*, 2024). Les résultats obtenus à partir des surfaces de réponses des modèles soulignent l'importance du séchage dans l'optimisation du procédé de passivation. Son efficacité pourrait, en effet, être atténuée par les contacts prolongés et répétitifs avec l'eau dans le parc à résidus.

#### 4.3.3. Optimisation et validation des modèles statistiques de passivation

L'optimisation numérique des modèles a permis d'identifier les conditions opératoires optimales à la stabilisation des RDF dans le domaine expérimental de l'étude, tout en limitant la consommation de réactifs ainsi que les temps de contact et de séchage. Seulement deux solutions, dont une solution désirable à 73 %, ont été trouvées par l'optimisation numérique pour le modèle de passivation inorganique, alors que trente-neuf solutions ont été identifiées, avec des désirabilités supérieures à 88 %, pour le modèle de passivation organométallique (**Tableau 4.11**). Dans ce contexte, la désirabilité traduit le degré auquel une combinaison de facteurs parvient à atteindre les objectifs fixés pour chaque réponse du modèle. Cette différence est possiblement liée à la forme de la surface de réponse du modèle de passivation inorganique dans lequel les termes au carré négatifs ont une forte importance et le temps de contact a eu une influence linéaire négative. L'optimum est étroit, signifiant que peu de combinaisons de A, B et C permettent de répondre aux critères de l'optimisation. Cela a mis d'autant plus en évidence, les effets antagonistes des paramètres vis-à-vis de la diminution de la mobilité de l'As par des agents inorganiques.

**Tableau 4.11** Conditions opératoires optimales, désirabilité des réponses, efficacités prédictes et réelles des modèles de passivation inorganique et organométallique (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Modèle	A (mM)	B (h)	C (j)	Désirabilité (%)	E <sub>tr</sub> prédictive	E <sub>tr</sub> réelle
I-Fe-Si	2,8	0,30	2,7	72,6	0,42	0,83 ± 0,08
CME-Fe	3,1	2,4	1,0	88,9	0,63	0,54 ± 0,04

Des essais additionnels ont été réalisés avec 200 g de RDF afin de valider les modèles. Le modèle de passivation organométallique a prédit plus précisément l'efficacité du traitement avec une différence inférieure à 15 % entre l'efficacité prédictive et mesurée, tandis que le modèle de passivation inorganique a sous-estimé l'efficacité réelle par un facteur 2 (**Tableau 4.11**). Cette sous-estimation du modèle peut être causée par (i) la l'inconsidération du pH dans le modèle et de son meilleur contrôle dans des valeurs neutres durant les essais de validation, facilitant ainsi la formation des couches de passivation et la diminution de la mobilité de l'As, ou (ii) les effets d'échelle accrus pour ce traitement. Les efficacités réelles sont cohérentes avec de précédentes études sur des minéraux purs et des résidus sulfureux (Kang *et al.*, 2024 ; Park *et al.*, 2021).

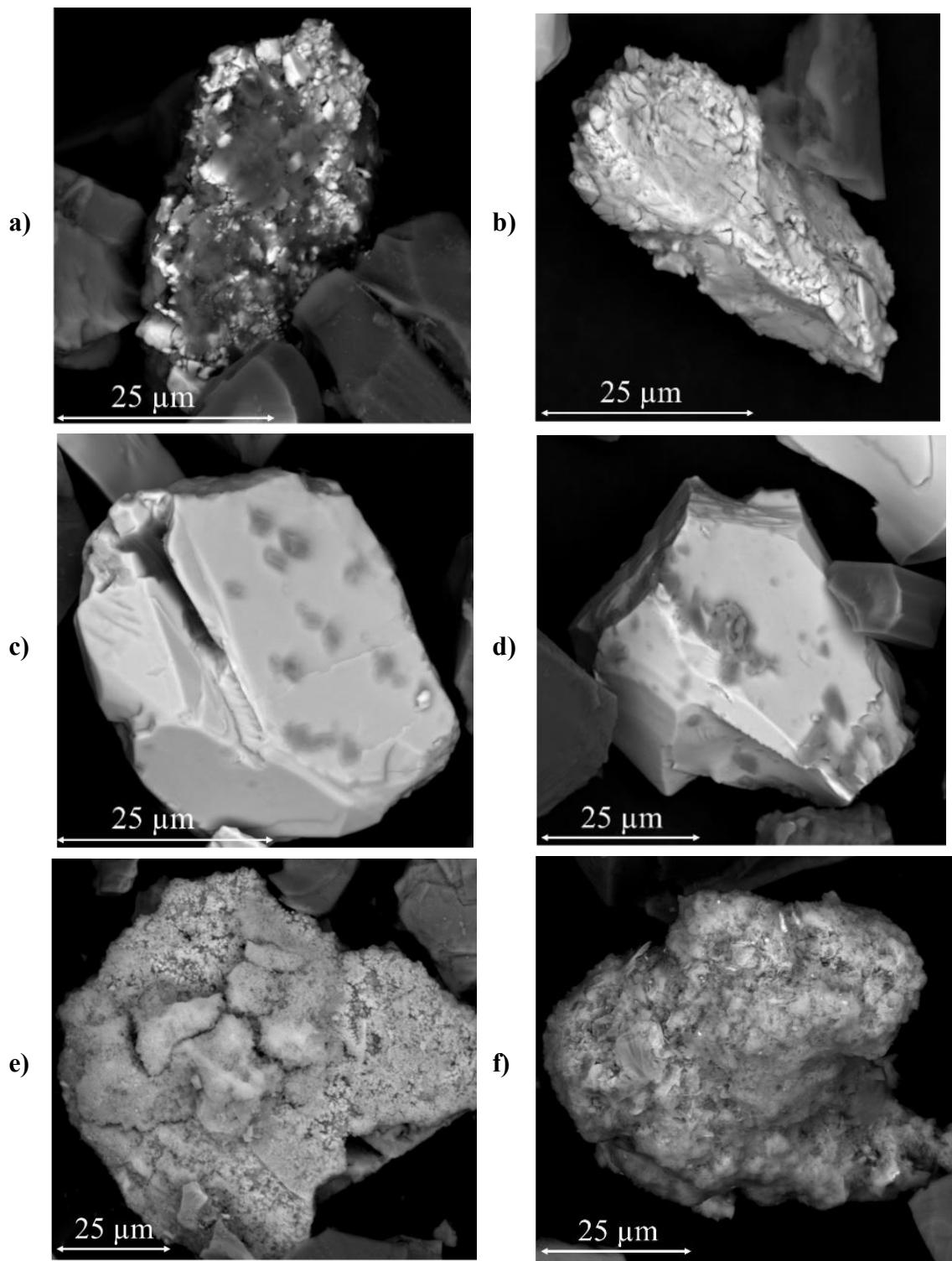
#### 4.3.4. Propriétés chimiques et minéralogiques des résidus passivés

La composition chimique des RDF après traitement, obtenue par ICP-OES et analyse S/C, révèle que les concentrations en As et Sb sont relativement similaires aux RDF initiaux (**Tableau 4.12**), ce qui confirme que les mécanismes de stabilisation ont été favorisés par rapport aux mécanismes d'enlèvement des contaminants malgré l'utilisation de silicates ou de catéchol. Cependant, les éléments associés aux minéraux de gangue semblent avoir été solubilisés pendant la passivation, notamment le Ca dont la concentration a diminué par un facteur 4. Le S a également été solubilisé à un taux de 84 % durant la passivation organométallique, ce qui a dû être considérée dans l'interprétation des résultats de lixiviation des  $\text{SO}_4^{2-}$  à partir RDF passivés.

**Tableau 4.12** Composition chimique des RDF avant et après passivation inorganique ou organométallique (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Nature des RDF	Concentration (%)									
	Al	As	C	Ca	Fe	K	Mg	S	Sb	Si
Initiaux	4,6	0,09	0,04	1,8	2,5	1,6	2,1	0,09	0,005	27
Passivés par I-Fe-Si	1,4	0,09	0,02	0,4	2,1	0,7	1,3	0,04	0,004	35
Passivés par CME-Fe	1,4	0,09	0,04	0,4	1,9	0,7	1,4	0,02	0,004	32

Bien que les couches de passivation n'aient pas pu être visuellement confirmées par MEB, des précipités ont été observés à la surface de grains de löllingite. En effet, du gypse s'est formé durant la passivation inorganique (**Fig. 4.24a**), possiblement en raison de l'acidité des silicates. En parallèle, de l'halite s'est formée durant la passivation organométallique (**Fig. 4.24b**), suggérant que la concentration de NaCl utilisée ait été excessive dans les conditions de faible teneur en As de cette étude, comparativement aux essais réalisés sur de l'arsénopyrite pure (Li *et al.*, 2021 ; Park *et al.*, 2021). La morphologie des grains de löllingite, initialement cristallins, a été altérée pour devenir xénomorphes après le traitement (**Fig. 4.24c,d**), ce qui peut avoir joué un rôle sur la cinétique de son oxydation (Weisener et Weber, 2010). Des (oxy)hydroxydes de Fe secondaires ont été formés par les procédés de passivation inorganique et organométallique (**Fig. 4.24e,f**), mais il n'a pas été possible de confirmer que ceux-ci aient nucléé sur des minéraux primaires (*i.e.*, passivation) ou se soient formés spontanément (*i.e.*, précipitation). La semi-quantification par EDS de ces minéraux secondaires de Fe (**Tableau 4.13**) a mis en évidence divers mécanismes de diminution de la mobilité des contaminants. D'après l'analyse EDS, le cuivre (Cu) a co-précipité avec l'As, notamment durant la passivation organométallique, ce qui indique l'occurrence d'interactions multi-métalliques pouvant avoir inhibé la sorption de l'As sur les (oxy)hydroxydes de Fe et diminué l'efficacité du procédé (*i.e.*, 54 %), comparativement à des minéraux purs pour lesquels l'efficacité a pu atteindre 65 % (Park *et al.*, 2021). La teneur en As des minéraux secondaires formés durant la passivation organométallique, quantifiée entre 1,6 et 5,2 %, a été plus élevée que pour ceux formés durant la passivation inorganique, estimée à 1,0 %. Cela confirme que la sorption et/ou la coprécipitation de l'As a été un mécanisme essentiel du traitement organométallique (Park *et al.*, 2021). L'absence de liaisons Fe-O-Si dans les minéraux secondaires formés durant la passivation inorganique indique que leur formation n'a pas été régie par les silicates tel que précédemment suggéré (Tu *et al.*, 2022). L'efficacité plus importante du traitement inorganique et la plus faible sorption de l'As par les (oxy)hydroxydes de Fe secondaires suggèrent toutefois l'occurrence de mécanismes additionnels diminuant sa mobilité comparativement au résidu initial, tels que la formation de couches stabilisatrices de passivation, pourtant non observées au MEB.



**Figure 4.24** Morphologie des grains de löllingite (**a,b**), précipités à leur surface (**c,d**) et (oxy)hydroxydes de Fe secondaires (**e,f**) observés par MEB à partir des RDF traités par passivation inorganique (**a,c,e**) ou organométallique (**b,d,f**) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

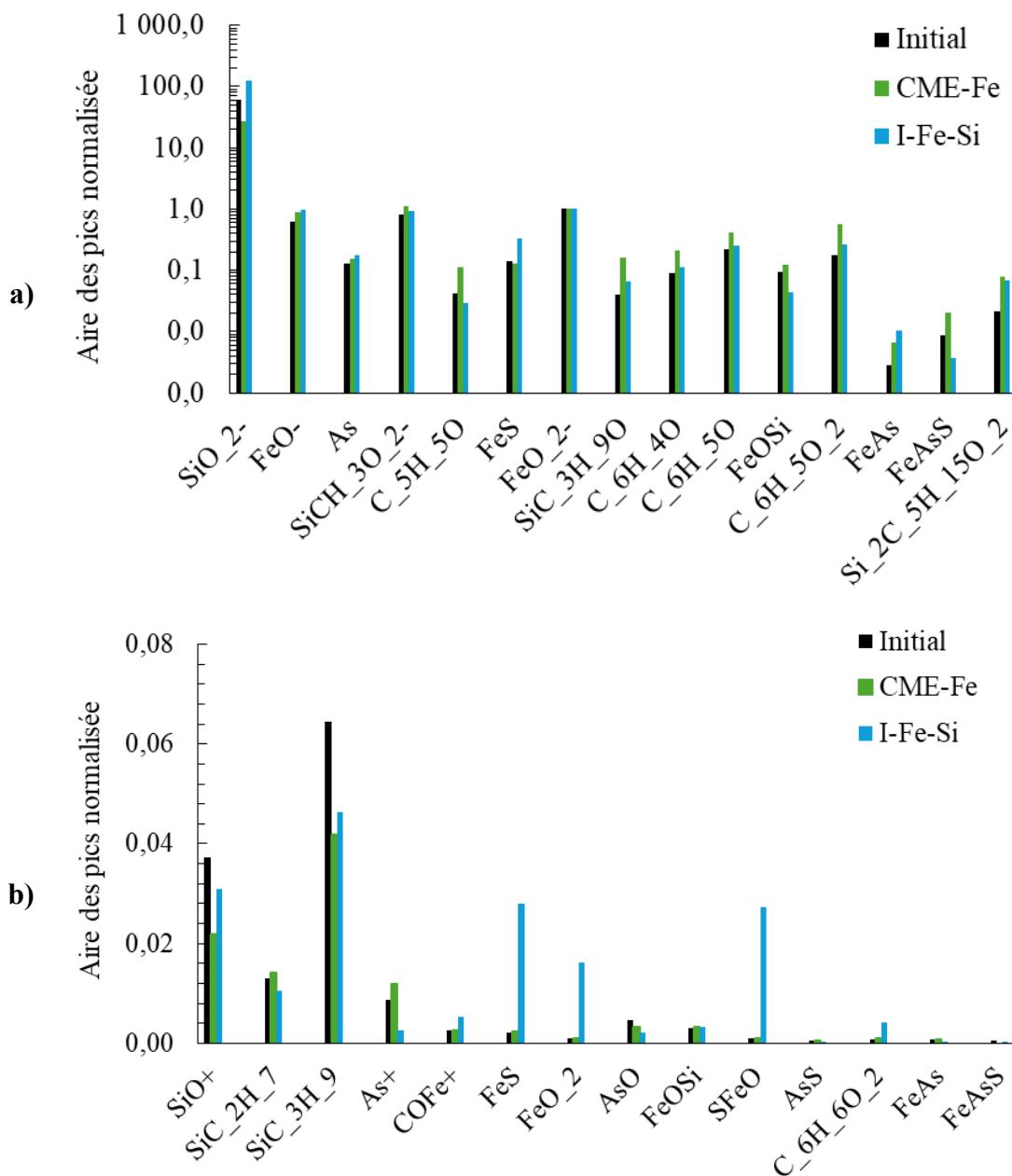
**Tableau 4.13** Semi-quantification par MEB-EDS (en %) des éléments présents dans les minéraux secondaires de Fe formés durant la passivation (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Al	As	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	O	P	S	Si
<b>Passivation inorganique</b>											
0,5	< 0,05	2,2	< 0,05	52	0,1	0,4	0,4	34	0,2	0,2	10
0,8	1,0	0,8	0,3	65	0,2	< 0,05	< 0,05	29	< 0,05	< 0,05	3,3
0,6	< 0,05	1,4	< 0,05	49	0,2	0,5	0,6	38	0,07	0,09	9,1
<b>Passivation organométallique</b>											
2,8	2,8	3,0	1,1	39	1,2	0,9	0,51	39	0,1	0,2	10
4,2	5,2	3,1	0,5	38	1,1	2,2	1,2	31	0,1	0,1	12
3,9	1,6	1,5	0,4	42	1,1	2,7	0,61	35	0,2	0,1	11

Les liaisons Fe-O-Si ou Fe-As n'ont pas pu être significativement détectées malgré les 200 000 à 915 000 lectures faites sur les régions d'intérêt avec le ToF-SIMS. L'intensité de ces pics normalisés a été faible, inférieure à 0,2, comparativement aux pics associées à des minéraux silicatés tels que le quartz dont l'aire normalisée était 10 à 100 fois supérieure (Fig. 4.25). Aucune différence significative n'a été observée entre les RDF avant et après traitement, notamment en raison de l'effet de la rugosité et de la faible teneur en minéraux d'intérêt de la matrice, associé à la faible profondeur d'investigation de la sonde. Les grains de löllingite et d'arsénopyrite n'ont pas pu être identifiés par ToF-SIMS alors que leur présence avait été confirmée par le MEB.

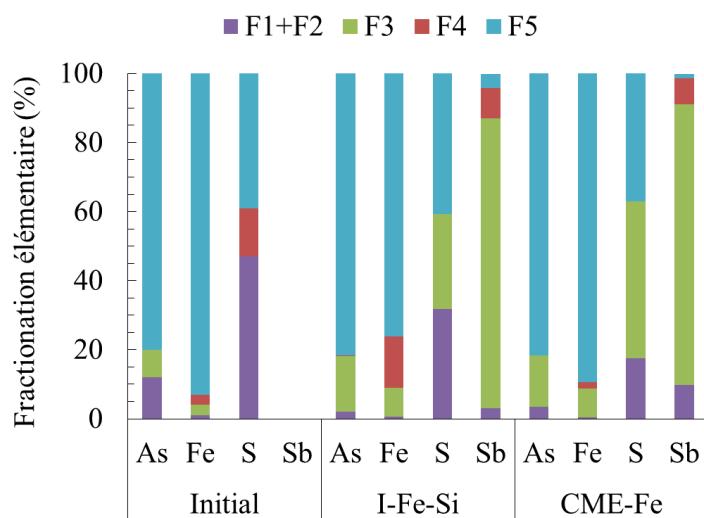
Pour élucider davantage les mécanismes du traitement, le fractionnement de l'As, du Fe, du Sb et du S a été évalué par une procédure d'extraction en parallèle (Fig. 4.26). La teneur en As dans la phase minérale cristalline (F5) n'a pas été altérée par le traitement, ce qui confirme l'occurrence de mécanismes de stabilisation plutôt que de séparation. L'As, initialement présent à 95 mg/kg dans la fraction facilement échangeable (F1+F2), a été mobilisé puis associé aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (F3) après passivation. En effet, sa teneur dans la fraction facilement échangeable a diminué de 65 et 78 mg/kg

dépendamment de la nature du traitement, alors qu'elle a augmenté d'une valeur similaire dans les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes (**Tableau 4.14**).



**Figure 4.25** Aire des pics normalisée par  $\text{FeO}_2^-$  pour les ions négatifs en échelle logarithmique (a) et  $\text{Fe}^{2+}$  pour les ions positifs (b) identifiés par analyse ToF-SIMS des RDF avant (noir) et après passivation organométallique (vert) ou inorganique (bleu) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025)

De plus, une teneur non-négligeable d’As et du Sb (*i.e.*, 0,1 et 8,9 % respectivement) ont été associés aux (oxy)hydroxydes de Fe cristallins durant la passivation inorganique, ce qui a pu jouer un rôle déterminant dans la diminution de mobilité de ces contaminants et l’efficacité accrue de la passivation inorganique. La teneur en Fe dans les fractions facilement échangeable et résiduelle cristalline a diminué par un facteur 2 après passivation, alors que sa teneur dans les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes et cristallins (F4) a minimalement doublé, notamment en passivation inorganique. De plus, la teneur initiale en S dans les fractions facilement échangeable, estimée à 616 mg/kg, et résiduelle cristalline, estimée à 683 mg/kg, a diminué par un facteur 4, jusqu’à des concentrations inférieures à 160 mg/kg (**Tableau 4.14**).



**Figure 4.26** Fractionnement de l’As, du Fe, du S et du Sb dans les RDF avant et après passivation inorganique (I-Fe-Si) ou organométalliques (CME-Fe) dans les phases minérales mobile ( $F1+F2$ , *violet*), les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes ( $F3$ , *vert*), cristallins ( $F4$ , *rouge*) et résiduelle cristalline ( $F5$ , *bleu*) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

La diminution à des taux entre 15 et 30 % de sa teneur dans les (oxy)hydroxydes de Fe cristallins correspond à l’augmentation de sa concentration dans les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes après passivation. Finalement, bien que le fractionnement du Sb n’ait pas pu

être évaluée en raison de son absence initiale dans la courbe de calibration de l'ICP-OES, la caractérisation des RDF passivés a montré que ce contaminant était majoritairement, entre 81 et 84 %, associé aux (oxy)hydroxydes de Fe amorphes, puis en plus faible quantité, entre 7,8 et 8,9 %, dans les (oxy)hydroxydes de Fe cristallins, et ce, sans distinction importante entre la passivation inorganique et organométallique. Les résultats du fractionnement ont confirmé le rôle important des minéraux secondaires de Fe dans la diminution de mobilité de l'As, du Sb et de la stabilisation des RDF.

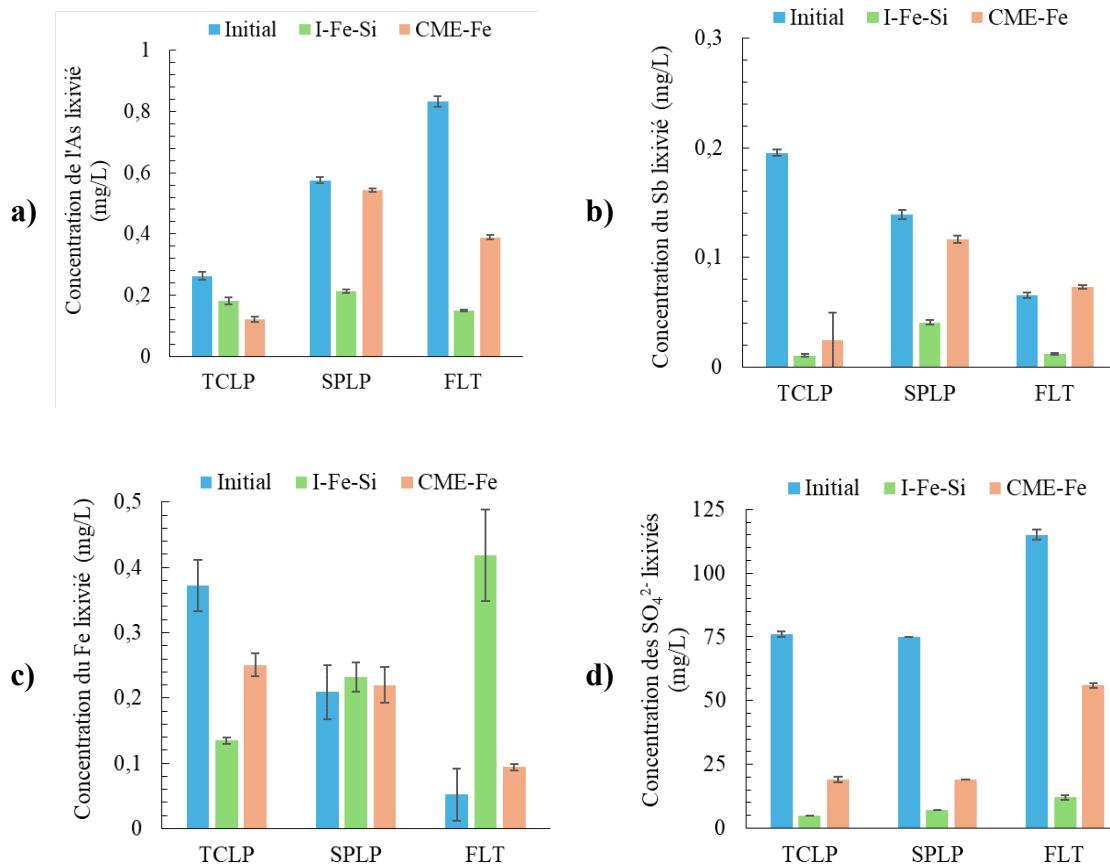
**Tableau 4.14** Teneurs des éléments (en mg/kg) dans les différentes phases minérales des RDF avant et après passivation

		As	Fe	S	Sb
<b>F1+F2</b>	Initiaux	96	226	616	-
	Passivés par I-Fe-Si	18	113	132	1,6
	Passivés par CME-Fe	30	73	23	5,5
<b>F3</b>	Initiaux	63	723	0	-
	Passivés par I-Fe-Si	141	1 755	114	45
	Passivés par CME-Fe	129	1 599	75	45
<b>F4</b>	Initiaux	0	884	176	-
	Passivés par I-Fe-Si	0,9	3 147	0	7,1
	Passivés par CME-Fe	0	349	0	8,6
<b>F5</b>	Initiaux	634	24 271	596	-
	Passivés par I-Fe-Si	712	15 985	169	2,2
	Passivés par CME-Fe	701	16 979	52	0,75

#### 4.3.5. Comportement géochimique des résidus passivés

La stabilité des RDF passivés a d'abord été évaluée par des essais statiques dans différentes conditions (TCLP, SPLP, FLT) (Fig. 4.27). Tel que lors de la caractérisation des RDF traités par séparation hydrométallurgique, les essais TCLP et SPLP ont sous-estimé la lixiviation de l'As, alors qu'ils ont été d'intérêt pour évaluer de manière conservative la lixiviation du Sb. Grâce à la passivation des RDF, la lixiviation de l'As et du Sb a respectivement été atténuée de 30 à 82 % et 70 à 94 % dépendamment de la nature des essais de stabilité. Cette diminution a été significative (valeur de  $p$  inférieure à 0,05) d'après un test  $t$  de Student considérant des valeurs homoscédastiques. Les agents

organométalliques ont été moins efficaces que les agents inorganiques pour immobiliser l'As et le Sb durant l'essai SPLP. Cela peut être expliqué par une stabilité amoindrie des couches organométalliques en conditions faiblement acides ou une dissolution des (oxy)hydroxydes de Fe secondaires plus fortement concentrés en As. En revanche, ils ont été plus efficaces au contact d'un acide organique (*i.e.*, TCLP), probablement en raison de l'inhibition des interactions As-acétate grâce à la présence de catéchol.

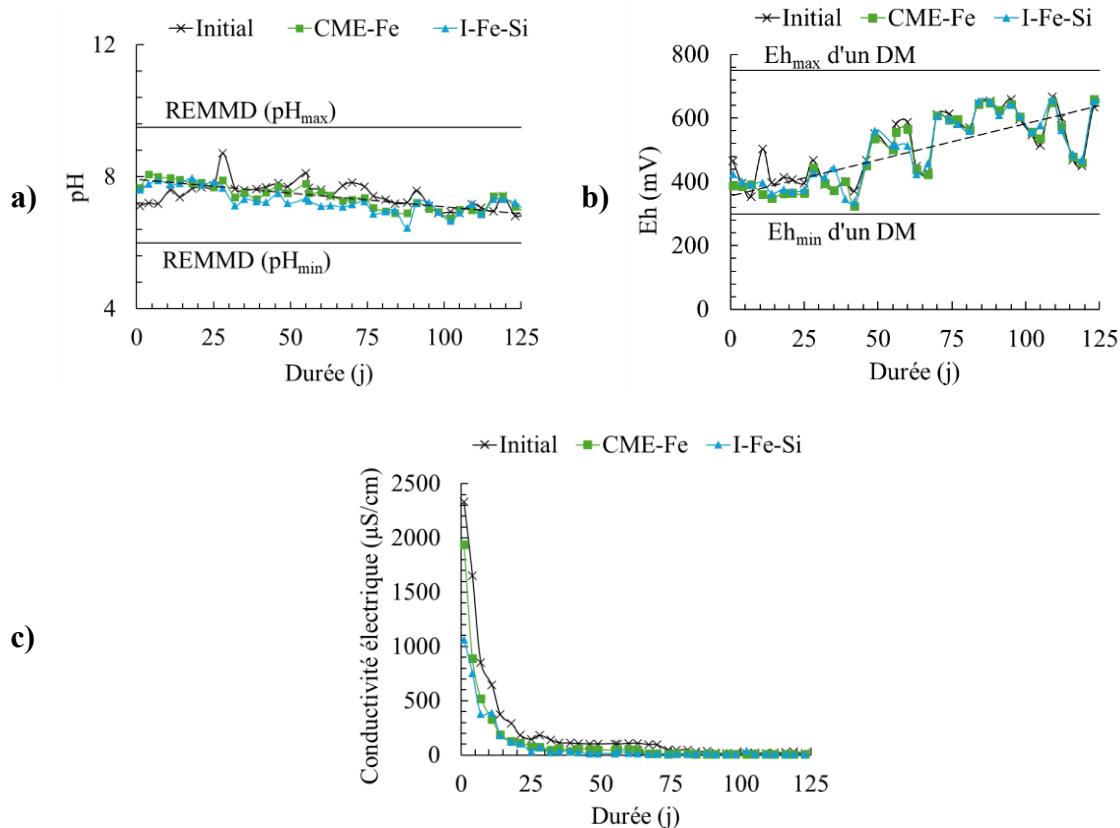


**Figure 4.27** Lixiviation de l'As (a), du Sb (b), du Fe (c) et des  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) à partir d'essais TCLP, SPLP et FLT sur des RDF avant (*bleu*) et après passivation inorganique (*vert*) ou organométallique (*orange*) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Excepté pour l'essai SPLP, la variation de la lixiviation de Fe a été significative (valeur de  $p$  inférieure à 0,05) avec un test  $t$  de Student considérant des valeurs homoscédastiques. Elle a diminué de 32 à 64 % au contact d'acides organiques (*i.e.*, TCLP), alors qu'elle a

été multipliée par un facteur 8 en conditions de pH neutres (*i.e.*, FLT) (**Fig. 4.26c**). La rapide lixiviation du Fe dans ces conditions neutres n'a cependant pas été corrélée à une lixiviation plus importante de l'As malgré la forte teneur de ce contaminant associée (oxy)hydroxydes de Fe secondaires. La lixiviation des  $\text{SO}_4^{2-}$  a diminué de plus de 85 % grâce aux agents inorganiques, contre seulement 56 à 81 % avec les agents organométalliques (**Fig. 4.25d**). Cela est cohérent avec les précédents travaux de passivation de résidus répertoriant des efficacités 1,5 fois plus élevées par la voie inorganique (Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso, 2025 ; Park *et al.*, 2021).

Le comportement géochimique des RDF passivés a été évalué à moyen-terme à l'aide de mini-cellules d'altération. Le pH des lixiviats est resté neutre, entre 7,7 et 6,9, avant et après traitement (**Fig. 4.28a**).

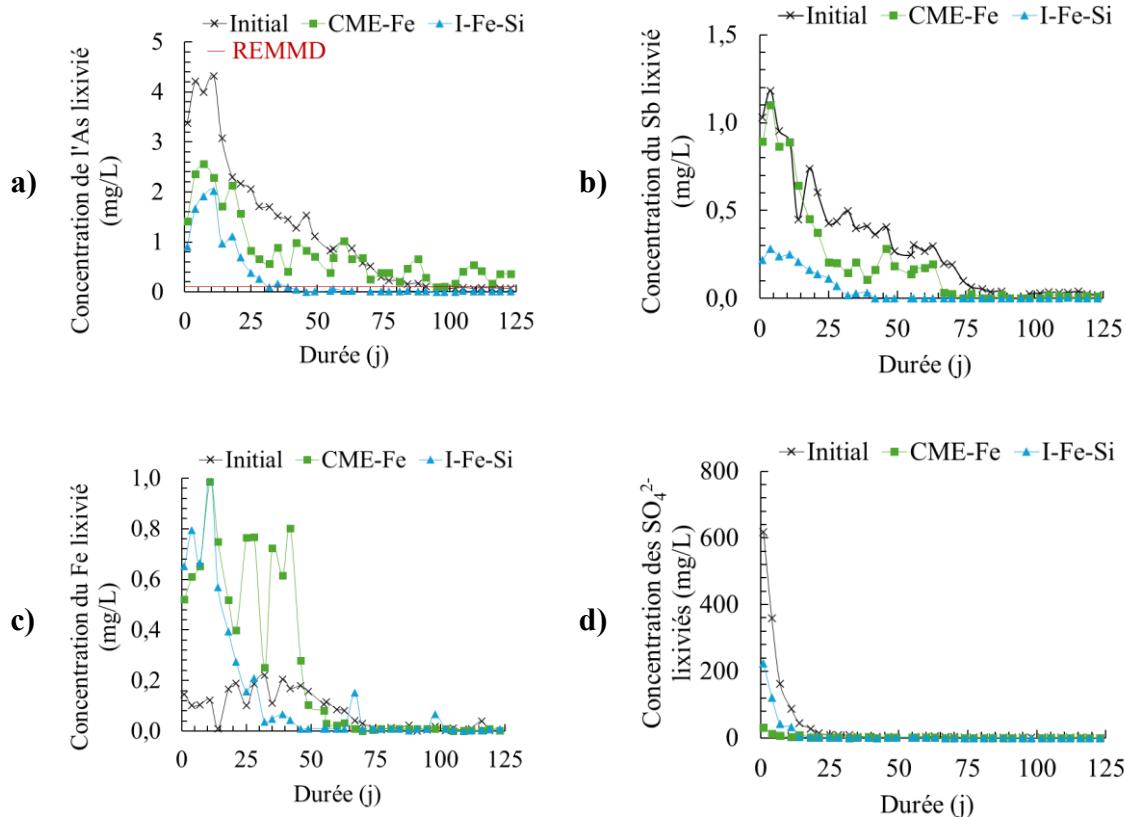


**Figure 4.28** Évolution du pH (a), de Eh (b) et de la conductivité électrique (c) des lixiviats obtenus à partir des RDF avant (*croix noire*) et après passivation inorganique (*triangle bleu*) ou organométallique (*carré vert*) durant les essais en mini-cellules d'altération

Une tendance à la diminution, suivant l'équation  $\text{pH} = -0,0083 \cdot t + 7,9$  ( $R^2 = 0,704$ ), a toutefois été observée, bien qu'elle ait été plus faible que celle estimée pour les lixiviat produits à partir des fractions granulométriques. Les conditions ont été davantage oxydantes au cours de l'essai jusqu'à atteindre des valeurs entre 659 et 667 mV (**Fig. 4.28b**). L'augmentation de Eh a été caractérisée par l'équation suivante  $\text{Eh} = 2,28 \cdot t + 355$  ( $R^2 = 0,625$ ). La conductivité électrique des lixiviat a été 2 fois plus élevée pour la passivation organométallique qu'inorganique, mais est restée inférieure à celle des lixiviat avant traitement (**Fig. 4.28c**). Elle a diminué de manière importante dès les premiers rinçages en raison de l'effet *first flush* (Younger et Blachere, 2004).

Les concentrations ponctuelles en As, Fe, S et Sb ont diminué dans chacune des mini-cellules, jusqu'à atteindre les limites de détection pour le Fe (*i.e.*, inférieures à 0,001 mg/L) et les  $\text{SO}_4^{2-}$  (*i.e.*, inférieures à 1 mg/L) (**Fig. 4.29**). La concentration limite en As, de 0,1 mg/L fixée par le REMMD, a été atteint après 32 jours grâce à la passivation inorganique, c'est-à-dire quatre fois plus rapidement qu'à partir des RDF initiaux, alors qu'elle n'a jamais été atteinte à partir des RDF passivés par les agents organométalliques. De plus, l'évolution de la lixiviation du Sb a suivi un comportement similaire à l'As, ce qui suggère que la passivation inorganique a été le traitement le plus efficace pour stabiliser ces deux contaminants dans les RDF. Les concentrations ponctuelles en  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été moins élevées après passivation organométallique, notamment en raison de sa solubilisation initiale à 84 % durant le traitement. La lixiviation du Fe a été accrue par les procédés de passivation, atteignant des concentrations ponctuelles jusqu'à 1 mg/L, huit fois plus élevées qu'avant le traitement.

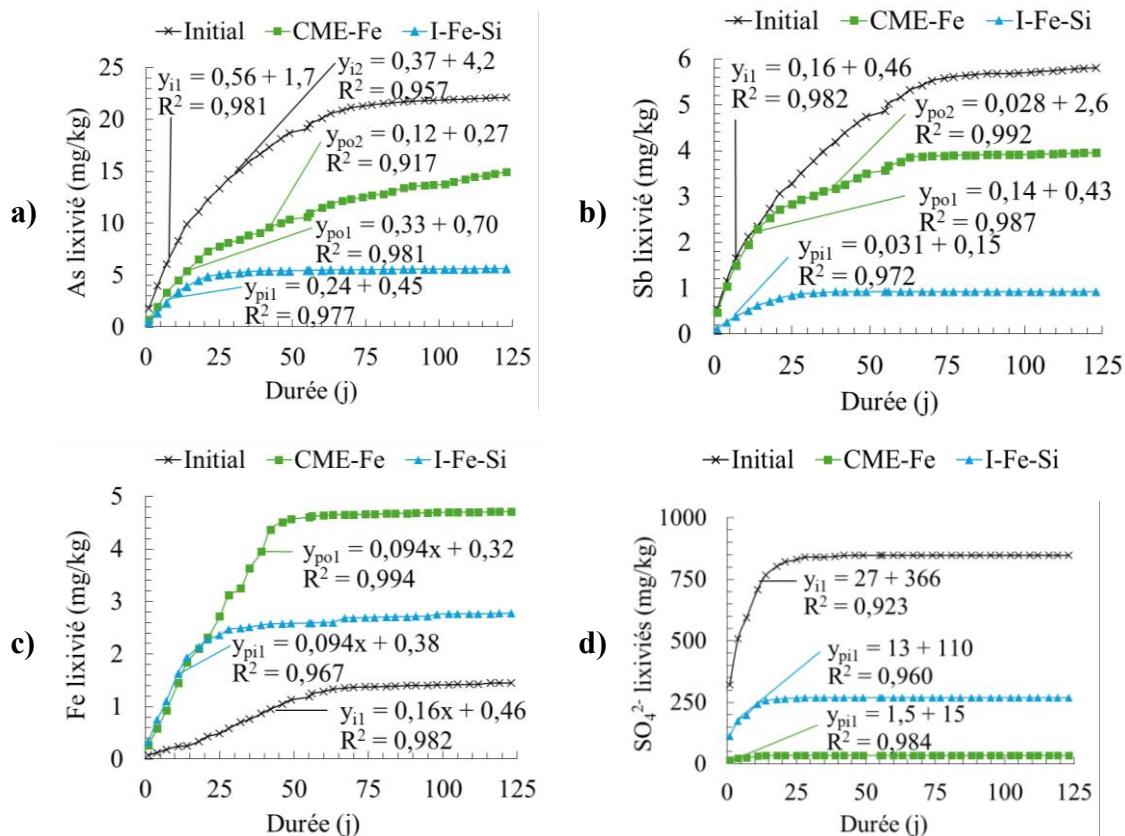
La lixiviation de l'As, du Fe, du Sb et des  $\text{SO}_4^{2-}$  a également été présentée en quantité cumulée afin de quantifier les cinétiques (**Fig. 4.30**). La passivation organométallique a permis de diminuer de moitié la cinétique de lixiviation de l'As durant les vingt premiers jours, atteignant à 0,33 mg/kg/jour ( $R^2 = 0,981$ ). À partir de ce point, l'As a continué d'être mobilisé à une vitesse plus faible, estimée de 0,12 mg/kg/jour ( $R^2 = 0,917$ ) à partir des RDF passivés par des agents organométalliques. Tandis qu'avant traitement, la lixiviation de l'As a été plus rapide, mais s'est stabilisée, à partir du 60<sup>ème</sup> jour, autour de 22 mg/kg d'As total lixivié.



**Figure 4.29** Évolution des concentrations ponctuelles en As (a), Sb (b), Fe (c) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) des lixiviats obtenus à partir des RDF initiaux (*croix noire*), passivés par des agents inorganiques (*triangle bleu*) et organométalliques (*carré vert*) durant les essais en mini-cellules d'altération (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b)

Cela suggère que la passivation organométallique a été efficace à 50 % à court-terme, mais que le contact prolongé et répétitif avec l'eau a négativement impacté les couches de passivation, possiblement en raison de la formation de complexes mobiles As-catéchol dans le temps (Das *et al.*, 2025 ; Craddock et Jones, 1961). La passivation inorganique a été plus efficace, en diminuant la cinétique de lixiviation de l'As par un facteur 3 durant les vingt premiers jours, atteignant 0,24 mg/kg/jour ( $R^2 = 0,977$ ), avant d'être stabilisée à une valeur quatre fois moins élevée que pour les RDF initiaux (*i.e.*, 5,5 mg/kg d'As total lixivieré). La lixiviation du Sb a suivi un comportement relativement similaire à celle de l'As avant et après traitement. Les cinétiques ont été relativement élevées durant les vingt premiers jours, atteignant 0,14 et 0,16 mg/kg/jour ( $R^2 = 0,982$ –0,987), puis ont

respectivement ralenti à 0,06 et 0,03 mg/kg/jour jusqu'au 60<sup>ème</sup> jour. Elle s'est équilibrée après passivation inorganique et organométallique en ayant entraîné 0,9 et 3,9 mg/kg du Sb total lixivié respectivement. La passivation inorganique a toutefois été plus efficace en induisant une diminution à 84 % de la lixiviation du Sb, ce qui est cohérent avec les résultats des essais statiques. La lixiviation du Fe après passivation a été similaire pour les agents inorganique et organométalliques durant les vingt premiers jours. Elle a été caractérisée par une cinétique estimée à 0,09 mg/kg/jour ( $R^2 = 0,994$ ). À partir de ce point, la lixiviation du Fe a diminué après passivation inorganique alors qu'elle a continué plus longuement, jusqu'au 45<sup>ème</sup> jour, après passivation organométallique.



**Figure 4.30** Lixiviation cumulée en As (a), Sb (b), Fe (c) et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (d) des lixiviat obtenus à partir des RDF avant (*croix noire*) et après passivation inorganique (*triangle bleu*) ou organométallique (*carré vert*) durant les essais en mini-cellules d'altération (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025b). Les régressions linéaires correspondent à des cinétiques de lixiviation.

La quantité totale de Fe lixivié a été estimée entre 47 et 69 % après passivation, car cet élément a été ajouté et a précipité sous la forme d'(oxy)hydroxydes de Fe amorphes facilement lixivierés durant le traitement. Sa lixiviation s'est néanmoins stabilisée plus rapidement après passivation, possiblement en raison de son association plus importante avec les (oxy)hydroxydes de Fe cristallins. Finalement, la lixiviation des  $\text{SO}_4^{2-}$  a été diminuée par un facteur 3 grâce à la passivation des RDF, ce qui souligne l'efficacité de ce procédé à limiter l'oxydation des sulfures, tel que suggéré par de précédentes études (Kang *et al.*, 2024 ; Kollias *et al.*, 2022 ; Li *et al.*, 2021). Dépendamment de la nature des agents de passivation, ce procédé a permis de diminuer la lixiviation de l'As, du Sb et des  $\text{SO}_4^{2-}$  à des efficacités de 30–75, 36–84 et 70–96 %, respectivement.

#### 4.3.6. Synthèse sur les travaux de passivation

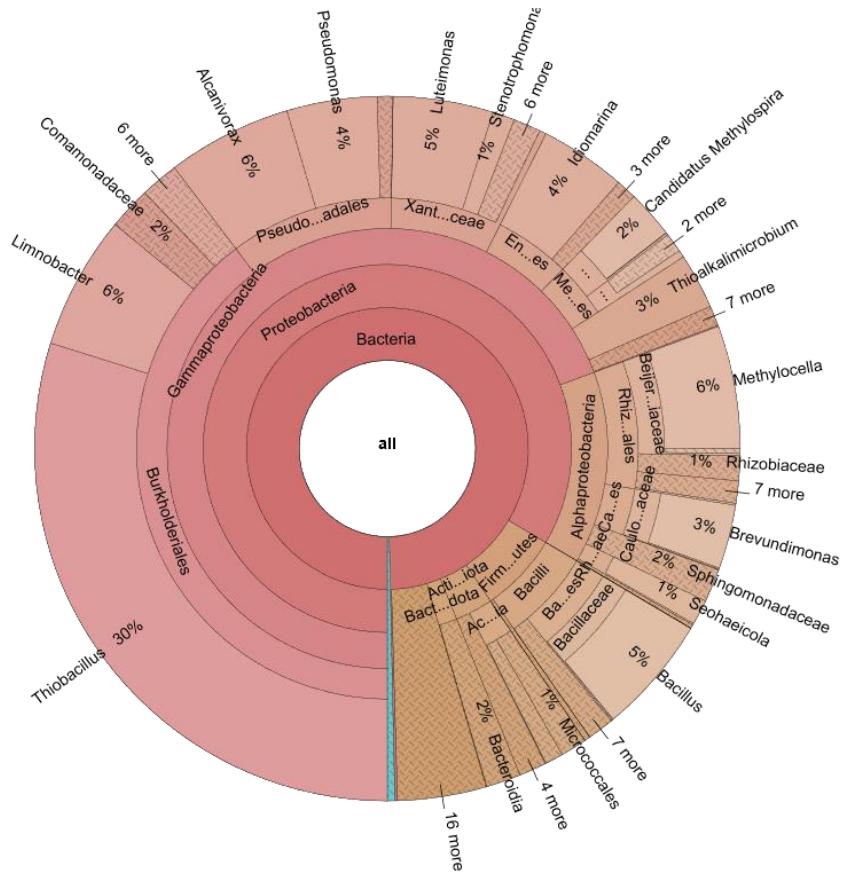
La passivation à base d'agents de Fe couplés à des ligands inorganiques ou organométalliques a permis d'immobiliser l'As et le Sb dans les RDF. Cette efficacité a pu être accrue jusqu'à plus de 90 % en augmentant la concentration des réactifs ou le temps de séchage. Une optimisation numérique a cependant été nécessaire afin d'identifier des conditions permettant d'améliorer l'efficacité tout en limitant les effets d'accroissement de la mobilité de l'As aux limites du domaine expérimental étudié. Le temps de séchage, jusqu'alors peu étudié en contexte de passivation, a été significatif sur le procédé. La formation des (oxy)hydroxydes de Fe secondaires, précipités spontanément ou à la surface des minéraux porteurs d'As, a permis de diminuer 53 et 84 % de la lixiviation de l'As en conditions neutres avec des agents inorganiques et organométalliques respectivement. Bien que la passivation organométallique ait été efficace à court-terme, l'As y a été continuellement mobilisé à moyen-terme. Son applicabilité à l'échelle industrielle semble encore limitée avec la maturation actuelle du procédé. À l'inverse, la passivation inorganique a diminué la lixiviation de l'As et du Sb à moyen-terme de 75 et 81 %, respectivement.

#### **4.4. Article 3 : Microbially induced calcite precipitation in low sulfide tailings to mitigate As- and Sb-contaminated mine drainage: A comparison of bioaugmentation and biostimulation approaches**

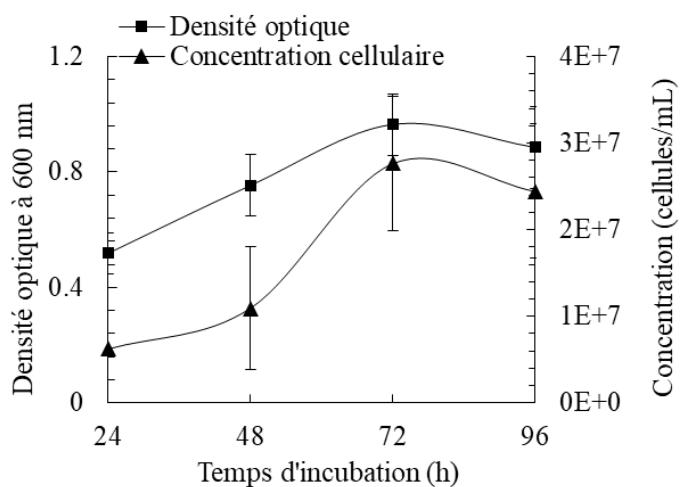
Cet article, dont le titre initial traduit est « Précipitation de la calcite induite microbiologiquement dans des résidus peu sulfurés pour limiter le drainage minier contaminé en As et Sb par des approches de bioaugmentation ou biostimulation », a été soumis le 17 novembre 2025 dans la revue *Journal of Environmental Management*. Cet article, co-rédigé par Eléonore Lagae Capelle, Lucie Coudert, Carmen M. Neculita, Isabelle Demers et Susan A. Baldwin, évalue l'efficacité de la (bio)calcification à diminuer la lixiviation de l'As et du Sb à partir des RDF en climat froid et tempéré. L'effet des conditions opératoires, dont la concentration et l'approche de stimulation microbienne, sur la minéralogie et la stabilité des résidus (bio)calcifiés y est investigué.

##### **4.4.1. Taxonomie des résidus et croissance ex-situ de *Sporosarcina Pasteurii***

Les analyses taxonomiques des RDF ont permis de déterminer la potentielle présence de bactéries capables d'hydrolyser l'urée (**Fig. 4.31**). Davantage de détails sont présentés dans le matériel supplémentaire fourni avec l'**Article 3** en **Annexe C**. La diversité alpha des communautés microbiennes dans les RDF, caractérisée par un facteur de richesse supérieure à 150 et une diversité de Shannon supérieure à 3,1 H, a été élevée. La composition de la microbiote, déterminée sur un total de 58 852 lectures, était prédominée par les protéobactéries présentes à  $79 \pm 3\%$  dont  $3 \pm 1\%$  de bactéries ayant une activité enzymatique ciblant l'urée, telles que *Bacillus aryabhattai*, *Bacillus velenzesis*, et *Halomonas alkaliphilia* (Zúñiga-Barra *et al.*, 2022 ; Dikshit *et al.*, 2020). Cela est cohérent avec le faible potentiel de génération d'acide des RDF favorisant la croissance des protéobactéries (Navas *et al.*, 2021 ; Kujala *et al.*, 2018) et confirme le potentiel de la biostimulation pour leur stabilisation. La croissance ex-situ de *S. pasteurii* a été suivie en couplant une analyse UV-visible à une procédure de comptabilisation des cellules sur gélose (**Fig. 4.32**). Le stade exponentiel de croissance a été atteint après 60 h, atteignant 2 107 cellules/mL. Cela a été considéré comme le temps d'incubation optimal avant bioaugmentation.



**Figure 4.31** Représentation hiérarchique de Krona des bactéries (rouge/orange) et archées (bleu) identifiées dans les RDF (issue de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)



**Figure 4.32 :** Évolution de la densité optique de la solution microbienne (*carré*) et de la concentration des cellules (*triangle*) en fonction du temps d’incubation à 30 °C

#### 4.4.2. Influence des conditions opératoires sur le taux d'hydrolyse de l'urée et la formation de carbonates

Les propriétés physicochimiques des effluents (*i.e.*, pH, conductivité électrique, concentration en Ca) ont été mesurées durant le procédé (**Tableau 4.15**). Le pH des effluents a été supérieur pour les essais contrôle utilisant du sable, possiblement en raison de la présence résiduelle de sulfures. Le pH des effluents de biocalcification des RDF a toutefois été compris dans la gamme de pH, entre 7,0 et 7,5, précédemment reportée après complétion de la précipitation des carbonates (Shivaprakash et Burns, 2025). Cela confirme la réussite de la réaction de biocalcification dans toutes les conditions.

**Tableau 4.15** Propriétés physicochimiques des eaux du procédé de (bio)calcification dans différentes conditions opératoires (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

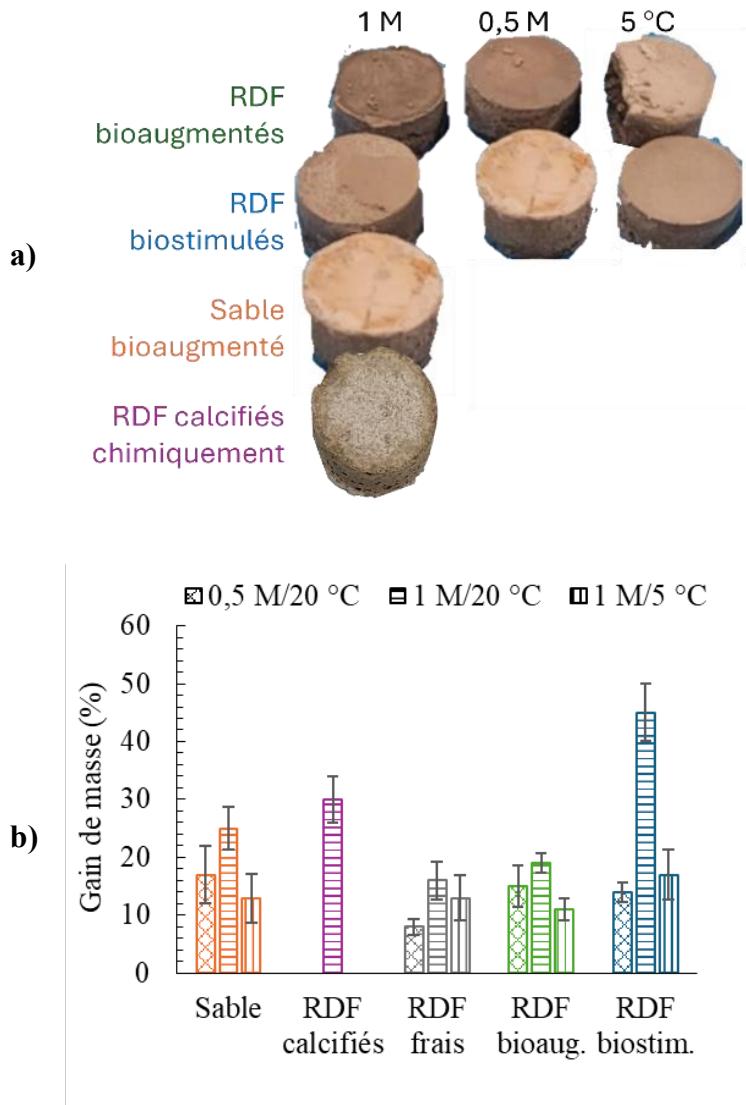
Matrice solide	Conditions opératoires	pH final	Conductivité électrique finale ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Consommation de Ca (%)
Sable	1,0 M/20°C	8,1	149	96
Sable	1,0 M/5°C	7,9	143	98
RDF	1,0 M/20°C	7,3	128	86
RDF	0,5 M/20°C	7,3	112	95
RDF	1,0 M/20°C	9,0	n/a	98
RDF bioaugmentés	1,0 M/20°C	7,5	135	85
RDF bioaugmentés	0,5 M/20°C	7,6	99	92
RDF bioaugmentés	1,0 M/5°C	7,5	118	86
RDF biostimulés	1,0 M/20°C	7,7	153	86
RDF biostimulés	0,5 M/20°C	7,5	119	92
RDF biostimulés	1,0 M/5°C	7,0	114	93

La conductivité électrique initiale des solutions de bioaugmentation et biostimulation a varié entre  $91 \pm 1$  et  $130 \pm 1$  mS/cm en fonction de la concentration en urée. Après un jour de contact, elle a augmenté de 18 à 30 % par biostimulation des RDF, de 15 % par

bioaugmentation du sable et de 4 à 8 % seulement par bioaugmentation des RDF (**Tableau 4.15**). Cette variation peut être corrélée positivement à l'hydrolyse en cours de l'urée (Joo *et al.*, 2025). En climat froid, la conductivité électrique n'a augmenté qu'au contact du sable, suggérant l'occurrence d'un effet synergique négatif de la température et la minéralogie des RDF sur l'hydrolyse de l'urée et, par conséquent, la biocalcification. La consommation du Ca, indicative de précipitation de la calcite, a toutefois varié entre 85 et 98 % sans influence distinctive de la diminution de la température.

Les échantillons (bio)calcifiés ont été démoulés après trente jours de cure (**Fig. 4.33a**), puis pesés afin d'utiliser le gain de masse comme second indicateur de précipitation de la calcite (**Fig. 4.33b**). Dans des conditions de concentration des réactifs chimiques de 1 M, la précipitation de la calcite dans les RDF biostimulés et les RDF calcifiés chimiquement, estimée à 45 %, a été élevée comparativement aux contrôles de sable et aux RDF bioaugmentés dont le gain de masse a été compris entre 13 et 25 %. Cela suggère que la bioaugmentation ait été davantage impactée par les propriétés intrinsèques des RDF, dont leur teneur en contaminants (*e.g.*, As, S, Sb), ce qui a limité la précipitation de la calcite. À l'inverse, la biostimulation a favorisé la précipitation de la calcite, en température froide également, ce qui souligne un meilleur potentiel d'application en environnement minier nordique.

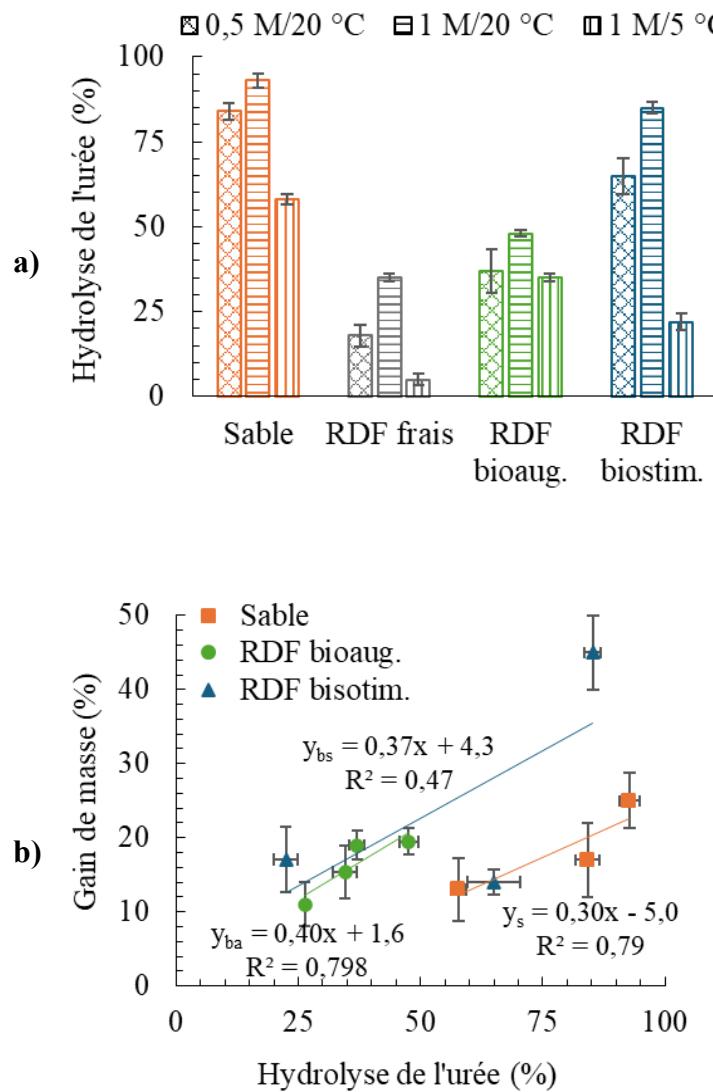
Le taux d'hydrolyse de l'urée a été calculé en mesurant la libération des ions  $\text{NH}_4^+$  dans les eaux de procédés (**Fig. 4.34a**), car ceux-ci sont un co-produit de la réaction. Leur concentration, indicative de l'hydrolyse, a été corrélée, lorsque possible, au gain de masse induit par la précipitation de la calcite (**Fig. 4.34b**). L'hydrolyse de l'urée, calculée à 84–93 et 58 % à 20 et 5 °C, a été facilitée dans le sable comparativement aux RDF pour lesquels elle a été calculée à 18–85 et 5–35 % respectivement. Ces résultats ont mis en évidence l'effet inhibiteur des propriétés intrinsèques des RDF (*e.g.*, teneur en As, S et Sb) sur l'activité enzymatique des microorganismes. Le taux d'hydrolyse le plus faible a été quantifié pour les RDF frais, ce qui confirme la nécessité d'une étape de bioaugmentation ou biostimulation pour améliorer l'activité bactérienne.



**Figure 4.33** Photos (a) et gain de masse (b) du sable (orange), des RDF bioaugmentés (vert), biostimulés (bleu) après biocalcification, des RDF calcifiés chimiquement (violet) avec 0,5 M de  $\text{CaCl}_2$  à 20 °C (croix), 1 M de  $\text{CaCl}_2$  à 20 °C (rayure horizontale) ou 1 M de  $\text{CaCl}_2$  à 5 °C (rayure verticale) (30 j de cure) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

Les taux d'hydrolyse de l'urée ont été plus élevés après biostimulation que bioaugmentation des RDF, suggérant que la souche commerciale *S. pasteurii* a été plus impactée par les propriétés des RDF et/ou que les communautés microbiennes indigènes

présentent une plus grande résistance au stress associé à la présence d'As et Sb (He *et al.*, 2023a).

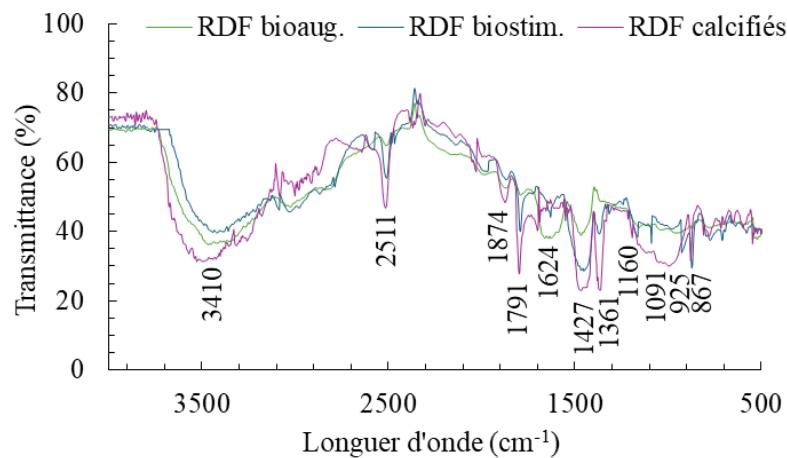


**Figure 4.34** Taux d'hydrolyse de l'urée (a) et sa corrélation au gain de masse (b) du sable (orange), des RDF bioaugmentés (vert), biostimulés (bleu) après biocalcification, des RDF calcifiés chimiquement (violet) avec 0,5 M de CaCl<sub>2</sub> à 20 °C (croix), 1 M de CaCl<sub>2</sub> à 20 °C (rayure horizontale) ou 1 M de CaCl<sub>2</sub> à 5 °C (rayure verticale) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

La hausse de la concentration en réactifs chimique a eu un effet positif sur l'hydrolyse de l'urée, contrairement à la diminution de la température ayant inhibé jusqu'à 85 % de la réaction à partir des RDF biostimulés. Une forte corrélation linéaire entre l'hydrolyse de l'urée et le gain de masse, caractérisée par un  $R^2$  supérieur à 0,7, a été déterminée pour les échantillons bioaugmentés ( $y_{ba}$  et  $y_s$ ). Celle-ci a été plus faible pour les RDF biostimulés, présentant une valeur de  $R^2$  inférieure à 0,5, entre l'hydrolyse de l'urée et le gain de masse. Cela suggère que (i) l'activité enzymatique a été une étape plus limitante que la cristallisation des carbonates, notamment par biostimulation, contrairement à de précédentes conclusions réalisées en milieu aqueux ou dans des sols organiques (Van Paassen, 2011 ; Ferris *et al.*, 2004), et (ii) les communautés microbiennes indigènes ont pu entraîner la précipitation de carbonates par des voies métaboliques différentes, telles que des processus non uréolytiques (Zhang *et al.*, 2024 ; Lee *et al.*, 2017).

#### 4.4.3. Propriétés chimiques et minéralogiques des résidus (bio)calcifiés

La caractérisation des RDF (bio)calcifiés par FTIR a confirmé la présence des groupements fonctionnels des carbonates (**Fig. 4.35**).



**Figure 4.35** Spectres FTIR des résidus biocalcifiés après bioaugmentation (*vert*), biostimulation (*bleu*) ou calcifiés chimiquement (*violet*) (concentration en  $\text{CaCl}_2 = 1 \text{ M}$ ) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

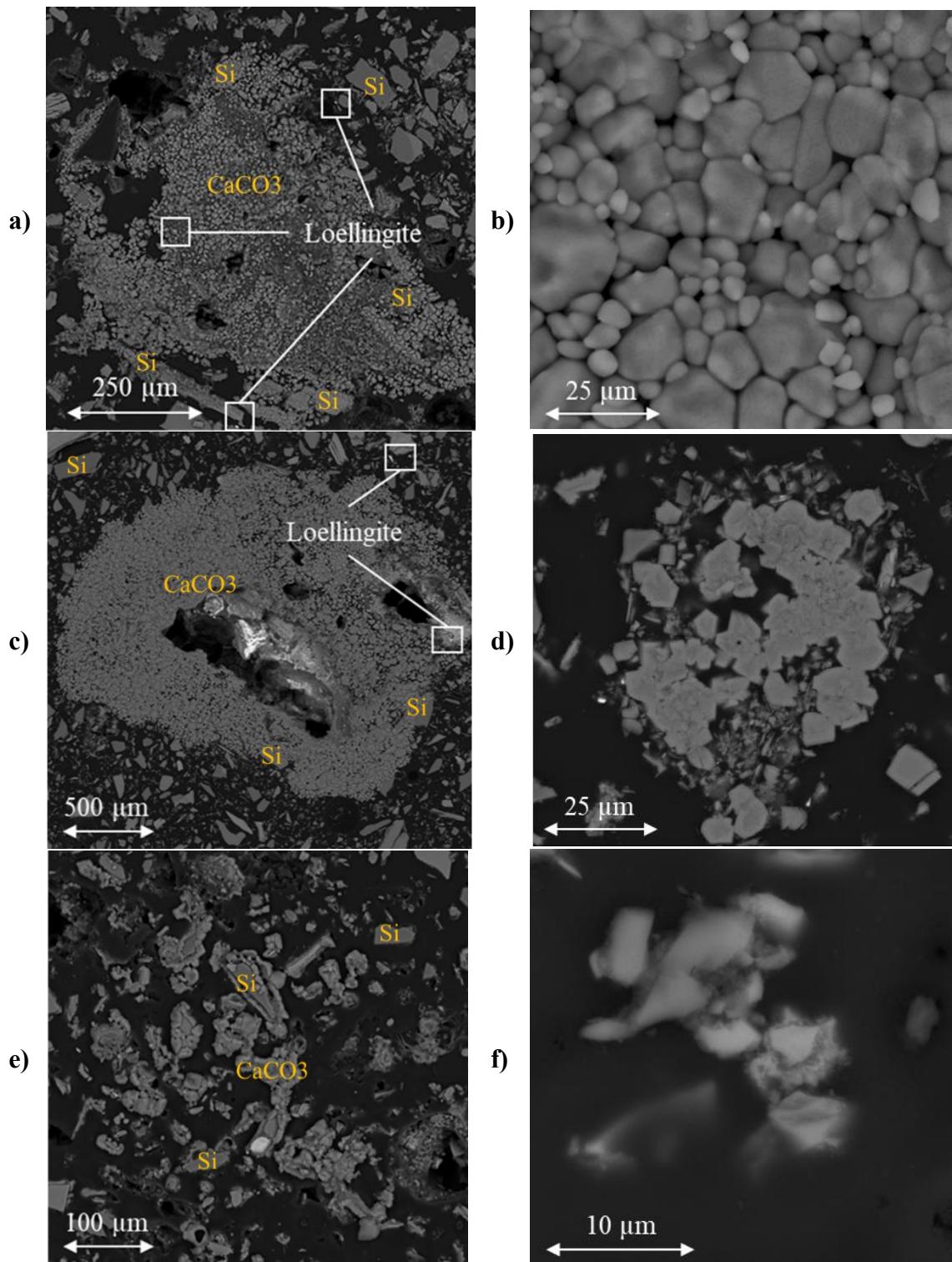
Les pics associés au  $\text{CO}_3$  ( $867 \text{ cm}^{-1}$ ), au  $\text{COC}$  ( $1\,160 \text{ cm}^{-1}$ ), aux liaisons  $\text{C}=\text{O}$  du groupement  $\text{COOH}$  ( $1\,794 \text{ cm}^{-1}$ ), et à  $\text{OH}$  ( $2\,511 \text{ cm}^{-1}$ ) ont été observés pour les RDF bioaugmentés et biostimulés (He *et al.*, 2023b ; Kang *et al.*, 2022 ; Govarthanan *et al.*, 2019). La large bande spectrale à  $3\,410 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à l’interférence des microorganismes, tel que suggéré par He *et al.*, 2023b. Le pic à  $1\,427 \text{ cm}^{-1}$ , présent pour les RDF bioaugmentés et le contrôle chimique, a été attribué groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  de la calcite. Le pic unique aux RDF bioaugmentés, présent à  $1\,624 \text{ cm}^{-1}$ , a été associé au groupement  $\text{CONH}_2$  et indique l’occurrence de réactions entre l’urée et les carbonates. Des pics uniques aux RDF biostimulés ont été observés à  $925$  et  $1\,095 \text{ cm}^{-1}$ , compatibles avec la présence de groupements fonctionnels  $\text{COH/COO}$ , alors que les pics à  $1\,361$  et  $1\,874 \text{ cm}^{-1}$ , plus prononcés pour le contrôle chimique, ont été respectivement attribués à  $\text{CO}_3$  dans une structure cristalline (Du *et al.*, 2010) et à une combinaison de vibrations des carbonates.

Ces carbonates n’ont pas été les minéraux majoritaires des RDF (bio)calcifiés. En effet, la minéralogie des RDF avant et après (bio)calcification a été dominée par le quartz, le plagioclase et les feldspars (**Tableau 4.16**). La calcite, produite par (bio)calcification, a été identifiée comme la quatrième phase la plus abondante avec des rendements de précipitation entre  $0,5$  et  $11\%$  selon les conditions opératoires. Sa précipitation a été quatre fois plus élevée dans les RDF biostimulés et calcifiés chimiquement, atteignant  $11$  et  $9,4\%$  respectivement, comparativement aux RDF bioaugmentés où elle s’est limitée à des taux inférieurs à  $3\%$ . Ces résultats concordent avec le gain de masse mesuré précédemment et soutiennent l’hypothèse que la précipitation des carbonates a été favorisée par les communautés microbiennes indigènes. Une teneur relativement importante de magnésite (*i.e.*,  $4,8\%$ ) a également été quantifiée dans les RDF biostimulés. Ce carbonate avait déjà été observé lors d’une précédente étude réalisée suivant des cycles consécutifs de calcification (Kang *et al.*, 2022). Les communautés microbiennes indigènes ont donc favorisé un mécanisme de précipitation multicouche, potentiellement plus stable.

**Tableau 4.16** Composition minéralogique (en %) des RDF (bio)calcifiés (concentration de  $\text{CaCl}_2 = 0,5 \text{ M}$ ) (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

	Contrôle chimique	Contrôle sans BA/BS	BA	BA à 5 °C	BS
Biotite	6,6	7,1	6,4	6,9	6,0
Calcite	9,4	0,5	2,7	2,2	11
Chlorite	4,6	5,3	4,3	5,8	4,4
Feldspar-K	11	4,8	12,3	15	13
Magnésite	0	0	0	0	4,8
Plagioclase	18	24	25	21	17
Quartz	27	31	32	30	30

La précipitation de la calcite a été hétérogène en toutes conditions (Fig. 4.36), ce qui est conforme aux précédentes observation des biocalcification sur des résidus (Duan *et al.*, 2025 ; Yin *et al.*, 2021) et des roches stériles (Proudfoot *et al.*, 2022). La porosité résiduelle résultante est à investiguer davantage, car elle pourrait diminuer la stabilité géotechnique et géochimique des RDF à long-terme. Alors que certains grains de löllingite ont été encapsulés dans la matrice de calcite, d'autres présentaient encore des surfaces libérées susceptibles de s'oxyder, ce qui pourrait continuer de générer du DNC-As. À température ambiante, la morphologie des minéraux de calcite formés par bioaugmentation a été sphérique, plus grossière (*i.e.*, entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ ) et partiellement amorphe (Fig. 36b), suggérant une cristallisation incomplète. Cette morphologie est caractéristique des phases de calcite métastables en conditions neutres à légèrement alcalines (Wen *et al.*, 2020 ; Prah *et al.*, 2011). La morphologie des précipités formés par biostimulation a été différente, se caractérisant par des structures rhomboédriques, plus fines (*i.e.*, inférieures à 10  $\mu\text{m}$ ), et possiblement plus cristallines (Fig. 36d). À 5 °C, les précipités de calcite ont été moins compacts et réguliers (Fig. 36f), ce qui supporte l'hypothèse de l'influence de la température sur la nucléation et la croissance des cristaux de calcite (Van Paassen, 2011 ; Ferris *et al.*, 2004), possiblement due à une activité enzymatique atténuée. Les vides sphériques observés dans l'ensemble des échantillons ont été associées à la présence des bulles résiduelles de  $\text{NH}_3(\text{g})$  (Proudfoot *et al.*, 2022).

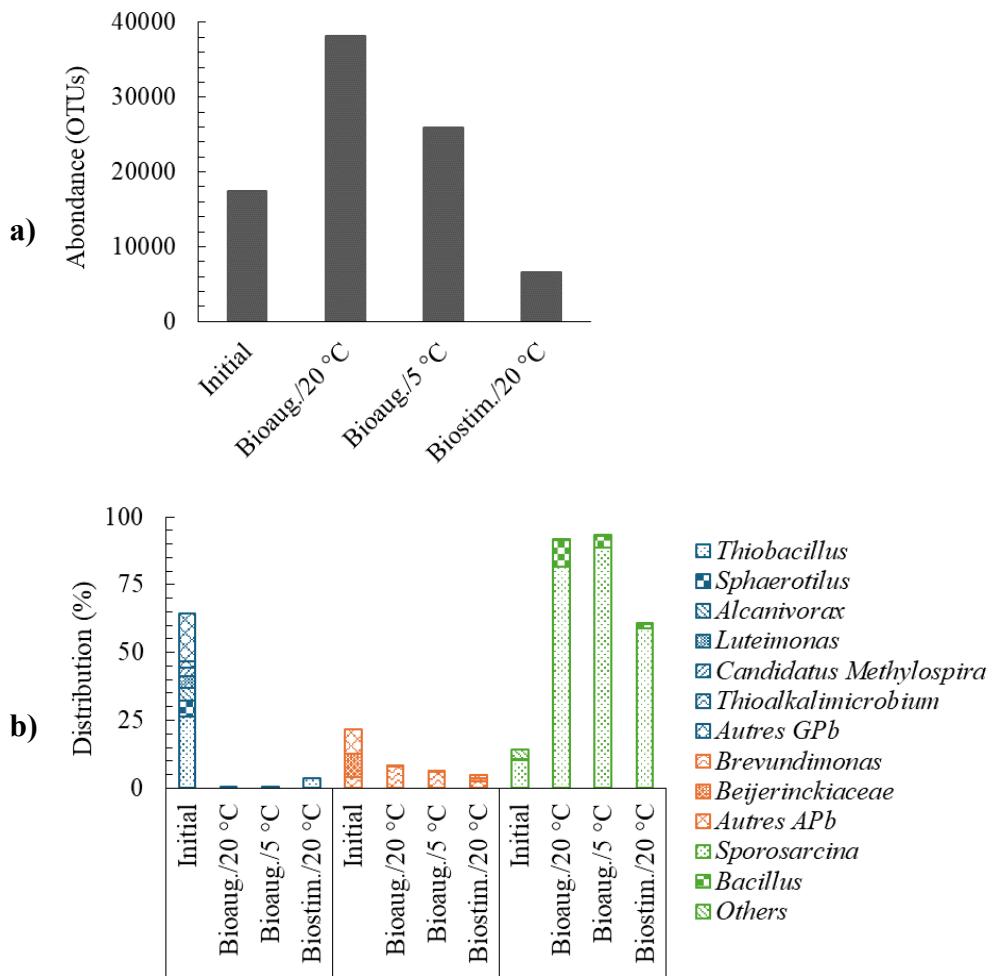


**Figure 4.36** Images MEB des RDF biocalcifiés par bioaugmentation à 20 °C (a,b), biostimulation à 20 °C (c,d) et biostimulation à 5 °C (e,f) (1 M de  $\text{CaCl}_2$ ) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

Dans l'ensemble, la caractérisation minéralogique des RDF (bio)calcifiés a démontré que la température et l'approche microbienne choisie (*i.e.*, bioaugmentation ou biostimulation) semblent avoir un impact sur la composition et la morphologie de la couche de calcite formée par le procédé. Néanmoins, des paramètres opératoires tels que le pH, la concentration microbienne ou de réactifs, n'ont pas été considérés dans cette étude malgré leur influence prouvée sur la morphologie des carbonates et la diminution de mobilité des contaminants (Nan *et al.*, 2010).

#### 4.4.4. Diversité microbienne et taux de mortalité après biocalcification

La taxonomie des RDF biocalcifiés, obtenue sur un total de 92 110 lectures, a été comparée à celle des RDF initiaux (**Fig. 4.37**). L'abondance microbienne totale a augmenté par un facteur 2,5 dans les RDF bioaugmentés puis biocalcifiés à 20 °C, et plus modestement dans les RDF bioaugmentés puis biocalcifiés à 5 °C, par un facteur 1,5 (**Fig. 4.37a**), cela est cohérent considérant la dépendance de la croissance de *S. pasteurii* à la température (Dong *et al.*, 2023). L'abondance totale a été plus faible dans les RDF biostimulés, indiquant une mortalité plus élevée, estimée à 61 %, des communautés microbiennes indigènes dans les conditions alcalines, au contact de réactifs agressifs et/ou de contaminants métalliques (Proudfoot *et al.*, 2022). La richesse des espèces et l'indice de diversité de Shannon ont diminué de 40 à 74 % dans les RDF biocalcifiés, notamment lorsque produits à 5 °C. Malgré le taux de mortalité élevé, les RDF biostimulés ont présenté une diversité alpha supérieure aux RDF bioaugmentés. Cela peut avoir été déterminant dans la précipitation additionnelle de magnésite, par le biais de mécanismes possiblement non-uréolytiques (Lee *et al.*, 2017). Un changement dans la composition microbienne a été observé dans l'ensemble des RDF après traitement. Alors que les RDF contenaient majoritairement des Gammaprotéobactéries, notamment *Thiobacillus spp.*, leur composition après traitement a été prédominée, à plus de 95 %, par les Firmicutes dont *Sporosarcina* comme genre dominant (**Fig. 4.36b**). Les espèces *Bacillus* et *Halomonas* initialement abondantes n'ont pas été enrichies par l'étape de biostimulation. Toutefois, une concentration non-négligeable de *Sporosarcina soli* et *Sporosarcina koreensis* (*i.e.*, 2 %), connues pour leur activité uréolytique (Mugwar et Harbottle, 2016), a été mesurée. Ces dernières ont pu contribuer à la biocalcification des RDF.

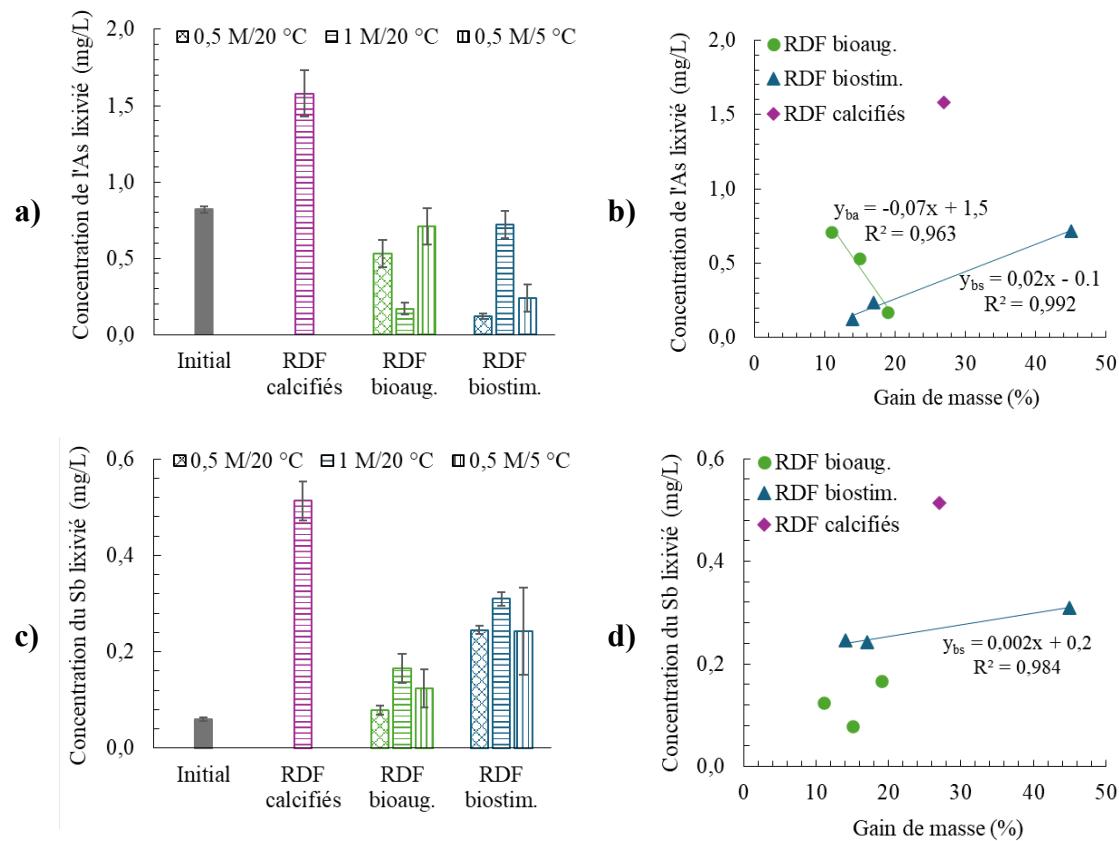


**Figure 4.37** Abondance des unités taxonomiques opérationnelles (OTUs) des archées et bactéries (a) et distribution des communautés microbiennes identifiées dans le phylum des Gammaprotéobactéries (GPb, bleu), Alphaprotéobactéries (APb, orange) et Firmicutes (vert) (b) dans les RDF avant, après biocalcification par bioaugmentation à 20 °C, 5 °C ou biostimulation à 20 °C (0,5 M de CaCl<sub>2</sub>) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

#### 4.4.5. Stabilité géochimique des résidus (bio)calcifiés

La stabilité des RDF (bio)calcifiés a été évaluée par un essai statique FLT (Fig. 4.38). Le pH des lixiviats produits par les RDF calcifiés chimiquement a été plus alcalin, estimé à 9,7 comparativement à des valeurs entre 7,6 et 8,7 pour les RDF biocalcifiés. Cela peut être expliqué par le potentiel de neutralisation plus élevé du NaHCO<sub>3</sub>. En conséquence de

ces conditions alcalines, la lixiviation de l'As et du Sb a été accrue, atteignant des concentrations de 1,6 et 0,5 mg/L respectivement (Hu *et al.*, 2016 ; Vink, 1996). La biocalcification, quant à elle, a permis de diminuer la lixiviation de l'As de 12 à 88 % selon les conditions du traitement.



**Figure 4.38** Concentration d'As (a) et Sb (b) dans les lixiviats et corrélations avec le gain de masse (b,d) pour les RDF initiaux (gris), calcifiés chimiquement (violet), biocalcifiés par bioaugmentation (vert) ou biostimulation (bleu) avec 0,5 M de  $\text{CaCl}_2$  à 20 °C (croix), 1 M de  $\text{CaCl}_2$  à 20 °C (rayure horizontale) ou 0,5 M de  $\text{CaCl}_2$  à 5 °C (rayure verticale) (adapté de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

La hausse de la concentration en réactifs, associée à une hausse de la précipitation de calcite, a permis de diminuer de manière marquée ( $y_{ba}$ ) la lixiviation de l'As par l'approche de bioaugmentation (Fig. 4.38b). Cela est cohérent considérant la plus grande

activité enzymatique de *S. pasteurii* à des concentrations supérieures à 0,5 M (Dong *et al.*, 2023). À l'inverse, la hausse de la concentration a eu un effet positif, bien que plus faible ( $y_{bs}$ ), par l'approche de biostimulation, induisant une lixiviation de l'As plus élevée. Cela suggère que le contact avec des réactifs agressifs a eu un impact néfaste davantage prononcé pour les communautés microbiennes indigènes. Seule cette dernière approche a été efficace pour diminuer la lixiviation de l'As jusqu'à des concentrations conformes aux limites réglementaires (*i.e.*, 0,1 mg/L) (Ministère de la Justice, 2024) en utilisant une faible concentration de réactifs, tel que précédemment suggéré en contexte aqueux (Anbu *et al.*, 2016) ou de génie civil (Soon *et al.*, 2013). Toutefois, la (bio)calcification n'a pas été efficace pour immobiliser le Sb. La précipitation de la calcite et la diminution de la mobilité du Sb ont été peu ( $y_{bs}$ ), voire non corrélées dans les conditions de l'étude (**Fig. 4.38d**), suggérant que les minéraux porteurs de Sb n'ont pas été efficacement encapsulés dans la matrice de calcite. En parallèle, l'augmentation de l'alcalinité a facilité sa lixiviation (da Costa *et al.*, 2025).

#### 4.4.6. Synthèse sur les travaux de (bio)calcification

La calcification chimique a induit une précipitation importante de la calcite, estimée à plus de 9 % du volume total des RDF, mais les conditions alcalines induites par l'utilisation de NaHCO<sub>3</sub> ont doublé la lixiviation de l'As et multiplié par un facteur 8 celle du Sb à partir des RDF. La biocalcification a été plus efficace, démontrant un potentiel pour la stabilisation des RDF, même en climat froid. L'approche de bioaugmentation a été limitée, comparativement à la biostimulation, ce qui suggère que les propriétés intrinsèques au RDF pourraient avoir inhibé l'activité enzymatique de *S. pasteurii*, et ainsi la précipitation de la calcite. La biostimulation, s'appuyant sur les communautés microbiennes indigènes, a favorisé la précipitation, plus importante, de couches multiples de calcite et magnésite, représentant environ 15 % du volume total des RDF. La corrélation de la formation des couches de stabilisation avec l'hydrolyse de l'urée n'a pas été prononcée, indiquant que d'autres voies métaboliques, possiblement non-uréolytiques, ont été utilisées par les microorganismes indigènes afin de biocalcifier les RDF et immobiliser l'As. Bien que la biocalcification ait permis de diminuer la lixiviation de l'As jusqu'à atteindre le seuil réglementaire fixé par le REMMD, elle a eu un effet antagoniste sur la lixiviation du Sb.

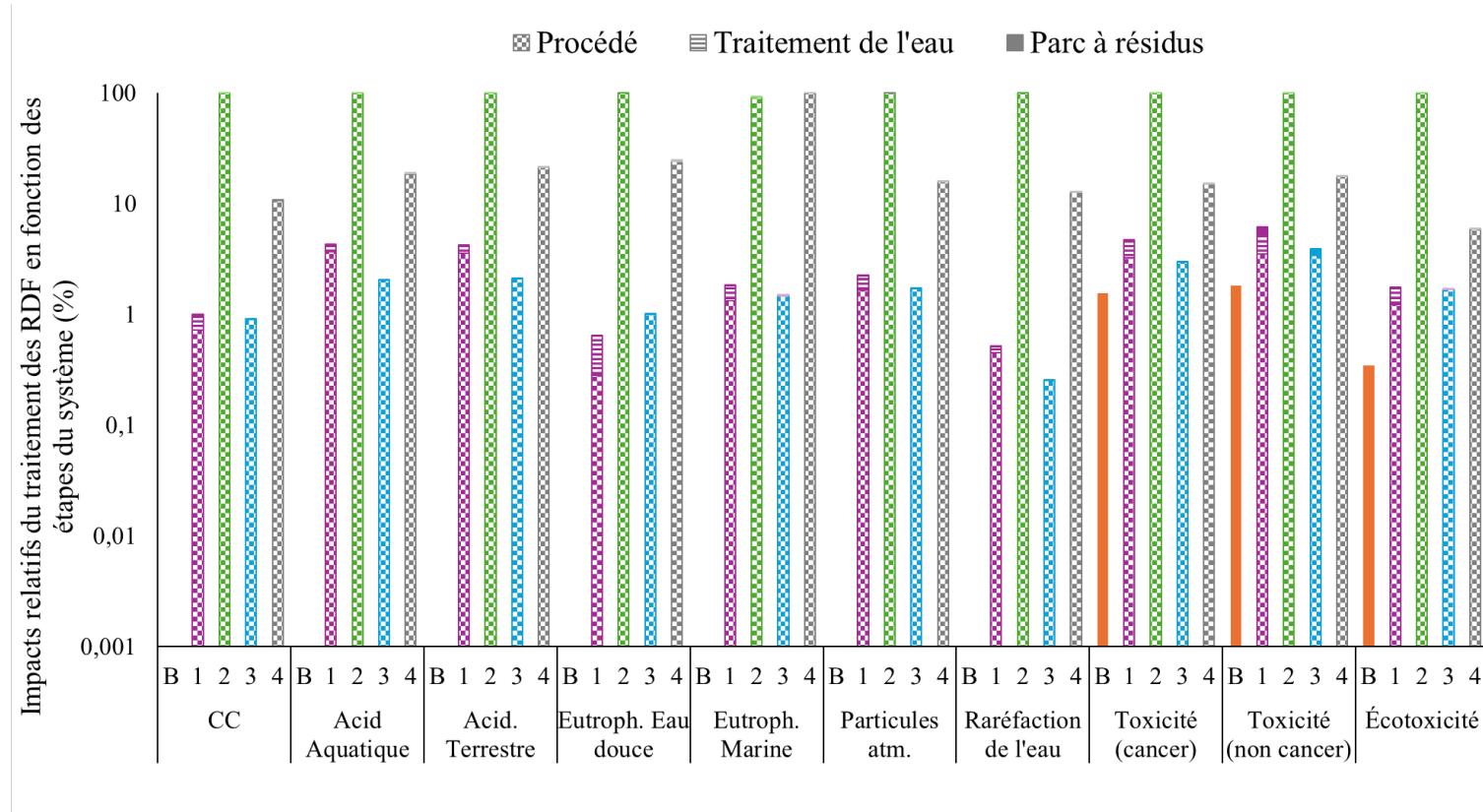
#### **4.5. Article 4 : Comparative life cycle assessment of scenarios of low sulfide tailings management: identification of hotspots towards eco-design**

Cet article, dont le titre initial traduit est « Comparaison de l'analyse de cycle de vie de scénarios de gestion de résidus désulfurés : identification de points chauds dans une perspective d'écodesign », a été soumis le 13 novembre 2025 dans la revue *The International Journal of Life Cycle Assessment*. Cet article, co-rédigé par Eléonore Lagae Capelle, Antoine Beylot, Lucie Coudert, Isabelle Demers, Carmen M. Neculita, Guillaume Noirant et Geneviève Pépin, discute de la potentielle empreinte environnementale associée à l'implémentation de procédés de traitement des RDF et aux émissions du parc à résidus, à l'échelle locale et mondiale, dans un temporalité parfois très longue (*ifl2.e.*, 60 000 ans). L'objectif de cette étude est d'identifier les axes d'amélioration des stratégies de traitement précédemment présentées et de proposer des perspectives d'écoconception en vue de leur maturation à l'échelle pilote. La séparation minéralurgique par gravitation n'a pas été intégrée à cette étude, considérant le peu de données collectées quant aux matériaux nécessaires à sa construction ainsi que son faible potentiel d'application à l'échelle industrielle.

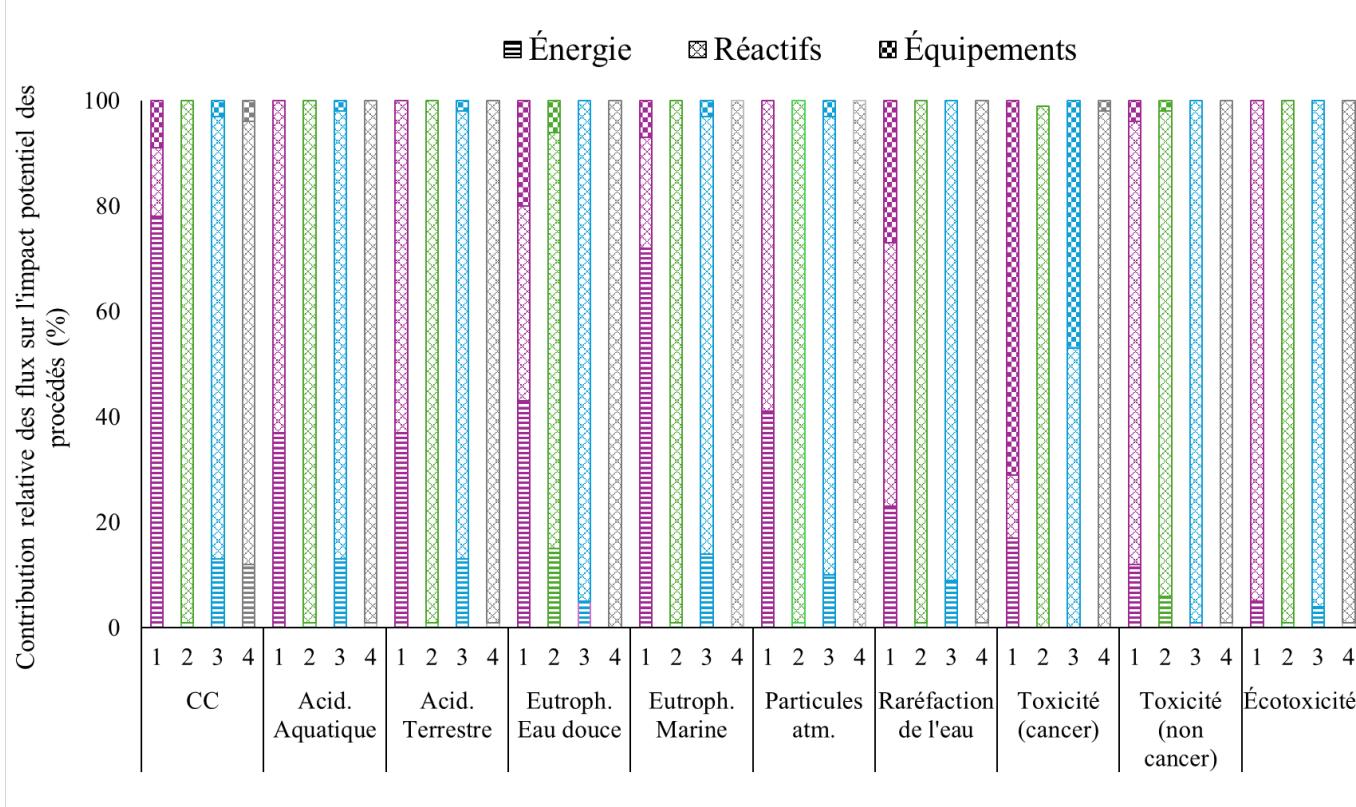
##### **4.5.1. Empreinte environnementale des procédés de traitement**

La potentielle empreinte environnementale du traitement des RDF inclut l'ensemble des flux nécessaires à l'implémentation du procédé, à l'étape additionnelle de traitement des eaux de procédé lorsque nécessaire et à l'entreposage des RDF dans le parc. Celle-ci a été évaluée dans différentes catégories d'impact (Fig. 4.39). Comparativement au scénario actuel d'entreposage des RDF, la mise en place de procédés de traitement des RDF a augmenté les potentiels impacts environnementaux à l'échelle mondiale de 20 à 280 % pour l'ensemble des stratégies étudiées. La passivation inorganique a été identifiée comme la stratégie de retraitement des RDF la plus écoresponsable, induisant une hausse inférieure à 5 % de l'ensemble des impacts potentiels, dont le changement climatique, l'acidification des milieux et l'(éco)toxicité à l'échelle mondiale. À l'inverse, des impacts potentiels maximaux, représentés par une valeur de 100 %, ont été identifiés pour la passivation organométallique vis-à-vis, entre autres, du changement climatique, et pour la biocalcification par biostimulation vis-à-vis de l'eutrophisation marine. Parmi les trois

étapes modélisées par l'ACV, l'implémentation du procédé de traitement des RDF a représenté plus de 95 % de l'empreinte environnementale potentielle des stratégies étudiées, et ce, en raison de l'utilisation élevée de réactifs chimiques (**Fig. 4.40**). La production des réactifs chimiques et les émissions y étant associées en amont ont été les principaux facteurs de contribution. Par exemple, la consommation de chaleur, la gestion des rejets et la production des composés nécessaires à la formation du complexe Fe-catéchol ont causé plus de 75 % des impacts associés à la passivation organométallique (voir **Annexe E**), identifiée comme la stratégie la moins écoresponsable à l'échelle mondiale. La biocalcification a été identifiée comme la seconde stratégie la moins écoresponsable, bien qu'une diminution de 85 % des impacts potentiels a été observé comparativement à la passivation organométallique. La production d'urée, de chlorure de calcium et de levures a représenté 39 à 100 % de l'empreinte environnementale (voir **Annexe E**). Les impacts potentiels de la séparation hydrométallurgique ont été relativement faibles, estimés entre 1 et 6 %, malgré des besoins plus importants en matériaux, énergie et eau relatifs à l'implémentation de cuves supplémentaires de lavage et d'électrocoagulation. Les principaux facteurs de contribution sur la majorité des catégories ont été la production en amont de l'acide sulfurique et des électrodes de Fe, représentant 14 à 86 % et 21 à 49 % des impacts totaux. La construction des cuves additionnelles a également contribué à 71 % de l'impact potentiel sur la toxicité humaine à l'échelle mondiale alors que la consommation d'énergie fossile, plus élevée en raison de l'étape d'électrocoagulation, a contribué à 78 % de l'impact sur le changement climatique respectivement (voir **Annexe E**). Pour la passivation inorganique, considérée comme la stratégie la plus écoresponsable, la production de silicate de sodium et de soude, notamment la consommation de chaleur et la gestion des déchets secondaires dans ces procédés en amont, ont été les principaux facteurs de contribution (voir **Annexe E**).



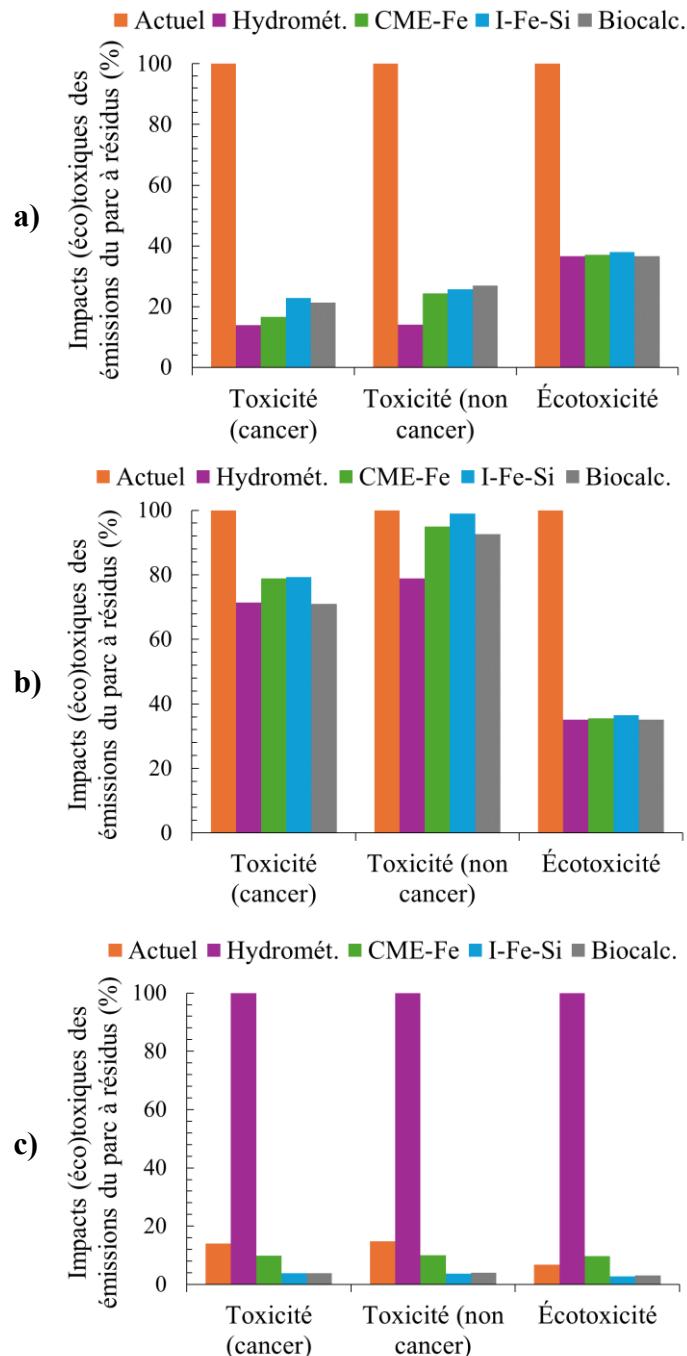
**Figure 4.39** Contribution des étapes de traitement des RDF (*pointillé*), de traitement de l'eau lorsque nécessaire (*rayé*) et d'entreposage des RDF (*plein*) pour la gestion de 1 kg de RDF sur l'empreinte environnementale des stratégies actuelle (*orange*), de séparation hydrométallurgique (*violet*), passivation organométallique (*vert*), passivation inorganique (*bleu*) ou biocalcification (*gris*), vis-à-vis du changement climatique (CC), de l'acidification aquatique et terrestre, de l'eutrophisation des eaux douces et marines, des émissions atmosphériques de particules, de la raréfaction de l'eau, de la toxicité et de l'écotoxicité (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025d)



**Figure 4.40** Contribution de la consommation énergétique (rayé), en réactifs chimiques (croix) et en matériaux (pointillé) sur l'empreinte environnementale du traitement hydrométallurgique (violet), par passivation organométallique (vert), par passivation inorganique (bleu) ou par biocalcification (gris) pour gérer 1 kg de RDF, vis-à-vis du changement climatique (CC), de l'acidification aquatique et terrestre, de l'eutrophisation des eaux douces et marines, des émissions atmosphériques de particules, de la raréfaction de l'eau, de la toxicité et de l'écotoxicité (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025d)

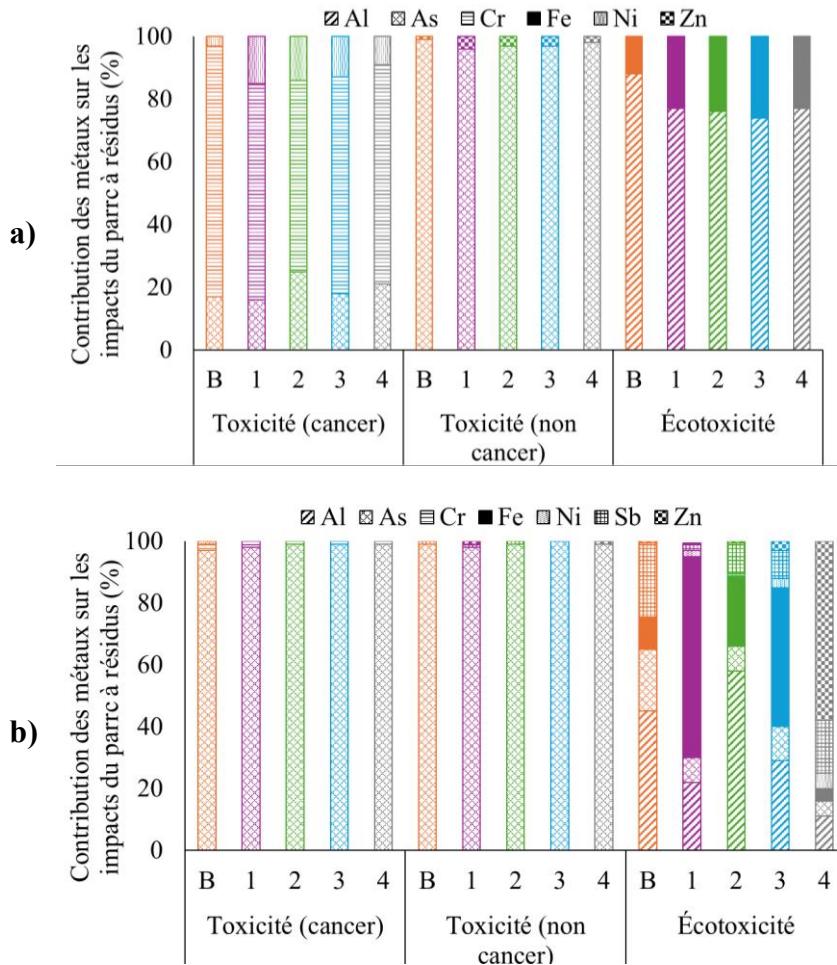
#### 4.5.2. Impacts (éco)toxiques potentiels du parc à résidus

Les impacts (éco)toxiques sur les écosystèmes et la santé humaine à l'échelle locale, résultats des potentiels rejets de contaminants du parc à résidus dans le temps, ont été évalués avec le modèle USEtox afin de quantifier les bénéfices engendrés par l'implémentation des procédés de traitement des RDF (**Fig. 4.41**). Une diminution de l'(éco)toxicité potentielle du parc à RDF est déterminée après retraitement, bien que celle-ci doit être interprétée avec prudence considérant qu'elle est plus faible que les facteurs d'incertitude de la modélisation des impacts sur la santé humaine (*i.e.*, entre 100 et 1000) et l'écotoxicité aquatique (*i.e.*, entre 10 et 100) (Rosenbaum *et al.*, 2008). Selon les calculs réalisés à partir des équations génériques de Doka, les impacts (éco)toxiques locaux ont diminué entre 68 et 84 % sans distinction importante entre les procédés de traitement des RDF. Les bénéfices (éco)toxiques potentiels, estimés à partir de ces équations, ont été atténué à des valeurs inférieures à 28 % lorsque les émissions sur une échelle temporelle supérieure à 60 000 ans ont été exclues du calcul, ce qui souligne l'importance de considérer la stabilité biogéochimique des RDF à moyen- et long-terme avant de conclure sur l'efficacité d'un procédé de traitement. Compte tenu des efficacités significativement différentes mesurées à la suite des essais cinétiques de stabilité, il semble que l'utilisation des équations de Doka n'ait pas permis de modéliser correctement la lixiviation des contaminants à partir des RDF. Des différences quantitatives importantes entre les bénéfices (éco)toxiques apportés par les procédés de traitement des RDF ont pu être davantage mesurées avec les données collectées à l'échelle laboratoire. L'impact (éco)toxique des RDF après séparation hydrométallurgique a été supérieur au scénario d'entreposage, en raison de la lixiviation accrue de l'As causée par la présence résiduelle d'acidité dans l'eau des pores. La passivation inorganique et la biocalcification ont été les procédés les plus efficaces, permettant de diminuer jusqu'à 75 % des potentiels impacts (éco)toxiques locaux.



**Figure 4.41** Impacts (éco)toxiques locaux dus à l'émission de contaminants sous la forme de DNC et de poussières, quantifiés à partir des équations génériques de Doka (a), excluant les émissions à long-terme (60 000 ans) (b), ou des données spécifiques de laboratoire (c) pour les RDF avant (*orange*), après séparation hydrométallurgique (*violet*) ou passivation organométallique (*vert*) ou passivation inorganique (*bleue*) ou biocalcification (*gris*) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025d)

La génération de DNC-As a été identifiée comme la source principale d'(éco)toxicité à l'échelle locale, comparativement à l'émission de poussières dont les impacts étaient significativement inférieurs (*i.e.*, facteur 1 000). Les contaminants lixivierés déterminant l'(éco)toxicité locale ont été identifiés grâce aux différents modèles (**Fig. 4.42**). Des différences importantes ont été observées en fonction de l'approche de calcul utilisée, confirmant que les équations de Doka n'ont pas permis de modéliser réaliste-ment le comportement biogéochimique des parcs à résidus. La lixiviation de l'As, contaminant principal du DNC sur site, a représenté 98 % des impacts sur la santé humaine et 5 à 20 % des impacts sur les écosystèmes selon les données spécifiques obtenues à l'échelle laboratoire, alors qu'il n'a représenté que 20 % des impacts toxiques non cancérogènes et a été un élément négligeable de l'écotoxicité aquatique selon les équations génériques de Doka. La présence de Cr et Ni dans les RDF a été identifiée à tort comme une source potentielle d'impact environnemental local, alors que la lixiviation du Sb n'a pas été considérée dangereuse à partir des équations de Doka. Cela peut s'expliquer par l'inconsidération des processus biogéochimiques de sorption, (co-)précipitation et/ou complexation des métaux et métalloïdes dans ces équations. Bien que la lixiviation de l'As et du Sb ait diminué grâce aux procédés de stabilisation des RDF, la libération d'Al et Fe, pouvant être présents dans les réactifs chimiques utilisés pour la stabilisation, a représenté une source secondaire d'écotoxicité de l'eau à hauteur de 10 à 85 %. L'une des raisons de cette contamination secondaire réside dans les conditions plus agressives des essais cinétiques en mini-cellules d'altération, comparativement à des essais en colonnes. Une optimisation des flux de réactifs utilisés durant les procédés pourrait également être envisagée afin d'atténuer la libération potentiellement (éco)toxique d'Al et de Fe.



**Figure 4.42** Contribution de la lixiviation de l'Al (diagonale), l'As (croix), le Cr (rayure horizontale), le Fe (plein), le Ni (vague), le Sb (carreau) et le Zn (pointillé) dans le DNC sur les potentiels impacts (éco)toxiques de l'entreposage des RDF initiaux (orange), traités par séparation hydrométallurgique (violet), passivation organométallique (vert), inorganique (bleu) ou biocalcification (gris), quantifiés par les équations génériques de Doka **(a)** ou les données spécifiques de laboratoire **(b)** (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025d)

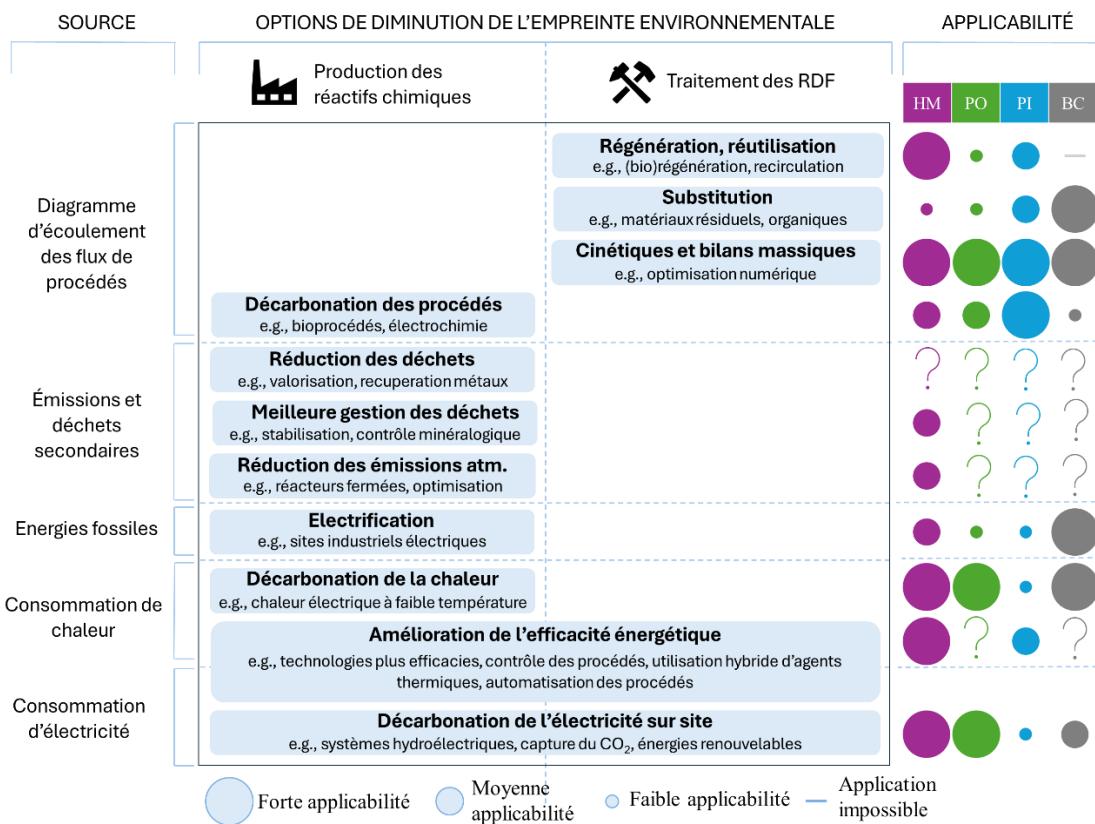
#### 4.5.3. Identification des transferts d'impacts et des stratégies de réduction de l'empreinte environnementale

L'ACV a mis en évidence les principaux transferts d'impacts induits par les procédés de séparation et stabilisation des RDF. Cela a permis d'identifier différents axes

d'amélioration de ces procédés dans une perspective d'écoconception. D'un point de vue spatial, la consommation de réactifs chimiques a permis de diminuer le potentiel (éco)toxique du parc à résidus, mais ces bénéfices se limitent souvent aux environs du site minier. En revanche, des impacts environnementaux concernant les écosystèmes à l'échelle mondiale, dont des effets néfastes vis-à-vis du changement climatique, de l'eutrophisation des eaux et de la santé humaine, ont été quantifiés. Ces résultats sont cohérents avec de précédents travaux ayant souligné la pollution secondaire induite par les procédés chimiques de gestion des résidus (Saedi *et al.*, 2021 ; Broadhurst *et al.*, 2015). La considération de la dimension temporelle longue a également été importante afin de quantifier des bénéfices locaux maximum après le traitement des RDF, ce qui souligne l'importance de la considération d'objectifs à long-terme dans la gestion des résidus (Skousen *et al.*, 2019 ; Kefeni *et al.*, 2017). Cette temporalité a également été déterminante sur le poids donné aux impacts (éco)toxiques locaux. En effet, la lixiviation des contaminants est d'une durée indéfinie sans traitement des RDF, alors que les impacts environnementaux globaux générés par les procédés peuvent prendre fin dès la fermeture de la mine. Identifier de potentiel compromis entre les bénéfices à long-terme des procédés et leurs impacts à l'échelle mondiale est essentiel afin de choisir une stratégie responsable de gestion des RDF.

En se basant sur la littérature actuelle, diverses options de diminution de l'empreinte environnementale ont été identifiées afin d'améliorer l'applicabilité industrielle des procédés de traitement des RDF (Fig. 4.43) (Istrate *et al.*, 2024 ; Binnemans *et al.*, 2023). Leur potentiel d'application a été déterminé qualitativement en fonction des contraintes géographiques du site minier et de la maturation des options proposées. L'impact de la consommation des réactifs chimiques a précédemment pu être réduit en (i) optimisant les rendements massiques et les cinétiques de traitement à l'échelle pilote et industrielle, par le biais d'essais supplémentaires ou de modélisation numériques (Kiss, 2010), (ii) modifiant les diagrammes d'écoulement des flux afin de promouvoir la réutilisation et la régénération des réactifs lorsque possible (Wang *et al.*, 2019 ; King, 2013), (iii) utilisant des alternatives plus écoresponsables telles que des matières résiduelles locales et abondantes (*e.g.*, rejets agricoles, municipaux, de papeterie) notamment si leur efficacité a déjà été démontrée à l'échelle pilote (Long *et al.*, 2024 ; Kulanthaivel *et al.*, 2022 ; Fan *et*

al., 2021 ; Cuzman *et al.*, 2015). La dépendance aux énergies fossiles ou aux matériaux pétrochimiques des systèmes de production des réactifs chimiques a également pu être diminuée par le développement de systèmes (bio)électrochimiques (Sharifzadeh *et al.*, 2015 ; Stucki *et al.*, 1993).



**Figure 4.43** Options de diminution de l'empreinte environnementale de la séparation hydrométallurgique (*HM*, violet), la passivation organométallique (*PO*, vert), la passivation inorganique (*PI*, bleu) et la biocalcification (*BC*, gris) (adaptée de Lagae Capelle *et al.*, 2025d). Leur potentiel d'application a été déterminé qualitativement en fonction des contraintes géographiques du site minier et de la maturation des options.

De plus, les récents progrès en matière d'efficacité énergétique, de capture du CO<sub>2</sub> et d'électrification totale des sites miniers peuvent jouer un rôle clé dans la diminution de l'empreinte environnementale vis-à-vis du changement climatique et de l'émission de

particules atmosphériques, en particulier pour les procédés fonctionnant à haute température tels que la production de l'urée (*e.g.*, pour la biocalcification) et du silicate de sodium (*e.g.*, pour la passivation inorganique) (Devkota *et al.*, 2024 ; Ampah *et al.*, 2023 ; Zhang *et al.*, 2021). Toutefois, une part importante des efforts à déployer pour diminuer l'empreinte environnementale des procédés de traitement des RDF a ciblé les procédés en amont de l'industrie chimique. Cela limite les solutions potentielles de l'industrie minière pour optimiser à court-terme les procédés de stabilisation des RDF étudiés.

#### **4.5.4. Analyse préliminaire des coûts opérationnels du traitement des résidus désulfurés et filtrés**

Les coûts opérationnels de traitement des RDF ont été calculés à partir des coûts industriels de l'électricité au Québec (Pineau, 2025), de l'acier et des réactifs chimiques via des plateformes d'achat en gros (*e.g.*, Alibaba, Made-in-China, IMARC, ChemAnalyst) (**Tableau 4.17**). D'après cette estimation préliminaire, la biocalcification a été le procédé le moins économique avec un coût opérationnel, estimé à 0,8 CAD/kg de RDF, plus de dix fois supérieur aux autres procédés. Les prix d'achat de l'urée et des extraits de levures nécessaires à la stimulation microbienne et à l'initiation de la réaction de biocalcification ont été les principaux facteurs de contribution du coût opérationnel. Cela souligne davantage l'intérêt d'utiliser des alternatives résiduelles, telles que des rejets agricoles et municipaux (Gao *et al.*, 2024 ; Omar *et al.*, 2018 ; Cuzman *et al.*, 2015) ou d'écoconcevoir la production de ces réactifs en amont (Devkota *et al.*, 2024 ; Zhang *et al.*, 2021) afin d'améliorer l'applicabilité de la biocalcification à l'échelle industrielle. Des solutions hybrides de (bio)calcification (Zúñiga-Barra *et al.*, 2025) et des voies métaboliques différentes (Lu *et al.*, 2025) peuvent également être envisagées dans cet objectif, bien que leurs empreintes environnementale et économique soient encore à quantifier. La passivation organométallique a été le second procédé le plus coûteux d'un point de vue opérationnel, avec un coût total estimé à 0,06 CAD/kg de RDF, notamment en raison de la consommation de pyrocatechol et de nitrate de Fe. Le développement industriel de la production du complexe Fe-catéchol participerait à la diminution de ces coûts.

**Tableau 4.17** Évaluation préliminaire des coûts opérationnels du traitement des RDF par les procédés étudiés

	Séparation hydrométallurgique		Passivation organométallique		Passivation inorganique		Biocalcification	
	Besoin (Wh ou g/kg de RDF)	Coût (CAD/kg de RDF)	Besoin (Wh ou g/kg de RDF)	Coût (CAD/kg de RDF)	Besoin (Wh ou g/kg de RDF)	Coût (CAD/kg de RDF)	Besoin (Wh ou g/kg de RDF)	Coût (CAD/kg de RDF)
<b>Consommation énergétique</b>								
Électricité	487	0,02	338	0,02	71	0,003	15	0,0007
Diesel	23	0,0008	18	0,0006	3,7	0,0001	0,8	0,00002
<b>Réactifs chimiques</b>								
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27	0,005	-	-	0,85	0,0002	-	-
Électrodes de Fe	27	0,02	-	-	-	-	-	-
Pyrocatechol	-	-	7,6	0,02	-	-	-	-
Nitrate de Fe	-	-	14	0,01	-	-	-	-
NaCl	-	-	58	0,008	-	-	5	0,0007
Soude	-	-	0,13	0,00008	-	-	1,9	0,001
Sulfate de Fe	-	-	-	-	13	0,001	-	-
Silicate de sodium	-	-	-	-	1,0	0,0006	-	-
Urée	-	-	-	-	-	-	205	0,14
CaCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	110	0,02
Chlorure d'ammonium	-	-	-	-	-	-	53	0,01
Extraits de levures	-	-	-	-	-	-	10	0,6
Glucose	-	-	-	-	-	-	5	0,003
NaHCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	2,5	0,0007
<b>Équipements d'une durée de vie de 10 ans</b>								
Acier inoxydable	0,9	0,0003	0,3	0,0002	0,3	0,0002	0,14	0,00008
<b>Coûts totaux</b>								
OPEX/kg de RDF	0,05		0,06		0,01		0,8	
OPEX/an (kCAD)	46 100		58 880		9 560		776 200	

Les coûts opérationnels de la séparation hydrométallurgique, estimés à 0,05 CAD/kg de RDF, ont été relativement plus faibles que ceux de la passivation organométallique, bien que toutefois non-négligeables en raison d'une plus grande consommation énergétique et du besoin en électrodes. Finalement, la passivation inorganique a été identifiée comme la stratégie de traitement des RDF la plus économique, avec un coût opérationnel s'élevant à 0,01 CAD/kg, ce qui représente un coût total annuel de 9 560 CAD selon l'étude économique préliminaire.

#### **4.5.5. Synthèse sur les travaux d'analyse du cycle de vie et des coûts opérationnels**

L'ACV des procédés de traitement des RDF a permis de quantifier relativement leur empreinte environnementale à l'échelle locale et mondiale, ainsi que d'identifier les principaux axes d'amélioration dans une perspective de leur écoconception. L'implémentation des procédés de traitement des RDF a augmenté l'ensemble des impacts environnementaux potentiels à l'échelle mondiale, principalement en raison de la production et l'utilisation de réactifs chimiques. La passivation inorganique a été la stratégie la plus écoresponsable parmi celles étudiées, induisant une hausse inférieure à 5 % des impacts potentiels comparativement au scénario actuel d'entreposage. À l'inverse, la passivation organométallique et la biocalcification ont été plus contraignantes sur le plan environnemental, notamment en raison de l'utilisation de pyrocatechol, d'urée et d'extraits de levures. À l'échelle locale, les procédés de traitement des RDF, excepté la séparation hydrométallurgique, ont permis de diminuer jusqu'à 75 % de l'(éco)toxicité potentielle des émissions du parc à résidus. L'optimisation des flux de pyrocatechol ou l'utilisation de matières résiduelles sont des travaux déjà étudiés à l'échelle laboratoire qui permettraient de limiter l'empreinte environnementale et les coûts globaux de la passivation organométallique et de la biocalcification, tout en garantissant leurs bénéfices à l'échelle locale.

## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre fournit des détails sur la qualité des eaux de procédés et des lixivias produits par les mini-cellules, en identifiant les métaux potentiellement co-mobilisés avec l'As et le Fe et la salinité induite par les réactifs chimiques afin de discuter de l'efficacité et l'applicabilité des procédés étudiés, en accentuant les limites opérationnelles, économiques et environnementales de chacun. Il décrit également dans quelles mesures les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis de répondre aux objectifs spécifiques et hypothèses formulés dans le Chapitre 1. Les limites des travaux de recherche et les incertitudes y étant associées sont finalement présentées.

### 5.1. Composition chimique des eaux de procédés et des lixivias

Les résultats valorisés afin de répondre aux objectifs spécifiques de ce projet se sont concentrés sur la lixiviation de l'As, du Fe, des  $\text{SO}_4^{2-}$  et le cas échéant, du Sb, en raison de leur présence dans le drainage minier sur le site de la mine Éléonore. Toutefois, l'utilisation de réactifs chimiques salins (*e.g.*,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_3^{4-}$ ) et la présence de métaux inclus dans la löllingite (*e.g.*, Co, Cu, Ni) ont pu générer des contaminations secondaires qui doivent être considérées dans l'évaluation de l'applicabilité à l'échelle pilote et industrielle des procédés de traitement étudiés.

#### 5.1.1. Qualité des eaux de procédés

La composition chimique des eaux de procédés a été déterminée afin d'évaluer des stratégies responsables pour leur gestion dans l'optique d'une application à l'échelle pilote des procédés de traitement étudiés (**Tableau 5.1**). Seule la biocalcification par biostimulation a généré une eau de procédé finale contenant de l'As à des concentrations dépassant la limite réglementaire (*i.e.*, 0,1 mg/L) (Ministère de la Justice, 2024). Son volume a toutefois été minimalement 10 fois plus faible que les eaux de procédés issus d'hydrométallurgie et de passivation dû au plus faible rapport solide-liquide du traitement, ce qui peut faciliter sa gestion. Des concentrations relativement élevées en Cu (*i.e.*, 3 mg/L),  $\text{Na}^+$  (*i.e.*, 74 mg/L) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (*i.e.*, 99 mg/L) et très élevées en  $\text{NH}_4^+$  (*i.e.*, 27 g/L) ont également été mesurées dans les eaux finales de biocalcification, en raison de la co-mobilisation du Cu avec l'As, de l'ajout de réactifs chimiques (*e.g.*, NaCl) et de la formation de co-produits durant la réaction d'hydrolyse de l'urée (*i.e.*,  $\text{NH}_4^+$ ).

**Tableau 5.1** Concentrations des éléments chimiques (mg/L) dans les eaux de procédé

	Post-EC	I-Fe-Si	CME-Fe	Biocalcification
As	0,029	< LD	0,03	1,3
<i>dont As(III)</i>	33 %	< LD	100 %	n/a
<i>dont As diméthylé</i>	33 %	< LD	0 %	n/a
<i>dont As méthylé</i>	20 %	< LD	0 %	n/a
<i>dont As(V)</i>	14 %	< LD	0 %	n/a
Cl <sup>-</sup>	2,6	2,5	19,8	2,4
Co	0,01	< LD	< LD	0,035
Cu	< LD	< LD	< LD	3,0
COT	n/a	n/a	37	n/a
Fe	194	1,6	1,3	< LD
K	6,6	0,15	0,85	37
Mg	4,5	0,020	0,058	11
Na <sup>+</sup>	2,3	13	19	74
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n/a	n/a	n/a	27 000
Ni	0,046	< LD	< LD	0,24
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	3,5	n/a
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8,6	11	11	n/a
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39	26	5	99
Sb	0,032	< LD	< LD	1,1
Si	0,57	3,3	< LD	0,87
Zn	0,09	< LD	< LD	< LD

EC : Electrocoagulation ; LD : Limite de détection ; n/a : non analysé

La qualité des eaux générées par séparation hydrométallurgique puis traitées par électrocoagulation a été atténuée par la présence résiduelle de Fe mobile (*i.e.*, 194 mg/L) pouvant être écotoxique, ainsi que de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (*i.e.*, 8 mg/L) et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (*i.e.*, 39 mg/L). De plus, l'As résiduel y était majoritairement présent sous des formes méthylées ou réduites dont la mobilité est accrue (Di *et al.*, 2019). Quant aux eaux finales de passivation, leur qualité a été la plus satisfaisante, bien que l'utilisation des réactifs chimiques nécessaires à la

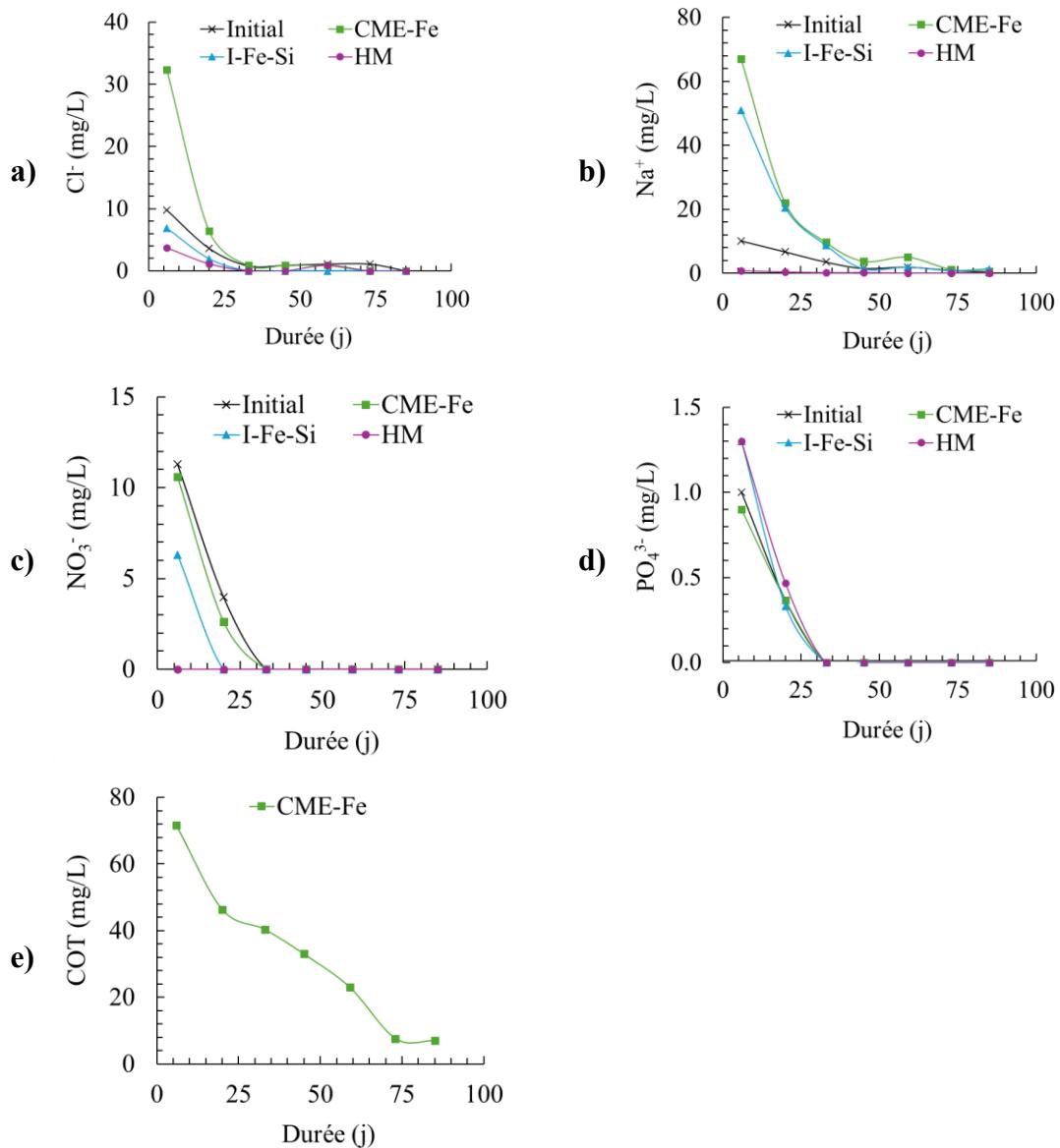
formation du complexe Fe-catéchol ait induit une contamination secondaire en COT (*i.e.*, 37 mg/L), Cl<sup>-</sup> (*i.e.*, 20 mg/L), Na<sup>+</sup> (*i.e.*, 19 mg/L) et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (*i.e.*, 11 mg/L) pour la passivation organométallique. Cela démontre la nécessité d'optimiser la production à l'échelle laboratoire et pilote de ce complexe afin d'investiguer davantage sa potentielle implication au traitement des RDF.

### 5.1.2. Qualité des lixiviats issus des mini-cellules d'altération

La lixiviation des principaux contaminants secondaires (Cl<sup>-</sup>, COT, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (**Fig. 5.1**) et des métaux (**Fig. 5.2**) après traitement, ainsi que la spéciation de l'As (**Fig. 5.3**) ont été évaluées pour déterminer la qualité du potentiel drainage. La qualité des lixiviats de biocalcification n'est pas présentée dans cette section en raison des défis opératoires liés à la réalisation d'essais cinétiques sur les biociments.

#### 5.1.2.1. Production secondaire de salinité

Les concentrations en Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> des lixiviats ont augmenté par un facteur 3 après la passivation, en raison de l'utilisation de sels pour former les complexes réactifs (**Fig. 5.1a,b**). La lixiviation accrue de ces éléments n'est pas critique d'un point de vue législatif, car la salinité n'est pas régulée par le REMMD actuellement (Ministère de la Justice, 2024). Elle peut pourtant nuire à la qualité des écosystèmes, puisque des pertes de biodiversité ou des effets toxiques ont été reportés en réponse à des salinités entre 18 et 230 mg/L (Kaushal *et al.*, 2025 ; Szklarek *et al.*, 2024). Les procédés n'ont pas eu d'impact négatif important sur la mobilité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (**Fig. 5.1c,d**), ce qui est satisfaisant considérant leur contribution à l'eutrophisation des eaux (Smolders *et al.*, 2010 ; Correll, 1998). Des concentrations initialement élevées en COT, supérieures à 40 mg/L, ont également été mesurées (**Fig. 5.1.e**), indiquant la remobilisation du pyrocatechol dans les eaux et la possible dégradation d'une couche de passivation organique à la surface des RDF passivés par le complexe organométallique. Le COT a précédemment été reporté comme source d'écotoxicité dans les eaux naturelles à des concentrations supérieures à 5 mg/L (Seekell *et al.*, 2015), donc sa lixiviation après passivation organométallique est un possible frein à son applicabilité industrielle. La séparation hydrométallurgique n'a pas causé de production secondaire de salinité.

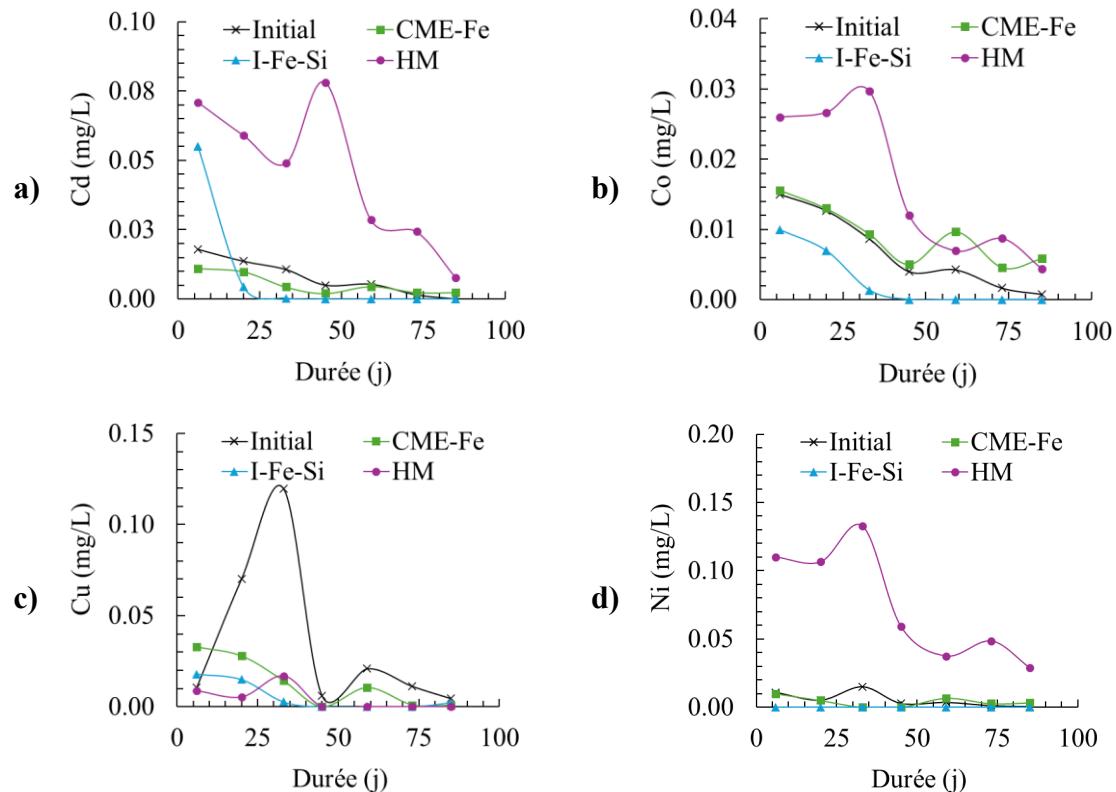


**Figure 5.1** Évolution des concentrations ponctuelles en  $\text{Cl}^-$  (a),  $\text{Na}^+$  (b),  $\text{NO}_3^-$  (c),  $\text{PO}_4^{3-}$  (d) et COT (e) des lixiviats obtenus à partir des RDF initiaux (croix noire), passivés par des agents inorganiques (triangle bleu), organométalliques (carré vert) ou traités par séparation hydrométallurgique (rond violet) durant les essais en mini-cellules d'altération

### 5.1.2.2. Mobilité du Cd, Cu, Co et Ni après traitement

Le changement des propriétés physicochimiques des RDF a eu un effet différent sur la co-mobilisation du Cd, du Cu, du Co et du Ni selon les conditions du traitement. Premièrement, la séparation hydrométallurgique a augmenté la lixiviation du Co, du Cd et

du Ni (Fig. 5.2), tel que cela avait été observé pour l'As, possiblement en raison d'un lavage difficile de l'acidité dans l'eau des pores.



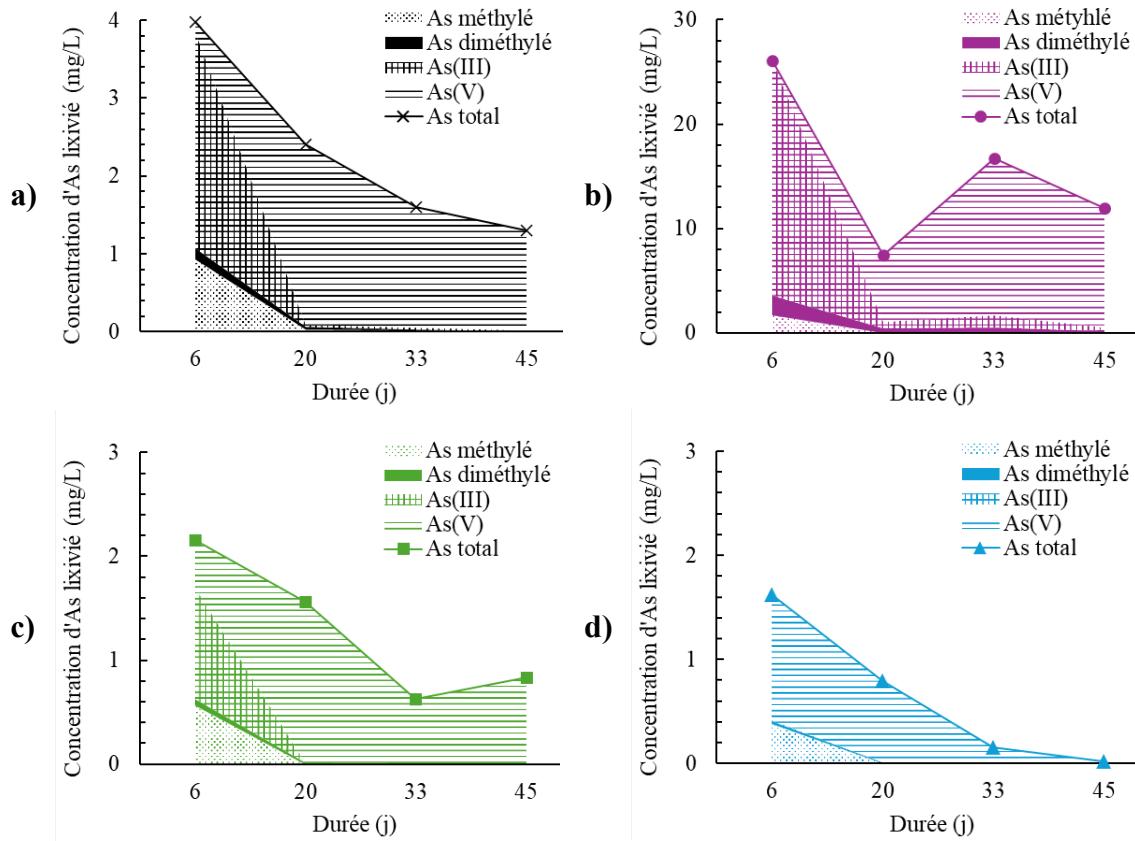
**Figure 5.2** Évolution des concentrations ponctuelles en Cd (a), Co (b), Cu (c) et Ni (d) des lixiviats obtenus à partir des RDF initiaux (croix noire), passivés par des agents inorganiques (triangle bleu), organométalliques (carré vert) ou traités par séparation hydrométallurgique (rond violet) durant les essais en mini-cellules d'altération

À l'inverse, la lixiviation des métaux a diminué par un facteur 2 grâce à la passivation inorganique, jusqu'à atteindre les limites de détection dans les lixiviats trois fois plus rapidement que sans traitement (Fig. 5.2). Ces résultats suggèrent que la passivation inorganique a limité efficacement l'oxydation des minéraux porteurs d'As dans lesquels des inclusions en Co et Ni ont été observées. Cette diminution n'a pas été observée pour la passivation organométallique, mais la lixiviation des métaux n'a pas été accrue pour autant,

ce qui indique la teneur élevée en COT, issue de la mobilisation du pyrocatechol, ne semble pas avoir eu d'effet néfaste sur la lixiviation de ces métaux, contrairement à l'As.

### **5.1.2.3. Spéciation de l'arsenic dans les lixiviat**

Considérant la lixiviation de l'As total, les efficacités des procédés de traitement des RDF ont pu être classées comme suit par ordre décroissant : passivation inorganique > biocalcification > passivation organométallique, bien que la lixiviation ait été continue > sans traitement > séparation hydrométallurgique. La stabilité géochimique des RDF biocalcifiés n'ayant pas été évaluée à moyen-terme, son efficacité a été hypothésée à partir des résultats d'essais FLT selon lesquels la biocalcification par biostimulation a été similairement efficace à la passivation inorganique avec des valeurs de 80 et 77 % respectivement. La spéciation sous laquelle l'As est lixivié (*e.g.*, As(III), As(V), espèces méthylées) doit également être considérée dans l'efficacité des procédés, car elle régit sa mobilité et sa toxicité dans l'environnement (Di *et al.*, 2019). Elle a été évaluée pendant les premiers cinquante jours des essais cinétiques en mini-cellules à l'aide d'échantillons composites (**Fig. 5.3**). L'évolution de la spéciation de l'As dans les lixiviat a été similaire avant et après séparation hydrométallurgique, avec une prédominance des ions As(III) et As monométhylé à l'état initial, suivie d'une augmentation de la fraction d'As(V) jusqu'à 99 % à l'état final. Cela est cohérent considérant l'accentuation des conditions oxydantes (de 400 à 650 mV) dans le temps. La concentration en As(III) dans les lixiviat a été plus faible après passivation, voire nulle pour la passivation inorganique, alors que la fraction d'As(V) a été plus élevée, probablement en raison de son association plus importante avec les (oxy)hydroxydes de Fe secondaires. Cela souligne la diminution simultanée des risques de mobilité et de toxicité de l'As par ce procédé de traitement des RDF.

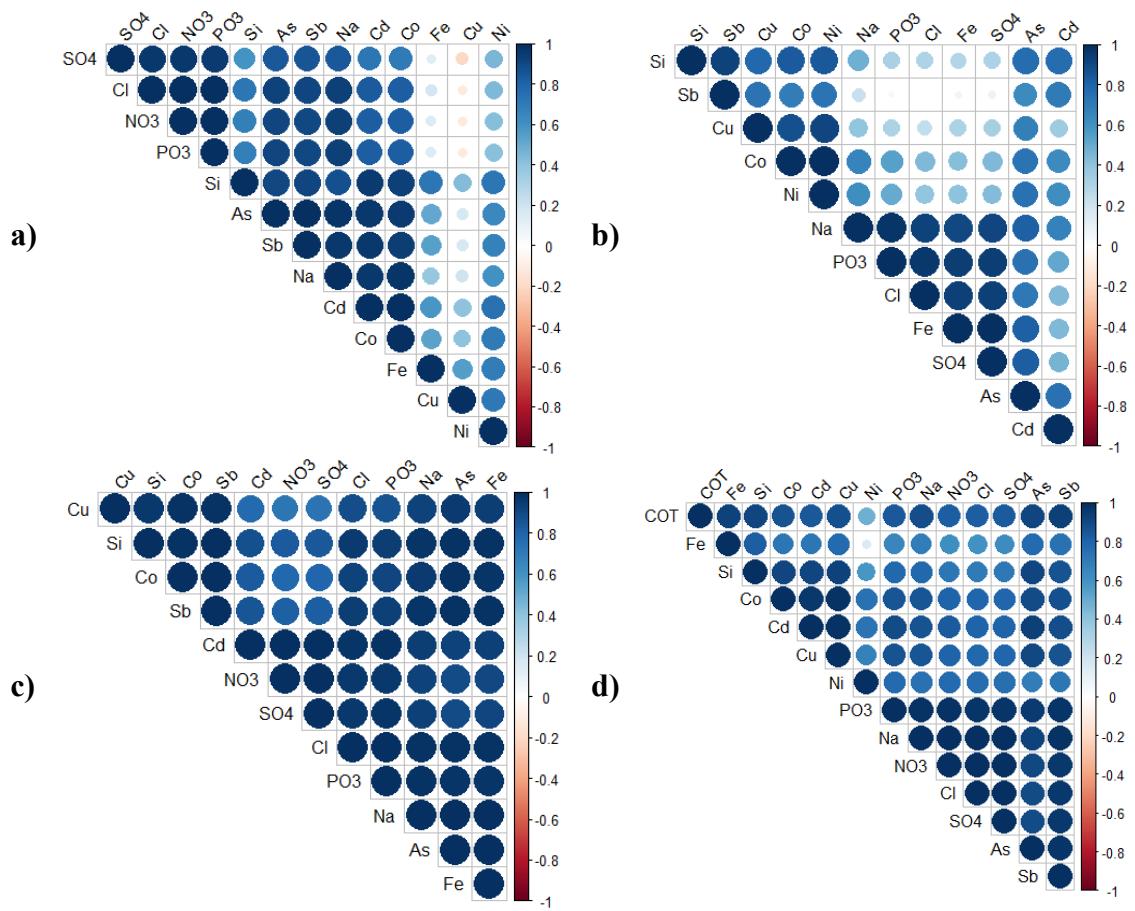


**Figure 5.3** Évolution de la spéciation d'As, incluant l'As méthylé (*nuage de points*), diméthylé (*aire pleine*), l'As(III) (*quadrillage*) et l'As(V) (*rayure*), dans les lixiviats obtenus à partir des RDF initiaux **(a)**, traités par séparation hydrométallurgique **(b)**, passivés par des agents inorganiques **(c)** ou organométalliques **(d)**

#### 5.1.2.4. Corrélations entre les éléments lixivierés

Des matrices de corrélation ont été réalisées afin d'identifier de potentielles interactions entre les contaminants lixivierés avant et après traitement des RDF (Fig. 5.4). Les anions ont été associés entre eux indépendamment de la nature du RDF, comme en témoigne les facteurs de corrélation supérieurs à 0,90. Une corrélation importante, avec une valeur de  $R^2$  entre 0,85 et 0,95, a été observée vis-à-vis de la lixiviation des éléments métalliques, dont l'As, le Cd, le Co et le Sb, ce qui est cohérent considérant leur inclusion dans les grains de löllingite. Pour l'As, des corrélations relativement élevées avec le Si ( $R^2 = 0,83$ ) et le COT ( $R^2 = 0,85$ ) ont été mises en évidence dans les lixiviats issus des RDF passivés avec des agents inorganiques et organométalliques respectivement. Ces résultats suggèrent

l'occurrence simultanée ou non de deux phénomènes distincts : (i) la présence résiduelle d'agents de passivation (*i.e.*, silicates, pyrocatechol) non liés aux surfaces et dont la structure ionique pourrait accroître la mobilité de l'As (Das *et al.*, 2025 ; Kollias *et al.*, 2022) ou (ii) la dégradation partielle des couches de passivation entraînant des conditions propices à l'oxydation des minéraux porteurs d'As. Par ailleurs, la passivation a renforcé la corrélation entre l'As, le Fe et le Sb, notamment en raison de leur association plus importante avec les (oxy)hydroxydes de Fe secondaires.



**Figure 5.4** Corrélation entre la lixiviation de l'As, du Sb, des autres métaux et des potentielles contaminants ioniques secondaires à partir des RDF initiaux **(a)**, traités par séparation hydrométallurgique **(b)**, passivés par des agents inorganiques **(c)** ou organométalliques **(d)**

À l'inverse, la séparation hydrométallurgique a atténué l'ensemble des corrélations entre les éléments métalliques à des valeurs inférieures à 0,80, indiquant que ces derniers n'ont pas été co-mobilisés après traitement. Quatre principaux groupes de corrélation se distinguent néanmoins : les anions ( $R^2 = 0,94$ ), As et Fe ( $R^2 = 0,82$ ), Co, Cu et Ni ( $R^2 = 0,90$ ), ainsi que Sb et Si ( $R^2 = 0,85$ ).

## 5.2. Retour sur les hypothèses de recherche

Plusieurs objectifs spécifiques et hypothèses de recherche ont été définis pour répondre à la problématique de comparaison de procédés de traitement des RDF visant à limiter la lixiviation de l'As et du Sb.

### 5.2.1. Efficacité limitée des procédés de séparation à produire un matériau non génératrice de drainage neutre contaminé en arsenic

Le premier objectif spécifique consistait à identifier des conditions opératoires maximisant la séparation de la fraction arsénifère afin de produire un RDF appauvri en As, et le cas échéant, en Sb. Les résultats présentés dans les **sections 4.1 et 4.2** ont montré que la séparation des minéraux porteurs d'As a été particulièrement difficile en raison de la faible granulométrie des grains de löllingite, d'arsénopyrite et de leur faible teneur initiale dans les RDF. Les efficacités maximales reportées ont été de 46 % pour la séparation gravimétrique et inférieures à 30 % pour la séparation hydrométallurgique à température ambiante.

L'hypothèse de recherche était que les procédés de séparation permettraient de produire un matériau non génératrice de DM. Cette hypothèse a été infirmée. En effet, la difficile séparation centrifuge des grains arsénifères fins a engendré la production (i) d'un rejet alcalin toujours potentiellement génératrice de DM-As, bien que la lixiviation de l'As y ait été diminuée par un facteur 2, et (ii) d'un concentré non génératrice de DM-As mais trop peu volumineux (*i.e.*, 3 % de la masse initiale de RDF) pour considérer une application industrielle. D'autre part, la lixiviation de l'As dans les RDF traités par séparation hydrométallurgique a augmenté par un facteur 7, probablement en raison de l'acidité résiduelle dans l'eau des pores, et ce, malgré la réalisation de deux étapes de lavage à un rapport solide-liquide de 10 %. Compte tenu du faible impact environnemental de consommation d'eau dans le procédé, l'augmentation du nombre d'étapes de lavage ou

la réalisation d'un lavage alcalin pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie à l'échelle laboratoire puis pilote.

La première sous-hypothèse formulait que les procédés minéralurgiques seraient plus efficaces que les procédés hydrométallurgiques. Elle a été confirmée tant au niveau de l'efficacité de séparation de la fraction arsénifère que de la lixiviation de l'As à partir des RDF après traitement. La seconde sous-hypothèse établissait que les rejets secondaires de traitement pourraient être gérés par remblayage ou électrocoagulation. Cette sous-hypothèse a été (i) infirmée puisque les rejets de séparation gravimétrique continuant d'induire la lixiviation de l'As représentaient un volume trop important pour être remblayés, mais également (ii) confirmée, car les eaux de procédés de la séparation hydrométallurgique ont été efficacement traitées par électrocoagulation, ce qui a généré une boue stable.

### **5.2.2. Efficacité des procédés de stabilisation à diminuer la lixiviation d'arsenic et d'antimoine à partir de résidus désulfurés et filtrés**

Le second objectif spécifique consistait à évaluer l'efficacité de la passivation chimique et de la biocalcification à diminuer la lixiviation des contaminants, ainsi qu'à identifier les conditions opératoires optimales. Les résultats présentés dans les **sections 4.3 et 4.4** ont montré que ces procédés ont été plus efficaces que les procédés de séparation, en raison de leur meilleure adaptation aux propriétés intrinsèques des RDF, dont la faible teneur en As ayant favorisé la formation des couches de stabilisation. Cependant, la contamination secondaire de Fe et de composés salins (e.g.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) observé dans les lixiviats a mis en évidence la nécessité d'optimiser davantage leurs conditions opératoires afin d'atténuer leur empreinte environnementale associée à l'utilisation des réactifs chimiques.

L'hypothèse de recherche était que les RDF stabilisés ne seraient plus générateurs de DNC-As. Cette hypothèse a été confirmée. Les procédés de stabilisation ont permis de diminuer significativement la lixiviation de l'As par des facteurs 3 à 5 dans les conditions le plus appropriées. Alors que la passivation a également permis d'immobiliser le Sb, la biocalcification a eu un effet néfaste sur ce contaminant en doublant sa concentration dans les lixiviats après traitement.

La première sous-hypothèse était que les agents de passivation organométalliques à base de Fe seraient plus efficaces que les agents inorganiques. Cette hypothèse a été à la fois confirmée et infirmée. En effet, le Fe a été un réactif essentiel de la stabilisation des RDF par passivation en tant que composant des couches de passivation et potentiel site de sorption. Cependant, la présence de catéchol dans les agents organométalliques a favorisé une lixiviation atténuée mais continue de l’As au cours des essais cinétiques, possiblement en raison de la formation de complexes As-catéchol (Das *et al.*, 2025 ; Craddock et Jones, 1960). Ainsi, la passivation organométallique a été moins efficace que la passivation inorganique à base de Fe, une possibilité non envisagée en début de ce projet.

La seconde-sous hypothèse était que la biostimulation serait une approche plus efficace que la bioaugmentation pour stabiliser les RDF. Cette hypothèse a été confirmée. Le mécanisme principal de la biocalcification a été l’encapsulation physique des grains de löllingite dans la matrice de calcite, plutôt que de potentielles interactions As-Ca. La précipitation de la calcite, et de la magnésite, a été quatre fois plus importante en utilisant l’approche de biostimulation.

### **5.2.3. Empreinte environnementale des procédés de séparation et stabilisation**

Le troisième sous-objectif de ce projet consistait à quantifier comparativement l’empreinte environnementale des procédés de traitement des RDF. Les résultats présentés à la **section 4.5** ont permis de comparer les procédés entre eux, bien qu’aucun n’ait mieux performé que le scénario actuel d’entreposage des RDF à l’échelle mondiale.

L’hypothèse de recherche formulait que la biocalcification serait la méthode présentant la plus faible empreinte environnementale. Elle a été infirmée, puisque ce procédé a été le second moins écoresponsable vis-à-vis du changement climatique, de leutrophisation et l’acidification des milieux, de l’utilisation de ressources et de l’(éco)toxicité à l’échelle mondiale.

La sous-hypothèse était que l’utilisation de réactifs chimiques serait le principal contributeur de l’empreinte environnementale. Cette hypothèse a été confirmée. Le flux de réactifs chimiques a représenté la majorité des impacts environnementaux, notamment quant à l’augmentation de l’(éco)toxicité des systèmes pour lequel les réactifs chimiques ont contribué à plus de 90 %. Pour la séparation hydrométallurgique, la consommation

énergétique associée à l'électrocoagulation a également été un facteur majeur, entre 30 et 60 %, de contribution sur les impacts relatifs au changement climatique, à l'utilisation de ressources et à l'eutrophisation des milieux.

### **5.3. Limites des travaux de recherche réalisés**

Ce projet, couplant des essais expérimentaux à l'échelle laboratoire et des modélisations de l'ACV, présente différentes limites méthodologiques et techniques, illustrant la complexité liée à l'étude des RDF et à la comparaison de stratégies de gestion dont les mécanismes d'action sont différents.

#### **5.3.1. Limites associées au domaine expérimental**

Sur le plan expérimental, plusieurs limites peuvent être soulevées vis-à-vis de l'optimisation des conditions opératoires de traitement à l'échelle laboratoire.

Bien que le domaine expérimental choisi pour la séparation hydrométallurgique soit le plus complet de l'ensemble des procédés étudiés, l'ajout d'agents oxydants, tels que  $H_2O_2$ , aurait pu être exploré pour augmenter son efficacité, similairement aux travaux de Nguyen et Lee (2015).

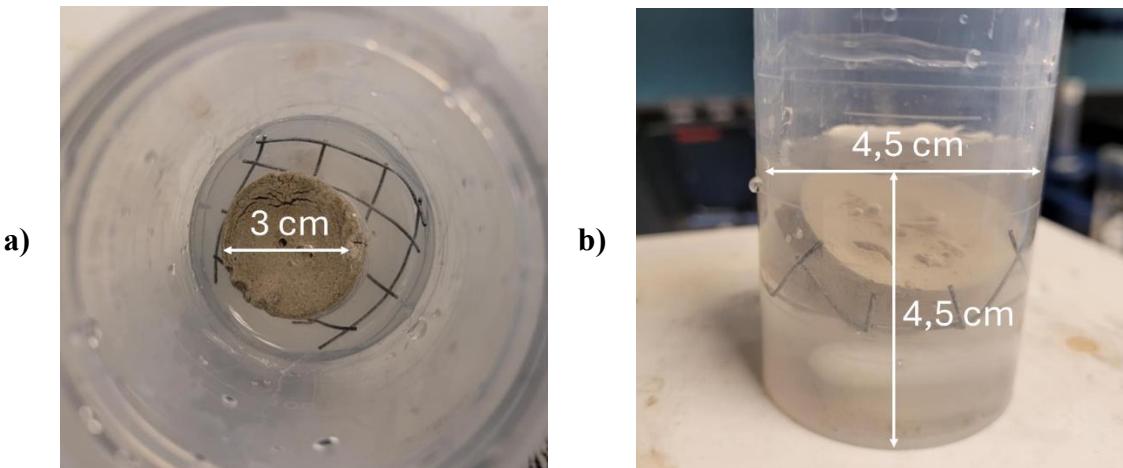
Concernant les procédés de passivation, le pH semble avoir été un paramètre influençant la formation et la stabilité des couches de passivation ayant amoindri la précision du modèle de passivation inorganique. Ce paramètre aurait ainsi mérité d'être intégré au domaine expérimental pour évaluer davantage son influence sur l'efficacité du traitement. De plus, la force ionique du milieu, régie par la présence d'ions  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  ou  $SO_4^{2-}$ , a précédemment été reportée comme un paramètre pouvant modifier les interactions de surface et la solubilité des (oxy)hydroxydes de Fe (Zheng *et al.*, 2020 ; Neil *et al.*, 2014). Cette salinité a été mesurée à des concentrations relativement importantes dans les eaux de procédés en raison de l'ajout d'agents salins nécessaires à la formation des complexes. L'optimisation du protocole de production de ces complexes réactifs devrait être envisagée. La teneur en Fe des agents de passivation aurait également pu être davantage évaluée puisque la lixiviation de ce métal a augmenté à des taux entre 49 et 62 % après passivation, ce qui peut être à la source d'une écotoxicité secondaire.

Les principales limites d'interprétation du projet sont associées aux essais de biocalcification pour lesquels les conditions opératoires n'ont pas été optimisées par le biais d'un plan d'expériences et d'une modélisation statistique. De ce fait, un nombre important de paramètres opératoires, dont la densité cellulaire et le temps de cure, n'ont pas été explorés alors qu'ils avaient précédemment reportés comme pouvant être déterminants sur l'efficacité de la biocalcification (Nan *et al.*, 2010). Leur intégration aurait pu accroître la précipitation de la calcite et améliorer la stabilité des RDF (bio)calcifiés. L'optimisation des paramètres étudiés, tels que la concentration des réactifs chimiques, aurait également contribué à élucider leur effet antagoniste sur la mobilité de l'As, selon l'approche de biostimulation ou bioaugmentation. De plus, une évaluation supplémentaire de l'approche de biostimulation, notamment l'étude de différents milieux de croissance, pourrait avoir été déterminante sur l'efficacité du procédé.

### 5.3.2. Choix des essais de stabilité géochimique

Pour les RDF non solidifiés, l'évaluation de la stabilité géochimique par les essais TCLP et SPLP a été peu représentative de leur comportement réel, plus souvent évalué par des essais cinétiques. Bien que ces essais soient les références pour l'évaluation de la mobilité des métaux dans la réglementation, ils ont systématiquement sous-estimé la lixiviation de l'As, en raison notamment des conditions faiblement acides utilisées (Ghosh *et al.*, 2004 ; Kosson *et al.*, 2002). À l'inverse, le FLT a permis de mieux estimer la lixiviation de l'As, contaminant principal du DNC observé sur le site Éléonore. Les concentrations en Sb et autres métaux dans les lixiviats issus des FLT ont toutefois été plus faibles comparativement aux essais TCLP et SPLP. Quant aux RDF (bio)calcifiés, l'évaluation de leur stabilité géochimique par un essai inspiré du FLT et du TLT a permis de comparer rapidement et de manière reproductible la lixiviation de l'As et du Sb avant et après traitement. Cependant, le TLT est un essai conventionnel utilisé pour les matériaux cimentaires présentant généralement des résistances à la compression, supérieures à 1 MPa, plus élevées que celles des RDF (bio)calcifiés, estimées inférieures à 0,5 MPa (Behzadipour et Sadrekarimi, 2023; Dong *et al.*, 2023; Rodin *et al.*, 2023). La structure physique de ces derniers s'est ainsi rapidement dégradée durant l'essai (**Fig. 5.5**). Ainsi, si l'emploi du FLT a contribué à améliorer l'évaluation de la lixiviation de l'As, il a été limité pour déterminer celle des autres éléments présents dans les RDF non solidifiés, ce qui

souligne la complexité du choix des essais de stabilité géochimiques pour des matrices multi-élémentaires. De plus, la précision de son estimation lorsque appliquée aux RDF (bio)calcifiés est à davantage investiguer.



**Figure 5.5** État visuel des RDF biocalcifiés avant (a) et après 5 min en contact avec de l'eau déminéralisée durant l'essai statique de stabilité (b) (issue de Lagae Capelle *et al.*, 2025c)

Pour pallier ces limites, le développement de protocoles adaptés aux RDF (bio)calcifiés, avec des rapports liquide-solide moins élevés notamment, pourrait être d'intérêt. L'intégration d'un essai de prédiction du DNC aurait également pu permettre d'évaluer plus précisément le comportement géochimique des RDF non solidifiés (Marmier *et al.*, 2025). L'utilisation d'EDTA, bien qu'utile pour évaluer la fraction mobile des contaminants métalliques en conditions neutres où les (oxy)hydroxydes de Fe agissent comme sites de sorption, doit cependant être considérée avec prudence en raison des potentielles interactions avec les phases minérales ferriques formées durant la passivation. Finalement, la réalisation d'essais cinétiques en colonnes permettrait d'évaluer la lixiviation des contaminants plus réaliste sur le long-terme, en simulant des contacts prolongés et des cycles redox dynamiques.

### **5.3.3. Difficile caractérisation minéralogique des résidus désulfurés et filtrés**

L’élucidation des mécanismes de traitement, notamment par les procédés de stabilisation, a été limitée par des contraintes analytiques liées aux propriétés des RDF utilisées dans cette étude. Différentes analyses minéralogiques peuvent être réalisées pour observer des couches de passivation, dont le XPS (Li *et al.*, 2021 ; Kollias *et al.*, 2019), MEB (Butar Butar *et al.*, 2025), ou MET (Fan *et al.*, 2017) à partir de minéraux purs, de roches stériles grossières ou de résidus sulfureux. Dans le cas des RDF, leur granulométrie fine, étalée et leur faible teneur en As ont complexifiés l’identification des couches de passivation par MEB ou par ToF-SIMS. Les liaisons, d’échelle nano à micrométrique, n’ont pas pu être confirmées visuellement par MEB en raison de la faible teneur en löllingite et arsénopyrite et de leur faible granulométrie. Bien que des minéraux secondaires aient été identifiés, leur voie de formation (*i.e.*, spontanée ou nucléée) reste incertaine en raison de la faible granulométrie des particules de löllingite et d’arsénopyrite, généralement inférieure à 10 µm. De tels précipités sont plus facilement observés sur des minéraux plus grossiers tels que les roches stériles (Butar Butar *et al.*, 2025). De plus, l’étape préliminaire de concentration des minéraux denses par lit fluidisé a pu dégrader les couches de passivation formées durant le traitement, ce qui a possiblement joué sur leur non-observation. Les analyses XPS n’ont pas été envisagées dans cette étude, car la concentration des minéraux d’intérêt était inférieure à la limite de détection de l’instrument (*i.e.*, 0,1 %). En revanche, des analyses minéralogiques par ToF-SIMS ont été réalisées afin d’identifier les potentielles couches de passivation. Celles-ci n’ont également pas été concluantes. La faible profondeur de la sonde (*i.e.*, 10 Å), couplée à l’hétérogénéité granulométrique et minéralogique des RDF, a favorisé des effets de matrice, rendant les signaux potentiels faibles, difficiles à observer.

### **5.3.4. Incertitudes associées à l’analyse du cycle de vie**

L’ACV des stratégies de traitement des RDF a en partie reposé sur des données expérimentales à l’échelle laboratoire, sans modélisation numérique additionnelle des procédés, ce qui induit des incertitudes dans la quantification des impacts. En fait, les procédés sont généralement plus exigeants en produits chimiques à l’échelle laboratoire et leur efficacité est surestimée, notamment en raison des effets de mélangeage en cuve et de

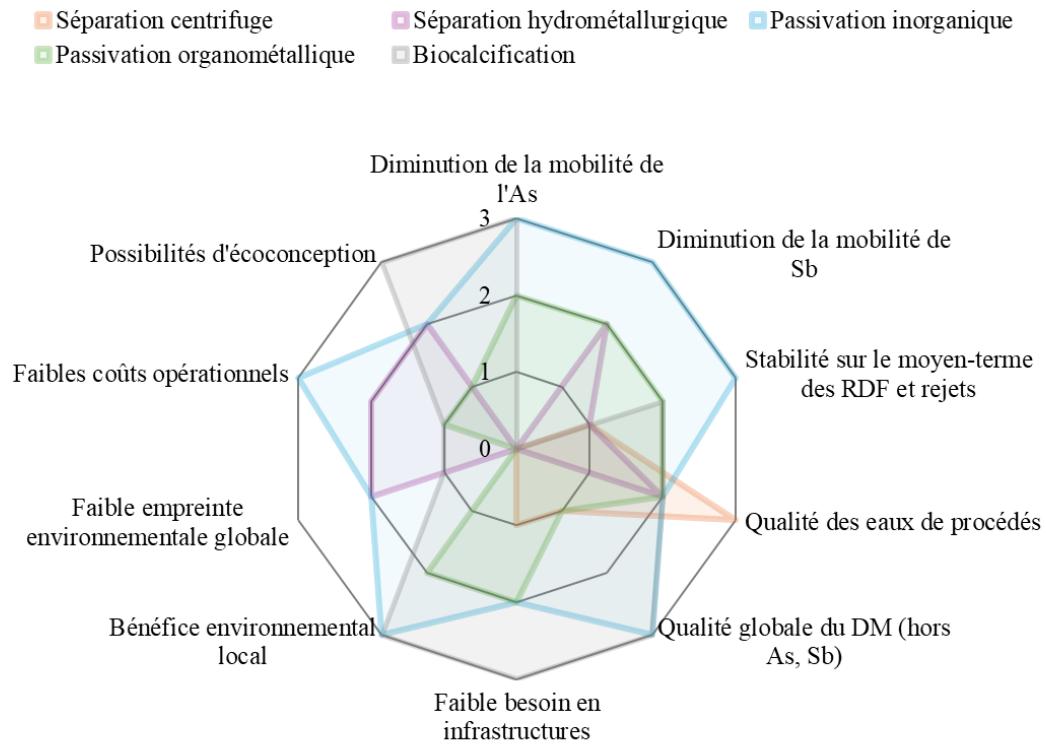
la non-optimisation des flux d'écoulement. Ainsi, si les comparaisons relatives entre les stratégies de traitement restent pertinentes puisque réalisées à partir de données provenant de la même échelle, les données absolues d'empreinte environnementale ont dû être interprétées avec prudence et n'ont pas été présentées dans ce manuscrit. De plus, l'absence de traitement des RDF requiert l'implémentation de systèmes supplémentaires de restauration avec couvertures et/ou de traitement passif du DNC-As. Les potentiels impacts environnementaux de ces systèmes n'ont pas pu être inclus lors de la modélisation de la stratégie actuelle de gestion des RDF en raison du manque de données disponibles pour la comparaison, tant à l'échelle du site qu'à l'échelle laboratoire. Ces impacts additionnels pourraient modifier significativement l'interprétation actuelle de l'empreinte environnementale du traitement des RDF comparativement à leur entreposage sans mise en place de stratégies préventives.

Une seconde source majeure d'incertitudes vis-à-vis de l'ACV concerne la modélisation des émissions du parc à résidus. En effet, les équations génériques de Doka ont estimé la mobilité en fonction du pH et du potentiel de neutralisation des RDF (Doka, 2008). Si l'ajout de silicates ou de carbonates dans certains scénarios a permis de quantifier une diminution des impacts (éco)toxiques locaux, cette approche a peiné à considérer les équilibres d'oxydoréduction, les phénomènes de sorption-désorption ou les interactions microbiennes qui ont été essentielles à la stabilisation des RDF par passivation et biocalcification. L'utilisation de données spécifiques, obtenues par les essais de stabilité à l'échelle laboratoire, a toutefois permis d'évaluer les bénéfices environnementaux des procédés de traitement des RDF à court-terme de manière plus réaliste.

#### **5.4. Implications pratiques et contribution à la prise de décision**

L'intégration des critères environnementaux, opérationnels et économiques sur l'efficacité des procédés de retraitement des RDF (**Fig. 5.6**) a permis de mettre en évidence plusieurs recommandations pratiques pour la prise de décision des industriels. Les procédés de stabilisation, notamment la passivation inorganique et la biocalcification, se sont distinguées par leur capacité à diminuer la lixiviation de l'As, offrant ainsi un bénéfice environnemental local plus important. À l'inverse, les procédés de séparation, gravimétriques ou hydrométallurgiques, ont montré une efficacité limitée, rendant leur

mise à l'échelle difficile sans optimisation préalable de leur sélectivité ou de leur fonctionnement à granulométrie fine.



**Figure 5.6** Avantages et inconvénients de la séparation gravimétrique (*orange*), hydrométallurgique (*viollet*), de la passivation inorganique (*bleu*), organométallique (*vert*) et de la biocalcification (*gris*) notés de 0 (*niveau nul*) à 3 (*niveau élevé*)

Sur le plan pratique, la passivation inorganique a offert le meilleur compromis entre diminution de la mobilité de l'As et du Sb, empreinte environnementale et applicabilité industrielle. Elle a permis de diminuer la lixiviation des contaminants jusqu'à 85 %, tout en limitant la consommation de réactifs chimiques et en minimisant les coûts d'exploitation. La biocalcification a également offert une alternative d'intérêt dont les impacts environnementaux globaux et économiques associés à la consommation de réactifs chimiques peuvent être diminués par l'utilisation de matériaux résiduels. Des améliorations opérationnelles, telles que le contrôle du pH et le dosage du Fe, sont nécessaires avant leur

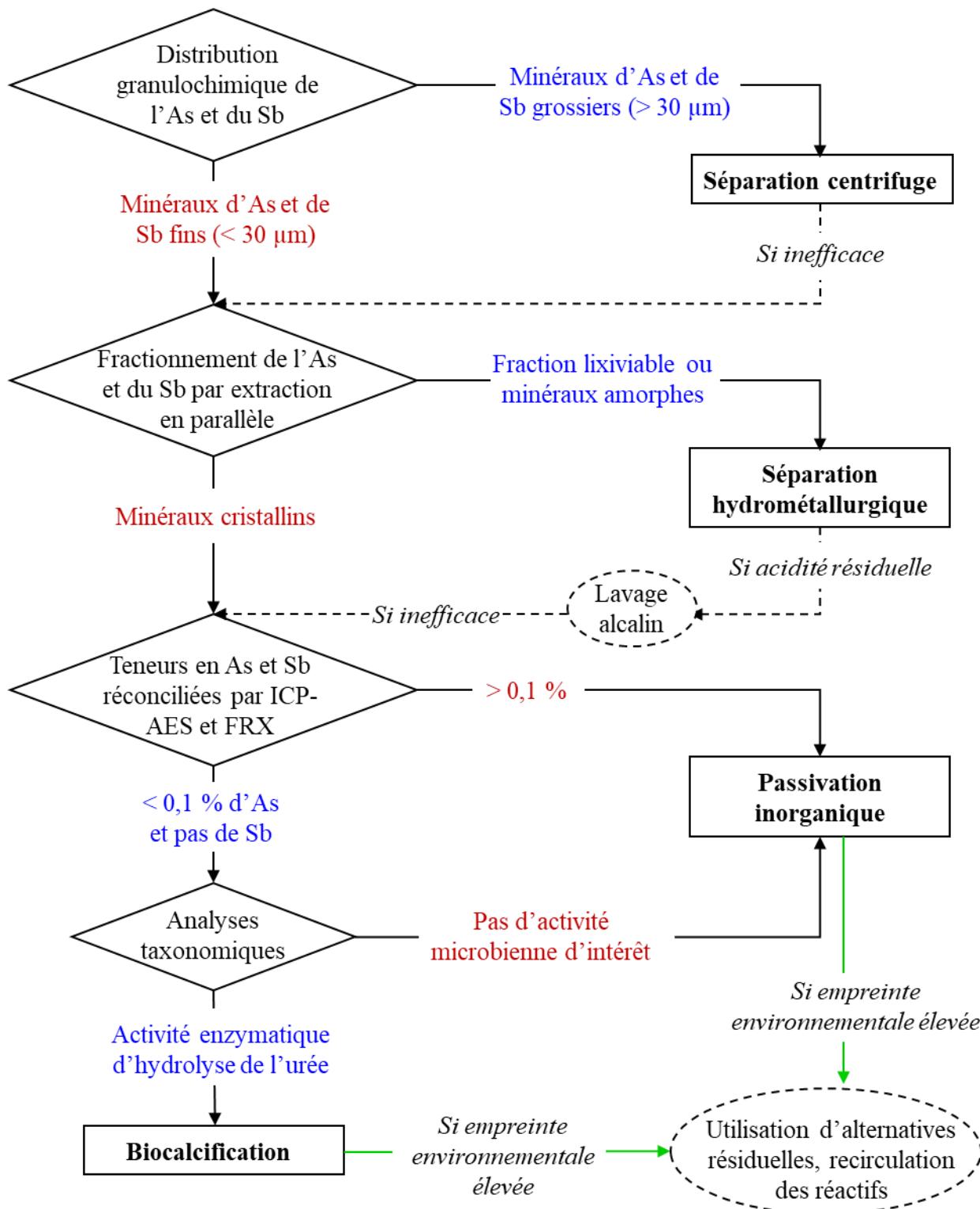
mise à l'échelle pilote, mais le développement de ces procédés pourrait être d'intérêt pour l'industrie minière.

L'ACV a mis en évidence l'importance d'intégrer les critères environnementaux dès la phase de conception. En effet, bien que certains procédés de traitement ait permis de limiter la lixiviation de l'As et du Sb ainsi que de prévenir et la génération de DNC, aucun d'entre eux n'a surpassé le scénario actuel d'entreposage des RDF quant à leur empreinte environnementale à l'échelle mondiale. Les transferts d'impacts identifiés, notamment l'impact secondaire sur le changement climatique ou l'écotoxicité aquatique due aux rejets de Fe, soulignent la nécessité pour les décideurs, dont les exploitants miniers, de faire des choix fondés sur une approche transverse. Ce choix doit être fait en considérant les différentes dimensions spatiales (*i.e.*, bénéfices locaux et impacts globaux), temporelles (*i.e.*, émissions des procédés et du parc à résidus) et réglementaires (*i.e.*, seuils de rejet autorisés).

Sur le plan industriel, l'objectif n'est pas uniquement de diminuer la génération de DNC et de potentielles contaminations secondaire induites par l'utilisation de réactifs chimiques, mais également de faciliter l'implémentation des procédés sur site. Cela inclut, entre autres, (i) la minimisation du coût d'investissement souvent associé aux équipements, (ii) la diminution des étapes de traitement, ainsi que (iii) le contrôle de la qualité des eaux de procédés. Avec la maturation actuelle des procédés de stabilisation, des contaminations en COT, en  $\text{NH}_4^+$  et en sels ont été observées dans les eaux de procédés après traitement. La gestion du  $\text{NH}_4^+$  est envisageable, car les eaux finales de biocalcification sont dix fois moins volumineuses que les eaux finales de passivation et que le traitement des eaux sur site comprend une unité d'enlèvement de l'azote ammoniacal (Sasseville, 2014). De plus, le développement de solutions hydrides de (bio)calcification, combinant l'urée à des agents chimiques, permet de diminuer la contamination secondaire en  $\text{NH}_4^+$  (Zúñiga-Barra *et al.*, 2025 ; He *et al.*, 2023) tout en limitant potentiellement l'empreinte environnementale du procédé. Cependant, l'ajout d'agents alcalins chimiques doit être considéré avec précaution, car ceux-ci ont entraîné une augmentation de la mobilité de l'As. Quant à la passivation, la diminution du COT et des sels dans les eaux nécessite une optimisation fine de la synthèse des agents de complexation, ainsi que des conditions opératoires des procédés.

En conclusion, bien que les procédés de stabilisation aient été plus efficaces que les procédés de séparation pour prévenir la génération de DNC-As, leur implémentation à l'échelle pilote ou industrielle requiert davantage d'études pour optimiser les conditions opératoires et améliorer la gestion des rejets liquides secondaires. Parmi eux, la passivation inorganique et la biocalcification sont alors d'autant plus d'intérêt, car elles combinent (i) une stabilité à moyen-terme des RDF, (ii) une compatibilité avec les circuits de traitement des eaux déjà en place, (iii) un coût d'investissement plus faible, et/ou (iv) une plus faible contamination secondaire du DM.

Bien que l'étude se soit basée sur le cas de la mine Éléonore, les observations et les conclusions apportées par ce projet peuvent être transposées aux résidus miniers arsénifères provenant de mines aurifères ayant des propriétés similaires et provenant de différents sites miniers à travers le monde. Ce travail a permis de proposer un cadre décisionnel pour orienter le choix des stratégies de traitement des résidus en fonction de leurs propriétés physiques, minéralogiques et géochimiques (**Fig. 5.7**). Lorsque l'As ou le Sb sont principalement concentrés dans la fraction grossière selon une analyse granulochimique, alors une séparation centrifuge peut constituer une première étape d'intérêt pour produire un résidu potentiellement non générateur de DNC et gérer séparément le concentré enrichi en As obtenu dont le volume serait plus faible que les rejets initiaux. Pour des résidus plus fins, une caractérisation de fractionnement de l'As et du Sb par une procédure d'extraction en parallèle doit être envisagée comme deuxième étape. Si les résultats de ce fractionnement indiquent que l'As et le Sb sont associés à des phases amorphes ou facilement lixiviables, un traitement par séparation hydrométallurgique pourrait être envisagé. À l'inverse, lorsqu'ils sont majoritairement présents dans des phases cristallines tels que les minéraux primaires d'arsénopyrite ou de löllingite, l'efficacité de la séparation hydrométallurgique semble être atténuée et les procédés de stabilisation devraient être favorisés sur les procédés de séparation. Différents choix de procédés de stabilisation peuvent être d'intérêt pour le traitement des résidus porteurs d'As et de Sb. Pour les différencier, les teneurs en contaminants semblent être un premier critère critique de décision.



**Figure 5.7** Schéma décisionnel des stratégies de traitement des résidus visant à diminuer la génération de drainage neutre contaminé en As et/ou Sb

Si des traces de Sb sont mesurées, le traitement par passivation chimiques est recommandé, car l'augmentation de l'alcalinité dans le milieu a accru la mobilité de ce métalloïde après biocalcification. De même, si la concentration en As excède 0,1 %, le traitement par passivation chimique est recommandé, car de telles teneurs peuvent représenter des conditions inhibitrices potentiellement incompatibles avec le processus de biocalcification. En dessous de ce seuil, des analyses taxonomiques devraient être réalisées afin d'évaluer la présence ou non de communautés microbiennes indigènes présentant des activités enzymatiques pertinentes, en particulier une activité liée à l'hydrolyse de l'urée, susceptibles d'initier la réaction de biocalcification. Lorsqu'un potentiel de biocalcification est identifié, ce procédé est recommandé, idéalement en privilégiant des alternatives résiduelles en substitution de l'urée et du CaCl<sub>2</sub> afin de réduire l'empreinte environnementale du procédé. En l'absence de microorganismes adaptés, la passivation chimique représente l'option la plus appropriée. Parmi les approches disponibles, la passivation inorganique à base de fer est recommandée en raison de sa stabilité à long-terme et de son empreinte environnementale plus faible. Dans l'ensemble, le schéma décisionnel issu de cette étude a permis d'identifier des voies de traitement adaptées aux caractéristiques minéralogiques, à la spéciation des contaminants et au potentiel taxonomique des résidus, renforçant ainsi la transposabilité des résultats de ce projet à une diversité de contextes miniers.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de ce projet était d'évaluer, à travers une approche transverse, l'efficacité opérationnelle et environnementale de différentes stratégies de gestion intégrée des RDF issus de l'exploitation aurifère afin de diminuer le potentiel de génération de DNC-As. Trois axes de recherche ont été explorés : (i) la séparation de la fraction arsénifère par des procédés minéralurgique ou hydrométallurgique, (ii) la diminution de la mobilité de l'As, et le cas échéant, du Sb par des procédés (bio)chimiques et (iii) la quantification de l'empreinte environnementale de ces procédés par ACV.

L'As était présent en faible concentration, à moins de 0,1 %, dans les RDF collectés sur la mine Éléonore en 2021. Il était majoritairement associé à un minéral non sulfureux, la löllingite, dans lequel des inclusions en Sb, et dans une moindre mesure, en Cd, Co et Ni, ont été observées. Les grains de löllingite fins, de granulométrie inférieure à 10, voire 5 µm, représentaient 75 % de l'As total présent dans les RDF et constituaient la principale source de lixiviation de ce contaminant. En effet, sa lixiviation a été quatre fois plus élevée à partir de la fraction granulométrique inférieure à 20 µm, comparativement aux fraction plus grossières. Bien qu'elle représentait moins de 5 % de l'As total présent dans les RDF, la concentration de ce contaminant dans les lixiviats, estimée à 0,8 mg/L par FLT, dépassait les seuils réglementaires canadiens et québécois.

Les essais de séparation gravimétrique réalisés à l'aide d'un concentrateur Knelson ont permis de séparer 46 % des minéraux porteurs d'As et de produire un concentré contenant 2,5 % d'As. L'efficacité de ce procédé est toutefois restée limitée en raison de la faible granulométrie de la fraction ciblée (*i.e.*, inférieure à 10 µm). La faible récupération des grains fins de löllingite a, par ailleurs, contribué à la production d'un rejet appauvri, mais toujours source de lixiviation de l'As à des concentrations, estimées entre 0,3 et 0,6 mg/L, dépassant les critères réglementaires. À l'inverse, la lixiviation de l'As a diminué par un facteur 4 dans le concentré, bien que la faible masse totale du concentré (*i.e.*, inférieure à 3 % de la masse totale de RDF) ne supporte pas une potentielle application industrielle à ce stade-ci. Parallèlement, l'efficacité de la séparation hydrométallurgique de l'As a été limitée à des valeurs inférieures à 30 %, en raison de la faible récupération de l'As présent dans les grains de löllingite cristallins. Cette efficacité a pu être améliorée par l'utilisation

d'agents acides et chélatants plutôt que d'agents alcalins. Le temps de contact et la température du traitement ont aussi eu une influence importante et significative sur le procédé, en permettant d'atteindre des efficacités de 50 % dans des conditions opératoires extrêmes (*i.e.*, 6 h et 80 °C). Cependant, la séparation hydrométallurgique de l'As n'a pas systématiquement conduit à une diminution de la lixiviation de l'As après traitement, possiblement en raison de traces résiduelles d'acidité dans l'eau des pores, et ce, malgré deux étapes de lavage à l'eau déionisée dans un rapport solide-liquide de 10 %. Le modèle statistique prédictif de la séparation hydrométallurgique a était fiable et précis. Son optimisation numérique a déterminé les conditions opératoires les plus appropriées pour augmenter la séparation hydrométallurgique de la fraction arsénifère et diminuer la lixiviation de l'As à partir des RDF traités. Les eaux de procédés contaminées avec 20 mg/L d'As produites par la séparation hydrométallurgique ont pu être efficacement traitées par électrocoagulation, enlevant plus de 99 % de l'As et du Sb sous la forme d'une boue stable d'un point de vue géochimique (*i.e.*, lixiviation de 0,1 mg/L d'As par FLT). Les RDF traités ont également été plus stables dans les conditions des essais statiques de stabilité, avec une diminution de la lixiviation de l'As à 25 %, bien qu'une lixiviation importante du Fe ait été observé. L'évaluation de leur comportement géochimique à moyen-terme des RDF à l'aide de mini-cellules d'altération a toutefois mis en évidence leur faible stabilité dans des conditions de contact prolongé avec l'eau. La lixiviation de l'As y était jusqu'à cinq fois supérieure à celle mesurée avant traitement. Le procédé a néanmoins été efficace pour diminuer la lixiviation du Sb. Les deux études menées sur les procédés de séparation ont démontré l'importance de combiner l'évaluation de l'efficacité opérationnelle à celle de l'efficacité environnementale quantifiée en fonction de la stabilité géochimique des RDF et des rejets secondaires.

Les essais de stabilisation réalisés à l'échelle laboratoire ont démontré un plus fort potentiel de ces procédés. La passivation utilisant des agents à base de Fe, qu'ils soient inorganiques ou organométalliques, a permis de diminuer significativement 75 % de la lixiviation de l'As et 84 % de celle du Sb à moyen-terme. Le temps de séchage a été un paramètre d'influence important et significatif sur le procédé, permettant de stabiliser les couches de passivation avant leur contact avec l'eau. Les modèles statistiques prédictifs de la passivation inorganique et organométallique ont été relativement fiables, bien que la

précision du premier ait été amoindrie par la variabilité du pH final lors des essais. L'optimisation numérique de ces modèles a mis en évidence la nécessité d'identifier des conditions opératoires permettant l'équilibre entre les interactions positives, telles que la formation des couches de passivation ou la sorption de l'As, et négatives des réactifs chimiques, dont la compétitivité ionique des silicates ainsi que la formation de complexes As-catéchol. La passivation inorganique a été davantage efficace que la passivation organométallique en raison de la formation de couches ferriques plus cristallines ainsi que de l'absence de réactions parasites secondaires avec le catéchol. De ce fait, le seuil réglementaire de rejet de l'As dans les lixiviat a été atteint quatre fois plus rapidement. Ces deux procédés ont également permis de diminuer la lixiviation du Sb. En revanche, la (bio)calcification, ayant démontré une efficacité de diminution de la mobilité de l'As, n'a pas permis de diminuer la lixiviation du Sb. Ce procédé a été plus efficace par biostimulation que par bioaugmentation induisant une hausse de l'hydrolyse de l'urée et de la précipitation de calcite, y compris en conditions froides (*i.e.*, à 5 °C). Cela souligne le potentiel de valorisation des communautés microbiennes indigènes pour la stabilisation de sols contaminés en As et Sb. Bien que l'influence des conditions opératoires sur le procédés de biocalcification n'ait été que brièvement explorée, il semblerait que la hausse de la concentration en réactifs chimiques ait eu un effet davantage néfaste sur l'activité des microorganismes indigènes, possiblement en diminuant l'occurrence des mécanismes non-uréolytiques de biocalcification. Le principal mécanisme de diminution de la mobilité de l'As par biocalcification a été l'encapsulation des grains de löllingite dans la matrice de calcite, ce qui a permis de diminuer la lixiviation de l'As jusqu'à 88 %.

L'ACV a permis d'intégrer ces résultats expérimentaux dans une évaluation comparative de l'empreinte environnementale locale et mondiale. Parmi les stratégies de traitement des RDF étudiées, la passivation inorganique et la biocalcification ont présenté une plus forte applicabilité industrielle en couplant la diminution de la potentielle (éco)toxicité locale de 75 à 92 % avec une hausse modérée de la potentielle empreinte environnementale mondiale (*i.e.*, inférieure à 5 % pour la passivation inorganique) ou de nombreuses pistes d'amélioration actuellement à l'étude. La passivation organométallique et la séparation hydrométallurgique ont entraîné des transferts d'impact plus importants dans des catégories, des échelles spatiales et des échelles temporelles différentes. La production et

l'utilisation de réactifs ont été les principaux facteurs de contribution de l'empreinte environnementale des procédés. C'est pourquoi, les stratégies d'écoconception, telle que la régénération des solvants, l'optimisation des flux de masse ou l'utilisation d'alternatives résiduelles constituent autant de potentielles pistes d'amélioration des procédés de traitement de RDF visant à limiter la génération de DNC-As.

En raison des différentes limites actuelles des procédés de séparation et de stabilisation étudiés dans le cadre de ce projet, une liste non-exhaustive de recommandations peut être formulée pour de futurs travaux de recherche.

Pour l'amélioration de l'efficacité des procédés de séparation, il est suggéré de :

- Évaluer l'efficacité de technologies plus adaptées aux granulométries fines, telles que la séparation gravimétrique à l'aide de concentrateurs Falcon, d'hydrocyclones ou la flottation en colonnes par nano-bulles, afin d'améliorer la séparation des minéraux porteurs d'As par minéralurgie ;
- Expérimenter la combinaison d'acides forts, ainsi que d'agents alcalins avec des agents réducteurs pour améliorer la séparation de la fraction arsénifère en hydrométaux ;
- Évaluer la stabilité des boues de traitement obtenues par électrocoagulation dans des conditions dynamiques d'oxydoréduction et en co-disposition avec des RDF afin de considérer plus réaliste leur devenir sur site.

Pour l'amélioration de l'efficacité des procédés de stabilisation et de la compréhension des mécanismes de traitement, il est suggéré de :

- Optimiser le dosage du catéchol, du Fe et du NaCl lors de la synthèse des agents de complexation pour diminuer leurs concentrations résiduelles dans les eaux
- Explorer l'influence du pH sur la formation des couches de passivation ;
- Évaluer davantage l'effet des conditions opératoires de la biocalcification sur la précipitation de la calcite, dont la concentration en réactifs chimiques, le temps et la température de cure, la densité cellulaire et la nature du milieu de croissance utilisé en biostimulation ;
- Expérimenter des stratégies de diminution de l'empreinte environnementale des procédés de stabilisation, notamment l'utilisation d'alternatives résiduelles comme

- sources de Ca, Fe, Si ou de stimulation microbienne et l'optimisation des flux de masse par la diminution du rapport solide-liquide ou la réutilisation des réactifs ;
- Réaliser des essais sur de la löllingite pure afin de comparer l'efficacité de ces procédés à des études antérieures sur l'arsénopyrite et faciliter la caractérisation minéralogique au MEB ou XPS des espèces formées pour élucider les mécanismes impliqués dans la diminution de la mobilité de l'As et/ou du Sb ;
  - Utiliser des techniques de caractérisation minéralogique à plus haute résolution, telles que la micro-fluorescence X ou le micro-XANES, afin d'obtenir une cartographie chimique fine de l'As dans les RDF stabilisés, identifier les phases minérales associées à l'As et au Sb, et ainsi contribuer à élucider davantage les mécanismes de traitement ;
  - Étudier la stabilité des RDF passivés ou biocalcifiés dans d'autres conditions environnementales, incluant des cycles gel-dégel, des conditions dynamiques d'oxydoréduction et des conditions variables de salinité.

Pour l'amélioration de la quantification de l'empreinte environnementale des procédés de traitement des résidus et de leur évaluation comparative, il est suggéré de :

- Corriger la quantification des impacts (éco)toxiques sur le long-terme par le biais de modèles de transport réactifs et d'essais cinétiques en colonnes ;
- Intégrer les flux entrants et sortants associés au traitement passif du DNC-As dans le scénario actuel d'entreposage des RDF afin d'améliorer la précision des comparaisons réalisées dans le cadre de ce projet ;
- Inclure d'autres critères de stabilité des parcs à résidus dans l'évaluation comparative des procédés, notamment les aspects géotechniques, de sensibilité au climat et de revégétalisation.

## RÉFÉRENCES

- Abaka-Wood, G. B., Quast, K., Zanin, M., Addai-Mensah, J., & Skinner, W. (2019). A study of the feasibility of upgrading rare earth elements minerals from iron-oxide-silicate rich tailings using Knelson concentrator and Wilfley shaking table. *Powder Technology*, 344, 897-913. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.005>
- Adrianto, L. R., Ciacchi, L., Pfister, S., & Hellweg, S. (2023). Toward sustainable reprocessing and valorization of sulfidic copper tailings: Scenarios and prospective LCA. *Science of The Total Environment*, 871, 162038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162038>
- Aggarwal, R., Gustavsson, M., Peters, G., & Molander, S. (2025). Extrapolation factors for calculating ecotoxicity effects in LCA. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 30(1), 134-150. <https://doi.org/10.1007/s11367-024-02357-z>
- Ait-khouia, Y., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2021). Environmental desulfurization of mine wastes using various mineral processing techniques: Recent advances and opportunities. *Minerals Engineering*, 174, 107225. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107225>
- Ait-khouia, Y., Benzaazoua, M., Elghali, A., Chopard, A., & Demers, I. (2022). Feasibility of reprocessing gold tailings: Integrated management approach for the control of contaminated neutral mine drainage. *Minerals Engineering*, 187, 107821. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107821>
- Al-Abed, S. R., Hageman, P. L., Jegadeesan, G., Madhavan, N., & Allen, D. (2006). Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. *Science of the Total Environment*, 364(1-3), 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.02>
- Álvarez-Ayuso, E. (2021). Stabilization and encapsulation of arsenic-/antimony-bearing mine waste: Overview and outlook of existing techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(20), 3720-3752. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1944588>
- Álvarez-Ayuso, E., Otónes, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., & Regina, I. S. (2013). Mobility and phytoavailability of antimony in an area impacted by a former stibnite

- mine exploitation. *Science of The Total Environment*, 449, 260-268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.071>
- Alyaseri, I., & Zhou, J. (2019). Handling uncertainties inherited in life cycle inventory and life cycle impact assessment method for improved life cycle assessment of wastewater sludge treatment. *Helijon*, 5(11). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02793>
- Amaratunga, L. M. (1995). Cold-bond agglomeration of reactive pyrrhotite tailings for backfill using low cost binders: Gypsum  $\beta$ -hemihydrate and cement. *Minerals engineering*, 8(12), 1455-1465. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00110-7)
- Ambrós, W.M.(2023). Gravity cincentration in urban mining application – A review. *Recycling*, 8(6), 85. <https://doi.org/10.3390/recycling8060085>
- Ampah, J. D., Jin, C., Agyekum, E. B., Afrane, S., Geng, Z., Adun, H., Abdu Yusuf, A., Liu, H., & Bamisile, O. (2023). Performance analysis and socio-enviro-economic feasibility study of a new hybrid energy system-based decarbonization approach for coal mine sites. *Science of The Total Environment*, 854, 158820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158820>
- Anbu, P., Kang, C.-H., Shin, Y.-J., & So, J.-S. (2016). Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *Springerplus*, 5, 1-26. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-1869-2>
- Arab, F., & Mulligan, C. N. (2018). An eco-friendly method for heavy metal removal from mine tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(16), 16202-16216. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1770-3>
- Argane, R., El Adnani, M., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Khalil, A., Hakkou, R., & Taha, Y. (2016). Geochemical behavior and environmental risks related to the use of abandoned base-metal tailings as construction material in the upper-Moulouya district, Morocco. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 598-611. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5292-y>
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers* (Presses Internationales de Polytechnique, Polytechnique Montréal).

- Awuah-Offei, K., & Adekpedjou, A. (2011). Application of life cycle assessment in the mining industry. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16, 82-89. <https://doi.org/10.1007/s11367-010-0246-6>
- Baker, E., Davies, M., Fourie, A., Mudd, G., & Thygesen, K. (2020). Chapter II. Mine tailings facilities: overview and industry trends. *Towards Zero Harm: A Compendium of Papers Prepared for the Global Tailings Review*; Oberle, B., Brereton, D., Mihaylova, A., Eds, 14-25.
- Bandaru, S. R. S., Roy, A., Gadgil, A. J., & van Genuchten, C. M. (2020). Long-term electrode behavior during treatment of arsenic contaminated groundwater by a pilot-scale iron electrocoagulation system. *Water Research*, 175, 115668. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115668>
- Barago, N., Pavoni, E., Floreani, F., Crosera, M., Adami, G., Lenaz, D., & Covelli, S. (2023). Hydrogeochemistry of thallium and other potentially toxic elements in neutral mine drainage at the decommissioned Pb-Zn Raibl mine (Eastern Alps, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 245. Article. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107129>
- Bashir, R., Ahmad, F., & Beddoe, R. (2020). Effect of climate change on a monolithic desulphurized tailings cover. *Water*, 12(9), 2645. <https://doi.org/10.3390/w12092645>
- Battistel, M., Stolze, L., Muniruzzaman, M., & Rolle, M. (2021). Arsenic release and transport during oxidative dissolution of spatially-distributed sulfide minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 409. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124651>
- Behzadipour, H., & Sadrekarimi, A. (2023). Bio-assisted improvement of shear strength and compressibility of gold tailings. *Geomicrobiology Journal*, 40(4), 360-371. <https://doi.org/10.1080/01490451.2023.2176574>
- Belandria, V., Billet, A.M, Debucq, M., Lecoq, O., Schaer, E. (2019). *Les réacteurs polyphasiques* (mémoire de maîtrise, France). 106.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., & Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec,

- Canada. *Minerals Engineering*, 21(4), 330-340.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.012>
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., & Bussière, B. (2004). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 17(2), 233-243.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.027>
- Beylot, A., Bodénan, F., Guezennec, A.-G., & Muller, S. (2022). LCA as a support to more sustainable tailings management: critical review, lessons learnt and potential way forward. *Resources, Conservation and Recycling*, 183, 106347.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106347>
- Beylot, A., & Villeneuve, J. (2017). Accounting for the environmental impacts of sulfidic tailings storage in the Life Cycle Assessment of copper production: A case study. *Journal of Cleaner Production*, 153, 139-145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.129>
- Binnemans, K., & Jones, P. T. (2023). The twelve principles of circular hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9(1), 1-25. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>
- Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L., & Cherry, J. A. (1991). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4), 965-978.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90155-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90155-X)
- Bortnikova, S., Gaskova, O., Yurkevich, N., Saeva, O., & Abrosimova, N. (2020). Chemical treatment of highly toxic acid mine drainage at a gold mining site in Southwestern Siberia, Russia. *Minerals*, 10(10), 1-23.  
<https://doi.org/10.3390/min10100867>
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédition du drainage minier acide. *Environnement, Ingénierie et Développement*, 66, 14-30.  
<https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.340>

- Bowell, R. J., Alpers, C. N., Jamieson, H. E., Nordstrom, D. K., & Majzlan, J. (2014). The environmental geochemistry of arsenic—an overview—. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1), 1-16. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.1>
- Broadhurst, J. L., Kunene, M. C., von Blottnitz, H., & Franzidis, J. P. (2015). Life cycle assessment of the desulfurisation flotation process to prevent acid rock drainage: A base metal case study. *Minerals Engineering*, 76, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.013>
- Bulle, C., Margni, M., Patouillard, L., Boulay, A.-M., Bourgault, G., De Bruille, V., Cao, V., Hauschild, N., Henderson, A., Humbert, S., Kashef-Haghghi, S., Kounina, A., Laurent, A., Levasseur, A., Liard, G., Rosenbaum, R. K., Roy, P. O., Shaked, S., Fantke, P., & Humbert, S. (2019). IMPACT World+: a globally regionalized life cycle impact assessment method. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 24(9), 1653-1674. <https://doi.org/10.1007/s11367-019-01583-0>
- Burke, I. T., Courtney, R., & Mayes, W. M. (2023). Antimony and arsenic behaviour in lead/zinc mine tailings during storage under vegetation cover. *Applied Geochemistry*, 158, 105806. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105806>
- 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*. CRC press.
- Butar Butar, D.C., Alakangas, L., Kaasalainen, H., & Ronne, E. (2025). Prevention of acid rock drainage formation through pyrite inhibition by silica coating. *Environ Sci Pollut Res* 32, 6711–6731. <https://doi.org/10.1007/s11356-025-36131-x>
- Buyle, M., Audenaert, A., Billen, P., Boonen, K., & Van Passel, S. (2019). The future of ex-ante LCA? Lessons learned and practical recommendations. *Sustainability*, 11(19), 5456. <https://doi.org/10.3390/su11195456>
- Callahan, B.H., McMurdie, P.J., Rosen, M.J., Han, A.W., Johnson, A.J.A., & Holmes, S.P. (2016). DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature Methods*, 13, 581-583. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3869>

- Campbell, K. M., & Nordstrom, D. K. (2014). Arsenic speciation and sorption in natural environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1), 185-216. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.3>
- Campos-Ballesteros, M., & Álvarez-Ayuso, E. (2025). Coating development on mine waste rocks as a protective sink to attenuate the off-site migration of antimony in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 481, 136503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136503>
- Cappuyns, V., Van Campen, A., & Helser, J., (2021). Antimony leaching from soils and mine waste from the Mau Due antimony mine, North-Vietnam. *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106663. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2020.106663>
- Cardwell, A. S., Rodriguez, P. H., Stubblefield, W. A., DeForest, D. K., & Adams, W. J. (2023). Chronic toxicity of iron to aquatic organisms under variable pH, hardness, and dissolved organic carbon conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 42(6), 1371-1385. <https://doi.org/10.1002/etc.5627>
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J. L., & Elbaz-Poulichet, F. (2007). Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry*, 22(4), 788-798. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.11.007>
- CEAEQ Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2012). MA. 100 – Lix.COM. 1.1 Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques.
- Chen, L., You, Z., Xie, H., Zhang, H., Li, Y., & Wei, Z. (2017). Fluidized hydrocyclone for continuous centrifugal concentration. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 52(7), 1283-1288. Article. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1287194>
- Chen, X., & Achal, V. (2019). Biostimulation of carbonate precipitation process in soil for copper immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 368, 705-713. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.108>
- Chen, X., Guo, H., & Cheng, X. (2018). Heavy metal immobilisation and particle cementation of tailings by biomimetic mineralisation. *Environmental Geotechnics*, 5(2), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115305>

- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., & Zhao, J. (2009). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1), 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>
- Cheraghi, M., Shahbazi, K., Fathi-Gerdelidani, A., Marzi, M., Hosseini, B., & Srivastava, S. (2025). Geochemistry of arsenic in soils with a focus on calcareous soils: control strategies and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 32(20), 12191-12220. <https://doi.org/10.1007/s11356-025-36450-z>
- Colombel, L., Bodénan, F., & Piantone, P. (2011). *Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?* Rapport BRGM/RP-60088-FR.
- Comadran-Casas, C., Unluer, C., Bass, A. M., Macdonald, J., Khaksar Najafi, E., Spruzeniece, L., & Gauchotte-Lindsay, C. (2025). Bioremediation of multiple heavy metals through biostimulation of microbial-induced calcite precipitation at varying calcium-to-urea concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 491, 137691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137691>
- Consep. (2023). Knelson gravity concentrator. Vu le 24 octobre 2025. <https://consep.com.au/equipment/knelson-concentrator/>
- Correll, D.L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality*, 27(2), 261-266. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700020004x>
- Coudert, L., Bondu, R., Rakotonimaro, T. V., Rosa, E., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2020). Treatment of As-rich mine effluents and produced residues stability: Current knowledge and research priorities for gold mining. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121920. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121920>
- Craddock, J.H., & Jones, M.M. (1961). The hydrolysis of octahedral complexes of arsenic(V) : The kinetics of hydrolysis of the catechol complex. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13), 2839-2843. <https://doi.org/10.1021/ja01474a013>
- Crane, R. A., & Sapsford, D. J. (2018). Towards greener lixiviants in value recovery from mine wastes: Efficacy of organic acids for the dissolution of copper and arsenic from legacy mine tailings. *Minerals*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/min8090383>

- Cullen, W. R., & Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89(4), 713-764. <https://doi.org/10.1021/cr00094a002>
- Cuzman, O. A., Richter, K., Wittig, L., & Tiano, P. (2015). Alternative nutrient sources for biotechnological use of *Sporosarcina pasteurii*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31, 897-906. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1844-z>
- da Costa, L., Zopfi, J., Alewell, C., Lehmann, M. F., & Lenz, M. (2025). Antimony mobility in soils: current understanding and future research directions. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 27(4), 833-848. <https://doi.org/10.1039/D4EM00743C>
- Das, K., Maji, S. K., Pal, D., Pal, A., Jana, S., Sarkar, S., Dhankhar, T., Choudhary, S., Das, N., & Pal, T. (2025). Arsenic (III) and (V) complexes from solvent free condition and their kinetic factors leading to arsenic nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, 575, 122434. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122434>
- Davies, M. (2011). *Filtered dry stacked tailings—the fundamentals*. Proceedings of Tailings and Mine Waste (p. 1-9), Vancouver, Canada. <https://doi.org/10.14288/1.0107683>
- de Carvalho, A. L. C. B., de Carvalho, V. A., Blannin, R., Escobar, A. G., Frenzel, M., Rudolph, M., Carlos Silva, A., & Goldmann, D. (2023). A study on the desulfurization of sulfidic mine tailings for the production of a sulfur-poor residue. *Minerals Engineering*, 202, 108285. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108285>
- Dekker, E., Zijp, M. C., van de Kamp, M. E., Temme, E. H., & van Zelm, R. (2020). A taste of the new ReCiPe for life cycle assessment: Consequences of the updated impact assessment method on food product LCAs. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 25(12), 2315-2324. <https://doi.org/10.1007/s11367-019-01653-3>
- Dembele, S., Akcil, A., & Panda, S. (2024). Investigation of the characteristics of stibnite (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) flotation tailings and extraction of critical metals (Sb and As): Optimization and scale-up. *Minerals Engineering*, 216, 108883. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108883>

- Dembele, S., Akcil, A., & Panda, S. (2025). Study of alkaline hydrometallurgical process for stibnite flotation tailings reprocessing: Semi-pilot antimony leaching. *Minerals Engineering*, 222, 109168. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109168>
- Devkota, S., Karmacharya, P., Maharjan, S., Khatiwada, D., & Upadhyay, B. (2024). Decarbonizing urea: Techno-economic and environmental analysis of a model hydroelectricity and carbon capture based green urea production. *Applied Energy*, 372, 123789. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123789>
- Di, X., Beesley, L., Zhang, Z., Zhi, S., Jia, Y., & Ding, Y. (2019). Microbial arsenic methylation in soil and uptake and metabolism of methylated arsenic in plants: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(24), 5012. <https://doi.org/10.3390/ijerph16245012>
- Di Maria, A., Khoshkho, M., Sand, A., & Van Acker, K. (2024). Towards sustainable resource valorization: A life cycle sustainability assessment of metals recovery from sulfidic mining residues in Sweden. *Resources, Conservation and Recycling*, 204, 107513. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107513>
- Dikshit, R., Jain, A., Dey, A., & Kumar, A. (2020). Microbially induced calcite precipitation using *Bacillus velezensis* with guar gum. *PLOS ONE*, 15(8), e0236745. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236745>
- Doka, G. (2008). Life Cycle Inventory data of mining waste: Emissions from sulfidic tailings disposal. *Doka Life Cycle Assessments*, Zürich, Switzerland. <https://www.doka.ch/SulfidicTailingsDisposalDoka.pdf>
- Doka, G. (2018). A model for waste-specific and climate-specific life cycle inventories of tailings impoundments, version 2. *Doka Life Cycle Assessments*. [https://www.doka.ch/04\\_TailingsDoka2018.pdf](https://www.doka.ch/04_TailingsDoka2018.pdf)
- Dong, Y., Gao, Z., Wang, D., Di, J., Guo, X., Yang, Z., Li, Y., Wang, Y., & Wang, Y. (2023). Optimization of growth conditions and biological cementation effect of *Sporosarcina pasteurii*. *Construction and Building Materials*, 395, 132288. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132288>
- Drahota, P., Ettler, V., Culka, A., Rohovec, J., & Jedlička, R. (2022). Effect of relative humidity on oxidation products of arsenopyrite and löllingite. *Chemical Geology*, 605. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120945>

- Duan, Y., Yuan, Q., Yu, C., & Zheng, C. (2025). A large-scale study on solidification of gold tailings based on microbially induced carbonate precipitation (MICP). *Biogeotechnics*, 3(3), 100164. <https://doi.org/10.1016/j.bgtech.2025.100164>
- Engell, H.J. (1977). Stability and breakdown phenomena of passivating films. *Electrochimica Acta*, 22(9), 987-993. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)85010-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)85010-X)
- Entwistle, J. A., Hursthouse, A. S., Marinho Reis, P. A., & Stewart, A. G. (2019). Metalliferous mine dust: Human health impacts and the potential determinants of disease in mining communities. *Current Pollution Reports*, 5, 67-83. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00108-5>
- Evangelou, V. (2001). Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering*, 17(2-3), 165-178. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00156-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00156-7)
- Everaert, M., Lemmens, V., Atia, T. A., & Spooren, J. (2020). Sulfidic mine tailings and marl waste rock as compatible resources in a microwave-assisted roasting process. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122628. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122628>
- Fan, R., Short, M. D., Zeng, S.-J., Qian, G., Li, J., Schumann, R. C., Kawashima, N., Smart, R. S. C., & Gerson, A. R. (2017). The formation of silicate-stabilized passivating layers on pyrite for reduced acid rock drainage. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11317-11325. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03232>
- Fan, Y., Yang, Y., Niu, B., Liu, Z., Dan, J., & Wang, J. (2021). Synthesis of sodium silicate using industrial by-products glauber's salt and microsilica: Effective reuse of the waste. *Waste Management*, 131, 359-367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.026>
- Fantke, P., Chiu, W. A., Aylward, L., Judson, R., Huang, L., Jang, S., Gouim, T., Rhomberg, L., Aurisano, N., McKone, T., & Jolliet, O. (2021). Exposure and toxicity characterization of chemical emissions and chemicals in products: global recommendations and implementation in USEtox. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 26(5), 899-915. <https://doi.org/10.1007/s11367-021-01889-y>

- Fawcett, S. E., Jamieson, H. E., Nordstrom, D. K., & McCleskey, R. B. (2015). Arsenic and antimony geochemistry of mine wastes, associated waters and sediments at the Giant Mine, Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Applied Geochemistry*, 62, 3-17. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.012>
- Ferris, F. G., Phoenix, V., Fujita, Y., & Smith, R. W. (2004). Kinetics of calcite precipitation induced by ureolytic bacteria at 10 to 20°C in artificial groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8), 1701-1710. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00503-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00503-9)
- Finkbeiner, M., Inaba, A., Christiansen, K., & Klüppel, H.J. (2006). The new international standards for lifecycle assessment: ISO 14040 and ISO 14044. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 11, 80-85. <https://doi.org/10.1065/lca2006.02.002>
- Finnegan, P. M., & Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. *Frontiers in physiology*, 3, 182. <https://doi.org/10.3389/fphys.2012.00182>
- Flemming, C.A. (1992). Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, 30(1), 127-162. [https://doi.org/10.1016/0304-386x\(92\)90081-a](https://doi.org/10.1016/0304-386x(92)90081-a)
- Frischknecht, R., & Rebitzer, G. (2005). The ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database. *Journal of Cleaner Production*, 13(13-14), 1337-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.05.002>
- Furnell, E., Bilaniuk, L., Goldbaun, M., Shoaib, M., Wani, O., Tian, X., Chen, Z., Boucher, D., & Bobicki, E.R. (2022). Dewatered and stacked mine tailings: A review. *ACS ES&T Engineering*, 2(5), 728-745. <https://doi.org/10.1021/acs.estengg.1c00480>
- Gao, F., Li, Q., Wei, W., Wang, Y., Song, W., Yang, X., Ji, H., Zhou, J., Zin, Y., Tan, Z., Pei, J., & Shi, H. (2024). Preparation of yeast extract from brewer's yeast waste and its potential application as a medium constituent. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 196(10), 6608-6623. <https://doi.org/10.1007/s12010-024-04885-8>
- Ghosh, A., Mukabi, M., & Ela, W. (2004). TCLP underestimates leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions. *Environmental Science & Technology*, 38, 4677-4682. <https://doi.org/10.1021/es030707w>
- Gilhotra, V., Das, L., Sharma, A., Kang, T. S., Singh, P., Dhuria, R. S., & Bhatti, M. S. (2018). Electrocoagulation technology for high strength arsenic wastewater:

- Process optimization and mechanistic study. *Journal of Cleaner Production*, 198, 693-703. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.023>
- Giljum, S., Maus, V., Sonter, L., Luckeneder, S., Werner, T., Lutter, S., . . . Bebbington, A. (2025). Metal mining is a global driver of environmental change. *Nature Reviews Earth & Environment*, 6(7), 441-455. <https://doi.org/10.1038/s43017-025-00683-w>
- Gomes, J. A., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., Irwin, G., McWhitney, H., Grady, T., Peterson, E., & Cocke, D. L. (2007). Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 220-231. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.108>
- González-Contreras, P., Weijma, J., & Buisman, C. J. N. (2012). Continuous bioscorodite crystallization in CSTRs for arsenic removal and disposal. *Water Research*, 46(18), 5883-5892. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.055>
- Govarthanan, M., Lee, K.-J., Cho, M., Kim, J. S., Kamala-Kannan, S., & Oh, B.-T. (2013). Significance of autochthonous *Bacillus* sp. KK1 on biomineralization of lead in mine tailings. *Chemosphere*, 90(8), 2267-2272. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.038>
- Govarthanan, M., Mythili, R., Kamala-Kannan, S., Selvankumar, T., Srinivasan, P., & Kim, H. (2019). In-vitro bio-mineralization of arsenic and lead from aqueous solution and soil by wood rot fungus, *Trichoderma* sp. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 699-705. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.034>
- Grzesik, K., Kossakowska, K., Bieda, B., & Kozakiewicz, R. (2019). Screening life cycle assessment of beneficiation processes for rare earth elements recovery from secondary sources. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 214, No. 1, p. 012068). IOP Publishing.
- Gu, J., Rong, Q., Zhang, Q., Zhong, K., Tang, J., Xiong, Z., Su, Y., Liao, Y., Yin, J., Lu, S., Pan, L., & Zhang, C. (2025). Investigation on the efficient oxidation-mineralization immobilization mechanism of antimony by *Klebsiella aerogenes* HC10 induced by calcium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(3), 117163. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117163>

- Hadi, A., & Parveen, R. (2004). Arsenicosis in Bangladesh: Prevalence and socio-economic correlates. *Public Health*, 118(8), 559-564.  
<https://doi.org/10.1016/j.puhe.2003.11.002>
- Hageman, P.L. (2007). *US Geological Survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils, and other geologic and environmental materials* (No. 5-D3)
- Halim, C.E., Amal R., Beydoun D., Scott J.A., & Low G. (2003) Evaluating the applicability of a modified toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) for the classification of cementitious wastes containing lead and cadmium. *Journal of Hazard Materials*, 103(1-2), 125-140.  
[https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(03\)00245-0](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(03)00245-0).
- Hamberg, R., Maurice, C., & Alakangas, L. (2015). The use of low binder proportions in cemented paste backfill—effects on As-leaching. *Minerals Engineering*, 78, 74-82.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.017>
- Hammes, F., Boon, N., de Villiers, J., Verstraete, W., & Siciliano, S. D. (2003). Strain-specific ureolytic microbial calcium carbonate precipitation. *Applied and environmental microbiology*, 69(8), 4901-4909.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.69.8.4901-4909.2003>
- Han, L., Li, J., Xue, Q., Chen, Z., Zhou, Y., & Poon, C. S. (2020). Bacterial-induced mineralization (BIM) for soil solidification and heavy metal stabilization: A critical review. *Science of The Total Environment*, 746, 140967.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140967>
- Harmer, S. L., & Nesbitt, H. W. (2004). Stabilization of pyrite (FeS<sub>2</sub>), marcasite (FeS<sub>2</sub>), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs<sub>2</sub>) surfaces by polymerization and auto-redox reactions. *Surface Science*, 564(1), 38-52.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.199>
- He, M., Wang, Z., Wu, F., & Fu, Z. (2012). Antimony pollution in China. *Science of The Total Environment*, 421-422, 41-50.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.009>
- He, Z., Shen, J., Li, Q., Yang, Y., Zhang, D., & Pan, X. (2023)a. Bacterial metal(lod) resistance genes (MRGs) and their variation and application in environment: A

- review. *Science of The Total Environment*, 871, 162148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162148>
- He, Z., Xu, Y., Wang, W., Yang, X., Jin, Z., Zhang, D., & Pan, X. (2023b). Synergistic mechanism and application of microbially induced carbonate precipitation (MICP) and inorganic additives for passivation of heavy metals in copper-nickel tailings. *Chemosphere*, 311, 136981. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136981>
- He, Z., Xu, Y., Yang, X., Shi, J., Wang, X., Jin, Z., Zhang, D., & Pan, X. (2022). Passivation of heavy metals in copper–nickel tailings by in-situ bio-mineralization: A pilot trial and mechanistic analysis. *Science of The Total Environment*, 838, 156504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156504>
- Heinrich, AB. (2010). International reference life cycle data system handbook. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(5), 524-525. <https://doi.org/10.1007/s11367-010-0183-4>
- Herath, I., Vithanage, M., & Bundschuh, J. (2017). Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution*, 223, 545-559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>
- Hernández-Padilla, F., Margni, M., Noyola, A., Guereca-Hernandez, L., & Bulle, C. (2017). Assessing wastewater treatment in Latin America and the Caribbean: enhancing life cycle assessment interpretation by regionalization and impact assessment sensibility. *Journal of Cleaner Production*, 142, 2140-2153. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.068>
- Hu, X., Guo, X., He, M., & Li, S. (2016). pH-dependent release characteristics of antimony and arsenic from typical antimony-bearing ores. *Journal of Environmental Sciences*, 44, 171-179. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.003>
- Huang, J.-H. (2014). Impact of microorganisms on arsenic biogeochemistry: A review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(2), 1848. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1848-y>
- Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Lewis, A. S., & Thomas, D. J. (2011). Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*, 123(2), 305-332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>

- Huijbregts, M. A., Steinmann, Z. J., Elshout, P. M., Stam, G., Verones, F., Vieira, M. D. M., Hollander, A., Zjip, M., & van Zelm, R. (2016). ReCiPe 2016: a harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level report I: characterization. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 32, 138-147. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1246-y>
- Imoto, Y., Yasutaka, T., Someya, M., & Higashino, K. (2018). Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration. *Science of the Total Environment*, 624, 96-105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.048>
- Istrate, R., Mas-Fons, A., Beylot, A., Northey, S., Vaidya, K., Sonnemann, G., Kleijn, R., & Steubing, B. (2024). Decarbonizing lithium-ion battery primary raw materials supply chain. *Joule*, 8(11), 2992-3016. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.10.003>
- Jha, R.K.T., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., & Tsunekawa, M. (2012). Suppression of pyrite oxidation by carrier microencapsulation using silicon and catechol. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(2), 89-98. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.562946>
- Jiang, C. L., Wang, X. H., & Parekh, B. K. (2000). Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1), 305-318. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00045-9)
- Jiang, K., Liu, J., Wang, Y., Zhang, D., & Han, Y. (2023). Surface properties and flotation inhibition mechanism of air oxidation on pyrite and arsenopyrite. *Applied Surface Science*, 610, 155476. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155476>
- Jiang, L., Liu, X., Yin, H., Liang, Y., Liu, H., Miao, B., Peng, Q., Meng, D., Wang, S., Yang, J., & Guo, Z. (2020). The utilization of biomineralization technique based on microbial induced phosphate precipitation in remediation of potentially toxic ions contaminated soil: A mini review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110009. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110009>
- Joo, H.-W., Fyfe, M. H., Verdú, I., Rahmaninezhad, S. A., Sales, C. M., Srubar, W. V., & Hubler, M. H. (2025). Characterization of ureolysis and microbially induced calcium carbonate precipitation under different incubation and reaction conditions.

- Biochemical Engineering Journal*, 222, 109827.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2025.109827>
- Kang, B., Zha, F., Deng, W., Wang, R., Sun, X., & Lu, Z. (2022). Biocementation of pyrite tailings using microbially induced calcite carbonate precipitation. *Molecules*, 27(11), 3608. <https://doi.org/10.3390/molecules27113608>
- Kang, C.U., Kang, J., Kim, K.H., Lee, J.H., Park, S.S., Kim, S.J., & Jo, H. (2024). Inhibition of acid rock drainage with iron-silicate or phosphate film: in rainy and submerged environments. *Environmental Geochemistry and Health*, 46, 216. <https://doi.org/10.1007/s10653-024-01996-3>
- Kastury, F., Besedin, J., Betts, A. R., Asamoah, R., Herde, C., Netherway, P., Tully, J., Scheckel, K. G., & Juhasz, A. L. (2021). Arsenic, cadmium, lead, antimony bioaccessibility and relative bioavailability in legacy gold mining waste. *Journal of Hazardous Materials*, 469, 133948. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133948>
- Kaushal, S. S., Shelton, S. A., Mayer, P. M., Kellmayer, B., Utz, R. M., Reimer, J. E., Baljunas, J., Bhide, S. V., Mon, A., Rodriguez-Cardona, B. M., Grant, S. B., Newcomer-Johnson, T. A., Malin, J. T., Shatkay, R. R., Collison, D. C., Papageorgiou, K., Escobar, J., Rippy, M. A., Likens, G. E., Najjar, R. G., Mejia, A. I., Lassiter, A., Li, M., & Chant, R. J. (2025). Freshwater faces a warmer and saltier future from headwaters to coasts: climate risks, saltwater intrusion, and biogeochemical chain reactions. *Biogeochemistry*, 168(2), 31. <https://doi.org/10.1007/s10533-025-01219-6>
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A., & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475-493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- Khademi, H., Abbaspour, A., Martínez-Martínez, S., Gabarrón, M., Shahrokh, V., Faz, A., & Acosta, J. A. (2018). Provenance and environmental risk of windblown materials from mine tailing ponds, Murcia, Spain. *Environmental pollution*, 241, 432-440. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.084>
- Khalil, A., Argane, R., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., & Hakkou, R. (2019). Pb-Zn mine tailings reprocessing using centrifugal dense media separation. *Minerals Engineering*, 131, 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.023>

- Kim, C. S., Wilson, K. M., & Rytuba, J. J. (2011). Particle-size dependence on metal(lod) distributions in mine wastes: Implications for water contamination and human exposure. *Applied Geochemistry*, 26(4), 484-495. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.01.007>
- Kim, E. J., Jeon, E.-K., & Baek, K. (2016). Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA. *Chemosphere*, 152, 274-283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.005>
- Kim, E. J., Lee, J.-C., & Baek, K. (2015). Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 454-461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.055>
- Kim, M.-J., & Kim, T. (2011). Extraction of arsenic and heavy metals from contaminated mine tailings by soil washing. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 20(6), 631-648.
- King, M. J., Davenport, W. G., & Moats, M. S. (2013). 5 - Regeneration of spent sulfuric acid. Dans M. J. King, W. G. Davenport, & M. S. Moats (eds.), *Sulfuric Acid Manufacture (Second Edition)* (p. 47-57). Elsevier.
- Kiss, A. A., Bildea, C. S., & Grievink, J. (2010). Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.023>
- Ko, I., Chang, Y.-Y., Lee, C.-H., & Kim, K.-W. (2005). Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.041>
- Kollias, K., Mylona, E., Adam, K., Chrysochoou, M., Papassiopi, N., & Xenidis, A. (2019). Characterization of phosphate coating formed on pyrite surface to prevent oxidation. *Applied Geochemistry*, 110, 104435. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104435>
- Kollias, K., Mylona, E., Papassiopi, N., & Thymi, S. (2022). Application of silicate-based coating on pyrite and arsenopyrite to inhibit acid mine drainage. *Bulletin of*

- Environmental Contamination and Toxicology*, 108(3), 532-540.  
<https://doi.org/10.1007/s00128-021-03310-8>
- Konaré, Z. M., Ajayi, D. D., Ba, S., & Aremu, A. K. (2025). Social life cycle assessment of industrial gold mining in Mali. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 21(3), 702-717. <https://doi.org/10.1093/intteam/vjaf005>
- Konstantinou, C., & Wang, Y. (2023). Unlocking the potential of microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) for hydrological applications: a review of opportunities, challenges, and environmental considerations. *Hydrology*, 10(9), 178. <https://doi.org/10.3390/hydrology10090178>
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., & Garrabrants, A.C. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19(3), 159-204. <https://doi.org/10.1089/109287502760079188>
- Kujala, K., Mikkonen, A., Saravesi, K., Ronkanen, A. K., & Tiirola, M. (2018). Microbial diversity along a gradient in peatlands treating mining-affected waters. *FEMS Microbiology Ecology*, 94(10). <https://doi.org/10.1093/femsec/fiy145>
- Kulanthaivel, P., Soundara, B., Selvakumar, S., & Das, A. (2022). Application of waste eggshell as a source of calcium in bacterial bio-cementation to enhance the engineering characteristics of sand. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(44), 66450-66461. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20484-8>
- Kuyucak, N., LindvalF, M., Serrano, J. A., & Oliva, A. (2012). *Implementation of a high density sludge HDS treatment*.
- 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, May 31-June 6, Vancouver, BC, Canada.
- Lee, S.-W., Kim, J.-Y., Lee, J.-U., Ko, I., & Kim, K.-W. (2004). Removal of arsenic in tailings by soil flushing and the remediation process monitoring. *Environmental Geochemistry and Health*, 26(3), 403-409. <https://doi.org/10.1007/s10653-005-0928-3>
- Lee, Y. S., Kim, H. J., & Park, W. (2017). Non-ureolytic calcium carbonate precipitation by *Lysinibacillus* sp. YS11 isolated from the rhizosphere of Miscanthus

- sacchariflorus. *Journal of Microbiology*, 55(6), 440-447.  
<https://doi.org/10.1007/s12275-017-7086-z>
- Li, X., Park, I., Tabelin, C. B., Naruwa, K., Goda, T., Harada, C., Jeon, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2021). Enhanced pyrite passivation by carrier-microencapsulation using Fe-catechol and Ti-catechol complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 126089. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126089>
- Liendo, F., Arduino, M., Deorsola, F. A., & Bensaid, S. (2022). Factors controlling and influencing polymorphism, morphology and size of calcium carbonate synthesized through the carbonation route: A review. *Powder Technology*, 398, 117050. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.117050>
- Lin, H., Zhou, M., Li, B., & Dong, Y. (2023). Mechanisms, application advances and future perspectives of microbial-induced heavy metal precipitation: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 178. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2022.105544>
- Lin, Z. (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of The Total Environment*, 198(1), 13-31. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)05433-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)05433-8)
- Lincoln, J. D., Ogunseitan, O. A., Shapiro, A. A., & Saphores, J.-D. M. (2007). Leaching assessments of hazardous materials in cellular telephones. *Environmental Science & Technology*, 41(7), 2572-2578. <https://doi.org/10.1021/es0610479>
- Long, J., Tan, D., Huang, Z., Xiao, Y., Huang, B., Xiao, H., & Zhou, D. (2023). Washing antimony and arsenic from agricultural soil with eco-friendly organic acids and the relevant bioavailability assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 46(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01787-2>
- Lu, D., Wang, Y., Jiang, T., Sun, W., & Hu, Y. (2016). *An environmentally friendly processing flowsheet for the beneficiation of low-grade wolframite with high arsenic*. IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress.
- Lu, L., Luo, Z., Yu, X., Li, Y., Cui, H., Khan, S., Lei, M., & Du, H. (2024). Oxidative weathering of neutral mine drainage from gold mine tailings impoudment: Tracking formation and transformation of biogenic iron minerals and the associated arsenic.

- ACS Earth Space Chemistry, 8(2), 335-347.  
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.3c00314>
- Lu, T., Shao, L., Wu, A., Ning, Z., Xiao, T., & Xiao, E. (2025). Microbial processes suppress antimony release during stibnite weathering under suboxic condition. *Chemical Geology*, 123029. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2025.123029>
- Lu, Z., Wang, H., Wang, Z., Liu, J., Song, S., Li, Y., Montes, M. L., & Xia, L. (2025). Photosynthetic MICP: A sustainable pathway for soil remediation in coal tailings. *Journal of Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.08.041>
- Luo, J., Bai, Y., Liang, J., & Qu, J. (2014). Metagenomic approach reveals variation of microbes with arsenic and antimony metabolism genes from highly contaminated soil. *PLoS One*, 9(10), e108185. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108185>
- Mackie, A. L., & Walsh, M. E. (2015). Bench-scale comparison of conventional and high rate clarification treatment processes for acid mine drainage. *Water Quality Research Journal*, 50(3), 279-286. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2015.048>
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- Marion, C., Langlois, R., Kökkiliç, O., Zhou, M., Williams, H., Awais, M., Rowson, N. A., & Waters, K. E. (2019). A design of experiments investigation into the processing of fine low specific gravity minerals using a laboratory Knelson Concentrator. *Minerals Engineering*, 135, 139-155. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.023>
- Marmier, V., Plante, B., Demers, I., & Benzaazoua, M. (2025). The use of EDTA leaching method to predict arsenic and antimony neutral mine drainage from the Eleonore tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 273, 107734. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2025.107734>
- Maslowsky, J., Jager, J., & Hemken, D. (2015). Estimating and interpreting latent variable interactions: A tutorial for applying the latent moderated structural equations method. *International Journal of Behavioral Development*, 39(1). <https://doi.org/10.1177/0165025414552301>
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bläß, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steininger, R., Hug, K., Ziegler, S., & Gescher, J. (2015). A mineralogical, geochemical, and

- microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezikov, Slovakia. *American Mineralogist*, 96(1), 3556. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3556>
- McLaughlin, J., & Stuparyk, R. (1994). *Evaluation of low sulphur rock tailings production at Inco's Clarabelle Mill*. Proceedings of the Conference on Innovation in Mineral Processing (p. 129-146).
- Mehdaoui, H. Y., Guesmi, Y., Jouini, M., Neculita, C. M., Pabst, T., & Benzaazoua, M. (2023). Passive treatment residues of mine drainage: Mineralogical and environmental assessment, and management avenues. *Minerals Engineering*, 204, 108362. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108362>
- Mesa Espitia, S. L., & Lapidus, G. T. (2021). Arsenic removal strategy in the processing of an arsenopyritic refractory gold ore. *Hydrometallurgy*, 203, 105628. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105628>
- Ministère canadien de l'Environnement et du Changement Climatique. (2010). Evaluation préalable du trioxyde d'antimoine. 1309-64-4 [https://www.canada.ca/content/dam/eccc/migration/ese-ees/9889abb5-3396-435b-8428-f270074ea2a7/batch9\\_1309-64-4\\_en.pdf](https://www.canada.ca/content/dam/eccc/migration/ese-ees/9889abb5-3396-435b-8428-f270074ea2a7/batch9_1309-64-4_en.pdf)
- Ministère canadien de la Justice. (2024). Réglement des effluents des mines de métaux et de diamants (REMMD). SOR/2002-222. Vu le 24 octobre 2025. <https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/sor-2002-222/FullText.html>
- Moran, K. A. (2024). Case study #80: Silicate neutralization potential focusing on plagioclase, and the MDAG silicate NP model. MDAG Publishing, Surrey, BC.
- Moreno, T., Oldroyd, A., McDonald, I., & Gibbons, W. (2006). Preferential fractionation of trace metals-metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air, & Soil Pollution*, 179, 93-105. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9216-9>
- Mugwar, A. J., & Harbottle, M. J. (2016). Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 314, 237-248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.039>
- Muller, S., Beylot, A., Sydd, O., Doyle, K., Bodin, J., & Villeneuve, J. (2021). Applying social life cycle assessment in the early stages of a project development—an

- example from the mining sector. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 26(12), 2436-2456. <https://doi.org/10.1007/s11367-021-01995-x>
- Mulligan, C. N. (2021). Sustainable remediation of contaminated soil using biosurfactants. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.635196>
- Murali, A., Bhargava, A., & Wright, E.S. (2018). IDTAXA: a novel approach for accurate taxonomic classification of microbiome sequences. *Microbiome*, 6, 140. <https://doi.org/10.1186/s40168-018-0521-5>
- Mwandira, W., Nakashima, K., Kawasaki, S., Ito, M., Sato, T., Igarashi, T., Chriwa, M., Banda, K., Nyambe, I., Nakayama, S., Makato, H., & Ishikuza, M. (2019). Solidification of sand by Pb(II)-tolerant bacteria for capping mine waste to control metallic dust: Case of the abandoned Kabwe Mine, Zambia. *Chemosphere*, 228, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.107>
- Nan, Z., Yang, Q., & Chen, Z. (2010). Novel morphologies and phase transformation of CaCO<sub>3</sub> crystals formed in CDS and urea aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 312(5), 705-713. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2009.12.044>
- Navas, M., Pérez-Esteban, J., Torres, M.-A., Hontoria, C., & Moliner, A. (2021). Taxonomic and functional analysis of soil microbial communities in a mining site across a metal(loid) contamination gradient. *European Journal of Soil Science*, 72(3), 1190-1205. <https://doi.org/10.1111/ejss.12979>
- Neesse, T., Dueck, J., Schwemmer, H., & Farghaly, M. (2015). Using a high pressure hydrocyclone for solids classification in the submicron range. *Minerals Engineering*, 71, 85-88. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.017>
- Neil, C. W., Yang, Y. J., Schupp, D., & Jun, Y.-S. (2014). Water chemistry impacts on arsenic mobilization from arsenopyrite dissolution and secondary mineral precipitation: Implications for managed aquifer recharge. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4395-4405. <https://doi.org/10.1021/es405119q>
- Nguyen, V. K., & Lee, J. U. (2015). A comparison of microbial leaching and chemical leaching of arsenic and heavy metals from mine tailings. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 20(1), 91-99. <https://doi.org/10.1007/s12257-014-0223-1>

- Nilsson, R.H., Larsson, K.H., Taylor, A.F.S., Bengtsson-Palme, J., Jeppesen, T.S., Schigel, D., Kennedy, P., Picard, K., Glöckner, F.O., Tedersoo, L., Saar, I., Koljalg, U., & Abarenkov, K. (2018). The UNITE database for molecular identification of fungi: handling dark taxa and parallel taxonomic classifications. *Nucleic Acids Research*, 47(D1), D259-D264. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1022>
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & 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>
- Norgate, T., & Haque, N. (2012). Using life cycle assessment to evaluate some environmental impacts of gold production. *Journal of Cleaner Production*, 29, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.042>
- Nuorivaara, T., Björkqvist, A., Bacher, J., & Serna-Guerrero, R. (2019). Environmental remediation of sulfidic tailings with froth flotation: Reducing the consumption of additional resources by optimization of conditioning parameters and water recycling. *Journal of Environmental Management*, 236, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.107>
- Omar, R. C., Taha, H., Roslan, R., & Baharuddin, I. N. Z. (2018). Vege-grout: A potential bio-grout material from vegetable waste for bio-cementation. *International Journal of Engineering & Technology*, 7(4.35), 491-494. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.35.22897>
- Owsiania, M., Laurent, A., Bjørn, A., & Hauschild, M. Z. (2014). IMPACT 2002+, ReCiPe 2008 and ILCD's recommended practice for characterization modelling in life cycle impact assessment: a case study-based comparison. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 19(5), 1007-1021. <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0708-3>
- Páez-Espino, D., Tamames, J., de Lorenzo, V., & Cánovas, D. (2009). Microbial responses to environmental arsenic. *BioMetals*, 22(1), 117-130. <https://doi.org/10.1007/s10534-008-9195-y>
- Pakostova, E., McAlary, M., Marshall, S., McGarry, S., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2022). Microbiology of a multi-layer biosolid/desulfurized tailings cover on a mill

- tailings impoundment. *Journal of Environmental Management*, 302, 114030. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114030>
- Pandiri, S., Raju, M. V., Harikrishna, M., Bonda, R., Saha, R., & Attel, U. (2022). Enhanced iron recovery from ultrafine iron ore tailing through combined gravitational and magnetic separation process. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 75(9), 2435-2442. <https://doi.org/10.1007/s12666-022-02621-6>
- Paoli, L., Fiorini, E., Munzi, S., Sorbo, S., Basile, A., & Loppi, S. (2013). Antimony toxicity in the lichen *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. *Chemosphere*, 93(10), 2269-2275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.082>
- Pareuil, P., Bordas, F., Joussein, E., & Bollinger, J. C. (2010). Leaching properties of Mn-slag from the pyrometallurgical recycling of alkaline batteries: standardized leaching tests and influence of operational parameters. *Environmental Technology*, 31(14), 1565-1576. <https://doi.org/10.1080/09593331003801530>
- Park, I., Higuchi, K., Tabelin, C. B., Jeon, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2021). Suppression of arsenopyrite oxidation by microencapsulation using ferric-catecholate complexes and phosphate. *Chemosphere*, 269, 129413. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129413>
- Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 219, 588-606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.053>
- Park, I., Tabelin, C. B., Magaribuchi, K., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2018)a. Suppression of the release of arsenic from arsenopyrite by carrier-microencapsulation using Ti-catechol complex. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 322-332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.025>
- Park, I., Tabelin, C. B., Seno, K., Jeon, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2018)b. Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes. *Chemosphere*, 205, 414-425. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.088>
- Park, S. H., Moon, D. H., Park, S. H., Hyun, S., & An, J. (2025). Eco-friendly utilization of fishery waste for sustainable heavy metal stabilization in mine-impacted

- agricultural soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 118888. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118888>
- Piciullo, L., Storrøsten, E. B., Liu, Z., Nadim, F., & Lacasse, S. (2022). A new look at the statistics of tailings dam failures. *Engineering Geology*, 303, 106657. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2022.106657>
- Pineau, P.O. (2025). *La tarification de l'électricité au Québec. Enjeux, préoccupations et options.* [https://energie.hec.ca/wp-content/uploads/2025/04/TarificationElectriciteQC\\_DocumentReference\\_24fev2025.pdf](https://energie.hec.ca/wp-content/uploads/2025/04/TarificationElectriciteQC_DocumentReference_24fev2025.pdf)
- Prah, J., Maček, J., & Dražić, G. (2011). Precipitation of calcium carbonate from a calcium acetate and ammonium carbamate batch system. *Journal of Crystal Growth*, 324(1), 229-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2011.03.020>
- Prepilková, V., Poništ, J., Schwarz, M., & Samešová, D. (2023). Possibilities of remediation of neutral mine drainage-removal and recovery of potentially hazardous elements. *Soil & Water Research*, 17(4), 251-267. <https://doi.org/10.17221/7/2022-SWR>
- Proudfoot, D., Brooks, L., Gammons, C.H., Barth, E., Bless, D., Nagisetty, R.M., Lauchnor, E.G. (2022). Investigating the potential for microbially induced carbonate precipitation to treat mine waste. *Journal of Hazardous Materials*, 424(C), 127490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127490>
- Qureshi, A., Bussière, B., Benzaazoua, M., Lessard, F., & Boulanger-Martel, V. (2021). Geochemical assessment of desulphurized tailings as cover material in cold climates. *Minerals*, 11(3), 280.
- Rahman, M. M., Hora, R. N., Ahenkorah, I., Beecham, S., Karim, M. R., & Iqbal, A. (2020). State-of-the-art review of microbial-induced calcite precipitation and its sustainability in engineering applications. *Sustainability*, 12(15), 6281. <https://doi.org/10.3390/su12156281>
- Raju, N. J. (2022). Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, 203, 111782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>

- Rakotonimaro, T. V., Guittony, M., & Neculita, C. M. (2021). Compaction of peat cover over desulfurized gold mine tailings changes: Arsenic speciation and mobility. *Applied Geochemistry*, 128, 104923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104923>
- Rego, A. J. (2018). *Atmospheric alkaline pre-oxidation of refractory sulphide gold ores*, University of British Columbia.
- Reid, C., Bécaert, V., Aubertin, M., Rosenbaum, R. K., & Deschênes, L. (2009). Life cycle assessment of mine tailings management in Canada. *Journal of Cleaner Production*, 17(4), 471-479. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.08.014>
- Reijenga, J., van Hoof, A., van Loon, A., & Teunissen, B. (2013). Development of methods for the determination of pKa values. *Analytical Chemistry Insights*, 8. <https://doi.org/10.4137/ACI.S12304>
- Ren, X., Chen, Y., Zhang, M., Xu, Y., Jia, H., Wei, T., & Guo, J. (2023). Effect of organic acids and soil particle size on heavy metal removal from bulk soil with washing. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(6), 3187-3198. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01406-6>
- Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Gagnon, M. (2020). A geochemical evaluation of a monolayer cover with an elevated water table for the reclamation of the Doyon-Westwood tailings ponds, Canada. *Environmental Earth Sciences*, 79(2), 58. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8797-8>
- Rios-Valenciana, E. E., Briones-Gallardo, R., Chazaro-Ruiz, L. F., Lopez-Lozano, N. E., Sierra-Alvarez, R., & Celis, L. B. (2020). Dissolution and final fate of arsenic associated with gypsum, calcite, and ferrihydrite: Influence of microbial reduction of As(V), sulfate, and Fe(III). *Chemosphere*, 239, 124823. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124823>
- Rodin, S., Champagne, P., & Mann, V. (2023). Pilot-scale feasibility study for the stabilization of coal tailings via microbially induced calcite precipitation. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4), 8868-8882. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22316-1>
- Rogozhnikov, D., Karimov, K., Shoppert, A., Dizer, O., & Naboichenko, S. (2021). Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the

- presence of pyrite and Fe(III) ions. *Hydrometallurgy*, 199, 105525. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105525>
- Rosenbaum, R. K., Bachmann, T. M., Gold, L. S., Huijbregts, M. A., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H. F., MacLeod, M., Margni, M., KcKone, T., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., & Margni, M. (2008). USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), 532-546. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0038-4>
- Roy, V., Demers, I., Plante, B., & Thériault, M. (2020). Kinetic testing for oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock piles to reduce contaminated neutral drainage generation potential. *Mine Water and the Environment*, 39(2), 242-255. <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00680-z>
- Rybaczewska-Błażejowska, M., & Jezierski, D. (2024). Comparison of ReCiPe 2016, ILCD 2011, CML-IA baseline and IMPACT 2002+ LCIA methods: a case study based on the electricity consumption mix in Europe. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 29(10), 1799-1817. <https://doi.org/10.1007/s11367-024-02326-6>
- Sabah, E., & Koltka, S. (2014). Separation development studies on the beneficiation of fine lignite coal tailings by the Knelson concentrator. *Energy & Fuels*, 28(7), 4819-4827. <https://doi.org/10.1021/ef500708j>
- Saedi, A., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2021). A review of additives used in the cemented paste tailings: Environmental aspects and application. *Journal of Environmental Management*, 289, 112501. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112501>
- Safira, R., Coudert, L., Neculita, C. M., & Rosa, E. (2024a). Efficiency of electrocoagulation for simultaneous treatment of As and Mn in neutral mine water. *Minerals Engineering*, 207, 108546. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108546>
- Safira, R., Elghali, A., Benzaazoua, M., Coudert, L., Rosa, E., & Neculita, C. M. (2024b). Stability of As-and Mn-sludge after neutral mine water treatment using Fe (VI) vs

- electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 370, 122767. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122767>
- Salieri, B., Righi, S., Pasteris, A., & Olsen, S. I. (2015). Freshwater ecotoxicity characterisation factor for metal oxide nanoparticles: A case study on titanium dioxide nanoparticle. *Science of the Total Environment*, 505, 494-502. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.107>
- Sarkkinen, M., Kujala, K., & Gehör, S. (2019). Decision support framework for solid waste management based on sustainability criteria: A case study of tailings pond cover systems. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117583. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.058>
- Sasseville, Y. (2014). *Newmont Goldcorp – Éléonore*. Canadian Milling Practices.
- Satur, J., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Ito, M., & Okamoto, H. (2007). Carrier-microencapsulation for preventing pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing*, 83(3), 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.06.003>
- Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A., Ryan, J.A. & McEvoy, T. (2003). Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorous amendments. *Environment Science & Technology*, 37(9), 1892-1898. <https://doi.org/10.1021/es026160n>
- Schott, H. (1980). Saturation adsorption at interfaces of surfactant solutions. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 69(7), 852-854. <https://doi.org/10.1002/jps.2600690729>
- Seekell, D.A., Lapierre, J.F., Ask, J., Bergström, A.K., Deininger, A. Rodríguez, P., & Karlsson, J. (2015). The influence of dissolved organic carbon on primary production in northern lakes. *Limnology and Oceanography*, 60(4), 1276-1285. <https://doi.org/10.1002/lno.10096>
- Seng, S., Tabelin, C. B., Kojima, M., Hiroyoshi, N., & Ito, M. (2019). Galvanic microencapsulation (GME) using zero-valent aluminum and zero-valent iron to suppress pyrite oxidation. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 60(2), 277-286. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2018851>
- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K. V., Prakash, P., Deepchand, V., & Divya, B. V. (2021). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian

- Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12(3), 101079.  
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015>
- Sharifzadeh, M., Wang, L., & Shah, N. (2015). Decarbonisation of olefin processes using biomass pyrolysis oil. *Applied Energy*, 149, 404-414.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.081>
- Shivaprakash, S. H., & Burns, S. E. (2025). Microbial interactions during carbonate biomineralization via urea hydrolysis metabolic pathway. *Acta Geotechnica*, 1-22.  
<https://doi.org/10.1007/s11440-025-02609-8>
- Shu, X., Dang, Z., Zhang, Q., Yi, X., Lu, G., Guo, C., & Yang, C. (2013). Passivation of metal-sulfide tailings by covalent coating. *Minerals Engineering*, 42, 36-42.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.11.010>
- Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F., & McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *The Extractive Industries and Society*, 6(1), 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2018.09.008>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.  
[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Smolderts, A.J.P., Lucassen, E.C.H.E.T., Bobbink, R., Roelofs, J.G.M., & Lamers, L.P.M. (2010). How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry*, 98, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9387-8>
- Sobek, A.A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., & Smith, R. M. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils*. EPA-600/2-78-054. U.S. Government Print Office, Washington, DC, USA.
- Somasundaran, P. (1980). Fine particles processing, Vols. I & II. SME-AIME, New York.
- Soon, N. W., Lee, L. M., Khun, T. C., & Ling, H. S. (2013). Improvements in engineering properties of soils through microbial-induced calcite precipitation. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 17(4), 718-728. <https://doi.org/10.1007/s12205-013-0149-8>
- Soon, N. W., Lee, L. M., Khun, T. C., & Ling, H. S. (2014). Factors affecting improvement in engineering properties of residual soil through microbial-induced calcite

- precipitation. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 140(5), 04014006. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001089](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001089)
- Spencer, C. A., Sass, H., & van Paassen, L. (2023). Increased microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) efficiency in multiple treatment sand biocementation processes by augmentation of cementation medium with ammonium chloride. *Geotechnics*, 3(4), 1047-1068. <https://doi.org/10.3390/geotechnics3040057>
- Stolze, L., Battistel, M., & Rolle, M. (2022). Oxidative dissolution of arsenic-bearing sulfide minerals in groundwater: Impact of hydrochemical and hydrodynamic conditions on arsenic release and surface evolution. *Environmental Science & Technology*, 56(8), 5049-5061. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00309>
- Stucki, G., Hanselmann, K. W., & Hürzeler, R. A. (1993). Biological sulfuric acid transformation: reactor design and process optimization. *Biotechnology and bioengineering*, 41(3), 303-315. <https://doi.org/10.1002/bit.260410304>.
- Sun, G., Fu, F., & Tang, B. (2022). Fate of metal-EDTA complexes during ferrihydrite aging: Interaction of metal-EDTA and iron oxides. *Chemosphere*, 291, 132791. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132791>
- Sun, X., Miao, L., Yuan, J., Wang, H., & Wu, L. (2021). Application of enzymatic calcification for dust control and rainfall erosion resistance improvement. *Science of The Total Environment*, 759, 143468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143468>
- Sundar, S., & Chakravarty, J. (2010). Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(12), 4267-4277. <https://doi.org/10.3390/ijerph7124267>
- Syam Babu, D., & Nidheesh, P. V. (2021). A review on electrochemical treatment of arsenic from aqueous medium. *Chemical Engineering Communications*, 208(3), 389-410. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1715956>
- Szklarek, S., Górecka, A., Józwiak, P., & Wojtal-Frankiewicz, A. (2024). The effect of road salt (NaCl) treatment on the hatching success of *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 24(2), 438-446. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2023.06.005>

- Tablelin, C. B., Corpuz, R. D., Veerawattananun, S., Ito, M., Hiroyoshi, N., & Igarashi, T. (2016). *Formation of schwertmannite-like and scorodite-like coatings on pyrite and its implications in acid mine drainage control*. IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress.
- Tablelin, C. B., Park, I., Li, X., Seng, S., Villacorte-Tablelin, M., Igarashi, T., & Hiroyoshi, N. (2019). *Development of advanced pyrite passivation strategies towards sustainable management of acid mine drainage*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (vol. 351).
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. *Geological Survey of Japan Open File Report, 419*, 102.
- Tamayo-Figueroa, D. P., Castillo, E., & Brandão, P. F. B. (2019). Metal and metalloid immobilization by microbiologically induced carbonates precipitation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 35(4), 58. <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2626-9>
- Taskinen, A., Kauppila, P. M., Tornivaara, A., Heino, N., Kurhila, M., Tiljander, M., & Korhonen, T. (2018) Improving the environmental properties of arsenic and sulphide rich Kopsa Au-Cu ore tailings through optimised mineral processing. *Bulletin of the Geological Survey of Finland*, 408, 59-82. <https://doi.org/10.30440/bt408.4>
- Tian, J., Ni, L., Song, T., Olson, J., & Zhao, J. (2018). An overview of operating parameters and conditions in hydrocyclones for enhanced separations. *Separation and Purification Technology*, 206, 268-285. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.015>
- Tokunaga, S., & Hakuta, T. (2002). Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*, 46(1), 31-38. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00094-7)
- Tolonen, E.-T., Hu, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2016). The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. *Journal of Environmental Management*, 181, 856-862. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.053>

- Towett, E.K., Shepherd, K.D., & Cadish, G. (2013). Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Science of the Total Environment*, 463-464, 347-388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.068>
- Tu, Z., Wu, Q., He, H., Zhou, S., Liu, J., He, H., Liu, C., Dang, Z., & Reinfelder, J. R. (2022). Reduction of acid mine drainage by passivation of pyrite surfaces: A review. *Science of the Total Environment*, 832, 155116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155116>
- Turunen, K., Backnäs, S., Neitola, R., & Pasanen, A. (2016). Factors controlling the migration of tailings-derived arsenic: A case study at the Yara Siilinjärvi site. *Mine Water and the Environment*, 35(4), 407-420. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0393-5>
- Ugaya, C. M., & Walter, A. C. (2004). Life cycle inventory analysis-A case study of steel used in Brazilian automobiles. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 9(6), 365-370. <https://doi.org/10.1007/BF02979079>
- US-EPA. Agence américaine de la Protection de l'Envrionnement. (1992). *Method 1311. Toxicity characteristics leaching procedure*.
- US-EPA. Agence américaine de la Protection de l'Envrionnement. (1992). *Method 1312. Synthetic Precipitation Leaching Procedure*
- Van Der Giesen, C., Cucurachi, S., Guinée, J., Kramer, G. J., & Tukker, A. (2020). A critical view on the current application of LCA for new technologies and recommendations for improved practice. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120904. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120904>
- Van Paassen, L. (2011). Bio-mediated ground improvement: from laboratory experiment to pilot applications. Dans *Geo-frontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering* (p. 4099-4108).
- Vargas, F., Lopez, M., & Rigamonti, L. (2020). Environmental impacts evaluation of treated copper tailings as supplementary cementitious materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 160, 104890. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104890>

- Vasudevan, S., Kannan, B. S., Lakshmi, J., Mohanraj, S., & Sozhan, G. (2011). Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(3), 428-436. <https://doi.org/10.1002/jctb.2534>
- Venkateswarlu, K., Nirola, R., Kuppusamy, S., Thavamani, P., Naidu, R., & Megharaj, M. (2016). Abandoned metalliferous mines: ecological impacts and potential approaches for reclamation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15(2), 327-354. <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9398-6>
- Ventura-Lima, J., Bogo, M. R., & Monserrat, J. M. (2011). Arsenic toxicity in mammals and aquatic animals: a comparative biochemical approach. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74(3), 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.11.002>
- Vink, B. W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical geology*, 130(1-2), 21-30. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00183-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00183-2)
- Vriens, B., Skierszkan, E. K., St-Arnault, M., Salzsauler, K., Aranda, C., Mayer, K. U., & Beckie, R. D. (2019). Mobilization of metal(oid) oxyanions through circumneutral mine waste-rock drainage. *ACS Omega*, 4(6), 10205-10215. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01270>
- Walker, F.P., Schreiber, M.E., & Rimstidt, J.D. (2006). Kinetics of arsepyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70(7), 1668-1676. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.010>
- Wang, C., Zhang, R., Xia, J., Khan, S., Sand, W., Vardanyan, A., & Lv, X. (2025). Enhanced Sb mine tailing dissolution through microbial enrichment from a simulation column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(5), 118013. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118013>
- Wang, L., Jiao, G. H., Lu, H. S., & Wang, Q. Q. (2019). Life cycle assessment of integrated exploitation technology for tailings in Bayan Obo Mine, China. *Applied Ecological Environmental Research*, 17(2), 4343-4359. [https://doi.org/10.15666/aeer/1702\\_43434359](https://doi.org/10.15666/aeer/1702_43434359)

- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment*, 366(2), 701-721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>
- Wang, S., Zhao, Y., & Li, S. (2019). Silicic protective surface films for pyrite oxidation suppression to control acid mine drainage at the source. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(25), 25725-25732. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05803-w>
- Wang, Y., Liu, L., Yang, X., Suib, S. L., & Qiu, G. (2022). Removal of As(V) from wastewaters using magnetic iron oxides formed by zero-valent iron electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 307, 114519. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114519>
- Watkins, R., Weiss, D., Dubbin, W., Peel, K., Coles, B., & Arnold, T. (2006). Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2), 639-646. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.044>
- Watts, M. J., O'Reilly, J., Marcilla, A. L., Shaw, R. A., & Ward, N. I. (2010). Field based speciation of arsenic in UK and Argentinean water samples. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(6), 479-490. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9321-y>
- Wen, K., Li, Y., Amini, F., & Li, L. (2020). Impact of bacteria and urease concentration on precipitation kinetics and crystal morphology of calcium carbonate. *Acta Geotechnica*, 15(1), 17-27. <https://doi.org/10.1007/s11440-019-00899-3>
- Wills, B. A., & Finch, J. (2015). *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Butterworth-heinemann.
- Wilson, N. J., Craw, D., & Hunter, K. (2004). Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. *Environmental Pollution*, 129(2), 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.014>
- Wilson, S. C., Lockwood, P. V., Ashley, P. M., & Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A

- critical review. *Environmental Pollution*, 158(5), 1169-1181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.045>
- Wong, L. S. (2015). Microbial cementation of ureolytic bacteria from the genus *Bacillus*: a review of the bacterial application on cement-based materials for cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 93, 5-17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.019>
- Wu, F., Liu, X., Qu, G., Ning, P., Jin, C., Cui, Q., Ren, Y., He, M., Yang, Y., & Li, J. (2022). Solidification and stabilization of harmful elements in antimony tailings and synergistic utilization of multiple solid wastes. *Cement and Concrete Composites*, 133, 104718. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104718>
- Wu, Z., Zhao, Y., Zheng, Y., Yin, M., Wang, J., Bolan, N., Fan, F., Yun, Z., Zhou, C., Yin, H., Sun, Y., Wang, H., Hou, H., & Liu, R. (2024). The fate of Sb(V) and As(V) during the aging of ferrihydrite. *Chemical Engineering Journal*, 479, 147671. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147671>
- Xu, Z., Yang, Z., Zhu, T., & Shu, W. (2021). Toxicity of soil antimony to earthworm *Eisenia fetida* (Savigny) before and after the aging process. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111278. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111278>
- Xue, R., Zhao, Q., Yuan, L., Wei, L., Jiang, J., Ding, J., Wang, K., & Wang, Y. (2025). Review of Fe/Mn-based chemical stabilizers for remediating arsenic and antimony co-contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, 387, 125879. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125879>
- Yang, J.-S., Lee, J. Y., Baek, K., Kwon, T.-S., & Choi, J. (2009). Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 443-451. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.021>
- Ye, F., Liu, J., Xiong, T., & Xie, M. (2018). Arsenopyrite removal from pyrite concentrate using pulsating high gradient magnetic separation. *Results in Physics*, 10, 822-826. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.08.008>
- Yin, T., Lin, H., Dong, Y., Wei, Z., Li, B., Liu, C., & Chen, X. (2021). Inhibition of cadmium releasing from sulfide tailings into the environment by carbonate-

- mineralized bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126479>
- Yoo, K., Lee, K., Park, H., & Wang, J.-P. (2011). The extraction of arsenic from tailing using NaOH and NaHS. *Geosystem Engineering*, 14(4), 165-168. <https://doi.org/10.1080/12269328.2011.10541346>
- Yoon et al. (2024). *Sporosarcina pasteurri* (Miquel) 11859. [www.atcc.org](http://www.atcc.org)
- Younger, P.L., & Blachere, A. (2004). *First-flush, reverse first-flush and partial first-flush: Dynamics of short- and long-term changes in the quality of water flowing from deep mine systems*. Proceedings of the 10th Annual British Columbia ML/ARD Workshop. Newcastle University, Canada.
- Yu, M., Feng, J., Yang, Q., Dang, Z., & Zhang, L. (2022). Inhibition of organosilane/ATP@HQ self-healing passivator for pyrite oxidation. *Chemosphere*, 287, 132342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132342>
- Yu, Y., Zhu, Y., Gao, Z., Gammons, C. H., & Li, D. (2007). Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8–12.6 and 15–45 °C. *Environmental Science & Technology*, 41(18), 6460-6464. <https://doi.org/10.1021/es070788m>
- Yuniati, M. D., Hirajima, T., Miki, H., & Sasaki, K. (2015). Silicate covering layer on pyrite surface in the presence of siliconcatechol complex for acid mine drainage prevention. *Materials Transactions*, 56(10), 1733-1741. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2015821>
- Zanetta-Colombo, N. C., Fleming, Z. L., Gayo, E. M., Manzano, C. A., Panagi, M., Valdés, J., & Siegmund, A. (2022). Impact of mining on the metal content of dust in indigenous villages of northern Chile. *Environment International*, 169, 107490. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107490>
- Zeng, S., Li, J., Schumann, R., & Smart, R. (2013). Effect of pH and Dissolved Silicate on the Formation of Surface Passivation Layers for Reducing Pyrite Oxidation. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 02, 50-55. <https://doi.org/10.4236/cweee.2013.22B009>
- Zhang, H., Wang, L., Van herle, J., Maréchal, F., & Desideri, U. (2021). Techno-economic comparison of 100% renewable urea production processes. *Applied Energy*, 284, 116401. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116401>

- Zhang, Y., O'Loughlin, E. J., & Kwon, M. J. (2022). Antimony redox processes in the environment: A critical review of associated oxidants and reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128607. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128607>
- Zhang, Y., Xu, X., Liu, S., Wang, Y., Du, J., & Jiang, N. (2024). Bacterial activity and cementation pattern in biostimulated MICP-treated sand-bentonite mixtures. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 16(12), 5121-5134. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2024.07.005>
- Zheng, K., Li, H., Wang, S., Feng, X., Wang, L., & Liu, Q. (2020). Arsenopyrite weathering in sodium chloride solution: Arsenic geochemical evolution and environmental effects. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122502>
- Zheng, L., Qiu, Z., Tang, Q., & Li, Y. (2019). Micromorphology and environmental behavior of oxide deposit layers in sulfide-rich tailings in Tongling, Anhui Province, China. *Environmental Pollution*, 251, 484-492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.131>
- Zhou, G., Xu, Y., Wang, Y., Zheng, L., Zhang, Y., Li, L., Sun, B., Li, S., & Zhu, Y. (2023). Study on MICP dust suppression technology in open pit coal mine: Preparation and mechanisms of microbial dust suppression material. *Journal of Environmental Management*, 343, 118181. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118181>
- Zhou, X., Zhang, Z.-f., Bao, C.-j., Chen, M.-j., Pan, G., Wan, R., Wang, J.-S., Liu, Y., & Yang, H. (2023). Impact of H<sub>2</sub>O on the Microscopic Oxidation Mechanism of Lollingite: Experimental and Theoretical Analyses. *Langmuir*, 39(3), 1019-1033. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02545>
- Zhuang, W., Lai, X., Wang, Q., Liu, Y., Chen, Q., & Liu, C. (2018). Distribution characteristics, sources and ecological risk of antimony in the surface sediments of Changjiang Estuary and the adjacent sea, East China. *Marine Pollution Bulletin*, 137, 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.049>
- Zúñiga-Barra, H., Toledo-Alarcón, J., Torres-Aravena, Á., Jorquera, L., Rivas, M., Gutiérrez, L., & Jeison, D. (2022). Improving the sustainable management of mining tailings through microbially induced calcite precipitation: A review.

- Minerals Engineering*, 189, 107855.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107855>
- Zúñiga-Barra, H., Pardo-Vásquez, C., Velastegui, E., Martínez-Ruano, J.A., Rivas, M., & Jeison, D. (2025)a. Sustainable biocementation of mine tailings: Reduction of urea requirements through bicarbonate-based MICP. *Environmental Technology & Innovation*, 39, 104255. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104255>
- Zúñiga-Barra, H., Velastegui, E., Toledo-Alarcón, J., Jorquera, L., Rivas, M., & Jeison, D. (2025)b. Investigation of the key factors favouring the biocementing effect of microbially induced calcite precipitation when applied to mine tailings. *Applied Geochemistry*, 179, 106258. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.106258>

## ANNEXE A EFFECT OF SALINITY, PARTICLE SIZE AND GRAVIMETRIC SEPARATION ON ARSENIC MOBILITY FROM LOW SULFIDE FILTERED TAILINGS (ARTICLE 1)

Cet article a été soumis le 4 novembre 2025 dans la revue *Minerals Engineering*. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

### Auteur.ices

Eléonore Lagae Capelle<sup>1</sup>, Rocky Kiro Kubuya<sup>1</sup>, Lucie Coudert<sup>1</sup>, Isabelle Demers<sup>1</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Institute on Mines and Environment (RIME), University du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada

### Credit authorship contribution statement

**Eleonore Lagae Capelle:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Rocky Kiro Kubuya:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing. **Lucie Coudert:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Isabelle Demers:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Co-supervision, Writing - review & editing. **Carmen Mihaela Neculita:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Co-supervision, Writing - review & editing.

### Highlights

- Low sulfide tailings were thoroughly characterized to identify sources of As mobility
- The effect of salinity and particle size on As mobility from tailings was evaluated
- As was mainly associated with fine particles (< 20  $\mu\text{m}$ ) of loellingite
- High salinity had limited effect on As mobility from loellingite-containing tailings
- Knelson separation was effective in concentrating 46% of As in concentrates (3% by mass)

## Abstract

The geochemical and geotechnical stability of low sulfide filtered tailings (LFT) is enhanced relative to conventional slurry tailings. However, the residual occurrence of sulfides and sulfosalts can still generate As-rich neutral mine drainage (As-NMD). This study aimed to identify the sources of As mobility from LFT produced by an active gold mine in northern Québec, Canada, and then test integrated management options as alternatives to restoration covers. The effects of water salinity and particle size on the mobility of As were evaluated using weathering cells over a 4-month period. Preliminary gravity separation tests and prewashing steps were also conducted to decrease As-NMD generation. Results showed that As was primarily associated with loellingite (0.04% - w/w) and, to a lesser extent, arsenopyrite (0.004% - w/w), with 75% of total As in the fine particles (< 20  $\mu$ m). Chloride and sulfate salinity did not enhance As mobility, inconsistent with previously reported findings on arsenopyrite-rich systems. Prewashing the tailings prior to weathering cells efficiently decreased by 60% the S content of LFT but had a limited effect on As mobility (factor 1.5). Particle size distribution influenced As mobility, with the fine fraction releasing As at 3-times the rate of coarser fractions. Gravity separation enabled the recovery of up to 46% of As-bearing minerals. However, the mobility of As in Knelson tails was not enough mitigated due to the difficulty in recovering finer loellingite particles. These findings emphasize the need to develop stabilization rather than separation-based management strategies to efficiently prevent As-NMD.

**Keywords:** Salinity, loellingite, contaminated neutral mine drainage, weathering cells, gravity separation

## A.1 Introduction

The responsible management of mine tailings is a major challenge for the mining industry, even in cold climate where saline water can impact geochemical and geotechnical instabilities. Integrated management methods were developed to limit the risks associated with mine tailings storage (Demers & Pabst, 2020). Filtered tailings, with a solid content exceeding 85%, are increasingly used as a safer alternative to conventional slurry tailings due to their reduced liquefaction potential (Furnell et al., 2022; Lara et al., 2013). However, their unsaturated state increases sulfides exposure to water and oxygen, enhancing oxidation processes and the release of contaminants in mine drainage (Davies, 2011). Environmental desulfurization can partially mitigate this issue by reducing sulfides content which consists of removing sulfides and sulfosalts from gangue minerals to reach a low sulfur content (Ait-Khouia et al., 2021, 2022; McLaughlin & Stuparyk, 1994; Taskinen et al., 2018), yet, low sulfide tailings (LFT) may still generate neutral mine drainage (NMD) containing dissolved contaminants such as arsenic (As) (Barago et al., 2023; Khalil et al., 2019).

Recent studies reported that LFT from Eleonore mine (QC, Canada) can release As at concentrations between 0.21 and 1.1 mg/L (Marmier et al., 2025; Rakotonimaro et al., 2021), exceeding the Canadian regulation of 0.1 mg/L (Metal and Diamond Mining Effluent Regulation – MDMER, Minister of Justice, 2023). Thus, NMD is currently collected and further treated on the mine site. This issue is common in gold mining environments, where As-bearing minerals co-occur within gold ores (Smedley & Kinniburgh, 2002; Wang & Mulligan, 2006). While arsenopyrite [FeAsS] and arsenian pyrite [FeS<sub>2</sub> with 1% (w/w) of As] have been extensively studied due to their high abundance (Qu et al., 2024; Zhou et al., 2023a; Bowell et al., 2014), less attention has been given to the geochemical behavior of loellingite [FeAs<sub>2</sub>], a dense As-bearing non-sulfidic mineral. Its distinct crystallographic structure and oxidation rates may lead to different As mobility patterns (Harmer & Nesbitt, 2004; Zhou et al., 2023b), yet comprehensive assessment of its reactivity in tailings is lacking (Drahota et al., 2022; Zhou et al., 2023b).

Beyond mineralogy, particle size distribution also influences As mobility. Finer particles, due to their higher specific surface areas, tend to accelerate sulfide oxidation and associated

contaminants release (Detrick et al., 2019; Yoo et al., 2011). However, the effect of particle size distribution depends on mineral liberation and distribution of As-bearing minerals within size fractions (Yin et al., 2021). This suggests that metallurgical processes such as gravity separation may provide a pathway to selectively remove As-rich particles (vs light gangue minerals) in a specific particle size fraction (Abaka-Wood et al., 2019; Marion et al., 2019) and decrease NMD generation (Ait-khouia et al., 2022).

External environmental parameters, particularly salinity, can alter tailings geochemical behaviour, inhibiting or enhancing As release, especially at northern mine sites where chloride and sulfate-rich waters are common (Cochand et al., 2019). Chloride concentrations above 350 mg/L have been shown to inhibit Fe oxyhydroxide formation and enhance As release from arsenopyrite (Zheng et al., 2020; Neil et al., 2014), but their impact in lower concentrations (40 to 100 mg/L) (Liu et al., 2015) or within complex tailings matrices (Schudel et al., 2023; Costis et al., 2021) remains unclear.

Taken together, the main research gaps concern: (i) the understudied reactivity of As-bearing non-sulfidic mineral in LFT, (ii) the combined influence of salinity and particle size on As mobility in complex tailings matrices, and (iii) the effectiveness of gravity separation approaches to mitigate NMD generation from LFT.

The study therefore aims to: (i) identify the main As-bearing minerals in LFT and determine their distribution across particle size fractions, (ii) evaluate the influence of water salinity and particle size distribution on As mobility through kinetic leaching tests, and (iii) assess the potential of gravity separation as an alternative to restoration covers to limit As-NMD generation in the long-term.

## A.2 Materials and methods

### A.2.1 Sample preparation, physico-chemical and mineralogical characterization

LFT were collected in 2021 from the Eleonore active gold mine (Eeeyou Istchee James Bay region, Québec, Canada). Approximately 500 L of filtered tailings were sampled directly from the processing circuits and stored in sealed barrels under cold conditions to minimize sulfide and sulfosalts oxidation. The initial pulp displayed a moisture content of 16 wt%, determined by oven-drying triplicate subsamples at 60°C for 48 h (ASTM, 2010).

Before characterization and laboratory experiments, representative samples for lab-scale experiments were retrieved from the barrels using a corer to avoid preferential sampling. The material was oven-dried at 60°C, deagglomerated to ensure dispersion of agglomerates, and homogenized using the 80-stroke coning and quartering method. Crushing or grinding was avoided at all stage to preserve the original particle size distribution. The maximum particle size of the dried material was 150 µm.

Five distinct sample types were prepared: fresh tailings representing baseline conditions, prewashed tailings, and three different particle size fractions (> 32 µm, 32 to 20 µm, < 20 µm). Prewashed tailings underwent three consecutive washing steps of 45 min each using deionized water in a liquid-to-solid ratio of 2.7 L/kg, representing 40 times the mean porosity of the tailings storage facility determined on mine site, to remove poor pore water quality. Following washing, solids were vacuum-filtered and oven-dried at 60°C for 48 h. Particle size fractions (> 32 µm, 32 to 20 µm, < 20 µm) were obtained by wet sieving the oven-dried material using 32 µm and 20 µm stainless steel meshes. Each fraction was subsequently dried at 60°C for 48 h and weighed to estimate their mass distribution.

The physicochemical characterization of tailings was carried out twice (in 2021 and in 2023) on the solid samples. Particle size distribution was measured using a laser diffraction grain size analyzer (Malvern Mastersizer S3000). Relative density was determined using a pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330) according to the ASTM D5550-06 normalized protocol. Elemental composition was reconciled by combining inductively coupled plasma -atomic emission spectroscopy (ICP-AES – Perkin Elmer Optima 3100-RL) after 4-acid digestion (HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>, HCl), and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF – Bruker S2 Ranger) using whole rock analysis on homogeneous and deagglomerated samples. Elemental distribution across particle size fractions (> 32 µm, 32 to 20 µm, < 20 µm) was determined by ICP-AES and XRF. The minimum and maximum relative standard deviations for elemental composition and distribution ranged from 1.8 to 22% and 1.0 to 6.7%, respectively. Correlation matrices were generated on RStudio software using the *corrplot* package to identify potential association patterns between the elements.

Total S and C contents were measured using an induction furnace at 1,360°C (ELTRA CS-2000) equipped with an infrared analyzer. Acidification (AP) and neutralization (NP)

potentials were calculated using modified Sobek's equations (**Eq. A1** and **A2**) (Lawrence & Wang, 1997; Sobek et al. 1978). AP and NP values were used to estimate net neutralization potential (NNP = NP - AP) and neutralization potential ratio (NPR = NP/AP) and to conclude on the acidification potential of samples (Bouzahzah et al., 2014).

$$AP = 31.25 \times \%S \quad (\text{Eq. A1})$$

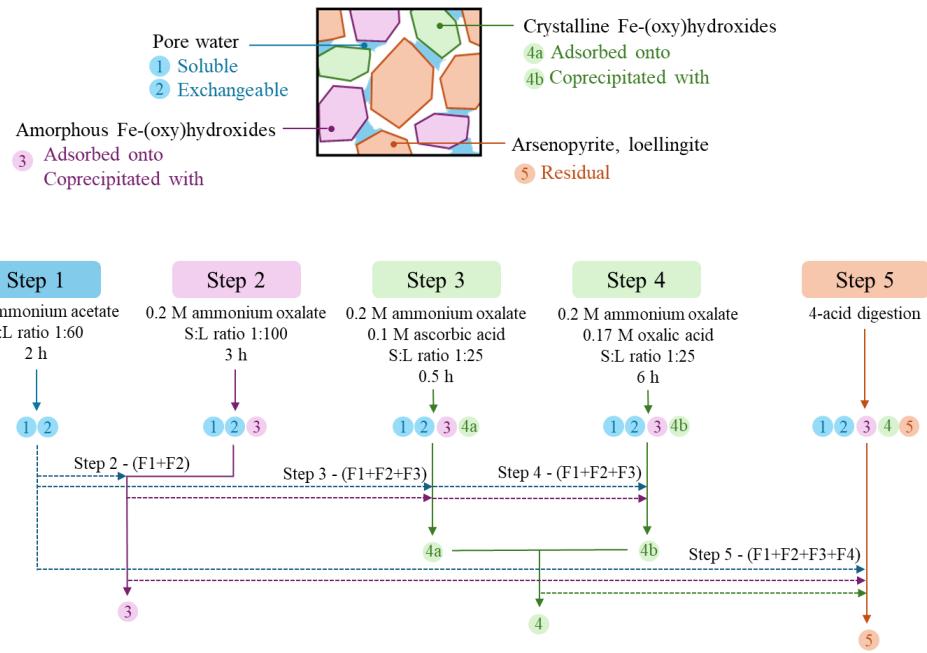
$$NP = 83.33 \times \%C \quad (\text{Eq. A2})$$

Mineralogy was characterized using an X-ray diffractometer (XRD – Bruker A.S Advance D8) at 40 mA/40 kV, 2θ from 4 to 70°, to identify main gangue minerals. The identification of the main sulfides and As-bearing minerals was performed using a scanning electron microscope (SEM – Zeiss Sigma 300 VP) at 80 nA beam current, a 20 kV speeding voltage, and a 10 mm working distance, equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS – Oxford Instrument Ultim-Max 170 mm<sup>2</sup>) by IOS Geoscience (Chicoutimi, Canada). As-bearing minerals were semi-quantified with a chemical resolution of 3.5 μm/pixel and an acquisition rate of 200,000 counts/s.

### **A.2.2 Fractionation of As, Fe, and S using non-sequential extraction**

The fractionation of As, Fe, and S was conducted by using a non-sequential selective extraction, based on the procedure developed by Turunen et al. (2016), and modified by Rakotonimaro et al. (2021) (**Fig. A1**). It consists of five parallel extraction steps using extracting reagents with increasing reactivity (**Fig. A1**) to estimate the distribution of the contaminants in the soluble (F1), easily exchangeable (F2), bound to amorphous Fe(hydr)oxides (F3), co-precipitated with or adsorbed on crystalline Fe-(hydr)oxides (F4), residual (F5), and total (F6) fractions. The F4 fraction was estimated as the mean value of two parallel extraction steps consisting of a contact with ammonium oxalate  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$  coupled with either ascorbic acid  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$  (F4a) or oxalic acid  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$  (F4b) to extract As bound to crystalline Fe-(hydro)oxides by adsorption or co-precipitation, respectively. The content of As, Fe and S in each fraction was obtained by deducting the amount of the

targeted elements released in the weaker (n-1) step to those released from the stronger (n) step.



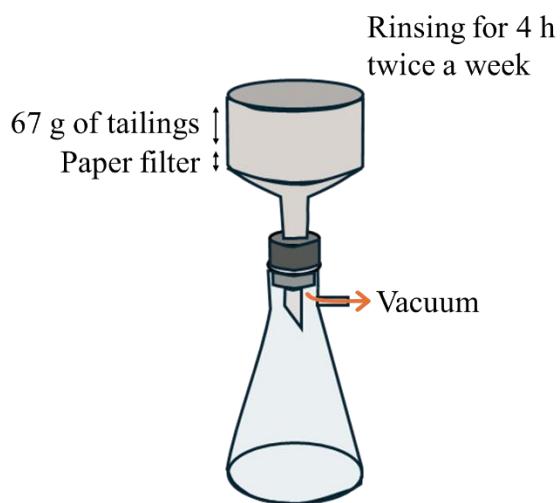
**Figure A.1** Diagram of the non-sequential extraction procedure (inspired from Rakotonimaro et al., 2021)

### A.2.3 Assessment of As mobility using weathering cells

Weathering cells were used to determine the effect of water salinity and particle size on the mobility of As from fresh and prewashed LFT. The cells were set up based on the method developed by Cruz et al. (2001) (Fig. A2) to scale-down and speed-up the procedure required for standardized humidity cells, while giving similar results (Bouzahzah et al., 2014).

Each weathering cell was composed of 67 g of dry tailings (fresh or prewashed), as prescribed in the original protocol, which ensures the appropriate solid-to-liquid ratio and hydrodynamic conditions for accelerated leaching. Tailings were exposed to 0.75 L/kg of water for 4 h twice a week. The two leaching steps were spaced by approximately 3–4 days to maintain consistent wetting–drying cycles. 15% (w/w) of quartz ( $d_{80} = 50 \mu\text{m}$ ) were

added to the fine fraction ( $< 20 \mu\text{m}$ ) to ease the water flow in the cell. After 4 h, a vacuum was applied to recover the leachates. Due to limitations in sample availability and project time, the experiments were not performed in triplicate. Therefore, formal statistical evaluation of differences between conditions was not possible, and the discussion of observed trends remains qualitative.



**Figure A2** Schematic of a weathering cell

The geochemical behaviour of the samples was monitored by measurements of pH, redox potential (ORP) and electrical conductivity (EC), as well as the analysis of cation and anion concentrations. A total of seven weathering cells were set up at two points in time under varying conditions (**Table A1**). Four weathering cells were used to evaluate the effect of salinity on the mobility of As: a control cell composed of fresh tailings rinsed with deionized water (T-DW), a cell filled with fresh tailings and rinsed with saline water (T-SW), two cells filled with prewashed tailings and rinsed with deionized water (WT-DW) or saline water (WT-SW).

**Table A1** Nature of sample, rinsing water and period of weathering cells

Name	Tailing sample	Nature of rinsing water	Time period
Control (T-DW)	Fresh tailings	Deionized	
T-SW	Fresh tailings	Saline	
WT-DW	Prewashed tailings	Deionized	2021
WT-SW	Prewashed tailings	Saline	
> 32 µm	Coarse fraction	Deionized	
20-32 µm	Intermediate fraction	Deionized	2023
< 20 µm	Fine fraction	Deionized	

Synthetic saline water was prepared using  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$  salts dissolved in required amounts of deionized water to reproduce the composition of real saline effluents collected at the mine site after tailings filtration ( $n = 170$ , from 2018 to 2021). Two batches of synthetic saline water were prepared during the period of weathering cells experiments, at day 1 and day 60, with small variations in terms of chemical composition that can also be encountered on the mine site. The physico-chemical characterization of real and synthetic saline water is presented in **Table A2**.

**Table A2** Physico-chemical characterization of real and synthetic saline water used in weathering cells

Element	Unit	Real saline water			Synthetic saline water	
		Min.	Max.	Mean $\pm$ STD	Day 1 to 59	Day 60 to 130
$\text{Ca}^{2+}$	mg/L	312	1,881	$909.8 \pm 206.1$	574.4	645.9
$\text{Cl}^-$	mg/L	15	8,995	$1,970 \pm 1,510$	2,520	1,947
$\text{Na}^+$	mg/L	345	3,185	$1,785 \pm 467$	2,155	3,107
$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L	392	5,804	$3,480 \pm 561$	3,325	3,485
EC	mS/cm	0.03	14.7	$6.50 \pm 1.80$	$11.8 \pm 1.5$	$8.66 \pm 1.10$

#### **A.2.4 Gravity separation of As-bearing minerals**

Gravity separation tests were performed using a lab-scale Knelson concentrator (MC-MD3, FLSmidth) to preconcentrate As-bearing minerals and reduce the volume of As-NMD generating tailings. Two consecutive tests were carried out in triplicates with 2 kg of slurry tailings at a solid content of 30% (w/w) using different feed rates (0.3–0.5 kg/min) and centrifugal forces (60–120 g). Tap water was used as fluidizing water at 0.3 bars and 3.5 L/min. Concentrates and tails were dried at 60°C prior to characterization. Recovery efficiencies were calculated based on their metallic contents quantified by XRF. The particle size distribution of concentrates and tails was determined using a laser diffraction grain size analyzer to evaluate their effect on recovery efficiencies and the mobility of contaminants. The release of As was assessed in neutral conditions using a field leaching test (Hageman, 2007). Concentrates and tails were mixed at 250 pm with deionized water for 5 min in a solid-to-liquid ratio of 2/10 (w/v). FLT leachates were recovered using a Buchner filtration (0.45 µm porosity filter) and analyzed by ICP-OES.

#### **A.2.5 Analytical methods**

The pH and ORP of leachates were measured using an Orion GD9156BNWP probe and a Hanna HI6293005 probe respectively, coupled to a multimeter (VWR Symphony SB90M5). Electrodes were daily calibrated using standard solutions to ensure the adequacy of measurements. A VWR Traceable® Expanded Range Conductivity Meter equipped with an epoxy probe was used to determine EC.

The concentrations of metal(lloid)s in the leachates were determined by ICP-OES (Agilent 5800-Vertical Dual View). Before each series of measurement, the ICP-OES was calibrated, and certified multi-element standard solutions (Agilent Technologies; TruQ) were analyzed every 20 samples to ensure the quality of the results. Anionic species (i.e. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) concentrations were determined using ionic chromatography (Methrom 940 Professional IC Vario) equipped with a Supp 5 (150 × 4.0 mm) separation column (Methrom). The elution of the different anions sorbed to the separation column was performed using a carbonate buffer solution (1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>, 3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) at 0.7 mL/min.

## A.3 Results

### A.3.1 Physico-chemical and mineralogical characterization of LFT

#### A.3.1.1 Physico-chemical characterization of LFT

LFT were dissimilarly graded ( $C_U > 3$ ), fine-grained ( $d_{10}: 3.5 \mu\text{m}$ ,  $d_{60}: 41.7 \mu\text{m}$  and  $d_{80}: 77.0 \mu\text{m}$ ), and averagely dense ( $2.73 \text{ g/cm}^3$ ) materials with low water content (15.8%, w/w). Concentrations of major and targeted elements and acid generation potential of the different materials used (i.e., fresh tailings, prewashed tailings, and the different particle size fractions) are presented in **Table A3**. Detailed chemical characterization is provided in **supplementary materials**.

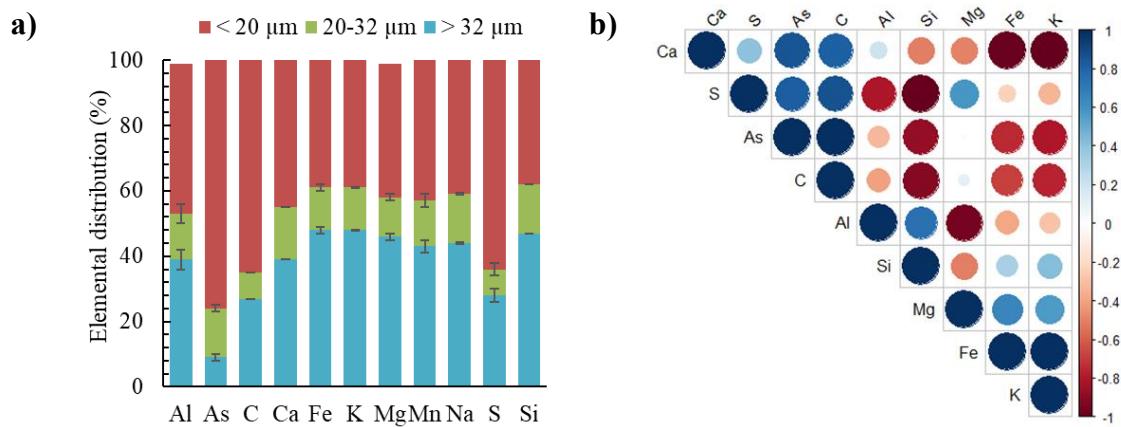
**Table A3** Elemental composition and acid generation assessment (AGA) of fresh and prewashed LFT, as well as the different particle size fraction

	Elemental composition (%)								AGA (kg CaCO <sub>3</sub> /t)				
	Al	As	C	Ca	Fe	K	Mg	S	Si	AP	NP	NNP	NPR
<b>Fresh LFT (2021)</b>	4.6	0.11	0.03	1.9	2.7	1.6	1.6	0.11	25	2.1	2.8	0.66	1.3
<b>Fresh LFT (2023)</b>	4.2	0.08	0.04	1.8	2.4	1.6	2.6	0.12	30	3.8	3.5	-0.30	0.93
<b>Fresh LFT (mean)</b>	4.4	0.09	0.03	1.8	2.5	1.6	2.1	0.09	27	3.2	3.3	0.02	1.1
<b>Prewashed LFT (2021)</b>	5.0	0.11	0.03	2.0	2.7	1.6	1.7	0.07	22	3.6	2.6	-0.98	0.72
<b>&gt;32 <math>\mu\text{m}</math></b>	4.9	0.02	0.04	2.3	2.6	2.5	2.6	0.05	31	1.3	3.1	1.7	2.3
<b>32-20 <math>\mu\text{m}</math></b>	6.2	0.08	0.04	3.1	2.1	1.4	2.2	0.04	31	1.3	3.0	1.8	2.4
<b>&lt;20 <math>\mu\text{m}</math></b>	4.3	0.15	0.10	3.1	2.2	1.5	2.6	0.12	30	3.7	8.5	4.8	2.3

The results showed that the major elements in LFT were Si ( $30 \pm 3\%$ ), followed by Al ( $4.4 \pm 1.8\%$ ), Fe ( $2.5 \pm 0.5\%$ ) and Mg ( $2.1 \pm 0.5\%$ ). Low levels of potential contaminants (As:  $848 \pm 141 \text{ mg/kg}$ ; S:  $1,021 \pm 286 \text{ mg/kg}$ ) confirmed the low sulfide nature of the tailings, which is consistent with previous studies (Marmier et al., 2025; Rakotonimaro et al., 2021). No major differences were observed between fresh and prewashed tailings, except for a 61% decrease in S content following the prewashing step, indicating its occurrence as soluble sulfates in fresh LFT. Minimal release of As, Fe, K, and Mg ( $< 0.05\%$ ) as well as Ca and Na ( $< 0.2\%$ ) were detected in the final prewashing water

(supplementary materials), suggesting that most of these elements were contained in the crystallized solid fraction.

All samples were considered as uncertain acid-generating materials (NNP: -20 to 20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, NPR: ~1 to 2.5), which supports the need to evaluate their geochemical behaviour with kinetic tests such as weathering cells. The results of chemical composition of the different particles size fractions showed that 75% of As and 62% of S were found in the fine fraction (<20 µm), corresponding to 40 ± 3% of the total tailings mass. The coarser fraction (< 32 µm) accounted for 46 ± 3% of the total tailings mass. The distribution of As within size fractions reinforced the role of particle size to the potential release of contaminants from LFT (Fig. A3a). Carbon content was enriched in the fine particles, while other major elements were evenly distributed within the different particle size fractions. Correlation matrices (RStudio, *corrplot* package) indicated strong associations between As, S, C, and Ca (Fig. A3b), suggesting potential sulfide-calcite or sulfate-calcite interactions.



**Figure A3** Elemental distribution (a) and correlation (b) between the particle size fractions

### A.3.1.2 Mineralogical characterization of LFT

The contents of gangue minerals reported from XRD and SEM-EDS analyses were similar (± 15%, considering limitations of each method) and consistent with the chemical

composition, except for feldspath concentration (**Table A4**). Quartz [SiO<sub>2</sub>] was the prevalent mineral identified in LFT, with high contents of plagioclase (16.5–19.5%), biotite (12.0–14.6%), and feldspath (9.0–15.9%). Sulfides and As-bearing minerals were detected at low concentrations (< 1%). SEM-EDS analysis revealed that As was predominantly associated with loellingite, with an As/Fe molar ratio ranging from 0.8/1 to 2.3/1. The EDS acquisition indicated that 20% of high-density particles (> 5 g/cm<sup>3</sup>) contained at least 35% of As. Loellingite was 8-times more abundant than arsenopyrite on the analyzed surface (i.e., 392 grains), suggesting that its oxidation may govern As release. As-bearing minerals were fine-grained (< 5 µm) and highly liberated particles (**Fig. A4**), increasing their reactivity and potential of As mobilization. Inclusions of Co (0.18–1.0%), Ni (0.27–4.1%), and Sb (0.42–0.90%) were observed in arsenopyrite and loellingite grains.

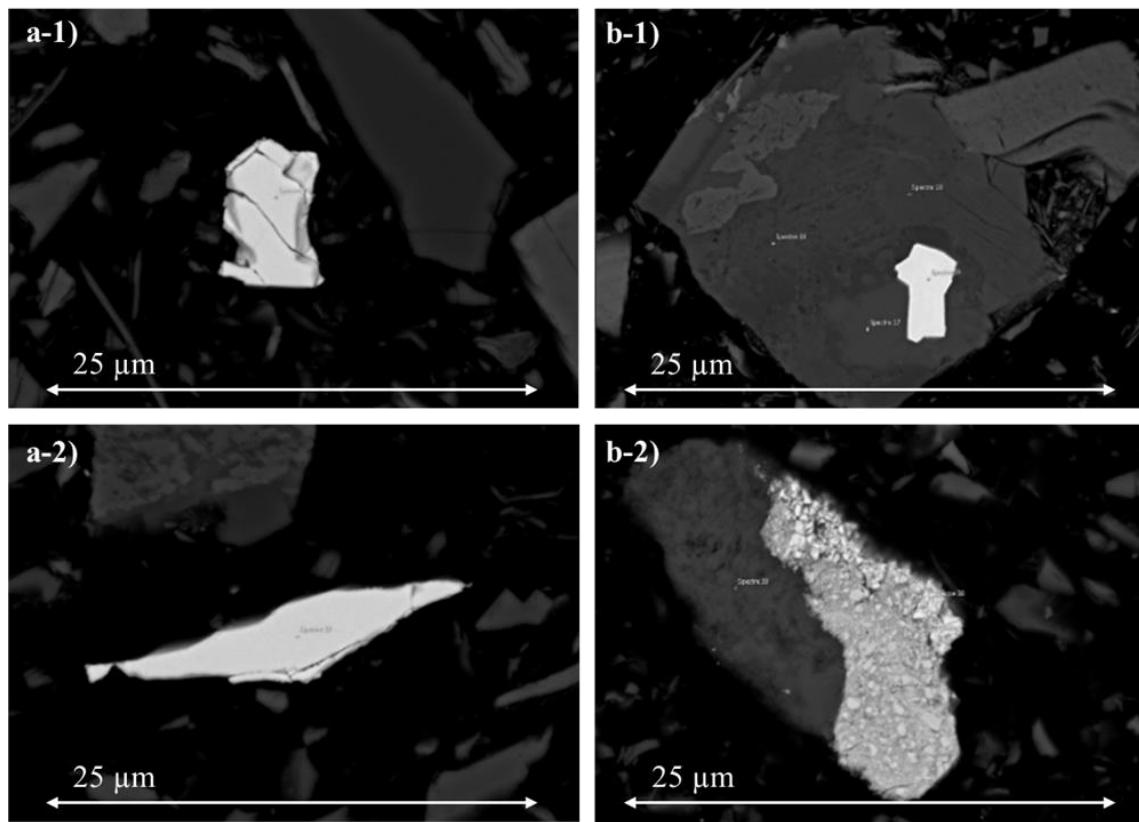
However, caution should be exercised regarding the reliability of the SEM-EDS results. Several analytical limitations affect the accuracy of SEM-EDS quantification in such complex tailings' matrices. The fine particle size (< 5 µm) decreases analytical precision and increases beam-matrix interactions, while the low bulk As content leads to underrepresentation of As-rich phases within the small surface area analyzed (i.e. 392 grains). Consequently, SEM-EDS underestimated the total As concentration compared with bulk ICP-AES measurements (302 mg/kg by EDS vs 848 mg/kg by ICP).

**Table A4** Main gangue minerals, sulfides, and arsenates quantified using XRD and SEM-EDS on LFT

	Quartz	Plagioclase	Biotite	Feldspath	Loellingite	Arsenopyrite	Pyrrhotite
<b>XRD (w/w)</b>	38.2	19.5	12.0	9.0	-	-	-
<b>SEM (v/v)</b>	30.6	16.5	14.6	15.9	0.01	0.002	0.006

As-bearing minerals were fine grained (< 5 µm) and highly liberated particles (**Fig. A4**), increasing their reactivity and potential of As mobilization. Inclusions of Co (0.18–1.0%), Ni (0.27–4.1%), and Sb (0.42–0.90%) were observed in arsenopyrite and loellingite grains. Caution should be exercised in the reliability of the SEM-EDS results as they are not

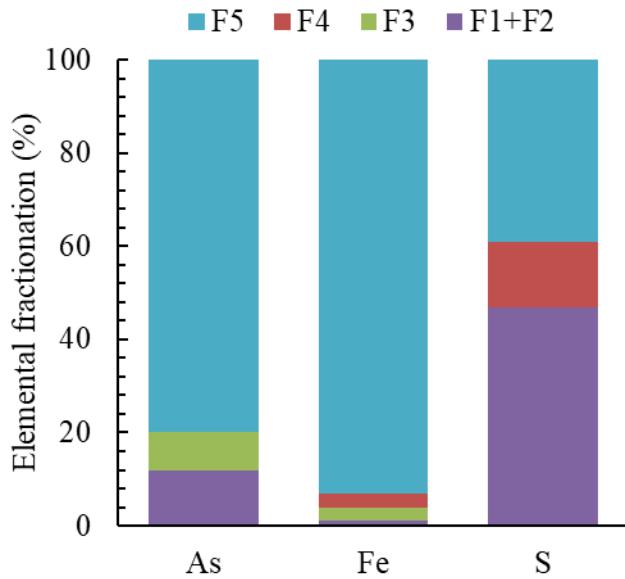
consistent with the chemical composition (As: 302 mg/kg with EDS vs 848 mg/kg with ICP) due to the complex identification of such fine grains.



**Figure A4** SEM-EDS images of loellingite (a) and arsenopyrite (b) particles from LFT

#### A.3.1.3 Fractionation of As, Fe, and S using non-sequential extraction procedure

The results of non-sequential extraction showed that 80% of total As was present in the residual fraction (**Fig. A5**), by association to stable As-bearing minerals rather than mobile or easily leachable phases. Similar proportion of Fe (94%) was found in the residual fraction, supporting the low proportion of Fe-(hydr)oxides in LFT. Sulfur was evenly distributed between the easily soluble (46%) and residual (54%) fractions, indicating that a high portion of S was readily mobilizable and may explain the high sulfate mobility observed during the prewashing step of LFT.



**Figure A5** Fractionation of As, Fe, and S in LFT (F1+F2 – easily exchangeable fraction, F3 – fraction adsorbed onto amorphous Fe-(hydr)oxides, F4 – fraction coprecipitated with or adsorbed on crystalline Fe-(hydr)oxides, and F5 – crystalline solid fraction)

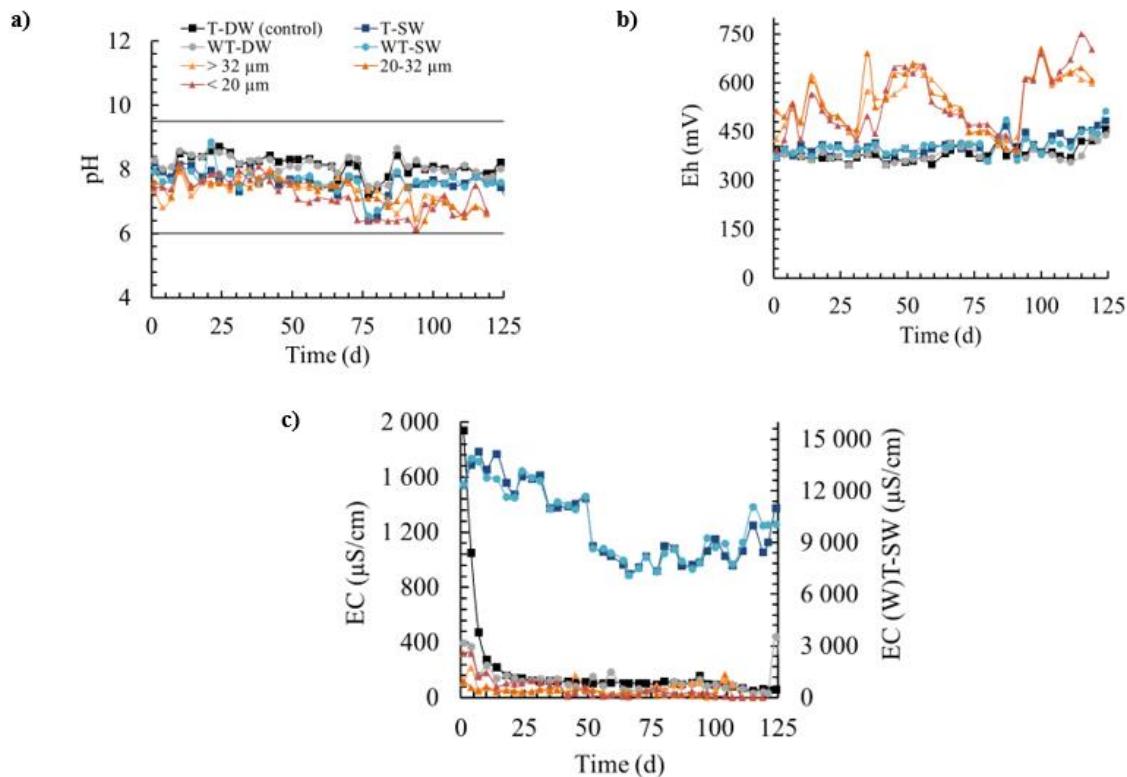
### A.3.2 Geochemical behaviour of LFT

#### A.3.2.1 Evolution of pH, Eh, and electrical conductivity

The pH of weathering cells on fresh and prewashed tailings remained neutral and stable throughout the experiment (**Fig. A6a**), confirming that the tailings were potentially non-acid generating. Results are consistent with the low content of sulfide-bearing minerals in combination with the high content of slow-neutralizing silicates (i.e., 16.5–19.5% plagioclase, 12.0–14.6% biotite) of fresh LFT. For tailings with effluent pH above 7, carbonates may contribute to acid neutralization, even if present in lower amounts than silicates (Moran, 2024). The fine fraction of the tailings (< 20  $\mu\text{m}$ ), and to a lesser extent the intermediate fraction (20–32  $\mu\text{m}$ ), showed a slight decrease in pH over time, which can be due to a higher proportion of fine and liberated reactive minerals (two-time higher S content in the fine fraction) and more oxidizing conditions prone to As-bearing minerals oxidation (**Fig. A6b**).

Eh increased progressively, from 400 up to 700 mV, indicating more oxidizing conditions. The EC showed a general decreasing trend, suggesting an important release of easily

soluble contaminants during the first flushes, also known as the “first flush effect” (Younger & Blachere, 2004). Higher EC in the leachates using saline water was due to the saline solution used for the rinsing ( $6.5 \pm 1.8 \text{ mS/cm}$ ). The evolution of pH, Eh and EC are consistent with kinetic column leaching studies performed on the same material (Marmier et al., 2025) and typical of the physicochemical characteristics of NMD (Nordstrom et al., 2015).



**Figure A6** Evolution of pH (a), Eh (mV) (b), and EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) (c) for fresh (square) and prewashed tailings (circle), different particle size fractions (delta), using deionized water (dark colors) or saline water (clear colors). T: fresh tailings, WT: prewashed tailings, DW: deionized water, SW: saline water

### A.3.2.2 Influence of water salinity on contaminants mobility

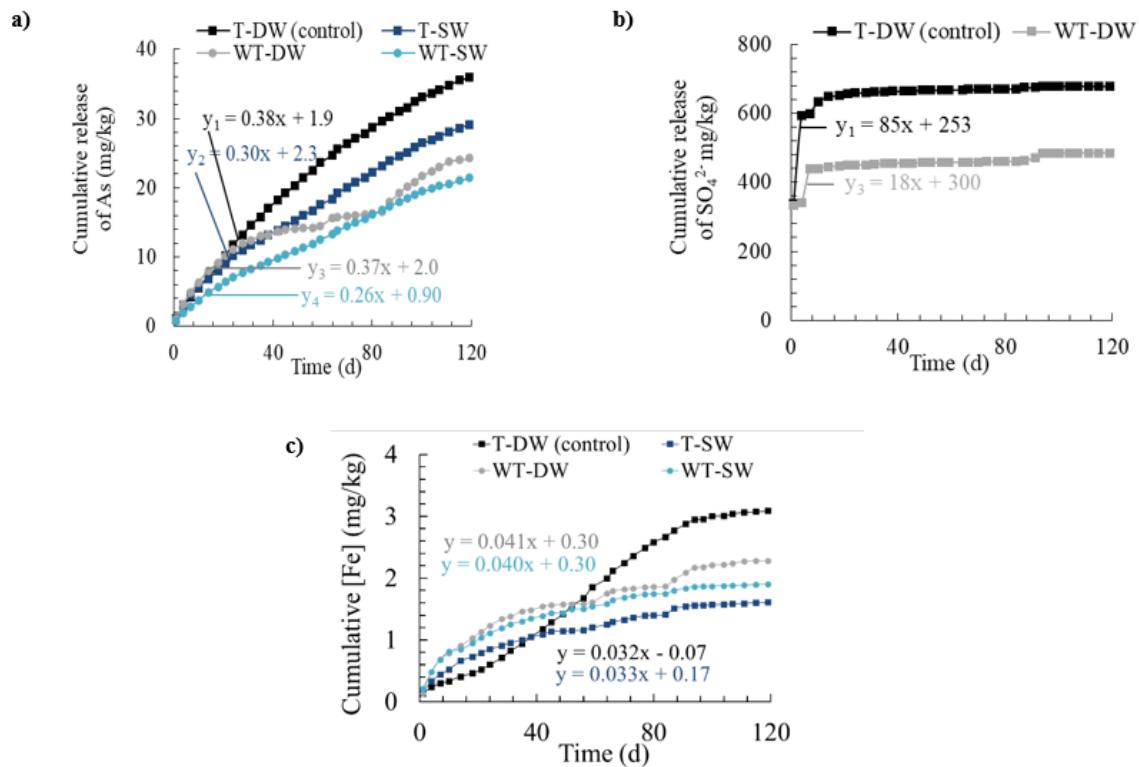
Concentrations of As,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and Fe in the leachates followed a decreasing trend over time, ranging from 3.1 to 0.4 mg/L of As, from 750 to  $< 0.3 \text{ mg/L}$  of S, and from 0.5 to  $< 0.1 \text{ mg/L}$  of Fe (**Supplementary materials**). The concentration of As in the control (T-DW)

decreased insufficiently during the 4-month period of the experiment to reach Canadian federal and Quebec provincial regulations (0.1 mg/L, MDMER) (Minster of Justice, 2024). This highlights the geochemical instability of LFT despite prior desulfurization, caused by the presence of fine and well-liberated particles of loellingite and to a lesser extent of arsenopyrite.

The mobility of As,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and Fe expressed in cumulative charge is presented in **Fig. A7**. At least two different first-order oxidation rates were observed for each sample, but only the first (and higher) leaching rate equations are presented. Coefficients of determination were statistically satisfying ( $R^2$ : 0.879–0.990). The results showed that As and Fe were mobilized at low rates (0.15–0.53 mg/kg/d) throughout the experiment (late to absent plateau), while 50 to 70% of  $\text{SO}_4^{2-}$  were rapidly mobilized during the first 10 days (17.7–85.4 mg/kg/d), aligning with S distribution between the exchangeable and residual fraction (**Fig. 5**). Based on the results, saline water decreased by 13 to 20% the leaching rate of As compared to deionized water. The release of Fe from prewashed tailings followed a similar pattern than with saline conditions in opposition to fresh tailings with deionized water (T-DW), which highlights potential interactions between pore water quality and salinity playing a key role in Fe mobility. In addition, the release of Fe was consistently decreased, suggesting that the formation of secondary Fe-bearing minerals was not inhibited by the presence of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in saline conditions.

These results contrast with previous studies in which  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  enhanced As mobility in pyrite- and arsenopyrite-dominated systems (Zheng et al., 2020; Neil et al., 2014). In those studies,  $\text{Cl}^-$  was proposed to increase As release via (i) the penetration of  $\text{Cl}^-$  ions in the S(0) passivation film occurring at the surface of arsenopyrite, (ii) the faster transformation of Fe-(oxy)hydroxides into hematite, releasing sorbed As, or (iii) the inhibition of Fe-(oxy)hydroxides nucleation by Ostwald ripening. The higher presence of loellingite in LFT and its mineralogical difference may explain the low effect of  $\text{Cl}^-$  in the present study (Zhou et al., 2023b; Drahota et al., 2022). In addition, the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  has been shown to inhibit the release of As by promoting the dissolution of unstable As species and its secondary immobilization (Zhang et al., 2023). Consequently, global salinity had a negligible effect on the oxidative release of As under relevant field condition for the mine site, as previously highlighted by Schudel et al. (2023) and Costis et al. (2021)

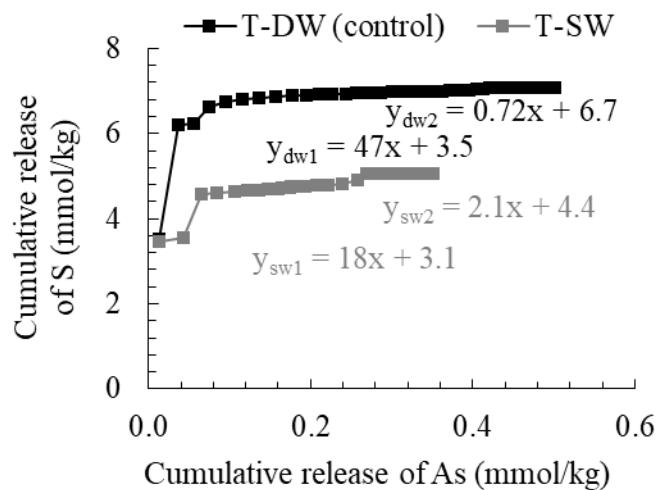
on dissolved metals. The results indicate that the influence of salinity on As mobility was sensitive to the nature of the mineralogical phase and local environment.



**Figure A7** Cumulative evolution of As (a), S (b), and Fe (c) leached from fresh tailings (square), prewashed tailings (circle), using deionized water (dark colors) or saline water (clear colors). T: fresh tailings, WT: washed tailings, DW: deionized water, SW: saline water

Prewashed tailings exhibited lower contaminants leaching compared to unwashed tailings in the presence of both deionized and saline water. The cumulative leaching of As was decreased by a factor of 1.5 in prewashed tailings in comparison to unwashed tailings, but the effect was insufficient to mitigate As-NMD generation. Therefore, the prewashing of the low-sulfide tailings before filtration to improve the quality of pore water may not be a sufficient method to mitigate As mobility with the large amounts of water used ( $2.7 \text{ m}^3$  of “clean” water per t of LFT).

Cumulative molar ratios of As and S were calculated based on the composition of weathering cell leachates (Fig. A8). Results showed As/S molar ratio higher than stoichiometric ratios of arsenopyrite and a decreasing trend throughout the experiment until reaching an equilibrium, aligning with the high solubilization of sulfates during the first 10 days (Fig. A8). The initial ratio was 2.5-times higher from unwashed than prewashed tailings which is consistent with the 61% solubilization of sulfates observed during the prewashing step. In opposition, the final ratio in the leachates from fresh tailings reached a value lower than the stoichiometry of arsenopyrite (0.9–1.1), confirming that As was additionally mobilized through loellingite oxidation and/or Fe-oxides dissolution.

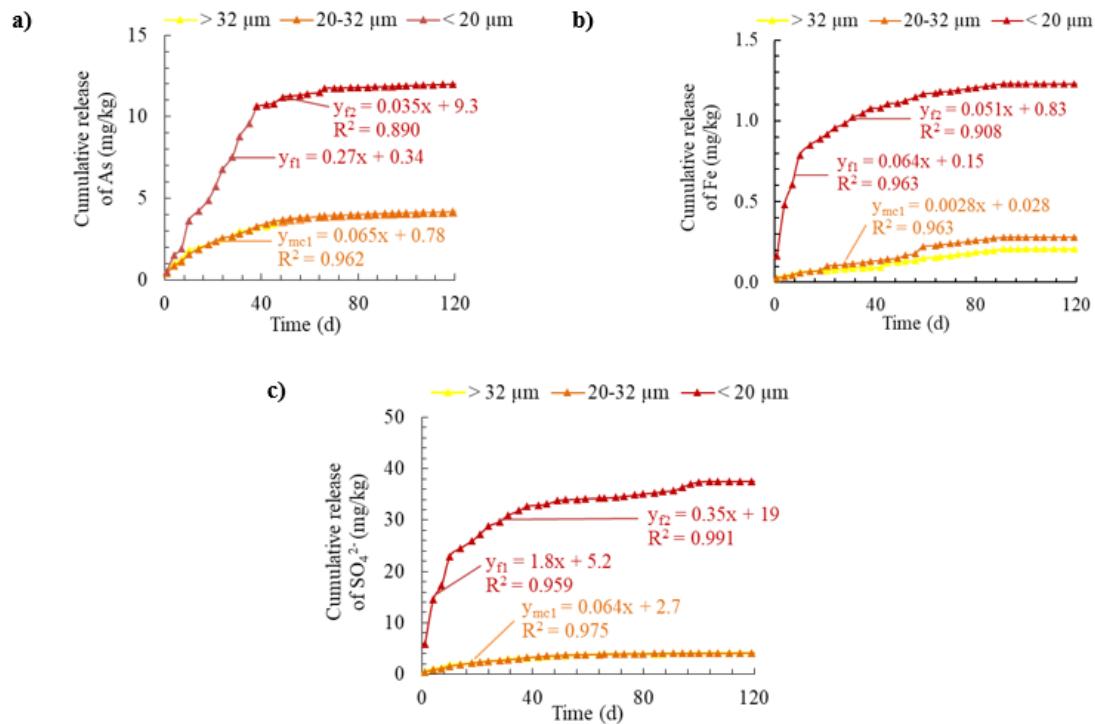


**Figure A8** Cumulative molar ratio of S and As from fresh (black) and prewashed (grey) tailings using deionized water

### A.3.2.3 Influence of particle size on contaminants mobility

The cumulative amounts of As,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and Fe leached from the different particle size fractions and their first order leaching rate equations are presented in Fig. A9. The mobility of As and  $\text{SO}_4^{2-}$  followed similar leaching rates in the intermediate and coarse fractions (points overlapped) that were 4- and 28-times lower than in the fine fraction respectively. A 15% difference was observed between the final cumulative leached contents of Fe

between the intermediate and the coarse fractions, while its leaching rate was twice as high in the fine fraction.



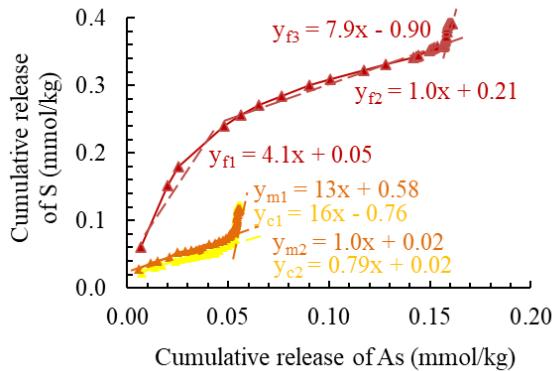
**Figure A9** Cumulative evolution of As (a), S (b), and Fe (c) leached from fresh tailings (square) and the different particle size ranges (delta) including the coarse (> 32 μm) (yellow), intermediate (20-32 μm) (dark orange) and fine (< 20 μm) (red) fractions

For the fine fraction, the cumulative evolution of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Fe exhibited two distinct first-order leaching rates. A rapid initial stage dominated during the first 10 days, followed by a slower release phase before reaching an equilibrium, after 87 and 102 days, respectively. Arsenic displayed a similar two-stage behaviour, although the first phase of reactivity was longer (40 days vs. 10 days) and the equilibrium was reached after 60 days. This two-stage behaviour was not observed in the coarser fractions, which showed a single first-order leaching rate. This difference is attributed to the higher reactivity of the fine fraction, which exhibits higher specific surface area and contains 2- to 8-times higher concentrations of As and S (Table A3). Consequently, the fine fraction undergoes a fast initial oxidation of exposed As-bearing minerals and sulfides. As oxidation progresses, the

formation of secondary Fe-(oxy)hydroxides likely limits Fe release and promotes partial As retention via adsorption or coprecipitation (Cheng et al., 2009), consistent with the observed slower second kinetic rate. The final cumulative contents of As, S, and Fe in the fine fraction were 65 to 77% higher compared to the coarser fractions but represented only 6 to 12% of the total concentration of the contaminants present in the LFT.

The highest As leaching rate was estimated at 0.27 mg/kg/d, corresponding to  $3.10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s. This value is close to the reported oxidation rates of arsenopyrite at pH 6 to 7 with 10<sup>-5</sup> mol/L of dissolved oxygen ( $10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s) (Yu et al., 2007; Walker et al., 2006). The results are inconsistent with recent findings reporting greater oxidation rates of loellingite compared to arsenopyrite in As-rich ores and concentrates (55–65% of loellingite and 45–55% of arsenopyrite) (Drahota et al., 2022; Battistel et al., 2021), possibly because of the very low As content in studied LFT. The low mobility of Fe (**Fig. A9b**) suggests that this element was immobilized through secondary precipitation, which can influence the mobility of As through coprecipitation (Cheng et al., 2009).

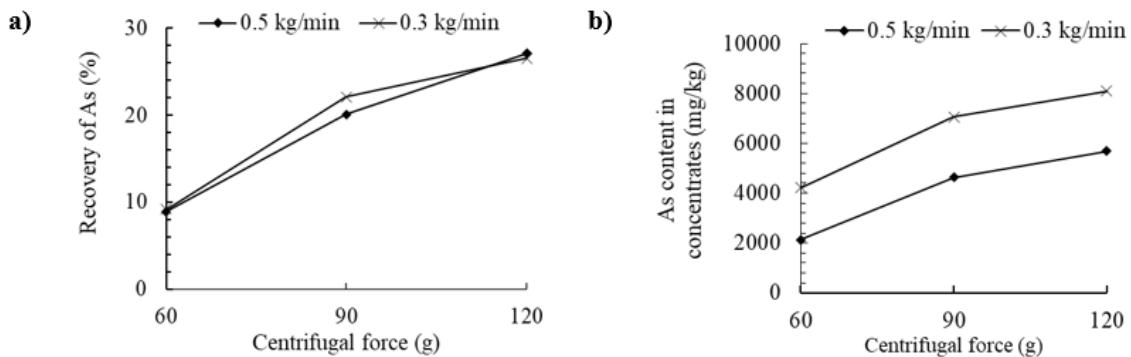
The cumulative molar ratios of S and As of the fine fraction ( $y_f$ ) followed three first-rate order equations, in opposition to only two for coarser fractions ( $y_m$  and  $y_c$ ) (**Fig. A10**). The high initial S/As molar ratio in the fine fraction may have been caused by a greater occurrence of S-rich water within the pores of finer particles. Then, the release of S and As were consistent with the stoichiometric ratios of arsenopyrite (0.9–1.1) despite its lower content in the tailings. The fractionation of S within the easily leachable mineralogical phase biased the results and made difficult to confirm that loellingite oxidation was the main contributor to As mobility. In the final stage of the experiment, S/As molar ratios increased up to 8–16 due to the reaching of an equilibrium in the release of As.



**Figure A10** Cumulative molar ratio of S and As from fresh (black) and prewashed (grey) tailings using deionized water

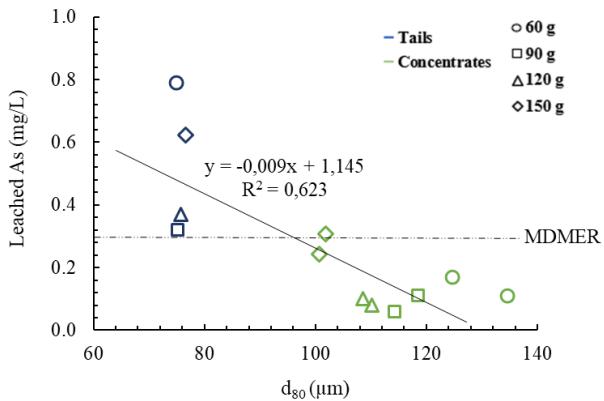
### A.3.3 Mine drainage prevention using gravimetric separation

Previous results showed that fine particles largely contributed to As leaching in laboratory weathering cells, thus tailings were reprocessed using a Knelson concentrator to separate the denser and finer particles, as main contributors to As-NMD. The As recovery and contents in concentrates depending on the centrifugal forces and the feed rates used are presented in **Fig. A11**. The efficiency of gravity separation was satisfactory (20–60%) based on previous studies carried out with fine materials (< 50 µm) (Abaka-Wood et al., 2019; Sabah & Kotlkah, 2014). The recovery of As reached 35–40% by performing a second consecutive separation step. This corresponds to the mass fraction of coarse particles in the tailings and suggest that particles finer than 32 µm were not recovered, due to their lower centrifugal sedimentation caused by a low mass-to-surface ratio and higher electrostatic repulsion (Wills & Finch, 2015). Higher centrifugal forces increased As recovery, likely due to enhanced sedimentation of denser minerals, while lower feed rates did not affect recovery but decreased entrainment effects, thereby increasing As contents in concentrates (Marion et al., 2019).



**Figure A11** Recovery of As (a) and its content in Knelson concentrates (b) at 0.5 kg/min (diamonds) and 0.3 kg/min (crosses)

The mobility of As from gravity separation tails and concentrates was assessed using a FLT (Fig. A12). The results showed that As was 3- to 7-times less mobile in As-rich concentrates than in As-depleted tails because of their coarser particle size distribution ( $d_{80} = 114 \mu\text{m}$  for As-rich concentrate vs  $78 \mu\text{m}$  for As-depleted tails). The mobility of As from As-depleted tails was similar to initial LFT (0.8 mg/L). This indicates that gravity separation was not effective to separate easily leachable fine particle from LFT. This has resulted in non-negligible releases of As at concentrations from the Knelson's tails, while concentrates mostly complied with Canadian regulation (MDMER, Minister of Justice, 2024). Although the release of As from As-rich concentrates was lower than the untreated tailings, it only represented 3% of the amount of As-NMD and consumed 10-times more fresh water than a prewashing step, indicating that Knelson concentrators were not an efficient management method to limit As-NMD generation from LFT. The use of ultrafine separators (e.g., Falcon, hydrocyclones) could be of interest to separate As-bearing particles from the fine fraction and therefore decrease to the amounts of problematic tailings to be disposed in tailings storage facilities (Nayak et al., 2021). The study highlights that evaluating the performance of a separation process should not be restricted to recovery rates when used for environmental purposes.



**Figure A12** Mobility of As from tails (blue) and concentrates (green) depending on their particle size distribution.

#### A.4 Conclusion

The objective of this study was to better understand and discriminate the sources of As mobility from loellingite-bearing LFT and their geochemical behaviour under different conditions of particle size distribution and water quality. Water salinity and tailings particle size were evaluated as key factors influencing As,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and Fe mobility, as well as the long-term stability of LFT, using kinetic weathering cells. Tailings characterization showed that As was present in low concentrations (< 0.1% w/w) and was mainly found in the fine fraction (< 20 µm), accounting for 75% of total As in LFT. Loellingite (0.04% w/w) and, to a lesser extent, arsenopyrite (0.004% w/w), were the main As-bearing minerals identified, predominantly found in the residual fraction (80%). The mobility of As from all samples was low (< 5%), while still exceeding Canadian criteria of 0.1 mg/L for final effluent discharge in the environment.

This study also gives new insights on the effect of salinity on As mobility, as well as the efficiency of integrated management options for LFT. High salinity (1,970 mg/L of  $\text{Cl}^-$ , 3,480 mg/L of  $\text{SO}_4^{2-}$ ) unexpectedly inhibited As, Fe, and S leaching by 10 to 50% from low As-bearing LFT. Consequently, prewashing the LFT decreased sulfur content by 60% but had a marginal impact (factor 1.5) on As mobility. A prewashing step alone was proven insufficient as a mitigation strategy for As-NMD generation from LFT. Mechanisms preventing the oxidative dissolution of loellingite-rich LFT in saline conditions are still to

be identified. Further mineralogical analyses on LFT using X-ray adsorption near-edge structure spectroscopy may help to determine the interactions between anions and loellingite.

The fine fraction was the most challenging for contaminants mobility and acidification potential, due to a higher surface specific area and greater contents of arsenates and sulfides. Gravity separation using a Knelson concentrator was effective in separating the LFT in a high-As (tails) and low-As (concentrates) leaching materials, although the latter only accounted for 3% of LFT mass. Difficulties in concentrating fine particles (< 32  $\mu\text{m}$ ) were encountered, resulting in twice the release of As from As-depleted tails compared to As-rich concentrates.

The findings of this study challenge the effect of water salinity on As-rich tailings and negate the potential of prewashing steps and gravity separation as alternatives to restoration covers to prevent As-NMD in the long-term. Further research should focus on: i) the mechanisms controlling As immobilization in loellingite-rich environments using stability tests on pure loellingite in saline water, and ii) the potential of hydrometallurgical separation or stabilization methods (e.g., passivation, co-disposal, cementation) to prevent As-NMD from loellingite-bearing LFT.

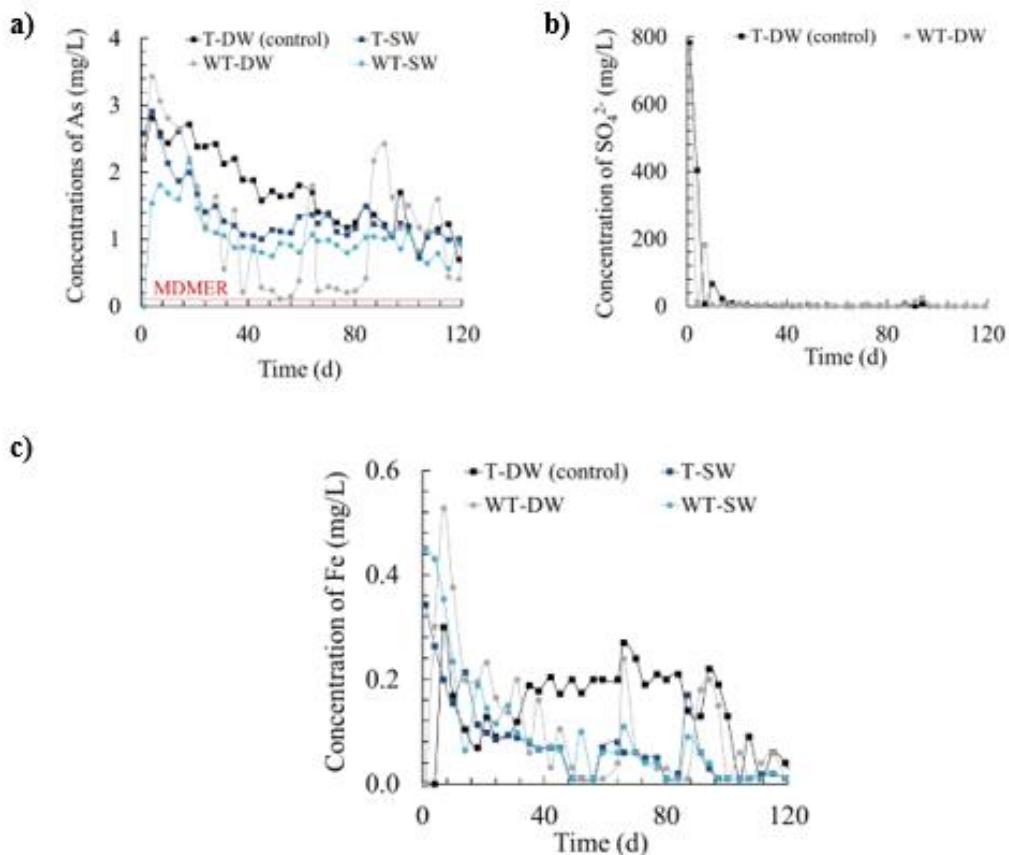
## A.5 Supplementary materials

**Table A5** Detailed chemical composition of low sulfide filtered tailings retrieved from ICP-OES analysis

Elements	Concentration
<b>Major elements (%)</b>	
Al	460 ± 0.48
Ca	1.85 ± 0.16
Fe	2.72 ± 0.04
K	1.62 ± 0.03
Mg	1.58 ± 0.12
Na	1.01 ± 0.10
Si	23.7 ± 2.7
Ti	0.29 ± 0.01
<b>Minor elements (ppm)</b>	
As	1014 ± 123
Ba	380 ± 13
Cr	341 ± 37
Cu	59.0 ± 32.1
Li	122 ± 75
Mn	580 ± 4
Ni	50.8 ± 13.7
Pb	45.1 ± 12.7
Sr	434 ± 16
Zn	49.6 ± 46.2

**Table A6** Physicochemical characterization of water after the prewashing step of LFT

Prewashing step	Water volume (mL)	pH	EC (µS/cm)	Elements	Concentration (mg/L)
Step 1	353	9.47	767	As	0.03
				Ca	6.99
				Mg	0.07
				K	2.30
				Si	0.40
				Na	4.10
				S	114
				As	0.02
				Ca	0.52
				Mg	0.02
Step 2	353	7.27	157	K	0.32
				Si	0.33
				Na	1.10
				S	19.0
				As	0.01
				Ca	0.07
				Mg	< 0.02
Step 3	353	7.19	55.6	K	0.11
				Si	0.19
				Na	0.14
				S	2.89



**Figure A13** Punctual concentrations of a) As, b) S, and c) Fe leached from fresh tailings (square), prewashed tailings (circle), using deionized water (dark colors) or saline water (clear colors). T: fresh tailings, WT: washed tailings, DW: deionized water, SW: saline water

### Acknowledgements

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program (CRC) and the industrial partners of the Research Institute on Mines and Environment (RIME) - University of Québec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT) - Polytechnique Montréal, including Agnico Eagle, Dhilmar, Iamgold, Canadian Malartic Mine, Raglan Mine – a Glencore Company and Rio Tinto.

## References

- Abaka-Wood, G.B., Quast, K., Zanin, M., Addai-Mensah, J., & Skinner, W. (2019). A study of the feasibility of upgrading rare earth elements minerals from iron oxide-silicate rich tailing using Knelson concentrator and Wilfley shaking table. *Powder Technology*, 344, 897-913. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.005>
- Ait-Khouia, Y., Benzaazoua, M., Elghali, A., Chopard, A., & Demers, I. (2022). Feasibility of reprocessing gold tailings: Integrated management approach for the control of contaminated neutral mine drainage. *Minerals Engineering*, 187, 107821. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107821>
- ASTM. (2010). Standard test methods for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass D2216-10S. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 7 p.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Beriner, L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. In: Presses Internationale de Polytechnique, Polytechnique Montréal, Montréal, QC, Canada.
- Barago, N., Pavoni, E., Floreani, F., Crosera, M., Adami, G., Lenaz, D., & Covelli, S. (2023). Hydrogeochemistry of thallium and other potentially toxic elements in neutral mine drainage at the decommissioned Pb-Zn Raibl mine (Eastern Alps, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 245, 107129. <https://doi.org/10.1016/j.jexplo.2022.107129>
- Bashir, R., Ahmad, F., & Beddoe, R. (2020). Effect of climate change on a monolithic desulphurized tailings cover. *Water*, 12(9), 2645. <https://doi.org/10.3390/w12092645>
- Battistel, M., Stolze, L., Muniruzzaman, M., & Rolle, M. (2021). Arsenic release and transport during oxidative dissolution of spatially-distributed sulfide minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124651. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124651>
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A. M., & Archambault, M. (2004). Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1113-1>
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédition du drainage minier acide. *Environnement, Ingénierie et Développement*, 66, 14-30. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.340>
- Bowell, R. J., Alpers, C. N., Jamieson, H. E., Nordstrom, D. K., & Majzlan, J. (2014). The environmental geochemistry of arsenic—an overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1), 1-16. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.1>
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., & Zhao, J. (2009). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems.

- Cochand, M., Molson, J., & Lemieux, J. M. (2019). Groundwater hydrogeochemistry in permafrost regions. *Permafrost & Periglacial Processes*, 30(2), 90-103. <https://doi.org/10.1002/ppp.1998>
- Costis, S., Coudert, L., Mueller, K., Neculita, C. M., & Blais, J. F. (2021). Behaviour of flotation tailings from a rare earth element deposit at high salinity. *Journal of Environmental Management*, 300, 113773. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113773>
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & Gonzalez, I. (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16, 809-819. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Davies, M. (2011). *Filtered dry stacked tailings—the fundamentals*. In, Proceedings Tailings and Mine Waste, November 6-9, Vancouver, BC, Canada, 9 p.
- Demers, I., & Pabst, T. (2020). Alternative and innovative integrated mine waste management approaches. In, Hard rock mine reclamation, Bussière, B. & Guittonny, M, CRC Press, Boca Raton, 321-349.
- Dettrick, D., Bourgeot, N., Costelloe, J., Yuen, S., & Arora, M. (2019). The effect of particle size on mine waste sulfide oxidation rates and conceptual treatment costs. *Mine Water and the Environment*, 38, 735-745. <https://doi.org/10.1007/s10230-019-00641-1>
- Drahota, P., Ettler, V., Culka, A., Rohovec, J., & Jedlička, R. (2022). Effect of relative humidity on oxidation products of arsenopyrite and löllingite. *Chemical Geology*, 605, 120945. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120945>
- Harmer, S. L., & Nesbitt, H. W. (2004). Stabilization of pyrite (FeS<sub>2</sub>), marcasite (FeS<sub>2</sub>), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs<sub>2</sub>) surfaces by polymerization and auto-redox reactions. *Surface Science*, 564(1), 38-52. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.199>
- Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., & Raudsepp, M. (2007). Measures and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types. *Environmental Geology*, 52, 1173-1185. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0555-z>
- Khalil, A., Argane, R., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., & Hakkou, R. (2019). Pb-Zn mine tailings reprocessing using centrifugal dense media separation. *Minerals Engineering*, 131, 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.023>
- Kim, E. J., Jeon, E. K., & Baek, K. (2016). Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA. *Chemosphere*, 152, 274-283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.005>
- Lara, J., Pornillos, E., & Muñoz, H. (2013). *Geotechnical-geochemical and operational considerations for the application of dry stacking tailings deposits—state-of-the-art*. In: Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Seminar on Paste and Thickened Tailings, 249-260. Belo Horizonte, Brazil.

- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). *Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage*. In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage, May 31-June 6, Vancouver, BC, Canada, 451-464.
- Lengke, M. F., Sanpawanitchakit, C., & Tempel, R. N. (2009). The oxidation and dissolution of arsenic-bearing sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 47(3), 593-613. <https://doi.org/10.3749/canmin.47.3.593>
- Liang, H., & Thomson, B. (1992). Minerals and mine drainage. *Water Environment Research*, 81. <https://doi.org/10.2175/106143009X12445568400179>
- Liu, Y., Mu, S., Bao, A., Zhang, D., & Pan, X. (2015). Effects of salinity and (an)ions on arsenic behavior in sediment of Bosten Lake, Northwest China. *Environmental Earth Sciences*, 73, 4707-4716. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3755-y>
- Marion, C., Langlois, R., Kökkiliç, O., Zhou, M., Williams, H., Awais, M., Rowson, N.A., & Waters, K.E. (2019). A design of experiments investigation into the processing of fine low specific gravity minerals using a laboratory Knelson concentrator. *Minerals Engineering*, 135, 139-155. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.023>
- Marmier, V., Plante, B., Demers, I., & Benzaazoua, M. (2025). The use of EDTA leaching method to predict arsenic and antimony neutral mine drainage from the Eleonore tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 273, 107734. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2025.107734>
- McLaughlin, J., & Stuparyk, R. (1994). *Evaluation of low sulphur rock tailings production at Inco's Clarabelle Mill*. In: Proceedings of the 26<sup>th</sup> Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, January 18-20, Ottawa, ON, Canada, 15 p.
- Minister of Justice. (2024). Metal and diamond mining effluent regulations (MDMER). Fisheries act, SOR/2002-22, Canada, 82 p. Viewed 19 09 25. <https://laws-689.lois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2002-222.pdf>
- Moran, K. A. (2024). Case study #80: Silicate neutralization potential focusing on plagioclase, and the MDAG silicate NP model. MDAG Publishing, Surrey, BC.
- Nayak, A., Jena, M., & Mandre, N. (2021). Application of enhanced gravity separators for fine particle processing: An overview. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7, 315-339. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00343-5>
- Neil, C. W., Yang, Y. J., Schupp, D., & Jun, Y.S. (2014). Water chemistry impacts on arsenic mobilization from arsenopyrite dissolution and secondary mineral precipitation: Implications for managed aquifer recharge. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4395-4405. <https://doi.org/10.1021/es405119q>
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & 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>
- Pakostova, E., McAlary, M., Marshall, S., McGarry, S., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2022). Microbiology of a multi-layer biosolid/desulfurized tailings cover on a mill tailings impoundment. *Journal of Environmental Management*, 302, 114030. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114030>

- Qu, H., Ding, K., Ao, M., Ye, Z., Liu, T., Hu, Z., Cao, Y., Morel, J-L., Baker, A.J., Tang, Y., Qiu, R., & Wang, S. (2024). New insights into the controversy of reactive mineral-controlled arsenopyrite dissolution and arsenic release. *Water Research*, 262, 122051. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122051>
- Qureshi, A., Bussière, B., Benzaazoua, M., Lessard, F., & Boulanger-Martel, V. (2021). Geochemical assessment of desulphurized tailings as cover material in cold climates. *Minerals*, 11(3), 280. <https://doi.org/10.3390/min11030280>
- Rakotonimaro, T. V., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2021). Compaction of peat cover over desulfurized gold mine tailings changes: Arsenic speciation and mobility. *Applied Geochemistry*, 128, 104923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104923>
- Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Gagnon, M. (2020). A geochemical evaluation of a monolayer cover with an elevated water table for the reclamation of the Doyon-Westwood tailings ponds, Canada. *Environmental Earth Sciences*, 79(2), 58. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8797-8>
- Sabah, E., & Koltka, S. (2014). Separation development studies on the beneficiation of fine lignite coal tailings by the Knelson concentrator. *Energy & Fuels*, 28(7), 4819-4827. <https://doi.org/10.1021/ef500708j>
- Schudel, G., Plante, B., Bussière, B., Boulanger-Martel, V., & McBeth, J. M. (2023). Sulfide oxidation during the simulated weathering of pyrrhotite-rich tailings: Impacts of freeze-thaw cycles and chloride salinity. *Cold Regions Science & Technology*, 209, 103802. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2023.103802>
- Smedley, P.L., & Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Sobek, A.A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., & Smith, R. M. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils. EPA-600/2-78-054. U.S. Government Print Office, Washington, DC, USA.
- Stolze, L., Battistel, M., & Rolle, M. (2022). Oxidative dissolution of arsenic-bearing sulfide minerals in groundwater: Impact of hydrochemical and hydrodynamic conditions on arsenic release and surface evolution. *Environmental Science & Technology*, 56(8), 5049-5061. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00309>
- Taskinen, A., Kauppila, P. M., Tornivaara, A., Heino, N., Kurhila, M., Tiljander, M., & Korhonen, T. (2018). Improving the environmental properties of arsenic and sulphide rich Kopsa Au-Cu ore tailings through optimised mineral processing. *Bulletin of the Geological Survey of Finland*, 408, 59-82. <https://doi.org/10.30440/bt408.4>
- Turunen, K., Backnäs, S., Neitola, R., & Pasanen, A. (2016). Factors controlling the migration of tailings-derived arsenic: A case study at the Yara Siilinjärvi site. *Mine Water and the Environment*, 35(4), 407-420. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0393-5>

- Walker, F.P., Schreiber, M.E., & Rimstidt, J.D. (2006). Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70(7), 1668-1676. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.010>
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment*, 366(2), 701-721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>
- Yin, M., Tsang, D.C.W., Sun, J., Wang, J., Shang, J., Fang, F., Wu, Y., Liu, J., Song, G., Xiao, T., Chen, D. (2020). Critical insight and indication on particle size effect towards uranium release from uranium mill tailings: Geochemical and mineralogical aspects. *Chemosphere*, 250, 126315. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126315>
- Younger, P.L., & Blachere, A. (2004). *First-flush, reverse first-flush and partial first-flush: Dynamics of short- and long-term changes in the quality of water flowing from deep mine systems*. Proceedings of the 10<sup>th</sup> Annual British Columbia ML/ARD Workshop. Newcastle University, Canada.
- Yoo, K., Lee, K., Park, H., & Wang, J.-P. (2011). The extraction of arsenic from tailing using NaOH and NaHS. *Geosystem Engineering*, 14(4), 165-168. <https://doi.org/10.1080/12269328.2011.10541346>
- Yu, Y., Zhu, Y., Gao, Z., Gammons, C.H., & Li, D. (2007). Rates of arsenopyrite oxidation by oxygen and Fe(III) at pH 1.8–12.5 and 15–45 C. *Environmental Science & Technology*, 41(18), 6460-6464. <https://doi.org/10.1021/es070788m>
- Zheng, K., Li, H., Wang, S., Feng, X., Wang, L., & Liu, Q. (2020). Arsenopyrite weathering in sodium chloride solution: Arsenic geochemical evolution and environmental effects. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122502>
- Zhou, S., Gan, M., Wang, X., Zhang, Y., Fag, Y., Gu, G., Wang, Y., & Qiu, G. (2023). ROS formation driven by pyrite-mediated arsenopyrite oxidation and its potential role on arsenic transformation. *Journal of Hazardous Materials*, 443(Part A), 130151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130151>
- Zhou, X., Zhang, Z.-F., Bao, C.-J., Chen, M.-J., Pan, G., Wan, R., Wang, J.S., & Yang, H. (2023b). Impact of H<sub>2</sub>O on the microscopic oxidation mechanism of lollingite: Experimental and theoretical analyses. *Langmuir*, 39(3), 1019-1033. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02545>

## ANNEXE B FE-BASED INORGANIC AND ORGANOMETALLIC PASSIVATION OF LOELLINGITE TAILINGS: NUMERICAL OPTIMIZATION AND MID-TERM STABILITY (ARTICLE 2)

Cet article a été soumis le 17 novembre 2025 dans la revue *Journal of Environmental Chemical Engineering*. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

### Autrices

Eléonore Lagae Capelle<sup>1</sup>, Lucie Coudert<sup>1\*</sup>, Isabelle Demers<sup>1</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>1</sup>, Josianne Lefebvre<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute on Mines and Environment (RIME), University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada

<sup>2</sup>Polytechnique Montreal, Department of Engineering Physics, Montreal, QC, Canada

### Credit authorship contribution statement

**Eleonore Lagae Capelle:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Lucie Coudert:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - review and editing. **Isabelle Demers:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Co-supervision, Writing - review and editing. **Carmen Mihaela Neculita:** Co-supervision, Writing - review and editing.

### Highlights

- Fe-silicates was evaluated as a novel passivation path for As-containing tailings.
- The influence on contact and drying time of passivation was clarified.
- The geochemical stability of passivated tailings was demonstrated over 4 months.
- Fe-silicates passivation was effective at 80–94% and outperformed Fe-catechol.
- As was immobilized through the formation of secondary Fe-(oxy)hydroxides.

## Abstract

Due to improved geotechnical stabilities, filtered tailings are gaining increasingly attention in gold mining exploitation. But their geochemical instability can be responsible of the generation of arsenic- and antimony-contaminated neutral mine drainage (As/Sb-NMD), challenging the need for source control prevention strategies. The main objective of the present study was to evaluate the efficiency and mid-term stability of Fe-based passivation to stabilize As- and Sb-bearing tailings under repeated wetting–drying cycles over 4 months, while identifying the mechanisms involved in As- and Sb immobilization. Two Fe-based passivation approaches were compared based on the use of: (i) an inorganic Fe-silicate complex and (ii) an organometallic Fe-catechol complex designed for carrier-microencapsulation of reactive As-bearing minerals. A Box–Behnken experimental design was used to optimize reagent concentration, contact time, and drying time and passivation efficiency was assessed through static and kinetic leaching tests, complemented by mineralogical and parallel extraction analyses to better identify the fractionation of As and to a lesser extent of Sb. Under optimal conditions, Fe-silicates passivation decreased As and Sb mobility by 75–81% and maintained As concentrations in the leachate below the Canadian regulatory limit (0.1 mg/L) up to 4-times faster than in untreated samples. In contrast, Fe-catechol passivation reduced short-term As leaching by about 50% but showed a continuous release of As over 120 days, which might be attributed to the progressive formation of mobile As-catecholate complexes. Mineralogical and fractionation data showed that Fe-silicates seemed to favor the formation of more crystalline Fe-coating layers in which As and Sb were incorporated, resulting in higher passivation efficiency compared to Fe-catechol passivation treatment.

These findings demonstrate that Fe-silicates passivation seems to be a performant approach to stabilize loellingite-containing filtered tailings, supporting its consideration as a promising preventive As/Sb-NMD control strategy, while underlining the need to further investigate treatment performance under variable redox and climatic conditions.

**Keywords:** Microencapsulation, desulfurized tailings, stabilization, prevention, contaminated neutral drainage

## B.1 Introduction

Dry stacking of filtered tailings is gaining attention in mining practices to reduce the risk of catastrophic dam failures, decrease the footprint of tailings storage facilities, and enhance water recovery (Furnell et al., 2022). However, low sulfide filtered tailings display increased minerals' reactivity when exposed to O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which promotes the generation of contaminated neutral mine drainage (NMD) worldwide (Marmier et al., 2025; Barago et al., 2023). The gold mining industry is particularly affected by arsenic (As) and antimony (Sb) leaching, two hazardous metalloids with similar geochemical behavior that frequently co-occur within gold ores (Álvarez-Ayuso, 2021; Lum et al., 2023; Smedley & Kinniburgh, 2002). Current practices of passive or active treatment of As/Sb-NMD are challenging (Prépilková et al., 2022) due to the high mobility of As and Sb under neutral pH (Cheng et al., 2020), the co-presence of metals and the presence of salinity that can enhance As mobility (Zheng et al., 2020), as well as potential instability of As-bearing post-treatment residues (Coudert et al., 2020). Considering their adverse effects on ecosystems and the complexity of As-NMD treatment, the management of As/Sb-NMD therefore emphasized the need for upstream source control rather than relying solely on end-of-pipe water treatment. In this context, prevention strategies that limit the oxidation of As- and Sb-bearing tailings and the associated generation of As-NMD in short- to mid-term (i.e., before the disposal of additional tailings lifts are deposited) are of particular interest (Álvarez-Ayuso, 2021).

Among the latest source control strategies, surface passivation has emerged as a promising and cost-effective option, as it forms protective layers on reactive minerals surface to limit O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and bacteria access (Fan et al., 2024; Kang et al., 2024). Passivation techniques are increasingly investigated to decrease As and Sb mobility from tailings, but studies explicitly targeting Sb-contaminated matrices and focusing on NMD prevention (rather than acid mine drainage) are relatively scarce (Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso, 2025; Álvarez-Ayuso, 2021; Roy et al., 2020). These techniques can be classified according to the mechanisms by which passivation layers are formed, which are governed by the nature of coating reagents. Organic reagents, such as silanes or amines, have been tested for the coating of pure pyrite (Gong et al., 2021; Li et al., 2021) and sulfidic tailings (Shu et al., 2012), decreasing sulfides oxidation by 60–90% under acidic and neutral

conditions. However, major concerns about the toxicity and long-term stability of organic coatings strongly limited their industrial applicability, leading to the development of inorganic passivation techniques.

In the last decade, inorganic reagents have been investigated to inhibit the oxidation of pure pyrite (Kang et al., 2024; Fan et al., 2017), sulfidic tailings (Kollias et al., 2022, 2019) and waste rocks (Butar Butar et al., 2025). In these systems, Fe ions released during a pre-oxidation step with  $H_2O_2$  react with inorganic ligands to form passivation layers on mineral surfaces (Tu et al., 2022). Phosphates and silicates have been reported to limit Fe and sulfate release by 70–95% through the formation of Fe-(Si,P)-O bonds. Despite their effectiveness for pyrite-rich tailings, some drawbacks of inorganic passivation include: (i) the increase of As leaching by 50–80% from arsenopyrite-bearing tailings during and after treatment due to competitive interactions between arsenate and silicate ions (Kollias et al., 2022), (ii) the lack of selectivity towards specific reactive minerals increasing chemicals consumption, and (iii) the use of large amounts of  $H_2O_2$  that are difficult to handle and store (Park et al., 2021).

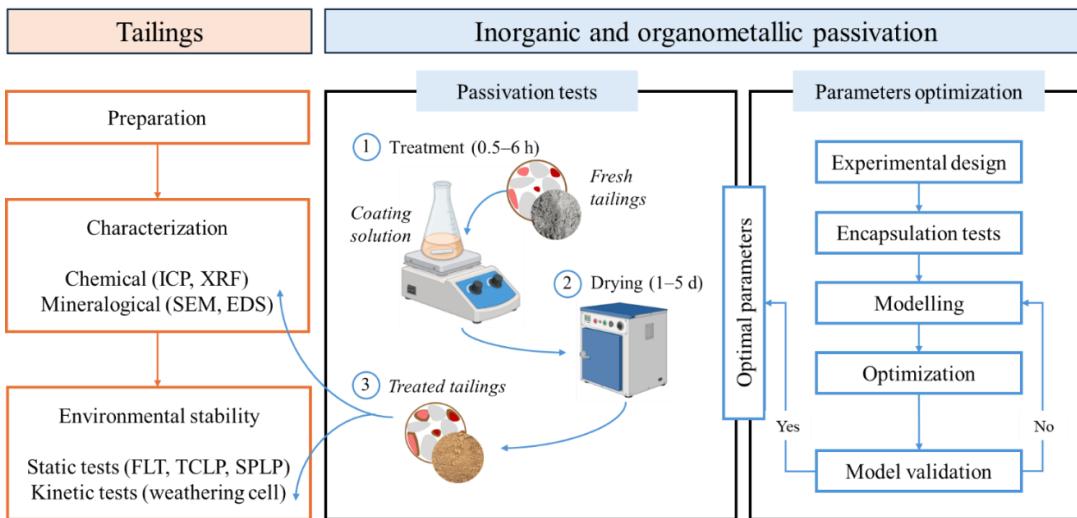
To overcome these limitation, two recent Fe-based passivation pathways have been proposed, relying either on the direct addition of Fe ions in the presence of silicates or specific organometallic carriers (Campos-Ballesteros & Álvarez-Ayuso, 2025; Zhang et al., 2023). The first approach is based on the use of  $Fe^{2+}$  ions alone or in combination with inorganic reagents, to effectively passivate waste rocks (Campos-Ballesteros & Álvarez-Ayuso, 2025) and mine soils (Zhang et al., 2023), achieving up to 81–99% decrease in As and Sb mobility under variable pH/redox conditions. The second approach relies on hybrid organometallic compounds that stabilize As-bearing tailings through carrier-microencapsulation mechanisms. Isomeric benzenediols ( $C_6H_6O_2$ ) can form mono-, bis-, and tris- coordination complexes with  $Fe^{3+}$  ions, inhibiting pyrite (Li et al., 2021) and arsenopyrite oxidation (Park et al., 2018), while decreasing As release by 60–80% under oxic conditions (Park et al., 2018, 2021) via the formation of Fe-based coating layers (Satur et al., 2007). Nevertheless, the long-term geochemical behaviour of tailings passivated with such organometallic reagents remains poorly documented despite the potential formation of mobile As-catechol complexes that may interplay As immobilization (Das et al., 2025; Craddock & Jones, 1961). Despite these advances, Fe-based passivation

has been so far mainly documented for pyrite and arsenopyrite-rich systems (Campos-Ballesteros et Álvarez-Ayuso, 2025; Kang et al., 2024; Kollias et al., 2022; Park et al., 2018). However, the structural differences between sulfidic (i.e., arsenopyrite) and non-sulfidic minerals (i.e., loellingite) can hinder the formation of Fe-oxy(hydroxides) passivation layers (Zhou et al., 2023) and thereby affect passivation treatment efficiency. The applicability of Fe-based passivation to low sulfide filtered tailings, mainly composed of non sulfidic minerals, remains unexplored. Furthermore, potential competitive effects between As and Sb oxyanions for incorporation into Fe phases are still insufficiently understood (Campos-Ballesteros & Álvarez-Ayuso, 2025; Álvarez-Ayuso, 2021) despite their frequent co-occurrence in gold tailings.

In this context, the present study evaluates the mid-term efficiency (i.e., 4-month stability) of Fe-based abiotic passivation systems to control As/Sb-NMD generation from low sulfide and filtered tailings from gold exploitation. Optimal passivation conditions (i.e., concentration, contact time, drying time) of two Fe-based treatments (i.e., inorganic Fe-silicate complex and organometallic Fe-catechol complex) were identified using a Box-Behnken design. Static and kinetic leaching tests were then performed under different oxic conditions, together with detailed mineralogical characterization, to assess the efficiency and stability of these passivation techniques. By applying Fe-based passivation to loellingite-bearing tailings, quantifying the role of key operating parameters, and comparing the long-term geochemical behaviour of inorganic vs organometallic coatings, this work aims to clarify the potential and limitations of Fe-based prevention strategies to limit the generation of As/Sb-NMD in modern dry-stacked tailings facilities.

## B.2 Materials and methods

The multi-step methodological approach in this study (**Fig. B1**) provided a comprehensive abiotic assessment of Fe-based inorganic and organometallic passivation efficiency to limit As and Sb mobility.



**Figure B1** Methodology applied in this study. *Icons were retrieved from BioRender.*

*Pictures of untreated (fresh) and treated tailings are personal.*

### B.2.1 Tailings sample collection and preparation

Low sulfide filtered tailings were produced from the active Eleonore mine site located in the north of Quebec, Canada. This active site is an underground mine in operation since 2014. The two auriferous zones under exploitation have a metallic signature composed of As, Co, Ni, Sb ± (Bi, Pb, Se, Te, W) along with the presence of Ca, Fe, Mg, S, and Si. After crushing and grinding, the ore is desulfurized by flotation. Both sulfidic concentrates and desulfurized Au-rich materials are subjected to cyanidation for Au recovery. Au-depleted sulfidic concentrates are backfilled while Au-depleted desulfurized tailings are filtered (< 15%) before disposal. Low sulfide filtered tailings were collected in 2021 and stored in hermetic barrels. They were drilled, dried at 60°C, and homogenized using the 80-stroke technique before passivation treatment. The mobility of As and Sb from the initial tailings was assessed using different static leaching tests under neutral pH conditions (i.e. Field leaching test – Hageman, 2007) or mild acidic conditions (US EPA, 1993a,b).

### B.2.2 Preparation of treatment and control solutions

Treatment solutions were prepared prior to each series of experiments. The Fe-silicates complex was synthesized by mixing silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  99%, Alfa Aesar) with  $\text{Fe}^{2+}$  ions

(FeSO<sub>4</sub> 99%, Sigma Aldrich) in a 1:2 molar ratio at room temperature for 10 min. The Fe-catechol complex was synthesized following a previous documented procedure (Li et al., 2021), using a source of catechol (pyrocatechol 99%, Thermo Scientific), Fe<sup>3+</sup> ions (FeNO<sub>3</sub> 99%, Anachemia VWR) and 0.1 M of NaCl (99% VWR Chemicals). Control solutions were also prepared by diluting respective reagents in deionized water: (i) silicates alone, (ii) catechol alone, and (iii) silicates combined with Fe<sup>3+</sup> ions, rather than Fe<sup>2+</sup> ions, to investigate the effect of Fe and Si in the passivation process. The pH of solutions for inorganic and organometallic passivation were adjusted to 7.5 ± 0.2 using HCl (5%, Thermo Scientific) and NaOH (1%, Thermo Scientific) respectively.

### **B.2.3 Passivation tests**

Tailings were pre-mixed with an oxidizing agent (2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Anachemia VWR) at a solid-to-liquid ratio of 1:10 (w/v) before passivation using silicates alone. Passivation experiments were conducted by mixing tailings with 100 mL of treatment or control solutions at a solid-to-liquid ratio of 1:10 (w/v) for 4 hours in a 250 mL-capacity beaker using a magnetic stirrer. Final effluents were recovered via Büchner filtration (0.45 µm porosity) and treated tailings were dried at 60 °C until reaching a water content inferior to 0.01%. The geochemical stability of treated tailings was preliminary assessed using a static field leaching test (FLT) based on Hageman's method (Hageman, 2007). Dried samples were mixed with deionized water at 100 rpm at a solid-to-liquid ratio of 1:10 (w/v) for 5 minutes and filtered using Büchner filtration (0.45 µm). Preliminary passivation experiments were conducted to identify influential operating conditions and assess the efficiency of Fe-silicates and Fe-catechol to decrease As mobility.

### **B.2.4 Experimental design**

A Box-Behnken design was employed to model treatment efficiency, evaluate the influence of reagent concentration, contact time, drying time, and their potential interactions. Design-Expert v23 software was used for statistical modelling. Operating parameters and their limit values (i.e., -1 and +1) were selected based on preliminary experiments (**Table B1**).

**Table B1** Independent variable and coded factors used in the model

Factor	Name	Unit	Coded low (-1)	Coded high (+1)	Coded mean (0)	Standard deviation
A	Concentration	mM	2.0	20	11	6.4
B	Contact time	h	0.2	6.0	3.1	2.1
C	Drying time	d	1.0	5.0	3.0	1.4

The efficiency of treatment (E) was calculated (**Eq. B1**) based on a comparative evaluation of the leaching of As from untreated ( $Q_{\text{untr}}$ ) (**Eq. B2**) vs treated tailings ( $Q_{\text{tr}}$ ) (**Eq. B3**) using Hageman's static FLT. The initial content of As in fresh tailings ( $[\text{As}]_{\text{ini}} \cdot m_s$ ) and its mobilization during passivation treatment ( $[\text{As}]_f \cdot V_{\text{pass}}$ ) were considered in the calculation.

$$E = 1 - Q_{\text{tr}}/Q_{\text{untr}} \quad (\text{Eq. B1})$$

$$Q_{\text{untr}} = [\text{As}]_{\text{untr}} \cdot V_{\text{FLT}} / ([\text{As}]_{\text{ini}} \cdot m_s) \quad (\text{Eq. B2})$$

$$Q_{\text{tr}} = [\text{As}]_{\text{tr}} \cdot V_{\text{FLT}} / ([\text{As}]_{\text{ini}} \cdot m_s - [\text{As}]_f \cdot V_{\text{pass}}) \quad (\text{Eq. B3})$$

Optimum values of treatment efficiency were predicted from the regression models using the numerical optimization algorithm in Design Expert v23 software. Optimization goals were set to ensure maximum desirability while minimizing the environmental and economic impacts of the passivation treatment by lowering the use of reagents, contact time, and drying time (**Table B2**). The same level of importance and weight were used for both treatments. The release of reagents was also considered, especially for the Fe-catechol passivation treatment because of the potential increase in organic carbon content that would enhance As mobility through the microbial reduction of Fe(III)(oxy)hydroxides and the formation of As-organic carbon complexes (Campbell & Nordstrom, 2014). The numerical optimization was validated with additional scaled-up batch tests conducted in triplicates. These tests were performed in 4 L beakers to passivate 200 g of dry tailings under optimal conditions. Treated tailings were further characterized to quantify changes in mineralogical phases, chemical composition, and environmental stability.

**Table B2** Optimization goals and optimum levels of variables for maximum efficiency and desirability

	Concentration of reagent (mM)	Contact time (h)	Drying time (d)	Remobilization of reagents (%)	Efficiency (%)
<b>Fe-silicates passivation</b>					
Importance	3	2	4	3	5
Weight	-	-	-	-	0.5 (min)
<b>Fe-catechol passivation</b>					
Importance	3	2	4	5	5
Weight	-	-	-	-	0.1 (min)

### B.2.5 Characterization of treated tailings

Elemental composition of passivated tailings was determined using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (Perkin Elmer Optima 3100-RL) following a 4-acid digestion, S/C analysis (ELTRA CS-20), and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF, Bruker S2 Ranger) on homogeneous and deagglomerated samples. The distribution of As among mineralogical phases was quantified using a modified non-sequential extraction procedure (Rakotonimaro et al., 2021). Mineralogical composition and surface morphologies were estimated using a scanning electron microscope (SEM, Zeiss Sigma 300 VP) at a beam current of 80  $\mu$ A, equipped with an energy-dispersive X-ray spectrophotometer (EDS, Oxford Instrument Ultim-Max 170 mm<sup>2</sup>) by IOS Geoscience (Chicoutimi, Canada). Deagglomerated samples were submitted to a sulfide concentration step using a fluidized bed to facilitate the observation of targeted As-bearing minerals. As- and Fe-bearing minerals were semi-quantified with a chemical resolution of 3.5  $\mu$ m/pixel and an acquisition rate of 200,000 counts/s. Passivation bonds were investigated using time-of-flight secondary mass spectrometry (ToF-SIMS, TOF-SIMS IV from ION-TOF, GmbH, Münster, Germany) by GCM Lab (Montreal, Canada). Samples were bombarded with a source of Bi<sup>+</sup> primary ions at an energy of 25 keV, and at a beam current of 1.0 pA in bunch mode. The width of the H<sup>+</sup> peak on a sample of unstructured silicon was 0.71 ns and the mass resolution,  $R=m/\Delta m$ , was >8000 for <sup>29</sup>Si<sup>+</sup>. Effective charge compensation

and stability during the measurements of the test samples was obtained using the electron flood gun and by leaking O<sub>2</sub> in the analysis chamber to a chamber pressure of 2.0 x 10<sup>-7</sup> mbar. Positive and negative ion spectra were calibrated using H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>+</sup> and H<sup>-</sup>, C<sup>-</sup>, CH<sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sup>-</sup> peaks respectively. Two images of 200x200  $\mu$ m were collected per polarity and per sample. TOF-SIMS analysed depth is 10 Å maximum.

### **B.2.6 Environmental stability of treated tailings**

Environmental stability of untreated and passivated tailings was assessed using different static leaching tests: i) a Toxicity Characteristics Leaching Procedure test (TCLP) for the disposal of hazardous materials (US EPA, 1992s). ii) a Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) to simulate acidic precipitation effects on groundwater (US EPA, 1992b), and iii) a FLT under neutral pH conditions (Hageman, 2007). Kinetic weathering cells were set up to understand the mid term geochemical stability of tailings. Each weathering cell was composed of 67 g of dry tailings exposed to 0.75 L/kg of deionized water for 4 hours twice a week as developed by Cruz et al. (2001). The different tests focused on the mobility of As and Sb as contaminants.

### **B.2.7 Analytical methods**

The pH and ORP values were measured using respectively an Orion GD9156BNWP probe and a Hanna HI6293005 probe, respectively, coupled to a multimeter (VWR Symphony SB90M5). ORP values were converted to Eh by adding +204 mV to reference the measurements to the Standard Hydrogen Electrode. A VWR Traceable<sup>®</sup> conductivity meter equipped with an epoxy probe was used to determine electrical conductivity during kinetic weathering tests. The multimeter and conductivity meter were calibrated using certified solutions before each series of measurement. Initial Fe-catechol complexes were analyzed by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis, GE Biochrom Ultraspec 2100 Pro) using single-crystal quartz cells in the 250 and 850 nm range to determine their speciation (Li et al., 2021). The metallic concentrations in final effluents and leachates were quantified using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-AES, Agilent 5800 Vertical Dual View) after calibration using certified multi-element standard solutions (Agilent Technologies TruQ). The concentration of Sb was not measured during preliminary experiments due to its absence in the early calibration model of ICP-AES. The

concentrations of anions were measured using ionic chromatography (IC, Methrom 940 Professional IC Vario) after elution from a separation column (Methrom Supp 5) using a carbonate buffer (1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>, 3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

## B.3 Results

### B.3.1 Characterization of initial tailings samples

The physicochemical characterization of initial low sulfide filtered tailings revealed that the material was fine-grained, moderately dense, and non-acid generating (**Table B3**). The particle size distribution was dissimilarly graded (C<sub>u</sub> > 3). The major elements followed the decreasing trend: Si (30%) > Al (4.4%) > Fe (2.5%) > Mg (2.1%). The primary contaminants were As (0.077%), Sb (0.0046%) and S (0.12%). Identified As-bearing minerals were loellingite [FeAs<sub>2</sub>] and in a lesser extent in arsenopyrite [FeAsS].

Regarding the mobility of As and Sb from untreated tailings, the results showed that the concentration of leached As met the criteria defined for hazardous materials in Canadian regulations (5 mg/L) using TCLP, indicating that initial tailings were not considered as hazardous materials. However, TCLP and FLT results showed that the concentration of As was 2.6- to 8-times higher than the Canadian threshold in mining effluents (0.1 mg/L), suggesting that tailings were responsible for As-NMD generation despite their low sulfide content (Canadian Minister of Justice, 2024). The mobility of As was underestimated by the conditions of TCLP in comparison to FLT because of the slightly acidic conditions which promote the formation of Fe-(oxy)hydroxides that play a role in As secondary immobilization (Ghosh et al., 2004; Kosson et al., 2002). FLT appeared to be a more accurate predictor of the geochemical instability of As-bearing low sulfide filtered tailings for which the potential for NMD generation had previously been demonstrated (Marmier et al., 2025; Rakotonimaro et al., 2021). In opposition, Sb mobility was more conservatively assessed using TCLP, which suggests the need of complementary leaching tests under different pH/Eh ranges for multi-metallic wastes.

**Table B3** Physicochemical and mineralogical composition of fresh (or untreated) tailings

Parameters	Value
<b>Physical characteristics</b>	
d <sub>80</sub> (μm)	77.0
Cu = d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub>	11.9
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.73
<b>Elemental composition (%)</b>	
Al	4.2 ± 0.3
As	0.077 ± 0.013
Ca+Mg+Mn	4.4 ± 0.5
Fe	2.4 ± 0.8
Sb	0.0046 ± 0.001
Si	30 ± 1.6
Total C	0.040 ± 0.003
Total S	0.12 ± 0.01
<b>Acid generation potential</b>	
Acidification potential (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	3.8
Neutralization potential (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	3.5
Net neutralization potential (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	-0.3
Neutralization potential ratio	0.93
<b>Mineralogical composition by XRD and SEM-EDS (%)</b>	
Arsenopyrite	0.002
Biotite	12
Loellingite	0.01
Plagioclase	20
Pyrrhotite	0.006
Quartz	38
<b>Leaching of contaminants (mg/L)</b>	
As from TCLP	0.26 ± 0.012
As from SPLP	0.58 ± 0.009
As from FLT	0.83 ± 0.017
Sb from TCLP	0.20 ± 0.003
Sb from SPLP	0.14 ± 0.004
Sb from FLT	0.07 ± 0.003

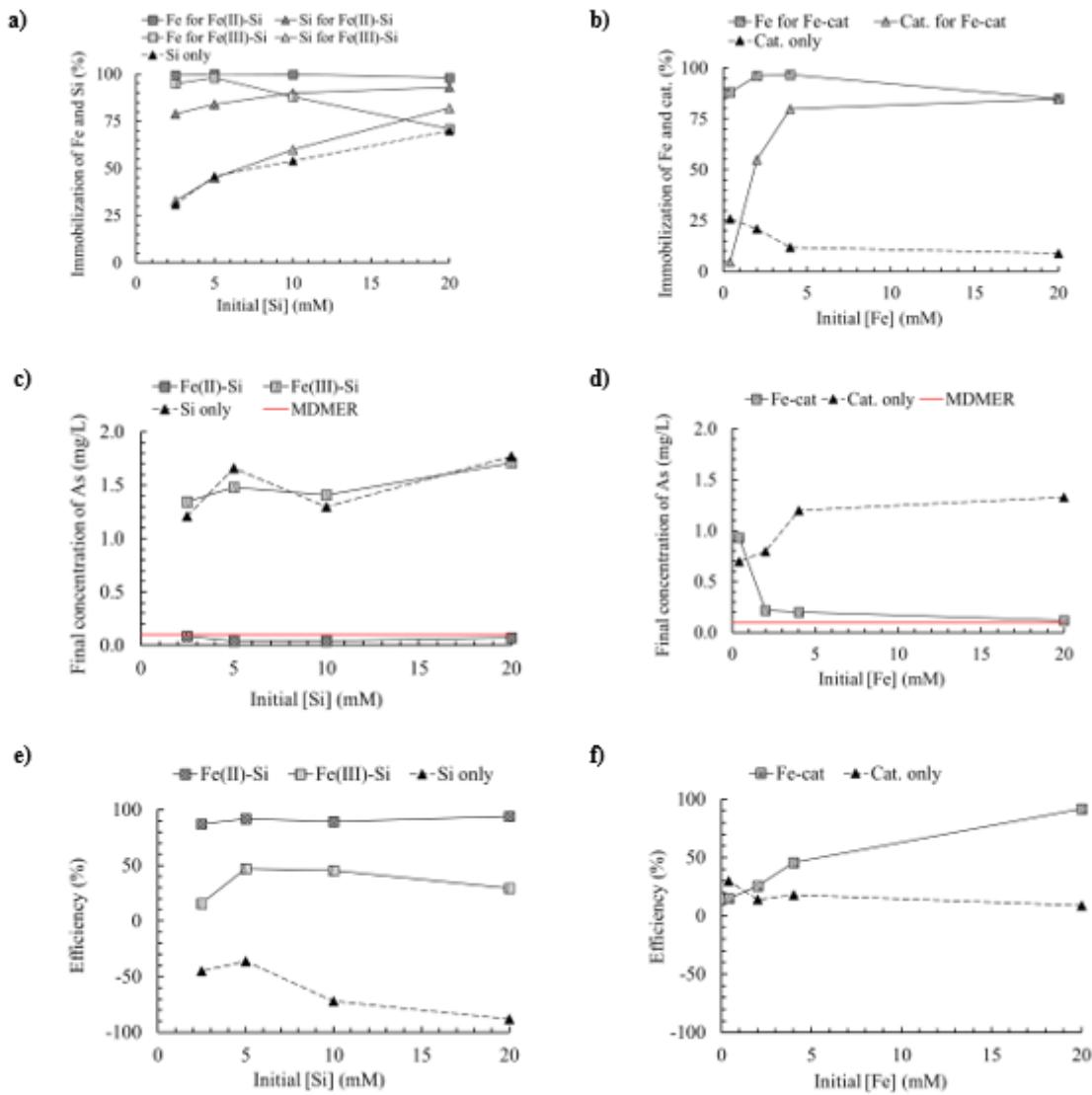
TCLP: *Toxicity Characteristics Leaching Procedure*; SPLP: *Synthetic Precipitation Leaching Procedure*; FLT: *Field leaching test*

## B.3.2 Efficiency of Fe-based passivation

### B.3.2.1 Influence of Fe ions on efficiency

The influence of the nature and concentration of reagents on the efficiency of passivation was investigated considering three key responses, i.e., reagent consumption, release of As during treatment, and passivation efficiency (**Fig. B3**).

The results from preliminary experiments showed that the use of silicates alone was inefficient to decrease the mobility of As from low-sulfide tailings. Indeed, the addition of silicates strongly enhanced the mobility of As during (**Fig. B3c**) and after passivation (**Fig. B3e**), although results showed that 31–70% of silicates were consumed during treatment (**Fig. B3a**). This is consistent with the previous findings on the occurrence of competitive effects between arsenate and silicate ions for pre-oxidized As-bearing minerals (Kollias et al., 2022; 2019). The combination of Fe ions with silicates enabled to increase silicates consumption, consequently improving passivation efficiency. The use of  $\text{Fe}^{2+}$  ions was particularly effective, outperforming the combination with  $\text{Fe}^{3+}$  ions on reagents consumption (79–93% with  $\text{Fe}^{2+}$  ions vs 33–82% with  $\text{Fe}^{3+}$  ions) (**Fig. B3a**), the release of As during treatment due to oxidative conditions ( $< 0.08 \text{ mg/L}$  with  $\text{Fe}^{2+}$  ions vs  $> 1.2 \text{ mg/L}$  with  $\text{Fe}^{3+}$  ions) (**Fig. B3c**), as well as the stabilization of As from passivated tailings (88–94 % with  $\text{Fe}^{2+}$  ions vs 16–46% with  $\text{Fe}^{3+}$  ions) (**Fig. B3e**). These findings may evidence that  $\text{Fe}(\text{II})\text{-O}$  bonds were necessary to induce the formation of additional ferric hydroxide-silicate layers in absence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  because of the non liberation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions present in As-bearing minerals (Tu et al., 2022). In addition,  $\text{Fe}^{2+}$  ions have been recently reported to effectively passivate Sb-bearing mine waste rocks by producing crystalline Fe secondary minerals on the surface of waste rocks (i.e. goethite, schwertmannite) in which metalloids can be securely incorporated, improving passivation efficiency (Campos-Ballesteros & Álvarez-Ayuso, 2025). The nature of the counterion (i.e.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) may also have been involved in the stabilization of tailings by promoting the dissolution of unstable As species, which were secondarily immobilized (Zhang et al., 2023).



**Figure B3** Influence of the initial concentration of Si on treatments using Fe(II)-silicates (dark grey square) vs Fe(III)-silicates (light grey square) and silicates alone (black triangle) (a,c,e) and the initial concentration of Fe on treatments using Fe-catechol (grey square) vs catechol alone (black triangle) (b,d,f) considering the immobilization of coating agents (a,b), the mobility of As during treatment (c,d), and the efficiency of treatment (e,f)

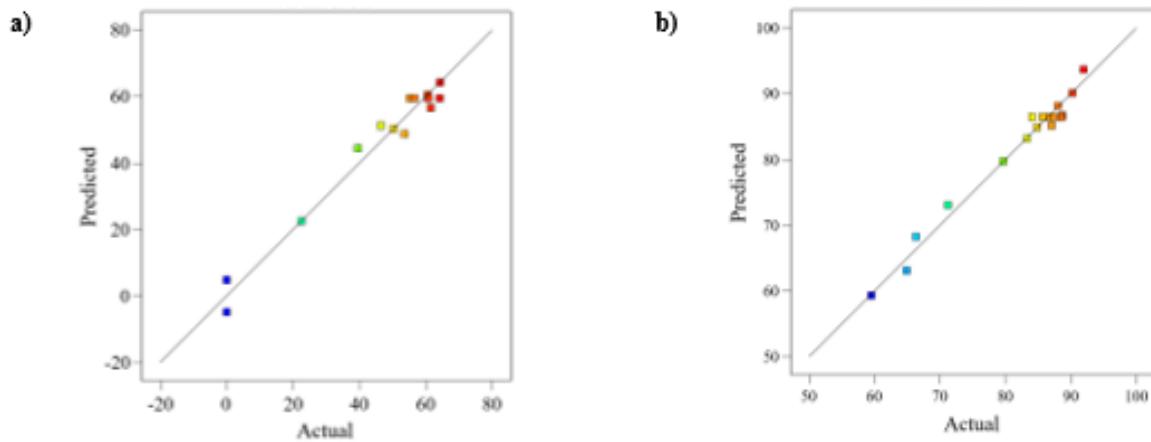
### B.3.2.1 Influence of concentration, contact time, and drying time on efficiency

Two statistical models ( $E_{Fe-Si}$  and  $E_{Fe-cat}$ ) were developed to predict treatment efficiency based on Fe concentration (A), contact time (B), and drying time (C). Experimental results shown in supplementary materials were fitted to quadratic second-order model equations using linear regression transformation (Eq. B4 and B5). Both models were statistically significant (p-value < 0.05 and F-value > 15).

$$E_{Fe-Si} (\%) = 59.5 + 14.9A - 7.08B + 21.0C + 13.0AC - 14.7B^2 - 15.0C^2 \quad (Eq. B4)$$

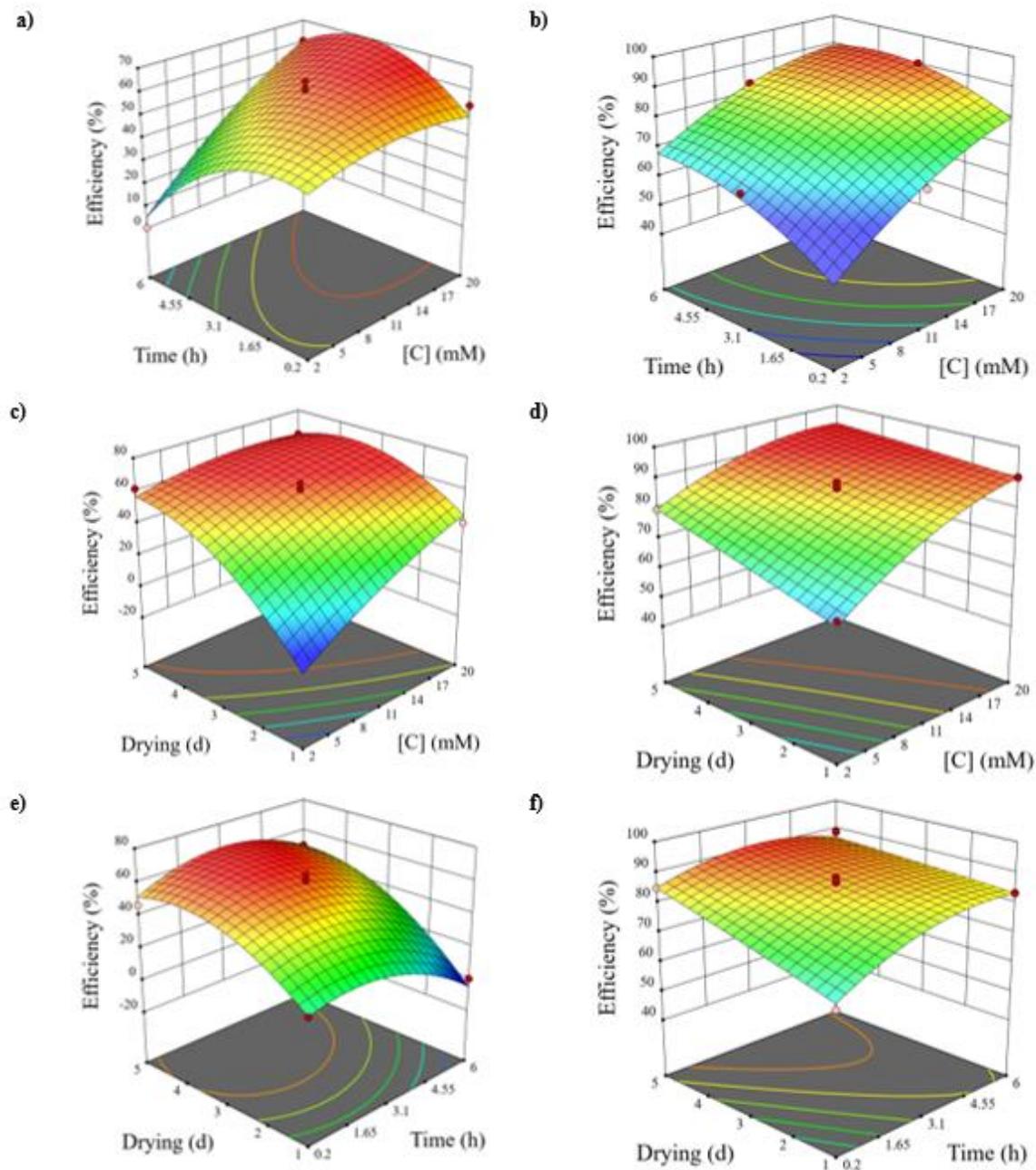
$$E_{Fe-cat} (\%) = 86.5 + 10.2A + 4.18B + 5.05C - 2.68AB - 3.27AC - 3.29 BC - 4.57A^2 - 5.46B^2 \quad (Eq. B5)$$

Reagent concentration and drying time had the most significant impact on both treatments (p-value<0.005). Both models were statistically analyzed for variance (Fig. B4). The Fe-silicates model exhibited a  $R^2$  value of 0.91, though the adjusted (0.88) and predicted (0.44)  $R^2$  values were relatively low. In addition, the coefficient of variation was relatively high (13%), and the p-value of “lack of fit” of Fe-silicates model was insignificant, suggesting that non-negligible interactions or factors were not included in the model. In contrast, the Fe-catechol model demonstrated higher statistical precision, with adjusted and predicted  $R^2$  values of 0.95 and 0.77 respectively, and a lower coefficient of variation (2.7%). Both models had acceptable signal-to-noise ratios (Adeq > 10), confirming their reliability.



**Figure B4** Actual vs predicted correlation of treatment efficiencies for different operating conditions using Fe-silicates (a) and Fe-catechol (b)

Three-dimensional response surface plots were created based on the quadratic models to illustrate the effects of reagent concentration, contact time, drying time, and their potential interactions (**Fig. B5**). For Fe-silicates, treatment efficiency plateaued at 70%, lower than preliminary batch test results, potentially due to experimental troubles in the control of pH that impacted As mobility. Fe-catechol achieved efficiencies above 90%. Reagent concentration significantly and positively impacted the efficiency of Fe-silicates (**Fig. B5c**) and Fe-catechol (**Fig. B5b**) treatments. A curvature effect was observed for contact time, more particularly for the Fe-silicates treatment, while longer exposure of tailings with reagents diminished treatment efficiency by increasing As mobility (**Fig. B5a**), likely due to the competitive ionic interactions between arsenate, silicate and catecholate. Considering that higher contact time positively affected the immobilization of As in the solid treated by Fe-based passivation without silicates (Zhang et al., 2023), it is likely that the curvature effect observed in this study can be explained by competitive ionic interactions between arsenate and silicate ions. In opposition, higher contact time was linearly beneficial to prevent As release from Fe-catechol-treated tailings. This is consistent with the linear correlation observed between time and As immobilization evidenced by previous works carried out on the Fe-catechol passivation of arsenopyrite (Li et al., 2021; Park et al., 2018).



**Figure B5** 3D quadratic response surfaces relative to efficiencies of As immobilization using Fe-silicates (a,c,e) and Fe-catechol (b,d,f) depending on contact time vs concentration of Fe at 3 days of drying (a,b), drying time vs concentration of Fe at 3.1 h of treatment (c,d), and drying time vs contact time at 11 mM of Fe (e,f)

To the best of authors knowledge, it seems that the effect of drying time was not previously discussed in the literature. Yet, this parameter had a critical effect, which was positively influenced by initial concentration of reagents for Fe-silicates (**Fig. B5e**), indicating that increasing the drying time was required to improve As immobilization in higher conditions of reagents concentrations (**Fig. B5c**). This can be caused by the slight increase of mobile As at higher concentration of Si (**Fig. B3c**). In opposition, the near-linear effect of drying time on Fe-catechol passivation was negatively correlated to the evolution of concentration and time (**Fig. B5d,f**).

The results obtained from response surface analysis highlights the important and positive influence of drying time on the stability of passivated tailings, which could be affected by the repetitive and prolonged contact with water in tailings storage facilities.

Numerical optimization was performed to determine the most effective operating conditions for Fe-silicates and Fe-catechol treatments while minimizing the reagents concentration as well as contact and drying times. This step is recommended for future studies to systematically identify operational conditions that balance reactivity (i.e., leaching of potential contaminants during treatment) and short- to mid-term stability of Fe-based passivated tailings. Optimal operating conditions were used to conduct scaled-up tests and additional environmental and mineralogical characterization of passivated tailings. **Table B4** summarizes the predicted efficiency and desirability for optimal parameters.

**Table 4** Optimum level of variables for maximum predicted efficiency and desirability

	Concentration (mM)	Contact time (h)	Drying time (d)	Release of reagents (%)	Efficiency (%)	Desirability (-)
Fe-silicates	2.80	0.289	2.70	0.20	42	0.726
Fe-catechol	3.12	2.37	1.00	0.00	63	0.889

The static leaching test validated the predicted efficiency of passivation under optimized concentration of reagents, contact and drying time, decreasing As mobility by  $82 \pm 8\%$  (Fe-silicates) and  $53 \pm 4\%$  (Fe-catechol) compared to initial tailings. While the Fe-catechol model accurately predicted the experimental results ( $\pm 15\%$  deviation), the Fe-silicates one exhibited a 2-times higher efficiency than expected, reinforcing the need for further refinement of predictive models. This underestimation was possibly caused by the non-consideration of influencing parameters in the experimental design (e.g. pH, redox potential (Campos-Ballesteros & Álvarez-Ayuso, 2025) or by enhanced scale-up effects.

### B.3.3 Characterization of treated tailings

#### B.3.3.1 Chemical and mineralogical composition of passivated tailings

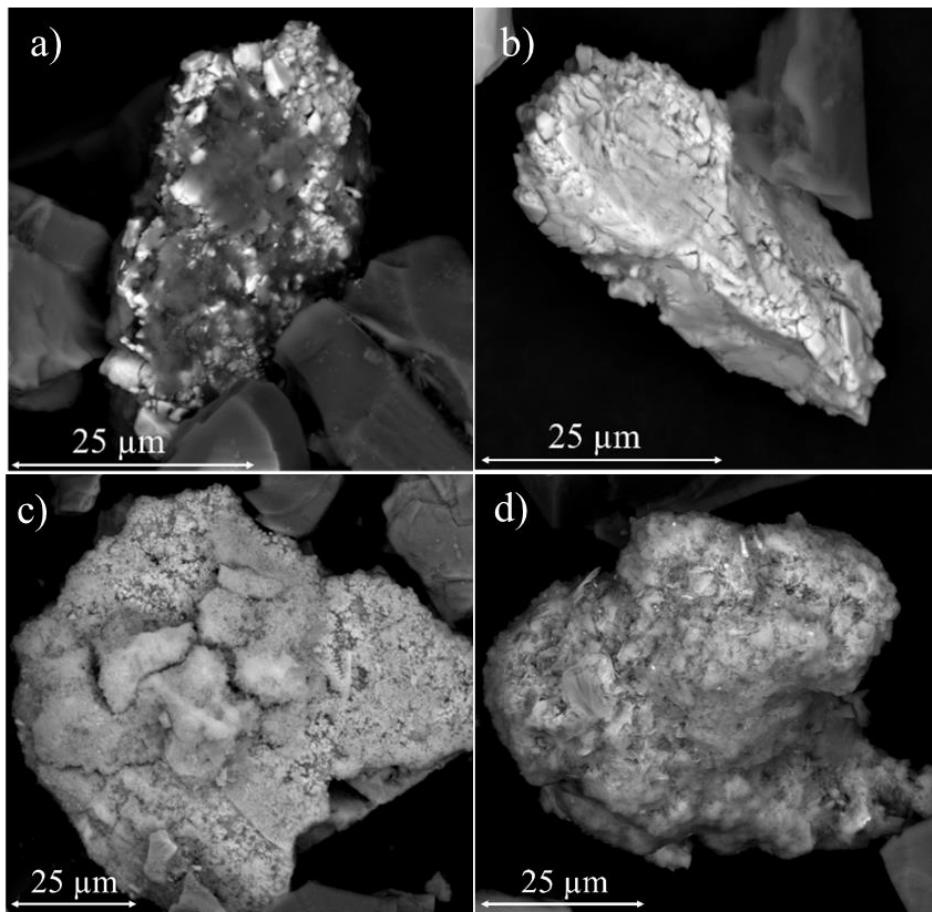
The chemical composition of untreated and treated tailings, analyzed via ICP-OES and S/C analysis, revealed that the As content remained relatively unchanged in both Fe-silicates and Fe-catechol-treated tailings (Table B5), indicating that their efficiency relied on immobilization mechanisms rather than As removal. Most gangue elements showed a decrease of at least 50%, except for C, Fe, and Si. Sulfur content was lower in Fe-catechol-treated tailings, suggesting its solubilization during treatment.

**Table B5 Chemical composition of untreated vs treated tailings**

	Al	As	C	Ca	Fe	K	Mg	S	Sb	Si
Untreated tailings	4.6	0.089	0.038	1.8	2.5	1.6	2.1	0.092	0.0046	27
Fe-silicates	1.4	0.087	0.024	0.41	2.1	0.71	1.3	0.042	0.0043	35
Fe-catechol	1.4	0.086	0.035	0.42	1.9	0.71	1.4	0.015	0.0043	32

SEM images of passivated tailings obtained after sulfide concentration using a fluidized bed showed that loellingite was the dominant As-bearing mineral in pre-concentrated samples, with a lack of arsenopyrite grains detected in Fe-catechol-treated samples (Fig. B6). No distinct passivation layers were observed contrary to previous studies conducted on organic passivation on tailings (Gong et al., 2021) and inorganic passivation on waste rocks (Butar Butar et al., 2025) where larger mineral surfaces were available for

SEM analysis. The preconcentration step by fluidized bed may also have deteriorated precipitates formed at the surface of loellingite and/or arsenopyrite, which complexified their observation. Nevertheless, the morphology of some loellingite grains was altered into xenomorphic structures after passivation (Fig. B6a,b), which could modify their oxidation rates (Weisener & Weber, 2010). Fe-bearing secondary minerals were observed in both passivated tailings (Fig. B6c,d) but SEM analysis could not confirm if they were spontaneously formed or nucleated on primary minerals. EDS analysis (supplementary materials) revealed that Cu consistently coprecipitated with As onto Fe-oxides phases, indicating multi-metal interactions. Fe-oxides formed via Fe-catechol passivation were more concentrated in As (2.8%) than in Fe-silicates-treated tailings (0.33%).



**Figure B6** SEM images of tailings treated with Fe-silicates (a,c,e,g) and Fe-catechol (b,d,f,h) showing the relative abundance of loellingite (a,b), altered xenomorphic loellingite grains (c,d), surface precipitates (e,f), and secondary Fe-oxyhydroxides (g,h)

Considering that Fe-catechol passivation of loellingite-containing tailings seemed to be less efficient ( $53 \pm 4\%$ ) than for pure arsenopyrite (Li et al., 2021; Park et al., 2018), it can be suggested that multi-metal(loid)s interactions (**Supplementary materials**) might be involved in the decrease of efficiency through the decrease of the sorption sites on Fe-(oxy)hydroxides available for As.

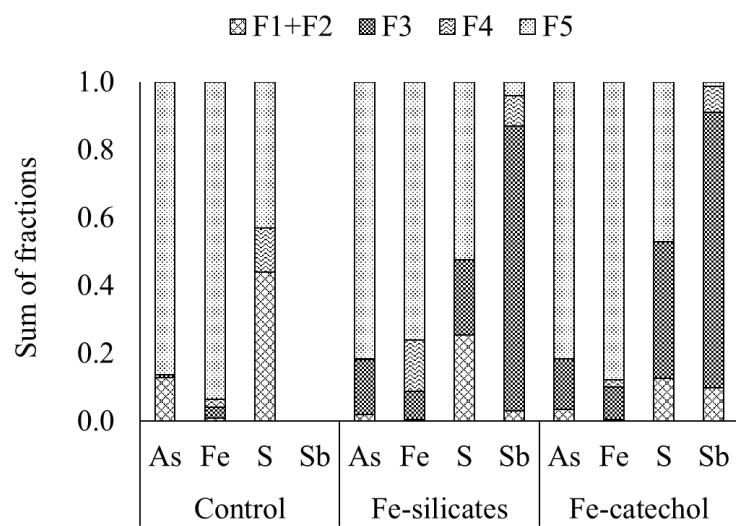
Although XPS analyses are useful to characterize passivation layers on pure minerals (Li et al., 2021) or sulfidic tailings (Kollias et al., 2019), they were not considered in the present study, as the concentration of the minerals of interest were below the instrument's detection limit ( $< 0.1$  atomic %) (**Table B3**). ToF-SIMS analyses were also inconclusive. The low probing depth (1 nm), coupled with the surface roughness and the heterogenous mineralogy of the samples, promoted interfacial matrix effects, thereby obscuring potential signals. Major differences between the untreated and passivated samples were not observed. No loellingite or arsenopyrite particles could be identified over 200,000 to 915,000 counts on two  $200 \times 200 \mu\text{m}$  ion mappings (**Supplementary Materials**), even though their presence was confirmed by SEM observations. The high Si content, especially in the surface region probed by ToF-SIMS, of untreated and passivated tailings (**Table B5**) hindered the significant detection of  $\text{FeAs}^\pm$ ,  $\text{FeS}^\pm$ , and  $\text{FeOSi}^\pm$  ions, preventing positive identification of loellingite or arsenopyrite particles, and confirmation of passivation layers such as those previously reported in studies conducted on pure minerals in the absence of Si-bearing gangue minerals. In summary, although secondary Fe-based minerals were identified, it remains unclear whether they formed directly on primary minerals or spontaneously.

### B.3.5.3 Elemental distribution in mineralogical phases

The distribution of As, Fe, Sb, and S in passivated tailings was quantified using a non-sequential extraction procedure for comparison with untreated tailings (**Fig. B7**). Results showed that As and Fe were mainly associated with the crystallized fraction (F5) while sulfur was evenly distributed between the easily exchangeable (F1+F2) and the crystallized fractions in the initial untreated tailings. 15% of total As initially present in the easily exchangeable fraction was adsorbed onto amorphous Fe-(oxy)hydroxides (F3) during passivation. The content of As in the mobile phase, estimated using a 2-hour extraction step with 1 M ammonium acetate (Rakotonimaro et al., 2021), decreased from 95 to 17–

30 mg/kg, while its content in the amorphous Fe-(oxy)hydroxide fraction increased from 62 to 129–141 mg/kg. The content of As adsorbed onto Fe-(oxy)hydroxides was 16% higher for Fe-silicates-treated tailings. The concentration of As in the crystallized fraction was not altered (633–711 mg/kg).

The mobile and crystallized fractions of Fe were decreased by a factor around 2, from 226 to < 110 mg/kg and from 2.4 to < 1.5% respectively, while the fraction of amorphous Fe-(oxy)hydroxides increased by a factor of 2 from 723 to > 1,600 mg/kg for both treatments. In addition, there was a 2-times increase of Fe present in the fraction of crystalline Fe-(oxy)hydroxides in Fe-silicates-treated tailings (from 0.14 to 0.31%) that represented 15% of total Fe. The distribution of Sb in untreated tailings was not quantified due to its absence in the early calibration model of ICP-AES. However, its characterization in treated tailings showed that amorphous (81–84%) and crystalline (7.8–8.9%) Fe-(oxy)hydroxides were the main mineralogical phases containing Sb without a major distinction between Fe-silicates and Fe-catechol passivation.



**Figure B7** Distribution of As, Fe, and S in untreated vs treated tailings in the following mineralogical fractions: F1+F2 - soluble and easily exchangeable (cross), F3 - bound to amorphous Fe-(oxy)hydroxides (large dots), F4 - coprecipitated onto crystalline Fe-(oxy)hydroxides (waves), and F5 - residual (small dots)

Respectively, 0.1 and 9% of total As and Sb were coprecipitated onto the crystalline fraction of Fe-silicates-treated tailings, which can be correlated with their greater efficiency to stabilize tailings compared to Fe-catechol. It appears that the use of  $\text{Fe}^{2+}$  ions instead of  $\text{Fe}^{3+}$  ions was beneficial under the conditions tested to accelerate the transformation of Fe secondary minerals into more stable crystalline minerals as Fe(II) is a catalyst of this reaction (Paikaray & Peiffer, 2015; Burton et al., 2008).

The mobile and residual fractions of S were both decreased by a factor of 4, diminishing from 616 to < 100 mg/kg and from 683 to < 160 mg/kg respectively. A desorption of 15–30% of total S was also observed from crystalline Fe-(oxy)hydroxides (175 mg/kg), which was resorbed onto amorphous ones (75–114 mg/kg). The results confirmed the formation of secondary Fe-bearing minerals and their implication on As immobilization during both passivation treatments.

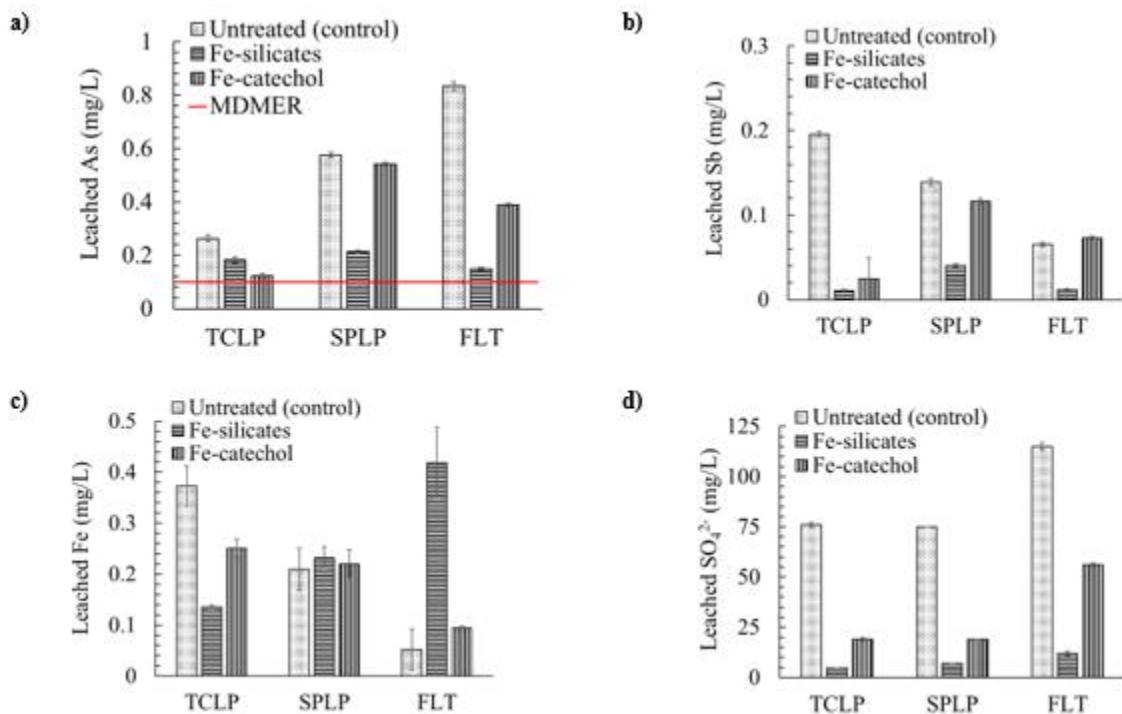
### **B.3.4 Environmental stability of treated tailings**

#### **B.3.4.1 Static leaching tests**

The leaching of As, Fe, Sb, and  $\text{SO}_4^{2-}$  from untreated vs passivated tailings was evaluated using TCLP, SPLP, and FLT tests (Fig. B8). The decrease in As and Sb mobility observed from both Fe-silicates and Fe-catechol-treated tailings was confirmed to be significant (t-test,  $p < 0.05$ ). Fe-silicates passivation decreased the mobility of As by 30–82% and of Sb by 70–94% depending on the nature of leaching tests. Fe-catechol passivation was less effective in decreasing As and Sb mobility under acidic conditions (SPLP) despite displaying similar final pH values and Fe leaching (0.22 mg/L) than Fe-silicates. It was more effective under organic landfill conditions (TCLP) for As immobilization only, possibly because of competitive interactions between acetate and catecholate ions.

Except for the values from SPLP, the variation in Fe mobility observed was confirmed to be significant (t-test,  $p < 0.05$ ). The leaching of Fe from untreated and Fe-catechol-treated tailings was significantly enhanced under TCLP conditions, but it was increased by 8-times under FLT conditions for Fe-silicates-treated tailings. The results suggest that Fe ions were rapidly mobilized under neutral conditions from Fe-silicates-treated tailings, although their release was not associated with the leaching of As, because the content of As in secondary Fe-(oxy)hydroxides was lower than in Fe-catechol-treated tailings (Supplementary

**materials).** Sulfates leaching was decreased by 87–99% in Fe-silicates-treated tailings compared to initial tailings despite their higher S content (**Table B4**), indicating that inorganic passivation prevented more effectively sulfide oxidation than Fe-catechol (56–81%). Based on the results, it appears that Fe-catechol treatment seemed to be less effective to immobilize As from loellingite-bearing tailings than from pure arsenopyrite systems (Li et al., 2021; Park et al., 2018), which can be explained by the presence of multi-metallic interactions during the formation of Fe-(oxy)hydroxides passivation layers (**Supplementary materials**), the mineralogical differences between sulfides and non sulfides, and/or the more challenging properties of fine tailings compared to pure minerals.

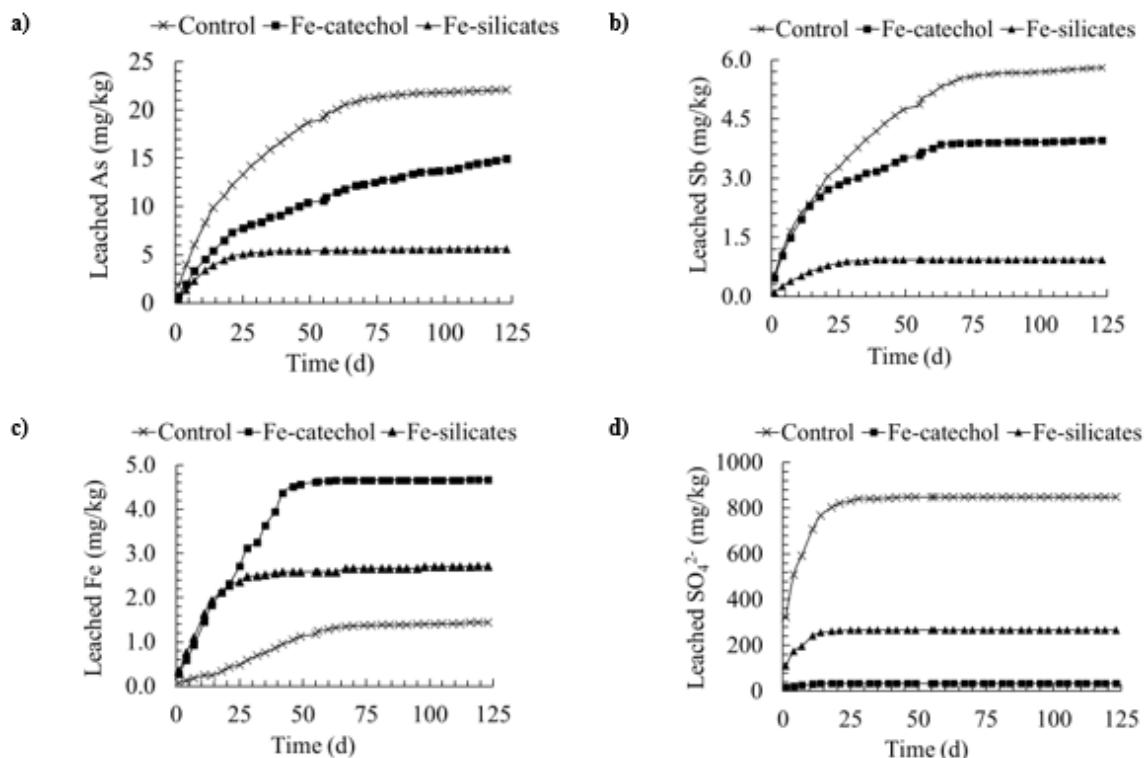


**Figure B8** Leaching of As (a), Sb (b), Fe (c), and  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) using TCLP, SPLP, and FLT tests on control (dots), Fe-silicates-treated (horizontal lines), and Fe-catechol-treated tailings (vertical lines)

### B.3.6.2 Kinetic weathering cells

Mid-term environmental stability was evaluated over 120 days in weathering cells. The pH remained neutral and followed a decreasing trend in untreated (8.5–6.9), Fe-silicates-treated (7.6–6.3), and Fe-catechol-treated (7.8–6.9) tailings. Eh values indicated that the conditions were oxidizing overtime in untreated (355–667 mV), Fe-silicates-treated (334–659 mV), and Fe-catechol-treated (324–659 mV) tailings. Electrical conductivity of the leachates obtained from tailings passivated with Fe-catechol were 2-times higher than for Fe-silicates. It declined after initial flushes for untreated (from 2,332 to 16.4  $\mu$ S/cm), Fe-silicates-treated (from 1,062 to 8.6  $\mu$ S/cm), and Fe-catechol-treated (from 1,943 to 9.1  $\mu$ S/cm) tailings, suggesting an important release of contaminants during the first flushes, also known as the “first flush effect” (Younger et Blachere, 2002). Punctual concentrations of As, Fe, Sb, and  $\text{SO}_4^{2-}$  (**Supplementary materials**) decreased overtime in each cell. Detection limits were reached for Fe (0.001 mg/L) in each cell and for  $\text{SO}_4^{2-}$  (1 mg/L) in cells filled with passivated tailings. The concentration of As complied with regulatory thresholds (0.1 mg/L) (Canadian Minister of Justice, 2024) after 32 days in Fe-silicates-treated tailings, 4-times faster than in untreated tailings. **Fig. B9** compares the mid-term mobility of As, Fe, and  $\text{SO}_4^{2-}$  (expressed in cumulative contents) from untreated and passivated tailings. The mobility of As followed a similar release pattern during the first 20 days, with a high leaching rate in all samples, calculated as 0.6 mg/kg/d ( $R^2 = 0.99$ ) for untreated and Fe-catechol-treated tailings vs 0.2 mg/kg/d ( $R^2 = 0.98$ ) for Fe-silicates-treated tailings. Equilibrium was reached after 25 days for Fe-silicates-treated tailings (**Fig. B9a**). In untreated and Fe-catechol-treated tailings, the mobility of As followed a second and lower leaching rate of 0.2 and 0.07 mg/kg/d ( $R^2 = 0.97$ ) respectively. Equilibrium was reached after 70 days for untreated tailings, while the mobility of As increased throughout the total duration of the experiment for Fe-catechol-treated tailings at a rate of 0.07 mg/kg/d after 20 days ( $R^2 = 0.97$ ). This indicates that organometallic passivation effectively decreased As release by 50% in the short-term, but the continuous and prolonged contact with water seemed to negatively impact the stability of passivation layers and possibly induced the formation of mobile As-catechol complexes (Das et al., 2025). The leaching rates of Sb and As were correlated in all samples. The release of Sb reached equilibriums after 70, 63, and 28 days respectively for untreated, Fe-catechol, and

Fe-silicates-treated tailings (**Fig. B9b**). The leaching of Fe was initially similar for both passivated tailings (**Fig. B9c**). The rate of  $0.11 \text{ mg/kg/d}$  ( $R^2 = 0.98$ ) was 5-times higher than for untreated tailings due to the higher Fe content in passivated tailings and the formation of more easily leachable Fe-(oxy)hydroxides (**Fig. B7**). In Fe-silicates-treated tailings, the equilibrium for Fe leaching was reached more rapidly, after 28 days only. The mobility of sulfates was 3-times higher for untreated tailings (with a leaching rate of  $33 \text{ mg/kg/d}$  - $R^2 = 0.95$ ) than for passivated tailings (**Fig. B9d**), highlighting the potential of passivation as a prevention method for sulfide oxidation as stated in previous studies (Kang et al., 2024; Kollias et al., 2022; Li et al., 2021). Regarding the cumulative leached contents, it can be noticed that As, Sb, and  $\text{SO}_4^{2-}$  mobility were respectively decreased by 30–75%, 36–81%, and 70–96% depending on the nature of passivation.



**Figure B9** Cumulative leaching of As (a), Sb (b), Fe (c), and  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) using weathering cells on control (cross), Fe-silicates-treated (diamond), and Fe-catechol-treated tailings (square)

#### B4. Conclusion and perspectives

This study evaluated the performances of Fe-based passivation methods to prevent As-NMD from low sulfide filtered tailings. Optimal treatment conditions were identified using a Box-Behnken experimental design. Static leaching tests under varying conditions and 4-month kinetic weathering cells were performed to assess the decrease in As and Sb mobility after passivation. Loellingite was the predominant As-bearing mineral identified in tailings, while trace amounts of arsenopyrite and loellingite were detected. The most influential operating parameters were reagents concentration and drying time on both Fe-based inorganic and organometallic treatments. Some potentially significant parameters, such as pH/Eh fluctuations, were not considered, leading to lack of fit values of the mathematical model obtained for Fe-silicates passivation. The results highlighted the importance of optimizing operating conditions to balance positive and negative interactions of reagents with tailings. The importance of drying time and its implication for on-site application was underscored. SEM analysis revealed that As coprecipitated or was sorbed onto amorphous secondary Fe-(oxy)hydroxides precipitates. The formation of more crystalline Fe-(oxy)hydroxides during Fe-silicates passivation seemed to provide higher environmental stability during static and kinetic leaching tests with major decreases of As and Sb mobility by 75–81%, compared to untreated tailings. The maximal authorized concentration of As (0.1 mg/L) in the leachates was reached 4-times faster with Fe-silicates-treated tailings than for Fe-catechol treated tailings. Fe-catechol treatment seemed to be less effective for loellingite-bearing than arsenopyrite-rich systems, which might be explained by multi-metallic interactions occurring during the formation of Fe-(oxy)hydroxides and the differences in bulk mineralogy of sulfidic and non-sulfidic minerals. While the presence of catechol seemed to challenging for loellingite-containing tailings in the mid-term, the presence of silicates and  $\text{Fe}^{2+}$  ions (as  $\text{FeSO}_4$ ) appeared to be beneficial to enhance immobilization mechanisms by inducing  $\text{Fe}(\text{II})\text{-O}$  bonds and favoring the dissolution-sorption of unstable As phases. The variability of As and Sb leaching between static and kinetic tests indicated that integrating complementary leaching approaches provides a more reliable understanding of tailings stability in a broader range of environmental conditions.

This study reports on the Fe-based passivation efficiency as a stabilization method for loellingite tailings, decreasing significantly As and Sb mobility. Future work should explore:

- Performance studies: Modelling the economic and environmental performances under laboratory and site conditions using life cycle and life cost analysis tools
- Influence of climate: Investigating the impact of Nordic climate conditions, including freeze-thaw cycles and salinity on passivation stability.
- Mechanistic study: Conducting passivation tests on pure loellingite minerals and using advanced spectroscopic techniques, such as X-ray adsorption near-edge structure spectroscopy, to elucidate if Fe-oxy(hydroxides) were nucleated on loellingite surface or spontaneously formed

Field studies: Assessing the long-term stability of fresh and aged passivated tailings in dynamic redox environments using on-site testing

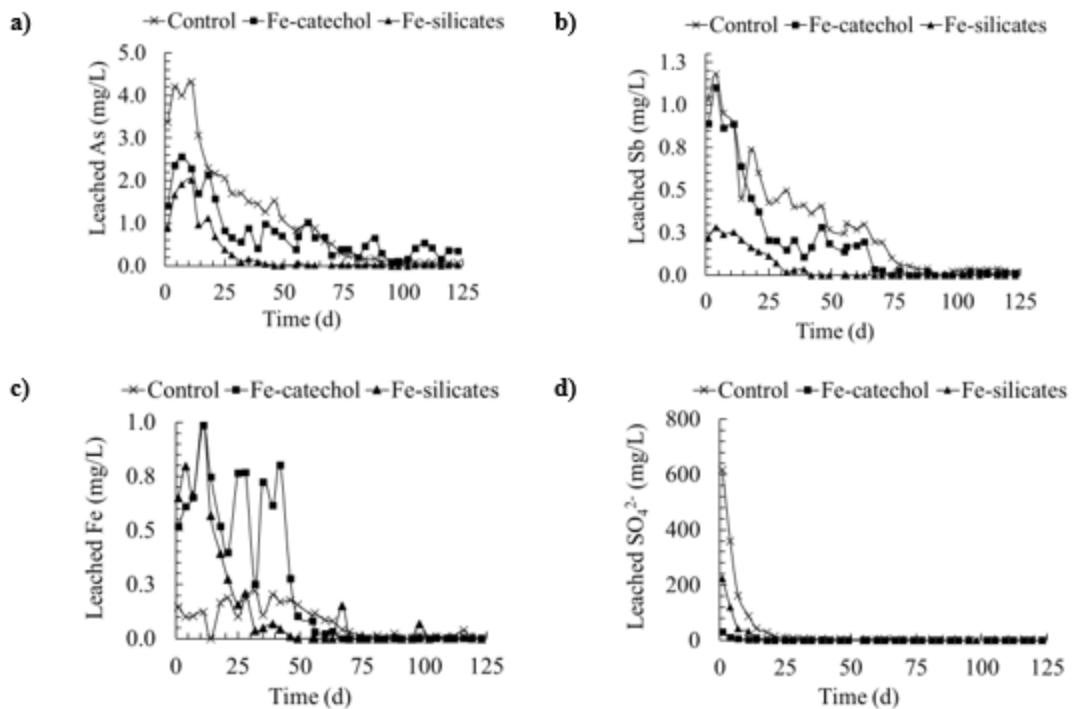
## B.6 Supplementary materials

**Table B6** Experimental results of the Box-Behnken experimental design for Fe-silicates

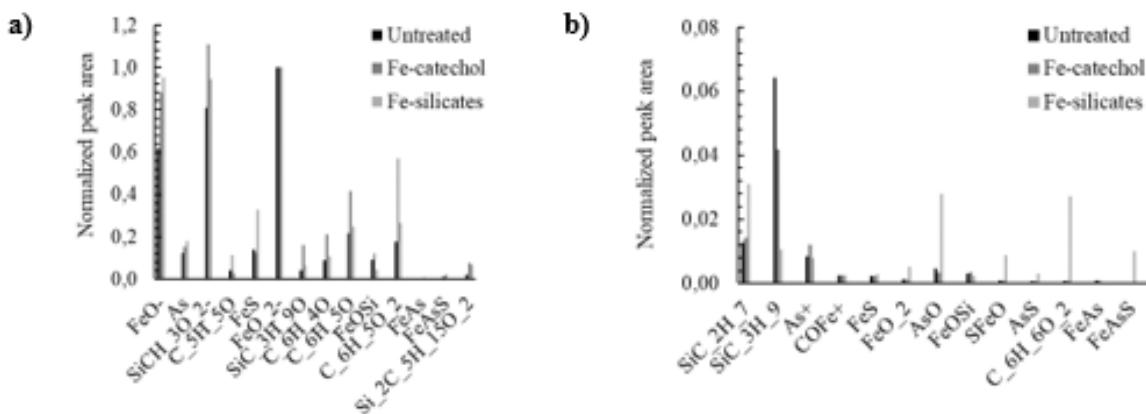
Std	Run	A: (mM)	Conc. (h)	B: Contact time (d)	C: Drying time (d)	Efficiency (%)
16	1	11		3.1	3	64.2
15	2	11		3.1	3	60.9
12	3	11		6	5	50.3
6	4	20		3.1	1	39.6
4	5	20		6	3	60.5
11	6	11		0.2	5	46.4
1	7	2		0.2	3	Not included
3	8	2		6	3	0
7	9	2		3.1	5	61.5
2	10	20		0.2	3	53.6
17	11	11		3.1	3	56.6
14	12	11		3.1	3	55.2
5	13	2		3.1	1	Not included
13	14	11		3.1	3	60.7
10	15	11		6	1	0
8	16	20		3.1	5	64.3
9	17	11		0.2	1	22.5

**Table B7** Experimental results of the Box-Behnken experimental design for Fe-catechol

Std	Run	A: Conc.	B: Contact time	C: Drying time	Efficiency
		(mM)	(h)	(d)	(%)
6	1	20	3.1	1	90.2
3	2	2	6	3	71.2
8	3	20	3.1	5	91.9
13	4	11	3.1	3	86.7
7	5	2	3.1	5	79.7
14	6	11	3.1	3	88.6
2	7	20	0.2	3	87.1
11	8	11	0.2	5	84.9
9	9	11	0.2	1	66.3
5	10	2	3.1	1	64.9
12	11	11	6	5	88.7
4	12	20	6	3	88.0
16	13	11	3.1	3	87.4
17	14	11	3.1	3	84.1
10	15	11	6	1	83.3
15	16	11	3.1	3	85.7
1	17	2	0.2	3	59.5



**Figure B10** Punctual concentrations of leached As (a), Sb (b), Fe (c), and  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) in weathering cells on control (*cross*), Fe-silicates-treated (*diamond*), and Fe-catechol-treated tailings (*square*)



**Figure B11** Peak area normalized by reference peak ( $\text{FeO}_2^-$  or  $\text{Fe}^+$ ) for negative (a) and positive ions (b) identified in untreated (*black*), Fe-catechol-treated (*dark grey*) or Fe-silicate-treated (*light grey*) tailings

## Acknowledgments

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program (CRC) and the industrial partners of the Research Institute on Mines and Environment (RIME) - University of Québec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT) - Polytechnique Montréal, including Agnico Eagle, Newmont Éléonore, Iamgold, Canadian Malartic Mine, Raglan Mine – a Glencore Company and Rio Tinto.

## References

- Ait-khouia, Y., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2021). Environmental desulfurization of mine wastes using various mineral processing techniques : Recent advances and opportunities. *Minerals Engineering*, 174, 107225. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107225>
- Álvarez-Ayuso, E. (2021). Stabilization and encapsulation of arsenic-/antimony-bearing mine waste: Overview and outlook of existing techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(20), 3270-3752. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1944588>
- Barago, N., Pavoni, E., Floreani, F., Crosera, M., Adami, G., Lenaz, D., & Covelli, S. (2023). Hydrogeochemistry of thallium and other potentially toxic elements in neutral mine drainage at the decommissioned Pb-Zn Raibl mine (Eastern Alps, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 245, 107129. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107129>
- Butar Butar, D.C, Alakangas, L., Kaasalalnen, H., & Ronne, E. (2025). Prevention of acid rock drainage formation through pyrite inhibition by silica coating. *Environmental Science and Pollution Research*, 32(11), 6711-6731. <https://doi.org/10.1007/s11356-025-36131-x>
- Campbell, K.K., & Nordstrom, D.K. (2014). Arsenic speciation and sorption in natural environments. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1), 185-216. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.3>
- Canadian Minister of Justice. (2024). Metal and diamond mining effluent regulations (MDMER) SOR/2002-22, Canada, 82 p.
- Craddock, J.H., & Jones, M.M. (1961). The hydrolysis of octahedral complexes of arsenic(V) : The kinetics of hydrolysis of the catechol complex. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13), 2839-2843.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & Gonzalez, I. (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16, 809-819. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Das, K., Maji, S.K., Pal, D., Pal, S., Jana, S., Sarkar, S., Dhankhar, T., Choudhary, S., Das, N., & Pal, T. (2025). Arsenic (III) and (V) complexes from solvent free condition

- and their kinetic factors leading to arsenic nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, 575, 122434. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122434>
- Davies, M. (2011). Filtered dry stacked tailings—the fundamentals. In: *Proceedings Tailings and Mine Waste*, November 6-9, 2011, Vancouver, Canada.
- Drahota, P., Ettler, V., Culka, A., Rohovec, J., & Jedlička, R. (2022). Effect of relative humidity on oxidation products of arsenopyrite and löllingite. *Chemical Geology*, 605, 120945. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120945>
- Fan, R., Short, M.D., Zeng, S.J., Qian, G., Li, J., Schumann, R.C., Kawashima, N., Smart, R.C., & Gerson, A.R. (2017). The formation of silicate-stabilized passivating layers on pyrite for reduced acid rock drainage. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11317-11325. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03232>
- Ghosh, A., Mukabi, M., & Ela, W. (2004). TCLP underestimates leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions. *Environmental Science & Technology*, 38, 4677-4682. <https://doi.org/10.1021/es030707w>
- Gong, B., Li, D., Niu, Z., Liu, Y., & Dang, Z. (2021). Inhibition of pyrite oxidation using PropS-SH/sepiolite composite coatings for the source control of acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 11090-11105. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11310-0>
- Hageman, P.L. (2007). US Geological Survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils, and other geologic and environmental materials (No. 5-D3).
- Hughes, M.F., Beck, B.D., Chen, Y., Lewis, A.S., & Thomas, D.J. (2011). Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*, 132(2), 305-332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>
- Jha, R.K.T., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., & Tsunekawa, M. (2012). Suppression of pyrite oxidation by carrier microencapsulation using silicon and catechol. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(2), 89-98. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.562946>
- Jiang, C.L., Wang, X.H., & Parekh, B.K. (2000). Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1-4), 305-318. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00045-9)
- Kang, C.U., Kang, J., Kim, K.H., Lee, J.H., Park, S.S., Kim, S.J., & Jo, H. (2024). Inhibition of acid rock drainage with iron-silicate or phosphate film: in rainy and submerged environments. *Environmental Geochemistry and Health*, 46, 216. <https://doi.org/10.1007/s10653-024-01996-3>
- Kollias, K., Mylona, E., Papassiopi, N., & Thymi, S. (2022). Application of silicate-based coating on pyrite and arsenopyrite to inhibit acid mine drainage. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 108, 532-540. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03310-8>
- Kollias, K., Mylona, E., Adam, K., Chrysochou, M., Papassiopi, N., & Xenidis, A. (2019). Characterization of phosphate coating formed on pyrite surface to prevent

- oxidation. *Applied Geochemistry*, 110, 104435. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104435>
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., & Garrabrants, A.C. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19(3), 159-204. <https://doi.org/10.1089/109287502760079188>
- Lagae Capelle, E., Coudert, L., Demers, I., Neculita, C.M., & Pepin, G. (2024). Assessment of silicate- and catecholate-based surface treatment performances to limit the mobilization of As from low sulfide filtered tailings. In: *Proceedings of Tailings and Mine Waste*, November 10-13, Colorado, USA.
- Li, D., Gong, B., Liu, Y., Dang, Z. (2021). Self-healing coatings based on PropS-SH and pH-responsive HNT-BTA nanoparticles for inhibition of pyrite oxidation to control acid mine drainage. *Chemical Engineering Journal*, 415, 128993. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128993>
- Li, X., Park, I., Tabelin, C.B., Naruwa, K., Goda, T., Harada, C., Jeon, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2021). Enhanced pyrite passivation by carrier-microencapsulation using Fe-catechol and Ti-catechol complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 126089. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126089>
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., & Blowes, W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157-177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Lum, J.E., Schoepfer, V.A., Jamieson, H.E., McBeth, J.M., Radková, A.B., Walls, M.P., & Lindsay, M.B.J. (2023). Arsenic and antimony geochemistry of historical roaster waste from the Giant Mine, Yellowknife, Canada. *Journal of Hazardous Materials*, 458, 132037. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132037>
- Marmier, V., Plante, B., Demers, I., & Benzaazoua, M. (2025). The use of EDTA leaching method to predict arsenic and antimony neutral mine drainage from the Eleonore tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 273, 107734. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2025.107734>
- McLaughlin, J., & Stuparyk, R. (1994). Evaluation of low sulphur rock tailings production at Inco's Clarabelle Mill. In: *Proceedings of the 26th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, January 18-20, Ottawa, Canada, 15 p.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & 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>
- Ollson, C.J., Smith, E., Scheckel, K.G., Betts, A.R., & Juhasz, A.L. (2016). Assessment of arsenic speciation and bioaccessibility in mine-impacted materials. *Journal of Hazardous Materials*, 313, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.090>
- Park, I., Tabelin, C.B., Magaribuchi, K., Seno, K., Ito, M., Hiroyoshi, N. (2018). Suppression of the release of arsenic from arsenopyrite by carrier-microencapsulation using Ti-catechol complex. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 322-332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.025>

- Park, I., Higuchi, K., Tabelin, C.B., Jeon, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2021). Suppression of arsenopyrite oxidation by microencapsulation using ferric-catecholate complexes and phosphate. *Chemosphere*, 269, 129413. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129413>
- Piciullo, L., Storosten, E.B., Liu, Z., Nadim, F., & Lacasse, S. (2022). A new look at the statistics of tailings dam failures. *Engineering Geology*, 303, 106657. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2022.106657>
- Raju, N.J. (2022). Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, 203, 111782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>
- Rakotonimaro, T. V., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2021). Compaction of peat cover over desulfurized gold mine tailings changes: Arsenic speciation and mobility. *Applied Geochemistry*, 128, 104923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104923>
- Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Gagnon, M. (2020). A geochemical evaluation of a monolayer cover with an elevated water table for the reclamation of the Doyon-Westwood tailings ponds, Canada. *Environmental Earth Sciences*, 79(2), 58. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8797-8>
- Satur, J., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Ito, M., & Okamoto, H. (2007). Carrier-microencapsulation for prevention pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing*, 83(3), 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.06.003>
- Shu, X., Dang, Z., Zahng, Q., Yi, X., Lu, G., Guo, C., & Yang, C. (2013). Minerals Engineering, 42, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.11.010>
- Smedley, P.L., & Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Tu, Z., Wu, Q., He, H., Zhou, S., Liu, J., He, H., & Liu, C., Dang, Z., & Reinfelder, J.R. (2022). Reduction of acid mine drainage by passivation of pyrite surfaces: A review. *Science of the Total Environment*, 832, 155116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155116>
- United States Environmental Protection Agency. (1992). Method 1311. Toxicity characteristics leaching procedure.
- United States Environmental Protection Agency. (1992). Method 1312. Synthetic Precipitation Leaching Procedure
- Weisener, C.G., & Weber, P.A. (2010). Preferential oxidation of pyrite as function of morphology and relict texture. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 53(2), 167-176. <https://doi.org/10.1080/00288306.2010.499158>
- Younger, P.L., Banwart, S.A., & Hedin, R.S. (2002). Mine water hydrology (pp. 127-270). Springer Netherlands.
- Zhang, y., Hou, Z., Fu, P., Wang, X., Xue, T., & Chen, Y. (2023). Passivation efficiency and mechanism of arsenic-contaminated mining soil with iron-based solid wastes

- in collaboration with ferrous sulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110704. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110704>
- Zhou, X., Zhang, Z.F., Bao, C.J., Cheng, M.J., Pan, G., Wan, R., Wang, J.S., Liu, Y., & Yang, H. (2023). Impact of H<sub>2</sub>O on the microscopic oxidation mechanism of lollingite : experimental and theoretical analyses. *Langmuir*, 39(3), 1019-1033. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02545>

# ANNEXE C MICROBIALLY INDUCED CALCITE PRECIPITATION TO MITIGATE CONTAMINATED MINE DRAINAGE FROM AS- AND SB-CONTAINING LOW SULFIDE FILTERED TAILINGS: A COMPARISON OF BIOAUGMENTATION AND BIOSTIMULATION APPROACHES (ARTICLE 3)

Cet article a été soumis le 17 novembre 2025 dans la revue *Journal of Environmental Management*. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

## Autrices

Eléonore Lagae Capelle<sup>1</sup>, Lucie Coudert<sup>1</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>1</sup>, Isabelle Demers<sup>1</sup>, Susan Baldwin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Research Institute on Mines and Environment (RIME), University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada

<sup>2</sup> Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, BC, Canada

## Credit authorship contribution

**Eleonore Lagae Capelle:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Lucie Coudert:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Isabelle Demers:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Co-supervision, Writing - review & editing. **Carmen Mihaela Neculita:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Co-supervision, Writing - review & editing. **Susan Balwin:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Writing - review & editing.

## Highlights

- As and Sb immobilization was assessed using microbially induced calcite precipitation
- Bioaugmentation vs biostimulation were tested at 20 and 5°C
- MICP immobilized up to 88% of As, meeting regulatory criteria
- MICP increased the mobility of Sb by 24–80%, especially at high reagents concentration
- Biostimulation-based MICP was more effective than bioaugmentation

## Abstract

Desulfurization is a mine waste management strategy involving sulfides removal. While low sulfide filtered tailings do not generate acid mine drainage, their effluents can be contaminated with mobile metals and metalloids at neutral pH. This study investigates the potential of microbially induced calcite precipitation (MICP) to immobilize As and Sb in low sulfide filtered tailings as a long-term management option- using two approaches: bioaugmentation (BA) using *Sporosarcina pasteurii*, and biostimulation (BS) of indigenous microbial communities. Laboratory-scale experiments were conducted under varying urea and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations (0.5–1.0 M) and temperatures (5–20°C) to simulate conditions relevant to mine sites. BS consistently outperformed BA with respect to urea hydrolysis, carbonate precipitation, and As immobilization. Urea hydrolysis and carbonate precipitation were 12–56% lower in BA-based MICP compared to sand controls, because of inhibition by As, Sb, and co-occurring elements in tailings. Mineralogical analyses confirmed the formation of calcite lattice with encapsulated As-bearing loellingite. Taxonomic analyses revealed a loss of alpha-diversity under BA treatments, dominated by *Sporosarcina* spp. In contrast, BA-based MICP retained higher residual microbial diversity, enabling complementary immobilization pathways, such as non-ureolytic MICP, nucleation mediated by extracellular polymeric substances, and As oxidation. BS-based MICP immobilized up to 88% of As, decreasing As concentrations in leachates below Canadian criteria, and was more effective at low temperature. However, MICP enhanced Sb mobility by 24–80%, particularly under alkaline conditions or with BS, highlighting persistent environmental risks associated with Sb in biocemented tailings. Further research should focus on the evaluation of the long-term stability of biocemented tailings under dynamic redox conditions, wet/dry cycles.

**Keywords:** biocementation, biocalcification, biomineralization, loellingite, arsenopyrite

## C.1 Introduction

Despite their lower sulfur content (< 0.5%) and relatively higher abundance of neutralizing minerals, low sulfide filtered tailings can remain biogeochemically unstable due to the presence of reactive non-sulfidic minerals and residual sulfides (Khalil et al., 2019). This often leads to the generation of neutral mine drainage (NMD) (Marmier et al., 2025; Barago et al., 2023) where As and Sb oxyanions are typically found because of their co-occurrence within recalcitrant gold ores (Wilson et al., 2004). The management of NMD is a major environmental challenge because contaminant concentrations, though low, still exceed regulations. Combined with the large volumes of tailings and effluents produced (Prepilková et al., 2022), the ecotoxicological and health risks associated with As and Sb oxyanions (Raju, 2022; Hughes et al., 2011), and the potential for wind-driven dust dispersion (Entwistle et al., 2019), these factors complicate long-term environmental control.

Microbially induced calcite precipitation (MICP) has gained attention as a potentially cost-effective and sustainable prevention approach for the solidification of tailings (Mahahub et al., 2023) and waste rocks (Proudfoot et al., 2022), decreasing geochemical hazards, restoration costs, as well as atmospheric dispersion of contaminants via wind erosion (Entwistle et al., 2019). MICP encompasses a diversity of metabolic pathways to favor the precipitation of calcium carbonate such as urea hydrolysis (Fan et al., 2024), sulfate-reduction (Yang et al., 2024), iron reduction, denitrification (Gao et al., 2022a) or EPS-mediated processes, leading to an effective encapsulation of reactive minerals and an improvement of resistance to wind erosion (Mwandira et al., 2019; Rahman et al., 2020). In the urea hydrolysis pathway, the secretion of urease by bacteria promotes the hydrolysis of urea to ammonium/ammonia ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) and carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ions, raising the pH and promoting the precipitation of calcium carbonates [ $\text{CaCO}_3$ ].

Most of the research conducted on MICP has focused on bioaugmentation (BA), which mainly involves introducing non-native ureolytic microbial strains, most commonly *Sporosarcina pasteurii* (Zúñiga-Barra et al., 2022), into the tailings. and primarily targeted metallic cations (Cu, Ni, Pb, Zn) (Duan et al., 2025; de Oliveira et al., 2021; Wong et al., 2015). BA-based MICP tends to favor urea hydrolysis as the dominant pathway. This approach has been more extensively studied for the immobilization of metallic cations (i.e.,

Cu, Ni, Pb, Zn) than oxyanions. Previous studies reported substantial decreases in the mobility of metallic cations through the physical encapsulation of minerals and cation substitution in the calcite lattice. However, considerable variabilities in metals immobilization efficiencies, ranging from 59 to 100%, were reported in the literature (Duan et al., 2025; de Oliveira et al., 2021; Wong et al., 2015). In contrast, the geochemical behaviour of oxyanions after MICP remains insufficiently documented and generally less favorable, due to their limited potential of substitution into calcite lattice, greater leachability at alkaline pH, and potential toxicity toward commercial microbial strains (Govarthanan et al., 2019; Chen et al., 2018; Páez Espino et al., 2009). As a result, BA-based MICP has shown comparatively modest efficiencies for As immobilization, ranging between 0 and 59%, in As-rich tailings (0.16% of As) and soils (0.01% of As). However, the lower content of As in low sulfide filtered tailings (< 0.1%) compared to sulfidic tailings may mitigate these limitations and offer a more favorable context for effective oxyanion immobilization.

Biostimulation (BS) offers an alternative to BA by promoting the activity of indigenous microbial communities through nutrient feeding directly within the tailings. This approach avoids the introduction of nonlocal species and may perform better in toxic environments due to the pre-adaption of indigenous microorganisms to toxic stress (Comadran-Casas et al., 2025; He et al., 2023a; Yin et al., 2021). previous study demonstrated that indigenous strains decreased As leaching by 93% from low contaminated As-bearing tailings (0.003% of As) (He et al., 2022). BS can enable additional immobilization pathways beyond ureolytic activity, such as EPS-mediated mineral nucleation (Schneiker et al., 2006), oxyanions biogenic sequestration (Soto et al., 2021), or non-ureolytic MICP (Zhang et al., 2024; Wang et al., 2023), reflecting the broader metabolic diversity of the indigenous microorganisms. Yet, data on As and Sb immobilization by BS is still sparse, despite their presence in many tailings (He et al., 2022). In addition, while As and Sb leaching can occur simultaneously due to their chemical similarities (Gao et al., 2022; Luo et al., 2021), their release using BA or BS approaches can differ depending on their fractionation and speciation (Horváthová et al., 2024).

The present study investigates the effectiveness of MICP for the responsible management of As- and Sb-bearing low sulfide filtered tailings under varying conditions. It provides a

comparative assessment of BA and BS approaches, emphasizing on the performance of indigenous microbial consortia, even in cold climate. The findings contribute new understanding of BS-based MICP as a practical tool for the environmental management of low sulfide filtered tailings.

## C.2 Materials and Methods

### C.2.1 Tailings

Low sulfide filtered tailings were sampled in 2021 at the active Eleonore mine site in the Eeyou Istchee James Bay region in Canada. They were stored in 20 L hermetic barrels and homogenized using the 80-stroke technique prior experimental studies. Previous physicochemical and mineralogical characterization of low sulfide filtered tailings (Lagae Capelle et al., 2025) showed that they were fine-grained ( $d_{80}$ : 77  $\mu\text{m}$ ) and moderately dense (2.7 g/cm<sup>3</sup>). Tailings were predominantly composed of Si (30% w/w), Al (4.2% w/w), Fe (2.4% w/w), and Mg (2.6% w/w), whereas primary contaminants were S (0.12% w/w), As (0.07% w/w), and Sb (0.005% w/w). A detailed chemical analysis indicated that As (74%) and S (62%) were mainly present in the fine fraction, which represents  $37 \pm 3\%$  of the total mass of tailings, while other elements were evenly distributed. Mineralogical characterization showed that Si-bearing minerals, in the form of quartz (38%), feldspath (19%), and plagioclase (20%) composed the gangue, while loellingite [FeAs<sub>2</sub>] and, at 10 times lesser extent, arsenopyrite [FeAsS] were the main As-bearing minerals. Tailings were dried at 60°C for 48 h before biocementation experiments.

### C.2.2 Microbial cultures

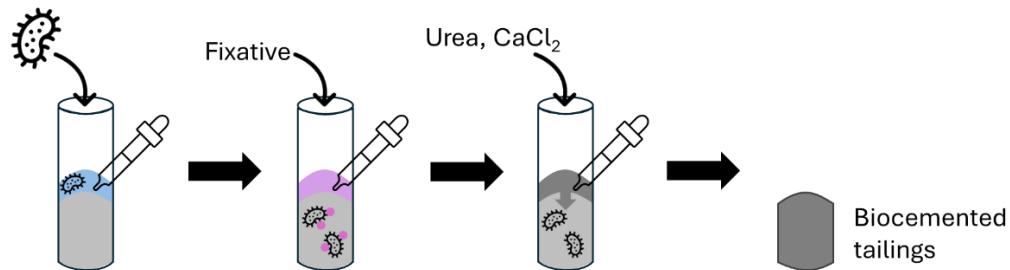
A commercial strain of *Sporosarcina pasteurii* (ATCC 11859) was used in BA tests. Microbial growth was performed in a liquid medium composed of yeast extract (20 g/L, Difco<sup>TM</sup>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 g/L, Fisher Chemical), and tris-buffer (15.8 g/L, Fisher BioReagents<sup>TM</sup>) at an adjusted pH of 9 (ATCC, 2024). Solutions were sterilized by autoclaving at 121 °C for 20 min prior to the initiation of the experiment. Bacterial solutions were then incubated at 30 °C with agitation set at 150 rpm, until reaching the exponential growth stage. All solutions were stored at 4 °C. The optical density at 600 nm

(OD<sub>600</sub>) was measured by ultraviolet-visible spectroscopy (GE Biochrom Ultraspec 2100 Pro) over a period of 72 h. Cells concentration was determined by inoculating a diluted bacterial solution onto agar NH<sub>4</sub>-YE plates 24, 48, and 72 h. Cells were visually counted 24 h after plating. Both the OD<sub>600</sub> values and the cells concentration were used to identify the optimal incubation time. Optimal bacterial solutions were centrifugated (Beckman Coulter Allegra 64R) during 10 min at 5,000 g prior to conducting BA-based MICP experiments. 1% (v/v) of *S. Pasteurii* cells were resuspended in BA solutions containing fresh NH<sub>4</sub>-YE medium (5 g/L), urea (20 g/L, VWR Chemicals), NH<sub>4</sub>Cl (10 g/L, Thermo Scientific), and NaHCO<sub>3</sub> (2 g/L, Fisher Chemical). BS solutions contained yeast extract (10 g/L) and glucose (5 g/L, VWR Chemicals) for facilitating microbial growth, 20 g/L of urea to stimulate of urealytic activity, and NaCl (5 g/L, Sigma Aldrich) and NaHCO<sub>3</sub> (2.5 g/L) to prevent pH and saline shock. The pH of the solution was adjusted at 9.0 as for the BA medium.

### C.2.3 MICP treatments

MICP was carried out in acrylic 50 mL cylindrical cells, with an internal diameter of 3 cm. The MICP procedure was performed following three steps (**Fig. C1**). Depending on the conditions tested (**Table C1**), 10 g of dry tailings or sand were placed in each cell. BA, BS solutions or deionized water, respectively, were mixed with the tailings in a solid-to-liquid ratio corresponding to the void density of solid samples (Yin et al., 2021). Solutions were retained in the tailings samples for 24 h to favor microbial growth. Supernatants were pipetted at the top of the cells for physicochemical analyses (i.e., pH, redox potential – Eh, electrical conductivity – EC, metallic composition, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> measurement). Then, 1.5 mL of fixative solution, consisting of 50 mM of urea and 33 mM of CaCl<sub>2</sub> (Laboratoire Mat) in a 1.5:1 molar ratio, were added to the tailings and left for 2 h to initiate the nucleation of carbonates onto microbial surfaces (Harkes et al., 2010). Two cycles of cementation were then performed by adding a solution of urea, CaCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl in a 1.5:1:1 molar ratio at pH 9.0, as suggested by Tang et al. (2020), to balance the positive effect of cementation reagents on the growth of carbonate crystals and their inhibitor effect on the activity of microorganisms.

B: *S. pasteurii*  
BS: Nutrient broth



**Fig. 1** MICP procedure

For the control cell C5, a mixture of  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{CaCl}_2$  at a molar ratio of 2:1 was prepared, degassed, then added to dry tailings at a pH of 9.0, to evaluate the effect of chemical calcification of tailings. Supernatants were recovered after 24 h of cementation for physicochemical analyses (i.e., pH, Eh, EC, metallic composition,  $\text{NH}_4^+$  measurement). Solid samples were cured at either room temperature (20 °C) or in a refrigerated chamber (5 °C) for 30 days. Thereafter, samples were dried at 70 °C for 5 h, easily demoulded by turning the cells upside down, and further characterized.

Eleven cells, including three series of control cells, were set up in triplicates (**Table C1**). Two control cells (C1 and C2) were filled with fine-grained sand to validate the MICP procedure, as well as investigate the influence of tailings physicochemical characteristics (e.g. void ratio, composition) on BA-based MICP efficiency at 20 and 5°C. Two additional control cells (C3 and C4) were filled with dry tailings and mixed with deionized water in lieu of bacterial solutions to assess the influence of BS- and BA-MICP and pH increase on As and Sb immobilization at 20°C. A third control cell (C5) was filled with dry tailings to which a chemical solution (**Table C1**) was added with no bacterial or growth medium to compare abiotic cementation processes with MICP at 20°C. Two groups of three cells of dry tailings were set up to explore the influence of urea and  $\text{CaCl}_2$  concentration and temperature on BA (C6 to C8) and BS-based MICP (C9 to C11), as they were previously evidenced to influence the quantity and texture of carbonate precipitates (Anbu et al., 2016; Ferris et al., 2003).

**Table C1** Experimental set-up for MICP tests using sand and chemical controls for BA and BS approaches

Sample	Void density (mL/g)	Bacterial solution	Reagents used for cementation cycles	Reactants concentration (M)	Temperature (°C)
C1					20
	Sand	0.5	BA	urea, CaCl <sub>2</sub> and NH <sub>4</sub> Cl	1.0
C2					5
C3				1.0	
C4		DW	urea, CaCl <sub>2</sub> and NH <sub>4</sub> Cl	0.5	20
C5		n/a	NaHCO <sub>3</sub> and CaCl <sub>2</sub>	1.0	20
C6				0.5	
C7	Tailings	0.9	BA	urea, CaCl <sub>2</sub> and NH <sub>4</sub> Cl	1.0
C8					5
C9				0.5	
C10		BS	urea, CaCl <sub>2</sub> and NH <sub>4</sub> Cl	1.0	20
C11					5

**BA: Bioaugmentation; BS: Biostimulation; DW: Deionized water**

## C.2.4 (Bio)cemented sample characterization

### C.2.4.1 Chemistry and mineralogy of (bio)cemented tailings

Metallic elements were quantified using whole rock analysis by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF, Bruker S2 Ranger). The content of S/C was measured following the standard method ASTM E1915-07A. Mineralogical phases were identified by SGS (Lakefield, Canada) using powder X-ray diffraction (XRD, Bruker AXS D8 Advance) equipped with Co-radiation at 40 mA/35 kV with a scanning step of 2θ in a 6–80° range. Quantitative Rietveld analysis was conducted using Diffrac Topas 7 with the set of minerals specifically identified for the samples. The presence of calcium carbonate

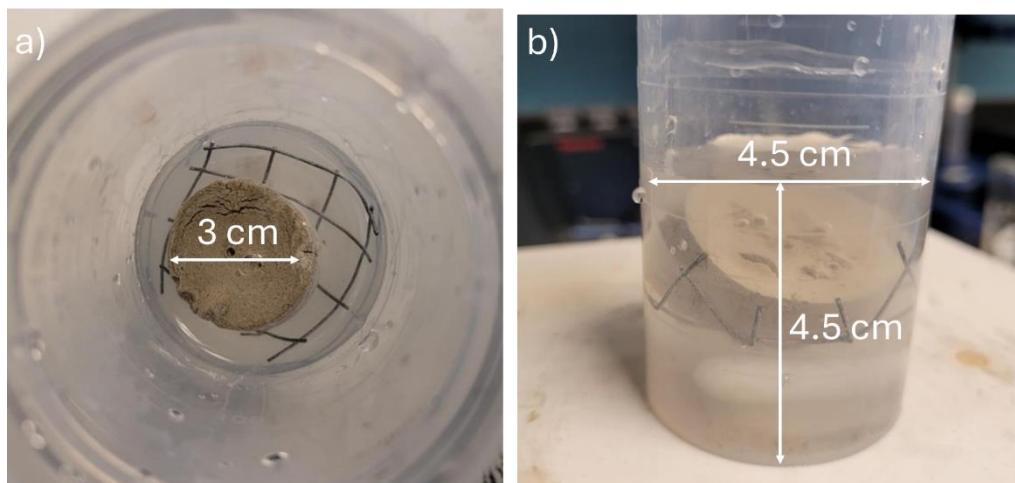
precipitates was further identified through the analysis of their functional group using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR, Shimadzu IR Tracer-100) on crushed biocemented samples. The analyses were performed using attenuated total reflectance sampling. Spectra were obtained in a range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  from the reconciliation of 64 scans at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . Calcium carbonates were also observed by IOS Geoscience (Chicoutimi, Canada) using scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Sigma 300 VP) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS, Oxford Instrument Ultim-Max).

#### **C.2.4.2 Microbial taxonomy**

Taxonomic analyses were performed by Metagenom Bio Life Science Inc (Waterloo, Canada). The genomic DNA was extracted using a Sox Soil DNA isolation kit (Metagenom Bio Life Science). Triplicate samples of DNA were then combined, resolved using a 2% agarose gel, and quantified with a Thermo Fischer Qubit dsDNA HS Assay Kit. Library DNA was sequenced on an Illumina MiSeq platform using the MiSeq Reagent Kit v2, and high-quality sequences were demultiplexed for processing. Sequence processing involved cutadapt for primer removal (Martin, 2011). Amplicon sequence variants (ASV) were inferred with DADA2 v1.22 (Callahan et al., 2016), which performs quality-based filtering, read truncation, and error correction. Reads were truncated according to decreasing quality scores and chimeras were removed using DADA2 default chimera-detection algorithm. Data cleaning included the removal of non-target sequences such as organelles (chloroplast, mitochondria) and sequencing errors. Taxonomic assignment was performed using IdTaxa from the DECIPHER package (Murali et al., 2018) with SILVA 138 at 99% for 16S/18S and UNITEdb v8 for ITS markers (Nilsson et al., 2018). No abundance-based filtering for rare amplicon sequence variants (ASV) was applied. To limit differences in sequencing depths among the remaining samples, all libraries were rarefied to the smallest sample size above 5,000-read threshold, corresponding to 11,374 reads. This rarefaction step served as the only size-base normalization applied prior to statistical analyses.

#### C.2.4.3 Leaching tests

The mobility of As and Sb in untreated tailings was assessed by a rapid field leaching test (FLT) using deionized water in a solid-to-liquid ratio of 20% (w/v) (Hageman, 2007). For solidified tailings, a static test inspired by tank leaching tests (TLT) was used as they are adapted from the Dutch standard test EA NEN 7375:2004 and previous literature for cemented samples (Mohammadi et al., 2024; Hamberg et al., 2015; Coussy et al., 2011). (Bio)cemented tailings were placed on a plastic support within cylindric tanks (**Fig. 2a**) and flooded using a liquid-to-solid ratio of 10 mL of deionized water per  $\text{cm}^2$  of exposed solid samples. Preliminary validation tests showed that the 5 min extraction under neutral conditions (FLT) was a more conservative method to assess the mobility of As, compared to standardized tests conducted under acidic conditions (i.e. Toxicity Characteristics Leaching Procedure – US EPA, 1993) (**Supplementary Material**). To ensure methodological consistency and because of the rapid degradation of solid matrices during the test (**Fig. C2b**), all untreated and (bio)cemented samples were evaluated using the same protocol. As such, the test is intended to assess relative immobilization efficiency, not regulatory compliance. Leachates were collected, filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter and further analyzed.



**Figure C2** Personal photos of the experimental setup of modified TLT tests (a) and the rapid degradation of the biocement structure (b)

### C.2.5 Analytical methods

Values of pH and electrical conductivity (EC) of supernatants and leachates were measured by an Orion electrode coupled to a multimeter (VWR Symphony) and a conductivity meter (VWR Traceable), respectively. Certified solutions (pH 4, 7 and 10) were used before each series of measurement for calibration. The concentration of  $\text{NH}_4^+$  in supernatants was quantified using an ammonia-selective membrane electrode (Thermo Scientific Orion High Performance) after calibration using certified ACS grade reagents. The elemental concentrations in supernatants and leachates were measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-AES, Agilent 5800 Vertical Dual View). Calibration of ICP-AES was conducted prior to analyses using certified multi-element standard solutions (Agilent Technologies TruQ).

## C.3 Results

### C.3.1 Taxonomic analyses of low sulfide tailings and growth of *Sporosarcina pasteurii*

Prior to MICP experiments, microbial growth of *Sporosarcina pasteurii* in  $\text{NH}_4$ -YE medium was monitored by measuring OD600 and using plate counts. The exponential stage of growth was reached after 60 h with final cell concentration of  $2.10^7$  cells/mL (see **Supplementary Material**), which was the incubation time chosen for the MICP tests.

The raw tailings were likely to produce NMD (Lagae Capelle et al., 2025) rather than AMD, which allowed growth of diverse microbial communities within the tailings at the mine site (Kujala et al., 2018). Taxonomic analyses of initial low sulfide tailings was done to confirm if there were any native microorganisms that were related to known ureolytic microorganisms previously reported to perform MICP. Observed alpha-diversity in the low sulfide filtered tailings was relatively high, with species richness exceeding 150 and Shannon's diversity above 3.1 H', According to previous studies, such high alpha-diversity is uncommon in fresh, acidic, metal-stressed tailings, but is consistent with conditions of NMD-generating tailings (Liu et al., 2014; Pereira et al., 2014). Results revealed, over a total of 58,852 reads, a predominance of Proteobacteria ( $79 \pm 3\%$ ), including several indigenous strains with known ureolytic activity ( $3 \pm 1\%$ ), such as *Bacillus velezensis*, *Bacillus aryabhattai* and *Halomonas alkaliphilia* (see **Supplementary Material**) (Zúñiga-

Barra et al., 2022; Dikshit et al., 2020). *Thiobacillus*, *Brevundimonas* and *Pseudomonas* spp., known for their role in As oxidation and transformation, were predominant in the initial tailings. *Thiobacillus* and *Pseudomonas* spp. have also been evidenced to initiate biocementation reactions through non-ureolytic mechanisms, including denitrification or sulfur oxidation (Zhang et al., 2017; Hamdan et al., 2016). The results suggest that BS could effectively induce MICP within the tailings.

### C.3.2 MICP efficiency

#### C.3.2.1 Carbonate formation

Physicochemical parameters of the biocementation solution effluents were measured after the second cementation cycle to evaluate Ca retention across different treatments and environmental conditions (**Table C2**). The pH was consistently lower in tailings samples compared to sand controls, likely due to the low presence of acid-generating residual sulfides, but still in the range of pH (7 to 8) reported after completion of calcite precipitation (Shivaprakash et al., 2025; Zehner et al., 2020). This confirms the initiation of MICP reactions, even for BS and DW tailings. Chemically treated tailings exhibited higher pH values than BA and BS tailings, attributed to the high buffering capacity of  $\text{NaHCO}_3$ . Initial EC of the solutions ranged from  $91 \pm 1$  to  $130 \pm 1$  mS/cm, depending on their concentration (0.5–1 M). EC increased after 24 h in all samples, most notably in BS tailings (18–30%), sand controls (15%), and, to a lesser extent, BA tailings (4–8%), which indicates ongoing urea hydrolysis (Joo et al., 2025). At 5°C, this increase was only observed in sand controls, suggesting that low temperature hindered MICP processes in tailings, likely due to the synergistic stresses of low temperature and As/Sb toxicity.

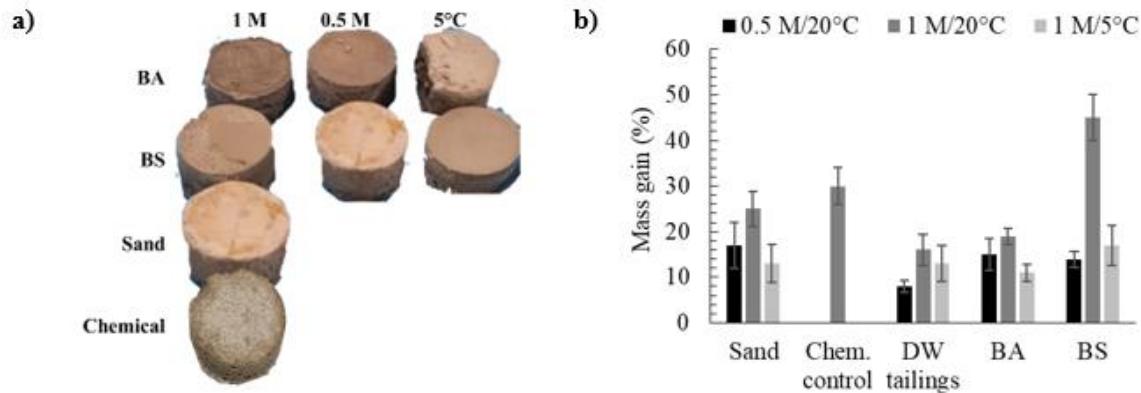
Calcium retention in the tailings ranged from 85 to 98% across all treatments and was indicative of  $\text{CaCO}_3$  precipitation, suggesting successful biocementation under the different environmental conditions tested. Increasing reagent concentration led to opposite trends in BA and BS tests.

**Table C2** Physicochemical characterization of biocemented mixtures in different conditions

	Solid matrix	Initial urea/CaCl <sub>2</sub> conc. (M)	Temp. (°C)	Initial EC (mS/cm)	Final pH	Final EC (mS/cm)	Retention of Ca (%)
<b>1</b>	Sand	1.0/0.75	20	130 ± 1	8.1	149 ± 1	96 ± 3
<b>2</b>	Sand	1.0/0.75	5		7.9	143 ± 4	98 ± 1
<b>3</b>	DW tailings	1.0/0.75	20	n/a	7.3	128 ± 1	86 ± 11
<b>4</b>	DW tailings	0.5/0.33			7.3	112 ± 9	95 ± 4
<b>5</b>	Chem. control	1.0/0.75	20		9.0	n/a	98 ± 2
<b>6</b>	BA tailings	1.0/0.75	20	130 ± 1	7.5	135 ± 2	98 ± 1
<b>7</b>	BA tailings	0.5/0.33		91 ± 1	7.6	99 ± 3	93 ± 7
<b>8</b>	BA tailings	1.0/0.75	5	130 ± 1	7.5	118 ± 4	86 ± 3
<b>9</b>	BS tailings	1.0/0.75	20	130 ± 1	7.7	153 ± 4	99 ± 1
<b>10</b>	BS tailings	0.5/0.33		91 ± 1	7.5	119 ± 3	92 ± 1
<b>11</b>	BS tailings	1.0 M (5°C)	5	130 ± 1	7.0	114 ± 1	93 ± 1

Treated tailing samples were cured for 30 days before demoulding (**Fig. C3a**), after which mass gain was used as a proxy for carbonate precipitation (**Fig. C3b**). The most substantial mass increases were observed in BS tailings at 1.0 M of urea (45%), followed by chemically cemented tailings (30%). Sand controls and BA tailings exhibited more moderate carbonate precipitation (mass gain of 13–25%), although differences were not statistically significant in most cases (t-tests,  $p > 0.05$ ). While mass gain was generally lower in As and Sb-bearing low sulfide tailings, BS outperformed BA under high reactants concentrations and cold temperature conditions. This suggests a greater potential for field

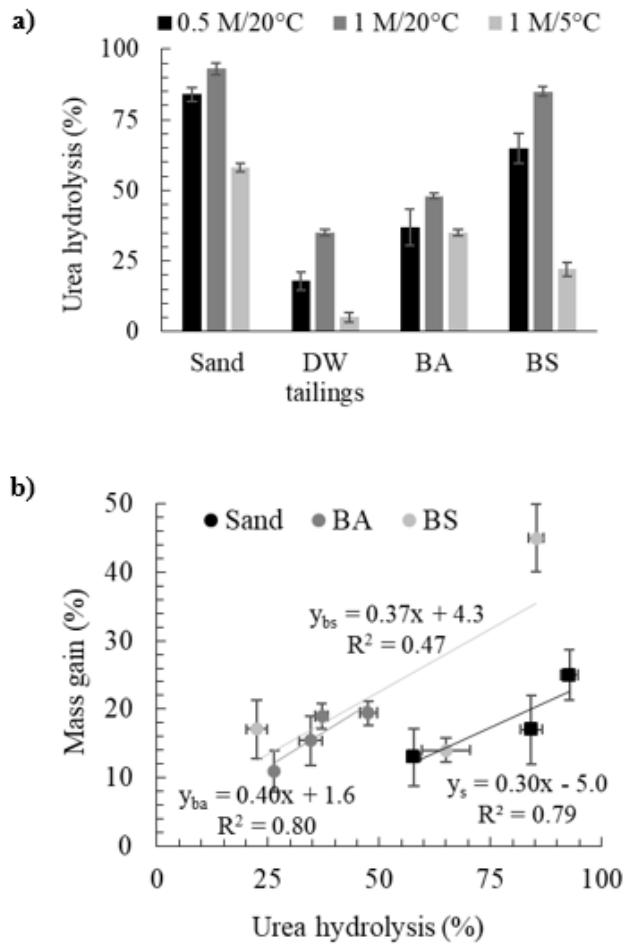
application in northern mining environments when relying on indigenous microbial consortia.



**Figure C3** Photos of (bio)cemented samples (a) and mass gain after 30 d of cure (b) at 0.5 M of  $\text{CaCl}_2$  at 20°C (black), 1 M of  $\text{CaCl}_2$  at 20°C (dark grey) or 1 M of  $\text{CaCl}_2$  at 5°C (light grey) for sand and chemical controls, as well as fresh, BA, and BS tailings. Standard deviations were estimated with triplicates.

### C.3.2.2 Urea hydrolysis

Urea hydrolysis extents were calculated by measuring the release of  $\text{NH}_4^+$ , correlated to EC, in biocemented samples, as reported in previous studies (Joo et al., 2025; Spencer et al., 2023; Chen & Achal, 2019). The extent of urea hydrolysis is presented in Fig. C4a, while its correlation with carbonate mass gain is shown in Fig. C4b.



**Figure C4** Extent of urea hydrolysis in biocemented samples at 0.5 M of  $\text{CaCl}_2$  at 20°C (black), 1 M of  $\text{CaCl}_2$  at 20°C (dark grey) or 1 M of  $\text{CaCl}_2$  at 5°C (light grey) (a) and its correlation to mass gain of sand controls (black square), BA (dark grey circle) and BS (light grey triangle) tailings (b)

Urea hydrolysis was significantly higher in sand controls than in low sulfide tailings at 20°C using 0.5 M (84 vs 18–65%) or 1 M of  $\text{CaCl}_2$  (93 vs 35–85%) and at 5°C (58 vs 5–35%), underscoring the inhibitory effect of tailings properties (composition, pH) on bacterial urease activity. The differences with sand controls were significant for non-stimulated tailings (t-test,  $p = 0.005$ ) and BA tailings (t-test,  $p = 0.001$ ), but not for BS tailings (t-test,  $p = 0.13$ ). Among tailings treatments, the lowest hydrolysis extents were observed when tailings were only in contact with DW before contact with urea and  $\text{CaCl}_2$  (5–35%). This reflects the limited metabolic activity of indigenous microorganisms

without addition of nutrients, additional microorganisms or the reaction precursors for biocementation (**Fig. C4a**).

At room temperature, BS induced significantly higher urea hydrolysis extents than BA-based MICP (t-test,  $p = 0.03$ ), indicating that *S. pasteurii* was sensitive to tailings toxicity and that indigenous microbial communities are better adapted to thrive in the tailings environment (He et al., 2023a). The concentration of reagents positively impacted urea hydrolysis across all conditions. However, at 5°C, hydrolysis extents significantly dropped in all systems, by 27–37% in BA tailings (t-test,  $p = 0.009$ ) and sand controls (t-test,  $p = 0.02$ ), and up to 85% in BS tailings (t-test,  $p = 0.02$ ), indicating that temperature remains a major limiting factor for enzymatic activity regardless of microbial origin. The results were not consistent with the observed effect of temperature on mass gain (**Fig. C4b**), suggesting that microbial activity, rather than crystallization, was the limiting step of MICP as previously reported by Ferris et al. (2004) and Van Paassen (2011).

A strong linear correlation between urea hydrolysis and mass gain was observed in BA-based treatments only (sand controls, tailings) with linear coefficients of 0.3–0.4 ( $R^2 > 0.7$ ) (**Fig. C4b**). This relationship was weak for BS and non-stimulated (DW) tailings, indicating that indigenous microbial communities have relied on alternative metabolic pathways beyond urea hydrolysis.

### C.3.3 Mineralogy of (bio)cemented tailings

#### C.3.3.1 Mineral phases identification

The mineralogical composition of (bio)cemented tailings, determined by XRD, is presented in **Table C3**. Quartz, plagioclase, and feldspath remained the dominant gangue minerals across all samples. Calcite [CaCO<sub>3</sub>] was identified as the primary carbonate mineral phase indicative of MICP, with precipitation ranging from 0.5 to 11%, depending on the treatment conditions. Calcite formation was 4-times higher for BS tailings (11%) and chemically cemented tailings (9.4%), whereas lower values were observed for BA tailings (2.2–2.7%), particularly under low temperature conditions. This trend is consistent with previous results for urea hydrolysis (**Fig. C4a**) and mass gain (**Fig. C4b**), confirming that calcite precipitation was correlated to microbial ureolytic activity as well as microbial adaptation to environmental conditions.

**Table C3** Mineralogical composition (%) of (bio)cemented tailings

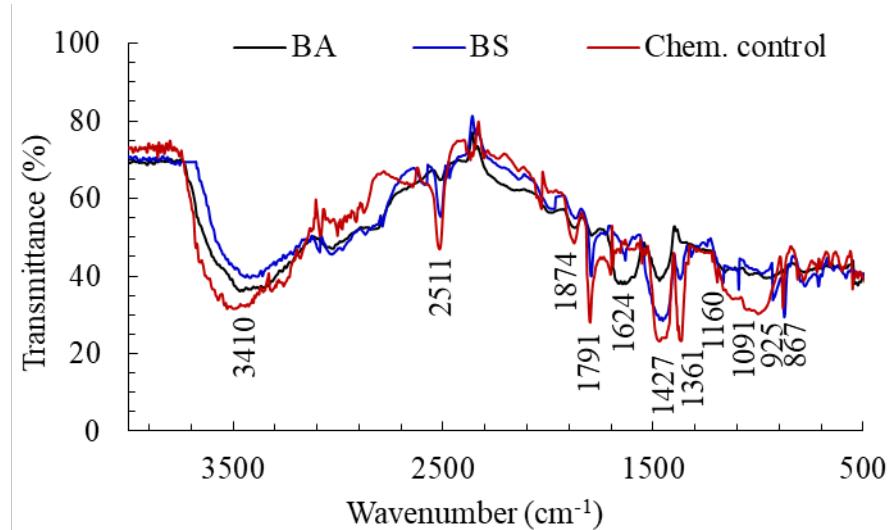
Name	Biotite	Calcite	Chlorite	Feldspath	Magnesite	Plagioclase	Quartz
Chemical control	6.6	9.4	4.6	11	-	18.4	27.4
DW tailings	7.1	0.5	5.3	4.8	-	24.8	31.5
BA	6.4	2.7	4.3	12.3	-	25.4	32.4
BA (5°C)	6.9	2.2	5.8	14.6	-	20.5	35.2
BS	6.0	10.5	4.4	13.2	4.8	17.3	29.8

PHREEQC speciation modeling carried out under treatment conditions confirmed that As remained mobile, with saturation indices below 0 (< -20 for As minerals), and that the formation of calcium arsenates precipitates was not favorable (**Supplementary Material**), which is consistent with XRD observations. Dolomite  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  was slightly oversaturated (SI 0.5–2) and approximately 30% more saturated in BS tailings than in BA tailings. Magnesite  $[\text{MgCO}_3]$  precipitation (4.8%) was not expected to precipitate according to PHREEQC simulations. Therefore, its observation using XRD might be due to the overlapping of calcite/dolomite/magnesite peaks.

### C.3.3.2 Carbonate bonds

DRIFT analysis confirmed the presence of carbonate-related functional groups in biocemented tailings (**Fig. C5**). Spectral bands associated with  $\text{CO}_3$  ( $867 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{COC}$  ( $1160 \text{ cm}^{-1}$ ), CO stretch of  $\text{COOH}$  ( $1791 \text{ cm}^{-1}$ ), and  $\text{OH}$  ( $2511 \text{ cm}^{-1}$ ) were observed in both treatments (He et al., 2023b; Kang et al., 2022; Govarthanan et al., 2019). A distinct peak at  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , indicative of carbonyl groups in calcite, was more pronounced after BA-based MICP and chemically cemented tailings. The broad signal at  $3410 \text{ cm}^{-1}$  was attributed to interference from microorganisms (He et al., 2023b). Incomplete MICP was evidenced in BA-based MICP by a peak at  $1624 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to  $\text{CONH}_2$  bonds, which was less pronounced in BS tailings. BS tailings exhibited unique peaks at  $925$  and  $1091 \text{ cm}^{-1}$ , consistent with the formation of  $\text{COH/COO}$  functional groups. Peaks at  $1361$  and  $1874 \text{ cm}^{-1}$ , that were more pronounced for the chemical control, can be respectively

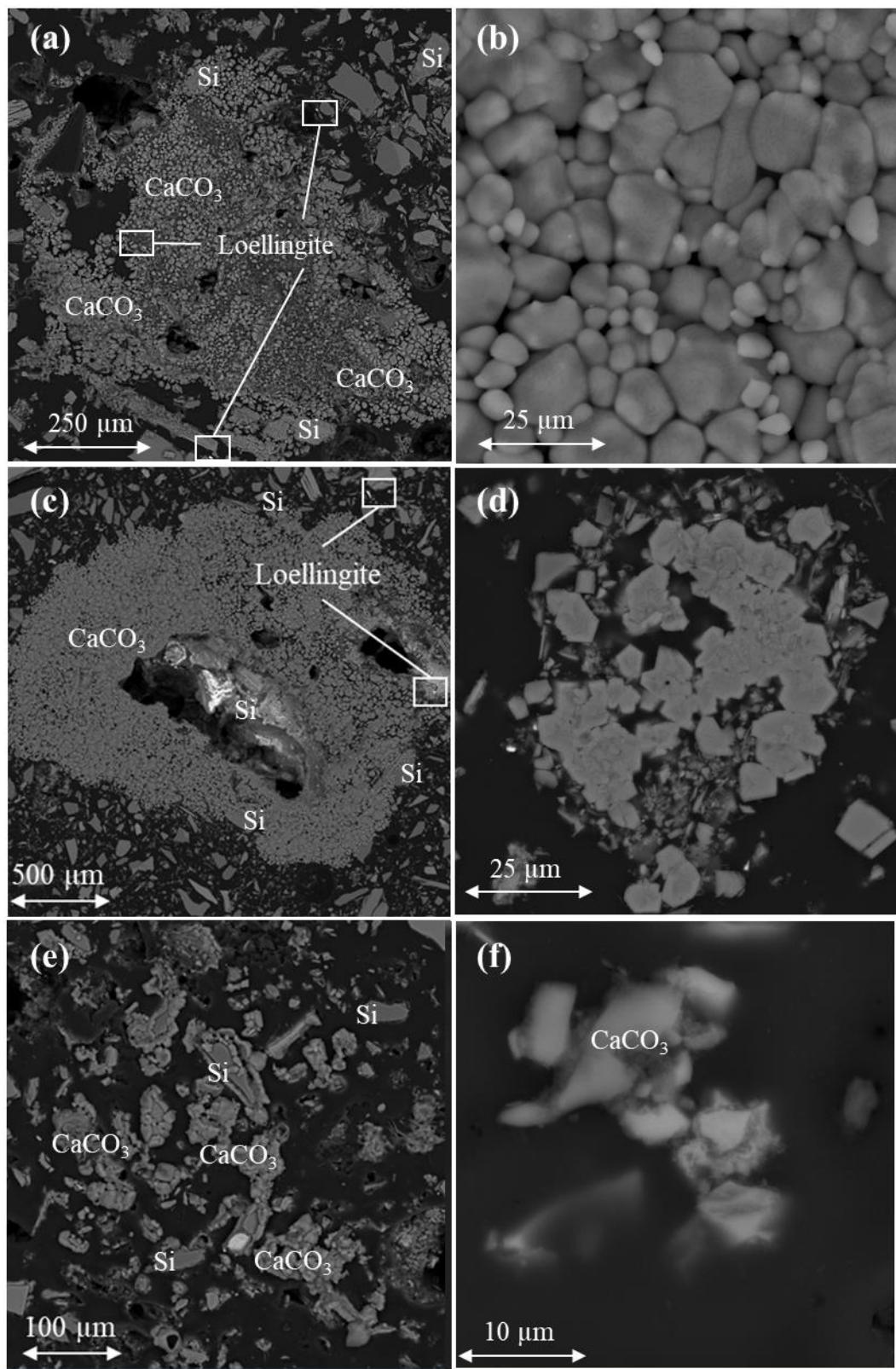
attributed to  $\text{CO}_3$  in a crystalline bulk (Du et al., 2010) and an overtone/combination band of carbonate vibrations.



**Figure C5** DRIFT spectra of biocemented tailings obtained via BA (dark grey) or BS (light grey) and chemical controls (black)

### C.3.4.3 Crystal morphology

SEM analyses showed that carbonate precipitates were heterogeneously distributed within all biocemented tailings (Fig. C6), as also observed in previous studies (Duan et al., 2025; Proudfoot et al., 2022; Yin et al., 2021). This results in residual porosity that may affect long-term geotechnical stability and As/Sb immobilization in the tailings. As-bearing loellingite grains were either encapsulated within the calcite matrix or well-liberated at the surface for both BA- and BS-based MICP (Figs. C6a,c). At 20°C, BA-based MICP produced coarse, spherical calcite crystals ( $< 20 \mu\text{m}$ ) with partially amorphous structure (Fig. C6b), that may be indicative of incomplete crystallization. These morphologies are typical of metastable phases under near neutral slightly alkaline conditions (Wen et al., 2020; Prah et al., 2011). BS-based MICP formed smaller, sharper, rhombohedral calcite aggregates ( $< 10 \mu\text{m}$ ) that were more likely crystalline (Fig. C6d). Small spherical voids surrounded by calcite precipitates were also observed in all samples (Figs. C6a,c,e).



**Figure C6** SEM images of biocemented tailings using BA at 20°C **(a,b)**, BS at 20°C **(c,d)**, and 5°C **(e,f)**

They are assumed to be residual NH<sub>3</sub>(g) bubbles, based on a previous hypothesis from Proudfoot et al. (2022). At 5°C, carbonate structures appeared less compact and more irregular (**Fig. C6f**), confirming that lower temperature impaired crystal nucleation and growth (Van Paassen, 2011 ; Ferris et al., 2004), possibly because of lower urease activity. These results showed that crystal morphology seemed to be influenced by microbial approaches (BA, BS) and temperature. However, parameters such as pH, cell concentration, and reagent concentration were not considered in this study although they shape the physical characteristics of carbonates and contaminants immobilization (Nan et al., 2010).

### C.3.5 Microbial community dynamics

Taxonomic analyses based on 16S rRNA gene sequencing were performed to assess the impact of BA- and BS-based MICP treatments on microbial population composition. Results were compared to the initial microbial consortium identified in untreated tailings (**Fig. C7** and **Table C4**). Biocementation treatments induced a strong restructuring of the microbial community, as reflected by the decrease in alpha-diversity relative to initial tailings (**Table C4**). Observed species richness and Shannon's diversity index decreased by up to 90 and 97%, respectively, in after BA-based MICP. BS-treated tailings retained a higher alpha-diversity (125 observed species,  $H' = 0.5$ ) compared to BA treatments, indicating a lower community restructuring under biostimulation. The residual diversity can contribute to contaminants immobilization through complementary pathways (**Fig. C7**).

**Table C4** Alpha-diversity of tailings before and after biocementation treatments

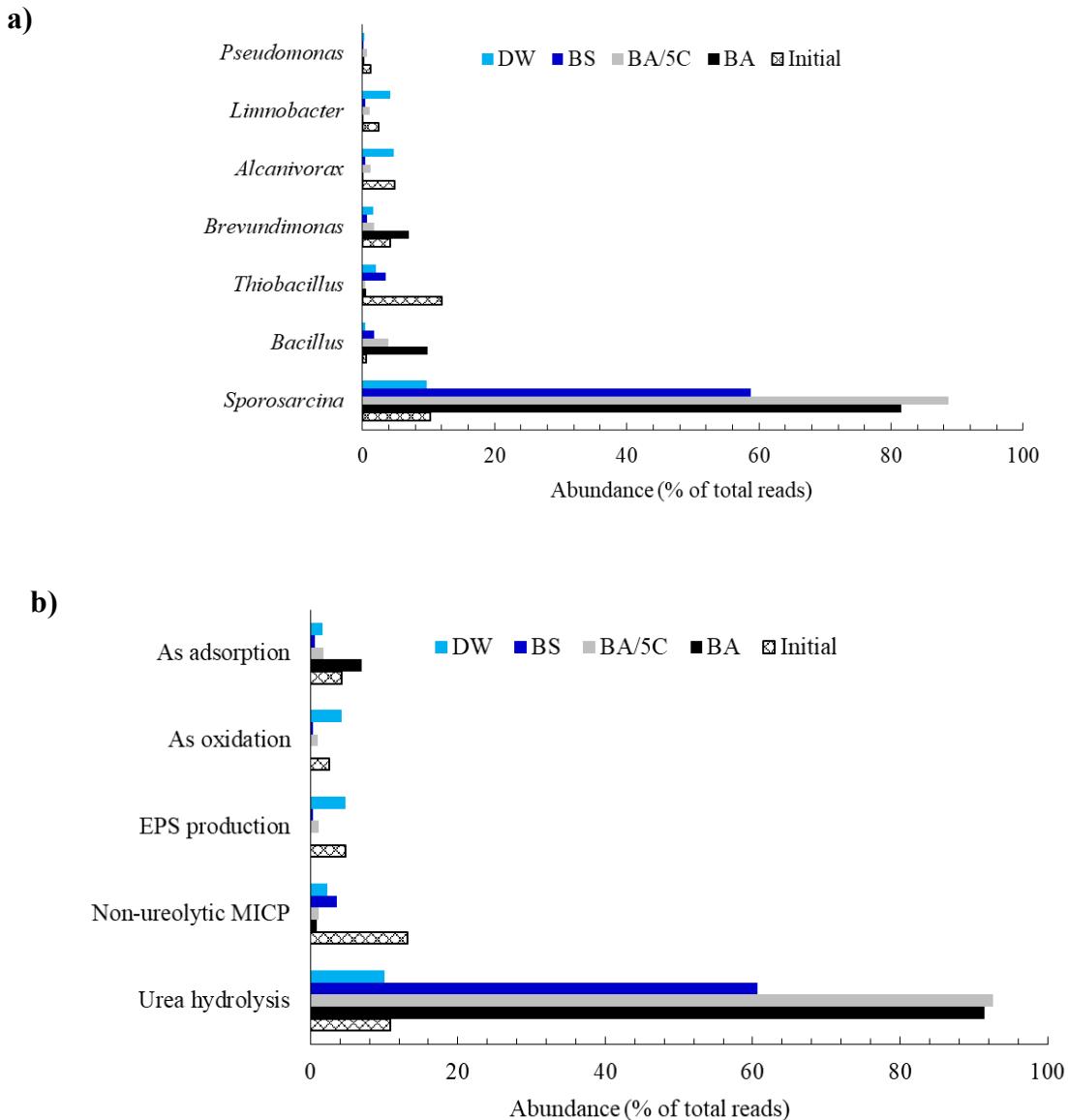
Name	Observed species richness	Shannon's diversity ( $H'$ )
Initial tailings	240	3.24
BA/20°C	25	0.5
BA/5°C	50	0.1
BS	125	0.5

While tailings were initially dominated by Gammaproteobacteria (notably *Thiobacillus* spp.), both BA and BS tailings exhibited a predominance of Firmicutes (> 95%), with *Sporosarcina* as the prevailing genus (**Fig. C7a**). This shift is consistent with the addition of heterotrophic carbon sources, which promoted the growth of these taxa. In addition to the increase of *Sporosarcina*, other genera such as *Bacillus*, *Brevundimonas*, *Alcanivorax*, *Limnobacter*, *Thiobacillus*, and *Pseudomonas* were detected at high relative abundances (< 1%), although *Thiobacillus* and *Pseudomonas* spp. remains less abundant than in the initial tailings.

Both BA and BS led to the dominance of *Sporosarcina*. The initially abundant *Bacillus* and *Halomonas* species were not enriched in BS tailings (final content of 1.1%), but more abundant *S. soli* and *S. koreensis* were quantified (2 %), which are known to be urease positive (Mugwar & Harbottle, 2016). The second most abundant genus differed between treatments. For BA-based MICP, at 20 and 5°C, *Bacillus* was dominant (4–9%, followed by *Brevundimonas*, whereas *Thiobacillus* (2–3.5%) was the second most abundant genus in BS and non-stimulated tailings (**Fig. C7a**).

These genera are associated with distinct functional roles: (i) *Sporosarcina* and *Bacillus* are ureolytic and drive MICP (Mahahub et al., 2023; Rahman et al., 2020), (ii) *Thiobacillus* and *Pseudomonas* can contribute to non-ureolytic MICP (Zhang et al., 2017; Hamdan et al., 2016), (iii) *Brevundimonas* promote As adsorption and oxidation (Soto et al., 2021), and (iv) *Alcanivorax* can produce EPS (Schneiker et al., 2006), supporting nucleation and tailings stabilization.

Consequently, in BS and non-stimulated tailings, urea hydrolysis based MICP was active, but secondary mechanisms, including non-ureolytic MICP, EPS production and As oxidation, can also have contributed to the immobilization of As and the precipitation of carbonates in the tailings (**Fig. C7b**). In contrast, BA-based MICP seemed to favor ureolytic MICP as the dominant pathway (> 90%) comparatively to BS-based MICP (< 60%), with only minor contributions to other immobilization mechanisms.



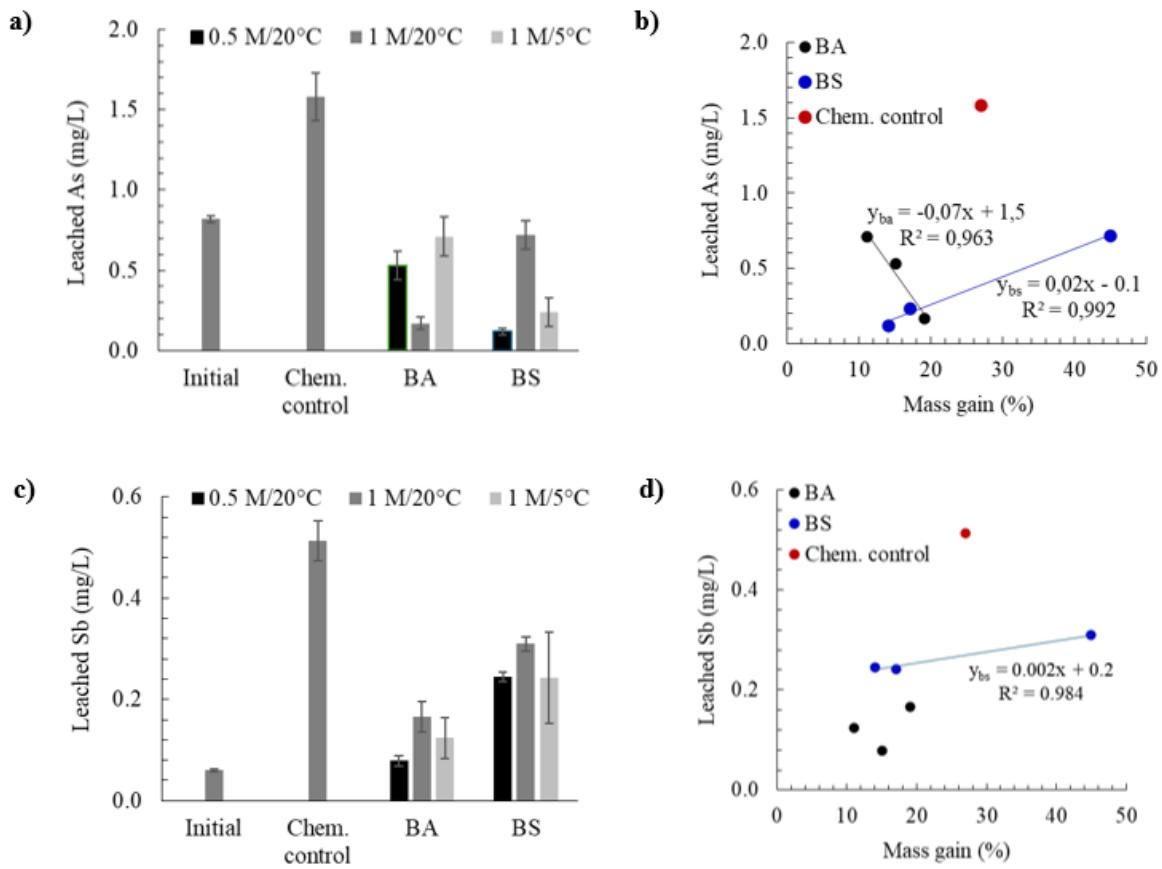
**Fig C8** Abundance of identified microbial families (a) and their functional role (b) in initial tailings (black cross), BA at 20°C (black), at 5°C (grey), BS at 20°C (dark blue), and non-stimulated DW tailings (light blue)

### C.3.6 Arsenic and antimony leaching

The pH of leachates from biocemented tailings were neutral to slightly alkaline (7.6–8.7) while it was alkaline (> 9.3) for chemically cemented tailings due to the strong

neutralization potential of  $\text{NaHCO}_3$ . The mobility of As and Sb (**Fig. C9**), was increased by 48% in chemically cemented tailings, resulting in the highest concentrations of leached contaminants (1.6 mg/L of As and 0.5 mg/L of Sb). The higher solubility of As and Sb oxyanions at alkaline pH could explain these findings (Vink, 1996). In contrast, MICP, particularly BS-based, decreased As leaching by 12–88% comparatively to initial tailings, depending on the treatment conditions. The concentration of reagents and temperature of cure, which are correlated with carbonates precipitation and alkalinity, had an opposing effect on BA- and BS-based MICP (**Fig. C9a**). Increasing reagent concentration has enhanced the decrease in As mobility in BA tailings, which was consistent with the previous findings of Dong et al. (2023), whereas greater As immobilization was observed at lower reagents concentration (0.5 M) in BS-based MICP (**Fig. C9b**), with As concentrations in leachates decreasing below Canadian regulatory limits (0.1 mg/L – minister of Justice, 2024). This suggests that the exposure to higher concentrations of urea,  $\text{CaCl}_2$  during solidification, and/or the higher solution ionic strength had a detrimental effect on As mobility in the BS approach.

An antagonist effect of MICP efficiency was observed towards Sb immobilisation in comparison to As. The leaching of Sb moderately to greatly increased (+24–80%) after (bio)cementation, resulting in Sb concentrations exceeding 0.1 mg/L (**Fig. C9c**). No clear correlation was identified between carbonate precipitation and Sb immobilization for both BA and BS-based MICP (**Fig. C9d**), indicating that the treatment was ineffective at immobilizing Sb.



**Figure C9** Concentrations of leached As (a) and Sb (c) during a static test for initial or (bio)cemented tailings at 0.5 M of CaCl<sub>2</sub> at 20°C (black), 1 M of CaCl<sub>2</sub> at 20°C (dark grey), 0.5 M of CaCl<sub>2</sub> at 5°C (light grey) and correlations with carbonates precipitation (b,d) in chemical control (black diamond), BA (dark grey circle) and BS (light grey triangle) tailings. Standard deviations were estimated with triplicates.

The release of other metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) was initially low in tailings, with concentrations in leachates all below 0.025 mg/L. Following MICP treatment, leaching of Cd, Co, and Pb showed minor variations, with a decrease of 54–100%, 59–91%, 0–55%, and 100%, respectively, across most biocementation conditions (see **Supplementary Materials**). Fe and S, which initially more substantially released (i.e. 0.67 and 47 mg/L in the leachates), were significantly decreased by 100% and 49–87%, respectively (t-test,  $p < 0.05$ ). The release of Cu or Ni increased by factors up to 3 and 4, respectively, but

remained at least 5-times below regulatory limits (0.3 mg/L, minister of Justice, 2024). These results indicate that MICP was effective to decrease the mobility of Fe, S, and trace metals. Correlation matrices (see **Supplementary Materials**) highlighted differences between the microbial approaches. Under BA, metals and metalloids clustered as As/Cu/Ni/Zn and Co/S/Sb, whereas BS yielded As/Co/Cu and Ni/S/Sb/Zn. These patterns indicate that microbial strategy can influence metal(loid) fractionation in tailings.

#### **C.4 Discussion**

The present study investigated the feasibility of indigenous bacteria to promote MICP in low sulfide filtered tailings to limit As and Sb mobility. Three criteria of efficiency, including mass gain, urea hydrolysis and calcite precipitation, were used to compare BA-, BS-based MICP, and chemical cementation.

##### **C.4.1 Effect of concentration and temperature**

Although optimizing operating conditions was beyond the scope of this study, the tests revealed mixed effects of reagents concentration on the two microbial approaches. Increasing concentrations enhanced urea hydrolysis, Ca consumption, mass gain, and As immobilization in BA-based MICP. In contrast, BS-based MICP showed higher As mobility at elevated concentrations, due to alkalinity effects (da Costa et al., 2025; Vink, 1996) or inhibition of microbial activity due to osmotic stress or ionic toxicity (Gorospe et al., 2013). These findings are consistent with previous observations that excessive Ca or urea hinder the crystallinity of carbonates (Soon et al., 2013), thus the immobilization of contaminants from soils.

Temperature was identified as a limiting factor for urea hydrolysis. Hydrolysis extents decreased by a factor 1.5 to 4 at 5°C, whereas carbonate crystallization itself was not the limiting step (2.7% at 20°C compared to 2.2% at 5°C). Notably, BS-based MICP maintained comparable As immobilization at low temperature, indicating the presence of cold-adapted non-ureolytic pathways that may benefit field-scale implementation.

##### **C.4.2 Mechanisms of arsenic immobilization**

The results of this study showed that As immobilization during MICP in low sulfide tailings seems to be dependent of the treatment pathway. In BA-based MICP, SEM images confirmed the physical encapsulation of As-bearing loellingite within calcite matrices. In BS-based MICP, calcite (and possibly magnesite) precipitates were more abundant

(15.3%) than in BA systems (< 3%), which was also correlated with lower leaching of As. Abiotic mechanisms played a minor role due to the low precipitation of carbonate in non-stimulated tailings (0.5%).

The lack of correlation between mass gain and urea hydrolysis, combined with the higher presence of *Thiobacillus* (4%) and *Alcanivorax spp.* (0.8%) in BS-based MICP suggests that non-ureolytic MICP mechanisms may have contributed to mineral precipitation, including processes such as biological denitrification, respiratory CO<sub>2</sub> hydration or enhanced extracellular polymeric substances mediated mineral nucleation (Zhang et al., 2024; Seifan & Berenjian, 2019; Lee et al., 2017).

Calcium arsenates phases were neither observed in SEM analyses nor predicted to be supersaturated under the conditions of the treatment based on PHREEQC modelling (see **Supplementary Materials**). This supports the interpretation that Ca-As mineral precipitation was not a dominant immobilization pathway under the experimental conditions.

#### **C.4.3. Behaviour and risks associated with Sb mobility**

In contrast with As, Sb exhibited a 24 to 80% higher mobility following all (bio)cementation treatments, indicating that MICP was ineffective at immobilizing Sb under the conditions investigated. The pH of treatment (7–8) favors the predominance of Sb as mobile oxyanions, weakly prone to incorporation into carbonate phases. Consistent with PHREEQC speciation calculations (see Supplementary Material, Table S1), complexation between oxoanionic species and carbonate minerals is thermodynamically unfavourable within the measured pH-Eh range. Moreover, the heterogenous nature of the calcite matrix limits the potential for physical encapsulation, further decreasing Sb retention. These observations suggest that Sb remains readily leachable in biocemented tailings and that the alkalinity generated during urea hydrolysis enhanced its release (da Costa et al., 2025; Álvarez-Ayuso, 2021). From a long-term perspective, the persistence of mobile Sb poses sustained environmental risks (da Costa et al., 2025), highlighting the need to consider Sb-specific mitigation strategies for tailings stabilization.

#### **C.4.4. Limitations related to ammonia production**

Ammonia generated during urea hydrolysis remains a key operational challenge because of its ecological toxicity and the potential associated increase of pH (Camargo & Alonso, 2006). Final concentrations of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in supernatants ranged from 13 to 37 mg/L, representing 26 to 74-times the Canadian regulatory limit (minister of Justice, 2024). Hybrid (bio)cemented systems that decrease urea demand (Zúñiga-Barra et al., 2025; He et al., 2022b) and post-treatment strategies should be investigated in future pilot-scale applications.

#### **C.4.5. Suitability of leaching tests for As-bearing biocemented tailings**

Conventional TLT protocols require solidified solids with compressive strengths exceeding 1 MPa, whereas biocemented tailings generally exhibit compressive strengths below 0.5 MPa due to their fine particle size distribution (Behzadipour & Sadrekarimi, 2023; Dong et al., 2023; Rodin et al., 2023; de Oliveira et al., 2021). This mechanical constraint prevents direct application of conventional monolithic leaching procedures. In addition, regulatory leaching tests have been shown to underestimate As mobility due to the use of mildly acidic conditions (Kosson et al., 2002; Ghosh et al., 2004).

In this study, the static 5-min leaching test offered a rapid, conservative, and reproducible method to compare As and Sb mobility across all treatments, but is not suitable for assessing regulatory compliance or long-term geochemical behaviour. Rather, it provides a preliminary framework to quantify relative improvements in As immobilization. Developing a dedicated alternative static or kinetic leaching procedure for low strength biocemented tailings remains an important research need.

#### **C.4.6. Operational challenges and future optimization**

SEM analyses revealed heterogeneous carbonate precipitation in both BA and BS tailings, resulting in relatively high residual porosity. This porosity may affect geotechnical stability, promote preferential flows, and facilitate the long-term release of immobilized As. Improving the homogeneity of carbonates matrix is therefore a key optimization target. Parameters that could be refined include solid-to-liquid ratio, pH control (Wiley & Stokes, 1962), source and dosage of Ca (Zhang et al., 2013), and delivery methods such as spraying and multiphase injection (Rahman et al., 2020; Tang et al., 2020). Advanced mineralogical

characterization (i.e.  $\mu$ -XRF or synchrotron micro-analyses) would further clarify the immobilization mechanisms of As and their spatial distribution within carbonate phases (Lv et al., 2024).

### C.5 Conclusion

The present study assessed the potential of MICP to decrease the mobility of As and Sb from low sulfide filtered tailings. Both BA and BS approaches were tested under varying conditions. The results showed that BS outperformed BA regarding urea hydrolysis, carbonate precipitation, and As immobilization, particularly under low temperature, that can be representative of cold climate. BS-based MICP allowed to immobilize up to 88% of As, with final leachate concentrations decreasing below the Canadian criteria (0.1 mg/L) when using low content of reagents (0.5 M). Lower efficiency of BA-based MICP may be explained by a lower resistance to As-, Sb-, and temperature-induced stresses. Despite the effective immobilization of As, the mobility of Sb was enhanced by the treatment, particularly under alkaline conditions ( $\text{pH} > 9$ ). The lack of correlation between carbonate precipitation and Sb mobility further indicates that research should explore new strategies for Sb immobilization during MICP.

Mineralogical analyses confirmed that calcite-magnesite precipitation contributed to physically encapsulate As-bearing loellingite grains, while taxonomic analyses suggested that non-ureolytic, possibly non-MICP, pathways might have been involved in the immobilization of As using BS.

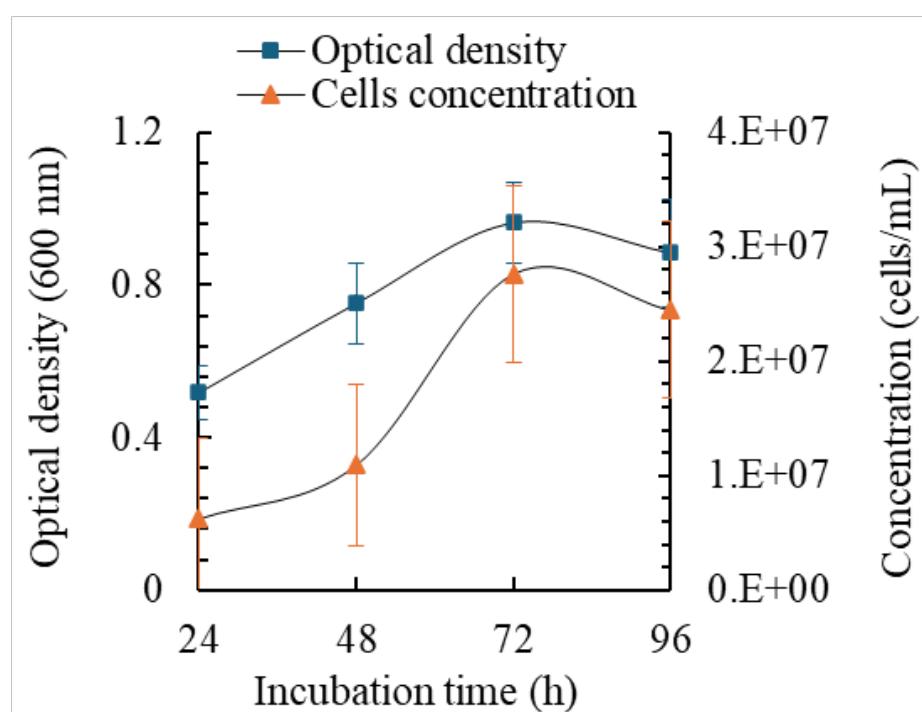
Future research should focus on i) optimizing the growth of indigenous microbial communities using different nutrient broths, ii) isolating the indigenous microbial species for further optimization and elucidation of the treatment, and iii) assessing the stability of biocemented tailings under dynamic redox conditions.

## C.6 Supplementary materials

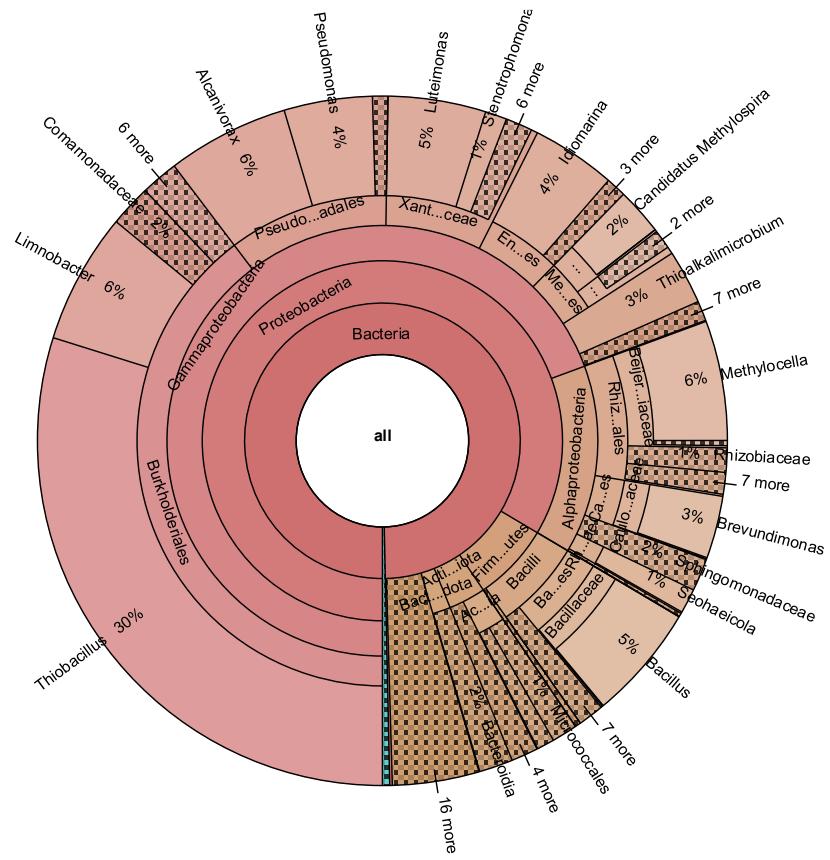
**Table C5** Leaching of As and Sb from different static tests

	<b>TCLP</b>	<b>SPLP</b>	<b>FLT</b>
Concentration of As (mg/L)	0.26 ± 0.012	0.28 ± 0.009	0.83 ± 0.017
Concentration of Sb (mg/L)	0.20 ± 0.003	0.14 ± 0.004	0.07 ± 0.003

*TCLP: Toxicity Characteristics Leaching Procedure; SPLP: Synthetic Precipitation Leaching Procedure; FLT: Field leaching test*



**Figure C9** Evolution of optical density (blue square) and cells concentration (orange triangle) during incubation



**Fig. C10** Krona plot of identified Bacteria (red/orange) and Archaea (blue) in low sulfide filtered tailings

**Table C6** Saturation indices of relevant mineral phases under different biocementation treatments (pH + pe = 11)

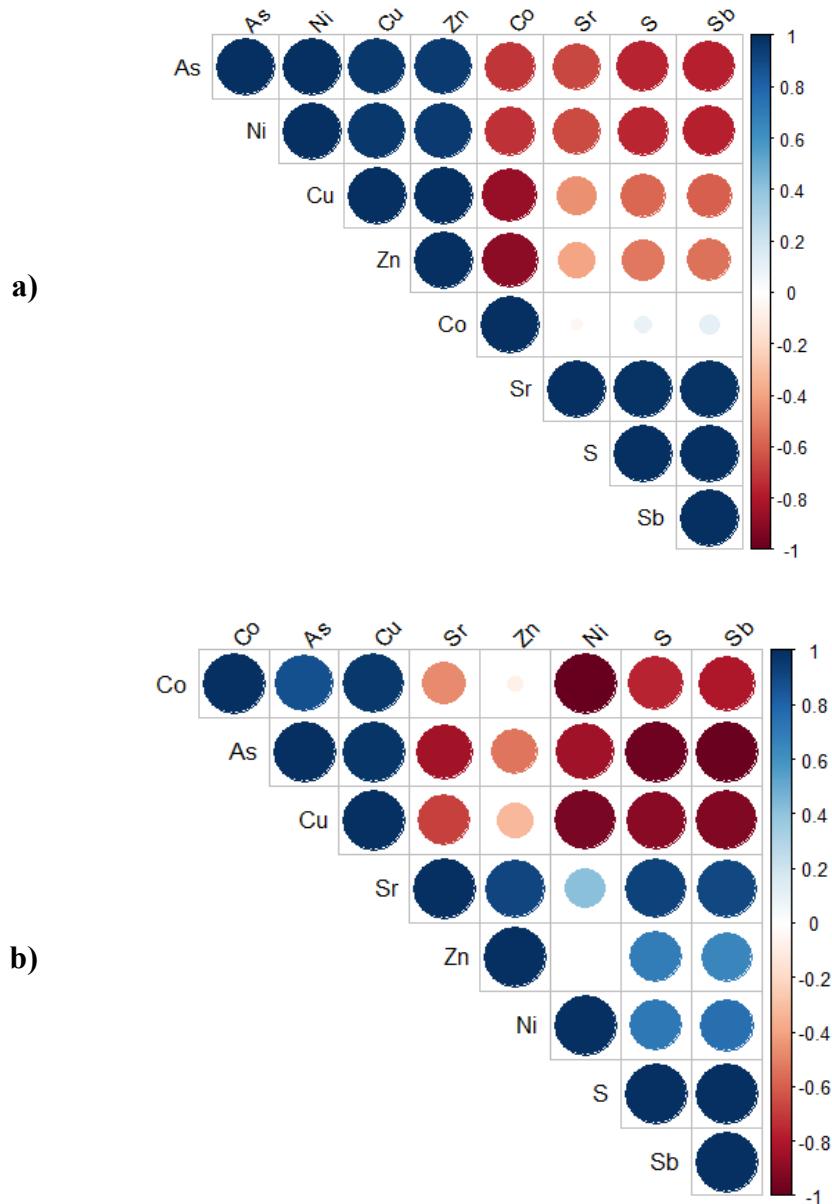
Mineral	Saturation index			
	BA/1 M	BA/0.5 M	BS/1 M	BS/0.5 M
<b>As minerals</b>				
Arsenolite (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-26.4	-27.6	-28.3	-26.9
Native As	-35.5	-36.1	-37.1	-35.8
Orpiment (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	-213	-214	-222	-214
Realgar (AsS)	-82.5	-82.9	-86.0	-82.9
Scorodite (FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	-5.43	-6.24	-6.19	-6.19
<b>Ca minerals</b>				
Anhydrite (CaSO <sub>4</sub> )	-3.29	-2.84	-4.26	-3.50
Aragonite (CaCO <sub>3</sub> )	2.41	2.10	2.23	1.98
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-7.71	-8.26	-9.50	-8.76
Calcite (CaCO <sub>3</sub> )	2.55	2.24	2.38	2.13
Gypsum (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	-3.14	-2.63	-4.11	-3.10
<b>Mg minerals</b>				
Brucite (Mg(OH) <sub>2</sub> )	-7.74	-7.65	-7.59	-8.18
Dolomite (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	2.23	1.52	2.26	1.13
Dolomite(d)	1.65	0.94	1.69	0.56
Magnesite (MgCO <sub>3</sub> )	-0.90	-1.29	-0.68	-1.56
<b>Fe minerals</b>				
Goethite (FeOOH)	7.07	6.78	6.52	6.52
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16.2	15.6	15.0	15.0
Jarosite-K	-8.92	-9.14	n/a	-10.2
Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	16.1	15.2	14.4	14.4
Siderite (FeCO <sub>3</sub> )	-0.47	-0.32	n/a	-0.32

BA: Bioaugmentation; BS: Biostimulation

**Table C7** Leaching of cationic metals after (bio)cementation treatments

<b>Mineral</b>	<b>Concentrations (mg/L)</b>		
	<b>0.5 M/20°C</b>	<b>1 M/20°C</b>	<b>0.5 M/5°C</b>
<b>Cd</b>			
Initial tailings		0.002	
Chemical control		0.009	
BA	0	0	0
BS	0	0.004	0
<b>Co</b>			
Initial tailings		0.017	
Chemical control		0.036	
BA	0.002	0.002	0.003
BS	0.002	0.007	0.005
<b>Cu</b>			
Initial tailings		0.023	
Chemical control		0.013	
BA	0.061	0.063	0.053
BS	0.021	0.023	0.01
<b>Fe</b>			
Initial tailings		0.68	
Chemical control		0.62	
BA	0	0	0
BS	0	0	0
<b>Ni</b>			
Initial tailings		0.021	
Chemical control		0.006	
BA	0.022	0.045	0.024
BS	0.026	0.010	0.089
<b>Pb</b>			
Initial tailings		0.008	
Chemical control		0	
BA	0	0	0
BS	0	0	0
<b>S</b>			
Initial tailings		48	
Chemical control		44	
BA	6.9	20	11
BS	24	9.3	24

*BA: Bioaugmentation; BS: Biostimulation*



**Fig. C11** Correlation matrices of metal leaching following biocementation treatment by bioaugmentation (a) or biostimulation (b)

## Acknowledgements

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program (CRC) and the industrial partners of the Research Institute on Mines and Environment (RIME) - University of Québec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT) - Polytechnique Montréal, including Agnico Eagle, Newmont Éléonore, Iamgold, Canadian Malartic Mine, Raglan Mine – a Glencore Company and Rio Tinto.

## References

- Anbu, P., Kang, C.H., Shin, Y.J., & Go, J.S. (2016). Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *SpringerPlus*, 5, 250. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-1869-2>
- ATCC. (2024). *Sporosarcina pasteurii* (Miquel) Yoon et al. 1189. Retrieved from: [www.atcc.org](http://www.atcc.org).
- Barago, N., Pavoni, E., Floreani, F., Crosera, M., Adami, G., Lenaz, D., & Covelli, S. (2023). Hydrogeochemistry of thallium and other potentially toxic elements in neutral mine drainage at the decommissioned Pb-Zn Raibl mine (Eastern Alps, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 245, 107129. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107129>
- Bhattacharya, A., Naik, S.N., & Khare, S.K. (2018). Harnessing the bio-mineralization ability of urease producing *Serratia marcescens* and *Enterobacter cloacae* EM219 for remediation of heavy metal cadmium (II). *Journal of Environmental Management*, 215, 143-152. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.055>
- Behzadipour, H., & Sadrekarimi, A. (2023). Bio-assisted improvement of shear strength and compressibility of gold tailings. *Geomicrobiology Journal*, 40(4), 360-371. <https://doi.org/10.1080/01490451.2023.2176574>
- Callahan, B.J., McMurdie, P.J., Rosen, M.J., Han, A.W., Johnson, A.J.A., & Holmes, S.P. (2016). DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature Methods*, 13, 581-583. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3869>

- Camargo, J. A., & Alonso, Á. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International*, 32(6), 831-849. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>
- Chen, X., & Achal, V. (2019). Biostimulation of carbonate precipitation process in soil for copper immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 368, 705-713. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.108>
- Chen, X., Guo, H., & Cheng, X. (2018). Heavy metal immobilisation and particle cementation of tailings by biominerallisation. *Environmental Geotechnics*, 5(2), 107-113. <https://doi.org/10.1680/jenge.15.00068>
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., & Zhao, J. (2009). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1), 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>
- Comadran-Casas, C., Unluer, C., Bass, A.M., Macdonald, J., Najafi, E.K., Spruzeniece, L., Gauchotte-Lindsay, C. (2025). Bioremediation of multiple heavy metals through biostimulation of microbial-induced calcite precipitation at varying calcium-to-urea concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 491, 137691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137691>
- Coudert, L., Bondu, R., Rakotonimaro, T. V., Rosa, E., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2020). Treatment of As-rich mine effluents and produced residues stability: Current knowledge and research priorities for gold mining. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121920. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121920>
- da Costa, L., Zopfi, J., Alewell, C., Lehmann, M. F., & Lenz, M. (2025). Antimony mobility in soils: current understanding and future research directions. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 27(4), 833-848. <https://doi.org/10.1039/D4EM00743C>
- de Oliveira, D., Horn, E.J., Randall, D.G. (2021). Copper mine tailings valorization using microbial induced calcium carbonate precipitation. *Journal of Environmental Management*, 298, 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113440>

- Dikshit, R., Jain, A., Dey, A., & Kumar, A. (2020). Microbially induced calcite precipitation using *Bacillus velezensis* with guar gum. *PLoS One*, 15(8), e0236745. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236745>
- Dong, Y., Gao, Z., Wang, D., Di, J., Guo, X., Yang, Z., Li, Y., Wang, Y., & Wang, Y. (2023). Optimization of growth conditions and biological cementation effect of *Sporosarcina pasteurii*. *Construction and Building Materials*, 395, 132288. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132288>
- Du, H., Williams, C.T., Ebner, A., & Ritter, J.A. (2010). In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO<sub>2</sub> in K-promoted HTIc. *Chemistry of Materials*, 22(11), 3519-3526. <https://doi.org/10.1021/cm100703e>
- Fan, Q., Fan, L., Quach, W.M., & Duan, J. (2024). The impact of seawater ions on urea decomposition and calcium carbonate precipitation in the MICP process. *Cementation and Concrete Composite* 152, 105631. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105631>
- Ferris, F. G., Phoenix, V., Fujita, Y., & Smith, R. W. (2003). Kinetics of calcite precipitation induced by ureolytic bacteria at 10 to 20°C in artificial groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8), 1701-1710. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00503-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00503-9)
- Gao, Yunqi, Wang, L., He, J., Ren, J. & Gao, Y. (2022a). Denitrification-based MICP for cementation of soil: treatment process and mechanical performance. *Acta Geotech.* 17, 3799–3815. <https://doi.org/10.1007/s11440-022-01489-6>
- Gao, L., Lu, J., Xu, D., Wan, X., & Gao, B. (2022b). Partitioning behavior and ecological risk of arsenic and antimony in the sediment-porewater profile system in the Three Gorges Reservoir, China. *Chemosphere*, 300, 134409. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134409>
- Ghosh, A., Mukabi, M., & Ela, W. (2004). TCLP underestimates leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions. *Environmental Science & Technology*, 38, 4677-4682. <https://doi.org/10.1021/es030707w>

- Gorospe, C. M., Han, S.-H., Kim, S.-G., Park, J.-Y., Kang, C.-H., Jeong, J.-H., & So, J.-S. (2013). Effects of different calcium salts on calcium carbonate crystal formation by *Sporosarcina pasteurii* KCTC 3558. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 18(5), 903-908. <https://doi.org/10.1007/s12257-013-0030-0>
- Govarthanan, M., Mythili, R., Kamala-Kannan, S., Selvankumar, T., Srinivasan, P., & Kim, H. (2019). In-vitro bio-mineralization of arsenic and lead from aqueous solution and soil by wood rot fungus, *Trichoderma* sp. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 699-705. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.034>
- Guo, W., Zhang, Z., Wang, H., Qin, H., Fu, Z. (2021). Exposure characteristics of antimony and coexisting arsenic from multi-path exposure in typical antimony mine area. *Journal of Environmental Management*, 298, 112493. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112493>
- Hageman, P.L. (2007). *US Geological Survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils, and other geologic and environmental materials* (No. 5-D3).
- Hamberg, R., Maurice, C., & Alakangas, L. (2015). The use of low binder proportions in cemented paste backfill—effects on As-leaching. *Minerals Engineering*, 78, 74-82. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.017>
- Harkes, M.P., van Paassen, L.A., Booster, J.L., Whiffin, V., & van Loosdrecht, M.C.M. (2010). Fixation and distribution of bacterial activity in sand to induce carbonate precipitation for ground reinforcement. *Ecological Engineering*, 36(2), 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.01.004>
- He, Z., Yiting, X., Yang, X., Shi, J., Wang, X., Jin, Z., Zhang, D., & Pan, X. (2022). Passivation of heavy metals in copper-nickel tailings by in-situ bio-mineralization: A pilot trial and mechanistic analysis. *Science of the Total Environment*, 838(4), 156504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156504>
- He, Z., Shen, J., Li, Q., Yang, Y., Zhang, D., & Pan, X. (2023)a. Bacterial metal(lod) resistance genes (MRGs) and their variation and application in environment: A

- review. *Science of The Total Environment*, 871, 162148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162148>
- He, Z., Xu, Y., Wang, W., Yang, X., Jin, Z., Zhang, D., & Pan, X. (2023b). Synergistic mechanism and application of microbially induced carbonate precipitation (MICP) and inorganic additives for passivation of heavy metals in copper-nickel tailings. *Chemosphere*, 311, 136981. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136981>
- Horváthová, H., Schwarzkopfová, K., Vojtková, H., Jurkovic, L., Faragó, T., Boturová, K., Hiller, E., Urík, M., & Vítková, M. (2024). Aerobic release of arsenic and antimony from mine soils by biostimulation of indigenous microbial activity and bioaugmentation with *Cupriavidus* genera of bacteria. *Plant and Soil*, 497, 175-197. <https://doi.org/10.1007/s11104-023-06372-1>
- Huang, J.-H. (2014). Impact of microorganisms on arsenic biogeochemistry: A review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(2), 1848. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1848-y>
- Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Lewis, A. S., & Thomas, D. J. (2011). Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*, 123(2), 305-332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>
- Joo, H.W., Fyfe, M.H., Verdú, I., Rahmaninezhad, S.A., Sales, C.M., Srubar III, W.V., & Hubler, M.H. (2025). Characterization of ureolysis and microbially induced calcium carbonate precipitation under different incubation and reaction conditions. *Biochemical Engineering Journal*, 222, 109827. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2025.109827>
- Kang, B., Zha, F., Deng, W., Wang, R., Sun, X., & Lu, Z. (2022). Biocementation of pyrite tailings using microbially induced calcite carbonate precipitation. *Molecules*, 27(11), 3608. <https://doi.org/10.3390/molecules27113608>
- Khalil, A., Argane, R., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., & Hakkou, R. (2019). Pb-Zn mine tailings reprocessing using centrifugal dense media separation. *Minerals Engineering*, 131, 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.023>

- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., & Garrabrants, A.C. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19(3), 159-204. <https://doi.org/10.1089/109287502760079188>
- Kujala, K., Mikkonen, A., Saravesi, K., Ronkanen, A. K., & Tirola, M. (2018). Microbial diversity along a gradient in peatlands treating mining-affected waters. *FEMS Microbiology Ecology*, 94(10). <https://doi.org/10.1093/femsec/fiy145>
- Lagae Capelle, E., Kubuya, R.K., Coudert, L., Demers, I., & Neculita, C.M. (2025). Effect of salinity and particle size on arsenic mobility from low sulfide filtered tailings and investigation of integrated management options. *Minerals Engineering* (In reviewing).
- Lee, Y.S., Kim, H.J., & Park, W. (2017). Non-ureolytic calcium carbonate precipitation by *Lysinibacillus* sp. YS11 isolated from the rhizosphere of *Miscanthus sacchariflorus*. *Journal of Microbiology*, 55, 440-447. <https://doi.org/10.1007/s12275-017-7086-z>
- Li, X., Liu, X., Cao, N., Fang, S., & Yu, C. (2021). Adaptation mechanisms of arsenic metabolism genes and their host microorganisms in soils with different arsenic contamination levels around abandoned gold tailings. *Environmental Pollution*, 291, 117994. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117994>
- Liendo, F., Arduino, M., Deorsola, F. A., & Bensaid, S. (2022). Factors controlling and influencing polymorphism, morphology and size of calcium carbonate synthesized through the carbonation route: A review. *Powder Technology*, 398, 117050. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.117050>
- Liu, J., Hua, Z.S., Chen, L.X., Kuang, J.L., Li, S.J., Shu, W.S., Huang, L.N. (2014). Correlating microbial diversity patterns with geochemistry in an extreme and heterogenous environment of mine tailings. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(12), 3677-3686. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.00294-14>.
- Luo, G., Han, Z., Xiong, J., Yinping He, J.X., Liao, J., & Wu, P. (2021). Heavy metal pollution and ecological risk assessment of tailings in the Qinglong Dachang

- antimony mine, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 33491-33504. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12987-7>
- Lv, C., Li, W.-Q., Tang, C.-S., Zhu, C., Pan, X.-H., Zhang, X., & Shi, B. (2024). Characterization and quantification of calcite distribution in MICP-treated sand using  $\mu$ -XRF image processing technique. *Acta Geotechnica*, 19(1), 115-129. <https://doi.org/10.1007/s11440-023-01921-5>
- Mahabub, M. S., Alahi, F., & Al Imran, M. (2023). Unlocking the potential of microbes: biocementation technology for mine tailings restoration — a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(40), 91676-91709. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28937-4>
- Mallick, S., Pradhan, T., & Das, S. (2025). Bacterial biomimetication of heavy metals and its influencing factors for metal bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 373, 123977. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123977>
- Marmier, V., Plante, B., Demers, I., & Benzaazoua, M. (2025). The use of EDTA leaching method to predict arsenic and antimony neutral mine drainage from the Eleonore tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 273, 107734. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2025.107734>
- Martin, M. (2011). Cutadapt removes adapter sequences from high-throughput sequencing reads. *EMBnet.journal*, 17(1), 10-12. <https://doi.org/10.14806/ej.17.1.200>
- Minister of Environment and Climate Change. (2023). Metal and diamond mining effluent regulations (MDMER) SOR/2002-22, Canada, 82 p.
- Mohammadi, A., Schoepfer, V.A., Demers, I., & Beier, N.A. (2024). Study on the leaching behavior of cemented paste backfill containing arsenic trioxide roaster waste. *Discov Civ Eng*, 1, 134. <https://doi.org/10.1007/s44290-024-00137-0>
- Murali, A., Bhargava, A., & Wright, E.S. (2018). IDTAXA: a novel approach for accurate taxonomic classification of microbiome sequences. *Microbiome*, 6, 140. <https://doi.org/10.1186/s40168-018-0521-5>

- Nan, Z., Yang, Q., & Chen, Z. (2010). Novel morphologies and phase transformation of CaCO<sub>3</sub> crystals formed in CDS and urea aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 312(5), 705-713. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.12.044>
- Nilsson, R.H., Larsson, K.H., Taylor, A.F.S., Bengtsson-Palme, J., Jeppesen, T.S., Schigel, D., Kennedy, P., Picard, K., Glöckner, F.O., Tedersoo, L., Saar, I., Koljalg, U., & Abarenkov, K. (2018). The UNITE database for molecular identification of fungi: handling dark taxa and parallel taxonomic classifications. *Nucleic Acids Research*, 47(D1), D259-D264. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1022>
- Pereira, L.B., Vicentini, R., & Ottoboni, L.M.M. (2014). Changes in the bacterial community of soil from neutral mine drainage channel. *PLoS ONE*, 9(5), e96605. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0096605>
- Prah, J., Maček, J., & Dražič, G. (2011). Precipitation of calcium carbonate from a calcium acetate and ammonium carbamate batch system. *Journal of Crystal Growth*, 324(1), 229-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.03.020>
- Prepilková, V., Poništ, J., Schwarz, M., & Samešová, D. (2022). Possibilities of remediation of neutral mine drainage-removal and recovery of potentially hazardous elements. *Soil & Water Research*, 17(4), 251-267. <https://doi.org/10.17221/7/2022-SWR>
- Proudfoot, D., Brooks, L., Gammons, C.H., Barth, E., Bless, D., Nagisetty, R.M., Lauchnor, E.G. (2022). Investigating the potential for microbially induced carbonate precipitation to treat mine waste. *Journal of Hazardous Materials*, 424(C), 127490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127490>
- Rahman, M. M., Hora, R. N., Ahenkorah, I., Beecham, S., Karim, M. R., & Iqbal, A. (2020). State-of-the-art review of microbial-induced calcite precipitation and its sustainability in engineering applications. *Sustainability*, 12(15), 6281. <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/15/6281>
- Raju, N. J. (2022). Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, 203, 111782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>

Rodin, S., Champagne, P., & Mann, V. (2023). Pilot-scale feasibility study for the stabilization of coal tailings via microbially induced calcite precipitation. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4), 8868-8882. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22316-1>

Sasseville, Y. (2014). *Newmont Goldcorp – Éléonore*. Canadian Milling Practices. Schneiker, S., Dos Santos, V. A. M., Bartels, D., Bekel, T., Brecht, M., Buhrmester, J., Chernikova, T.N., Denaro, R., Ferrer, M., Gertler, C., Goesmann, A., Golyshina, O.V., Kaminski, F., Khachane, A.N., Lang, S., Linke, B., McHardy, A.C., Meyer, F., Nechitaylo, T., Pjuhler, A., Regenhardt, D., Rupp, O., Sabirova, J.S., Selbitschka, W., Yakimov, M.M., Timmis, K.N., Vorhölter, F.J., Weidner, S., Kaiser, O., & Golyshin, P. N. (2006). Genome sequence of the ubiquitous hydrocarbon-degrading marine bacterium *Alcanivorax borkumensis*. *Nature biotechnology*, 24(8), 997-1004.

Seifan, M., & Berenjian, A. (2019). Microbially induced calcium carbonate precipitation: a widespread phenomenon in the biological world. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103, 4693-4708. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09861-5>

Soon, N. W., Lee, L. M., Khun, T. C., & Ling, H. S. (2013). Improvements in engineering properties of soils through microbial-induced calcite precipitation. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 17(4), 718-728. <https://doi.org/10.1007/s12205-013-0149-8>

Soto, J., Charles, T.C., Lynch, M.D.J., Larama, G., Herrera, H., & Arriagada, C. Genome sequence of *Brevundimonas* sp., an arsenic resistant soil bacterium. *Diversity*, 13, 344. <https://doi.org/10.3390/d13080344>

Shivaprakash, S.H., Yanez, V.R., Graddy, C.M.R., Gomez, M.G., DeJong, J.T., & Burns, S.E. (2025). Effect of natural carbonates on microbially induced precipitation process. *Scientific Reports*, 15, 13290. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-97737-2>

Spencer, C.A., Sass, H., & van Paassen, L. (2023). Increased microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) efficiency in multiple treatment sand biocementation processes by augmentation of cementation medium with

- ammonium chloride. *Geotechnics*, 3(4), 1047-1068.  
<https://doi.org/10.3390/geotechnics3040057>
- Tang, C.-S., Yin, L.-y., Jiang, N.-j., Zhu, C., Zeng, H., Li, H., & Shi, B. (2020). Factors affecting the performance of microbial-induced carbonate precipitation (MICP) treated soil: a review. *Environmental Earth Sciences*, 79(5), 94.  
<https://doi.org/10.1007/s12665-020-8840-9>
- Van Paassen, L. (2011). Bio-mediated ground improvement: from laboratory experiment to pilot applications. In *Geo-frontiers 2011: advances in geotechnical engineering* (p. 4099-4108). Dallas, United States. [https://doi.org/10.1061/41165\(397\)419](https://doi.org/10.1061/41165(397)419)
- Vink, B.W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130(1-2), 21-30.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00183-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00183-2)
- Wang, B., Wei, Z., Li, Q., Gan, S., Kang, M. & Yang, L. (2023). Experimental study on the mechanical properties and cementation mechanism of microbial cemented fine tailings backfill. *Construction and Building Materials*, 409, 134040.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134040>
- Wen, K., Li, Y., Amini, F., & Li, L. (2020). Impact of bacteria and urease concentration on precipitation kinetics and crystal morphology of calcium carbonate. *Acta Geotechnica*, 15(1), 17-27. <https://doi.org/10.1007/s11440-019-00899-3>
- Wiley, W., & Stokes, J. (1962). Requirement of an alkaline pH and ammonia for substrate oxidation by *Bacillus pasteurii*. *Journal of Bacteriology*, 84(4), 730-734.
- Wilson, N. J., Craw, D., & Hunter, K. (2004). Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. *Environmental Pollution*, 129(2), 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.014>
- Wong, L. S. (2015). Microbial cementation of ureolytic bacteria from the genus *Bacillus*: a review of the bacterial application on cement-based materials for cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 93, 5-17.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.019>

Yang, Z., Liu, L., Dong, Y. & Gao, Z. (2024). Comparative study on the effect of SRB and *Sporosarcina pasteurii* on the MICP cementation and solidification of lead-zinc tailings. *Chemical Engineering Journal*, 495, 153446. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153446>

Yin, T., Lin, H., Dong, Y., Wei, Z., Li, B., Liu, C., & Chen, X. (2021). Inhibition of cadmium releasing from sulfide tailings into the environment by carbonate-mineralized bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126479>

Zehner, J., Royne, A., & Sikorski, P. (2020). Calcite seed-assisted microbial induced carbonate precipitation (MICP). *PLoS ONE*, 16(2), e0240763. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240763>

Zhang, Y., Guo, H. X., & Cheng, X. H. (2014). Influences of calcium sources on microbially induced carbonate precipitation in porous media. *Materials Research Innovations*, 18(sup2), S2-79-S72-84. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000384>

Zhang, C., Li, F., Yang, K., & Zhou, J. (2024). The formation of calcium-magnesium carbonate minerals induced by *Curvibacter* sp. HJ-1 under different Mg/Ca molar ratios. *Minerals*, 14(6), 606. <https://doi.org/10.3390/min14060606>

Zúñiga-Barra, H., Toledo-Alarcón, J., Torres-Aravena, A., Jorquera, L., Rivas M., Gutiérrez, L., & Jeison, D. (2022). Improving the sustainable management of mining tailings through microbially induced calcite precipitation: A review. *Minerals Engineering*, 189, 107855. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107855>

Zúñiga-Barra, H., Pardo-Vásquez, C., Velastegui, E., Martínez-Ruano, J.A., Rivas M., & Jeison, D. (2025). Sustainable biocementation of mine tailings: Reduction of urea requirements through bicarbonate-based MICP. *Environmental Technology & Innovation*, 39, 104255. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104255>

# ANNEXE D COMPARATIVE LIFE CYCLE ASSESSMENT OF SCENARIOS OF LOW SULFIDE TAILINGS MANAGEMENT: IDENTIFICATION OF HOTSPOTS TOWARDS ECO-DESIGN

## (ARTICLE 4)

Cet article a été soumis le 13 novembre 2025 dans la revue *The International Journal of Life Cycle Assessment*. La présente annexe en reproduit le texte intégral.

### **Auteur.ices**

Eléonore Lagae Capelle<sup>1,2</sup>, Antoine Beylot<sup>2</sup>, Lucie Coudert<sup>1</sup>, Isabelle Demers<sup>1</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>1</sup>, Guillaume Noirant<sup>3</sup>, Geneviève Pépin<sup>3</sup>, Stéphanie Muller<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Research Institute on Mines and Environment (RIME), University of Québec in Abitibi--Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, Quebec, Canada

<sup>2</sup> Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Orleans, France

<sup>3</sup> Dhilmar, Canada

### **Credit authorship contribution statement**

**Eleonore Lagae Capelle:** Conceptualization, Methodology, Data Curation, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Antoine Beylot:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal Analysis, Funding Acquisition, Writing – review and editing. **Lucie Coudert:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - review and editing. **Isabelle Demers:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Co-supervision, Writing - review and editing. **Carmen Mihaela Neculita:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Co-supervision, Writing - review and editing. **Guillaume Noirant:** Data Curation, Visualization, Writing – review and editing. **Geneviève Pépin:** Data Curation, Visualization, Writing – review and editing. **Stéphanie Muller:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal Analysis, Funding Acquisition, Writing – review and editing.

## Highlights

- Life cycle analyses of alternative tailings management strategies were carried out.
- LCA models assessed emissions from tailings reprocessing and storage facilities.
- Tailings preventive management strategies induced impact transfers at global scale.
- Arsenic was the main contributor of (eco)toxic emissions from storage facilities.
- Inorganic passivation and MICP were the most promising eco-designed strategies.

## Abstract

Tailings storage facilities (TSF) are often sources of geochemical and geotechnical instabilities. The presence of contaminants, including arsenic oxyanions, can have far-reaching repercussions on mining surroundings, requiring further tailings reprocessing or effluent treatment. This study investigates the environmental impacts of alternative scenarios of reprocessing of Eleonore mine tailings (Quebec, CA) to limit As mobility and compare them with the current scenario of disposal. Alternative scenarios included contaminants removal through acidic extraction and contaminants stabilization via passivation or microbially induced calcite precipitation. A gate-to-grave life cycle assessment (LCA) was performed using primary laboratory and on-site data coupled with background ecoinvent v10 data. Potential environmental impacts of tailings management scenarios were assessed for ten midpoint categories. These impacts were mainly associated with the use of aggressive reagents. TSF-related potential (eco)toxicity in the baseline scenario was mainly attributed to arsenic release. The impacts of water contamination were 1,000-times higher than dust emissions. Local potential (eco)toxicological impacts were decreased by 75–95% from alternative scenarios when primary leaching test data were used instead of generic models. None of the alternative scenarios outperformed the baseline scenario regarding potential environmental impacts at global scale. This study identifies spatial and temporal impact transfers that should be balanced during the decision-making process. It leads the way towards further improvements for the eco-design of tailings reprocessing scenarios. The framework and inventory reported in this study supports the integration of LCA early in the planning to help towards environmentally smart management methods for TSF.

**Keywords:** mine drainage, prevention, toxicity, environmental impacts, passivation, encapsulation, biocementation, LCA

## D.1 Introduction

Metal mining is a key driver of the current change towards metal-intensive renewable energy technologies for mitigating climate change. Yet, mining operations are under increasing pressure to reduce their environmental footprint, particularly regarding greenhouse gas emissions, energy and water consumption, and waste management (Giljum et al., 2025). One of the most environmentally challenging waste streams is tailings, which are fine-grained by-products remaining after the extraction of valuable metals from ore. Tailings pose serious geotechnical and geochemical risks if improperly disposed of, including the potential for catastrophic dam failures (Piciullo et al., 2022) and widespread contamination of water, air, and soil (Entwistle et al., 2019; Kossoff et al., 2014). This large range of criteria often leads to decision-makers having to choose between mitigation scenarios with conflicting objectives, especially when considering the long-term geochemical and geotechnical behaviour of a tailings storage facility (TSF).

In gold mining, the presence of arsenic (As), commonly associated with sulfide minerals, is of particular concern due to the high toxicity of As oxyanions to ecosystems and human health (Raju, 2022; Hughes, 2011). One important environmental risk is the generation of As-contaminated mine drainage, which can occur through direct, indirect, or microbially mediated oxidation of As-bearing sulfide minerals present in tailings (Nordstrom et al., 2015). Preventive strategies, such as tailings reprocessing or the installation of cover systems, offer the potential to reduce long-term environmental risks at their source (Kefeni et al., 2017).

Tailings reprocessing techniques fall into two broad categories: i) conventional separation methods like environmental desulfurization or chemical extraction (Ait-khouia et al., 2021; Mulligan, 2021), and ii) emerging stabilization technologies, including co-disposal, physical or chemical passivation, and microbially induced calcite precipitation (MICP) (Pakostova et al., 2022; Tu et al., 2022; Rahman et al., 2020). These approaches aim to limit the mobility of toxic metal(loid)s over time by altering the mineralogical or biochemical characteristics of tailings (Huang, 2014; Foley, 2008). However, they also consume resources and generate emissions, raising the possibility of impact transfers in time and space that must be evaluated holistically. Identifying these trade-offs and the environmental hotspots of potential tailings reprocessing techniques should be considered

in the early stage of decision-making using lab-scale scenarios to help with the process eco-design.

Life cycle assessment (LCA) is a multi-criteria approach that provides a robust framework to quantify the potential environmental impacts of such technologies from a gate-to-grave perspective. LCA has been increasingly applied to assess the impacts of metal extraction and mine drainage treatment (Lovón-Canchumani et al., 2025; Martínez et al., 2019; Norgate & Haque, 2012), and to identify sustainable paths for the mitigation and valorization of tailings (Adrianto et al., 2023). Yet, TSFs are often overlooked due to data scarcity, representativeness issues, and limited modeling tools for toxic emissions (Beylot et al., 2022). This gap limits our understanding of the real impacts of mining operations and of the environmental performance, including potential impact transfers and long-term global impacts, of strategies to mitigate these.

The main objective of this study was to compare the long-term environmental impacts of different reprocessing methods used to limit As mobility from low-sulfide tailings using a LCA against a baseline scenario of conventional disposal, using a real-world case from a Canadian gold mine. Ten environmental impact categories were assessed including human and ecotoxicity effects of both short- (100 y) and long-term (60,000 y) emissions. By evaluating impact hotspots and comparing the environmental costs and benefits of each scenario, this work aims to support early decision-making towards the eco-design of tailings management practices.

## D.2 Materials and methods

This study employed a gate-to-grave LCA to evaluate the environmental performance of four tailings reprocessing scenarios designed to prevent As-contaminated neutral drainage (As-CND) at the Eleonore gold mine in Québec, Canada. The LCA was conducted in accordance with ISO 14040/14044 standards and included the following phases: i) goal and scope definition, ii) life cycle inventory (LCI), iii) impact assessment, and iv) interpretation. Calculations were performed using SimaPro LCA software v9.6 considering ecoinvent v10 as the secondary LCI database. Seven impact categories were considered by applying the method IMPACT World v1.04 at midpoint level (Bulle et al., 2019): long-term climate change, freshwater acidification, terrestrial acidification, freshwater eutrophication, marine eutrophication, particulate matter formation, and water

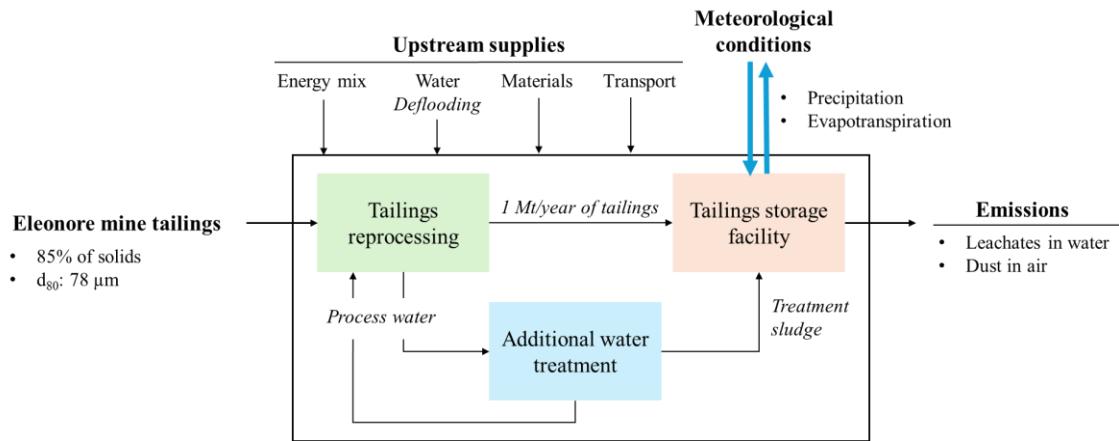
scarcity. Potential impacts associated with human toxicity and ecotoxicity were quantified using the USEtox 2.1 model (Rosenbaum et al., 2008).

### **D.2.1 Mine site description**

The Eleonore mine site is an underground gold operation located in the Eeyou Istchee James Bay region of Quebec, Canada. Operations began in 2014 and are expected to end in 2030. Eleonore mine produces around 247,000 oz/year of gold via a conventional carbon-in-pulp circuit including crushing, grinding, gravity separation, flotation, and cyanidation (Mining Technology, 2021; Saserville, 2014). The gold exploitation generates 1 Mt/year of low sulfide filtered tailings containing loellingite  $[FeAs_2]$  and, in a lesser extent, arsenopyrite  $[FeAsS]$ . They are disposed in a 0.7 km<sup>2</sup> surface area and 60 m deep TSF, as well as 4.5 Mt of contaminated water that are treated via physicochemical flocculation and biochemical precipitation. The sulfur (0.1%) and As (0.07%) contents mainly present in the finer particles ( $< 20 \mu m$ ) of tailings lead to the generation of an As-contaminated neutral mine drainage (As-CND) on-site. The drainage is currently confined in the TSF using a geomembrane. Low contents of Cr and Sb are additionally present in the tailings (see supplementary materials).

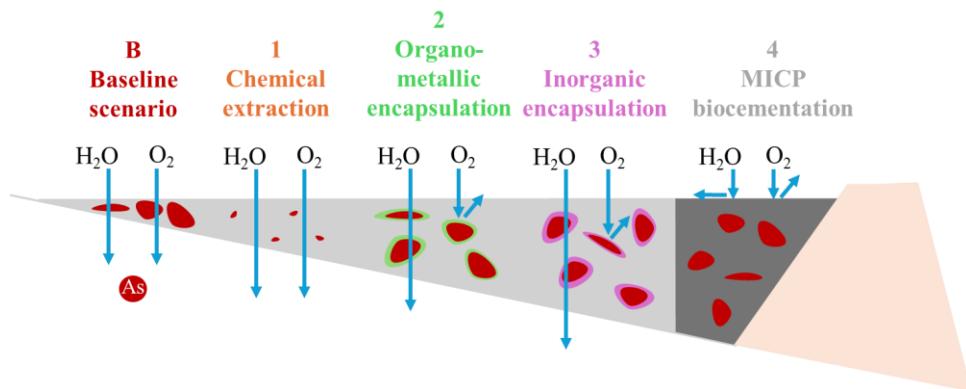
### **D.2.2 Goal and scope definition**

The primary objective was to compare the potential environmental impacts of four alternative As-CND prevention scenarios to the current baseline practice of conventional filtered tailings disposal. The functional unit was defined as the management of 1 kg of tailings. The system was divided into three components: i) tailings reprocessing, ii) additional water treatment (if required), and iii) tailings disposal in the storage (**Fig. D1**). System boundaries encompassed all upstream and on-site processes associated with these three steps. The implementation of treatment processes that would be required to mitigate As-CND if the tailings were not properly managed were not included in the model, because of lack of reliable data (at site and lab-scale) to compare with tailings reprocessing strategies.



**Figure D1** System boundaries for the LCA of alternative tailings management scenarios in Eleonore mine, Canada

Five scenarios were assessed in this LCA study, including a baseline scenario (B) and four tailings reprocessing scenarios (1, 2, 3, 4) (Fig. D2).



**Figure D2** Scenarios of tailings reprocessing to limit the release of As from TSF

The four scenarios consisted of the addition in the metallurgical plant of a steel tank designed to reprocess tailings by mixing them with different chemicals, initiating separation or stabilization reactions that limit As-CND. The four methods of reprocessing were studied at lab-scale on Eleonore's mine low sulfide tailings. Scenario 1 referred to As depletion of tailings by conventional acidic extraction, followed by an additional electrocoagulation treatment of freshly produced leachates to re-immobilize As in a less

voluminous and more stable ferrous sludge. An additional step of washing was considered to remove residual acidity of As-depleted tailings. Scenarios 2 and 3 referred to the stabilization of tailings using Fe-based inorganic and organometallic passivation with efficiency rates of 50–85%. Scenario 4 referred to MICP in tailings valorizing microbial indigenous communities and displaying immobilization rates up to 80%.

### D.2.3 Life cycle inventory (LCI)

The system under study was modelled by primary data of lab-scale tailings reprocessing experiments, on-site process, electricity, transport, and meteorological data, completed with mass balance calculations and assumptions (**Table D1**). Caution will be exercised regarding the results uncertainties caused by the difference of scales of the data. Each treatment step was modelled using dataset of the same nature in the five scenarios to help with the results interpretation. For example, material flows were based on lab-scale data for the five scenarios, whereas the energy mix was hypothesized based on-site data. Data are described in the following sections and further detailed in a full inventory (see supplementary materials). Elementary flows were regionalized to account for spatial variability and improve the reliability of results (Bulle et al., 2019).

**Table D1** Nature, scale, and use of the main dataset for the LCA of tailings management

	Lab-scale	Site-scale	Regionalization	Use
Tailings flow		x	n/r	Used to calculate the mass
Tailings characterization	x		n/r	balances
Material and water flows	x	x	n/r	
Material markets		x	RoW	Used to evaluate the environmental impact of
Water origin		x	Quebec, CA	the tailings reprocessing
Energy consumption	x		n/r	and additional water
Energy mix		x	Quebec, CA	treatment (if required)
Transportation		x	RoW	
Meteorological data		x	n/r	
TSF occupation		x	n/r	Used to evaluate the long-term emissions of tailings
Metal(lloid)s mobility	x		n/r	in air and water
Dust flow		x	n/r	

#### **D.2.3.1 Tailings reprocessing: experimental data**

Energy, water, and materials consumption of the tailings reprocessing step of each alternative scenario were calculated based on the nominal power specifications of equipment and the optimal operating conditions (i.e., concentration, time) obtained from lab-scale experiments. Energy consumption was estimated at 15 Wh/kg for MICP to more than 357 Wh/kg for chemical extraction. The main materials required for tailings reprocessing were sulfuric acid for chemical extraction (1), iron nitrate and pyrocatechol for organometallic encapsulation (2), iron sulfate and sodium silicate for inorganic encapsulation (3), and urea, yeast extract, calcium chloride for MICP (4). Their quantities are expected to be overestimated compared to potential site-scale processes as the upscaling step was not performed. The on-site energy mix is constituted of 95% electricity from grid and 5% diesel. Water was required in the scenario 1 for a final washing step removing residual acidity, and in the scenario 4 for premixing the chemicals. On site, water was mainly obtained from underground deflooding. Equipment was assumed to be a 20 L steel tank, have a lifetime longer than the expected closure of the site (i.e., 10 years), and to be recycled at 80% at the end-of-life stage (Recyc Québec, 2021). Market flows were considered for chemicals and equipment, due to a lack of data on the origin of these materials used on site. Emissions associated with energy, water, and materials were derived from generic ecoinvent dataset (see supplementary materials). Chemicals that were not covered by ecoinvent dataset (i.e., pyrocatechol,  $\text{FeNO}_3$ ) were modelled using the reagents required for their synthesis.

#### **D.2.3.2 Water treatment: on-site mass balances**

Two different scenarios were analysed for the treatment of water of scenarios 1 and 4. The chemical extraction (1) led to the production of an As-rich leachate (pH: 1.5; 15 mg As/L), which must be treated by electrocoagulation to meet MDMER criteria ( $\text{As} < 0.3 \text{ mg/L}$ ) for discharge in the environment and to produce As-rich post-treatment sludge to be considered non potentially hazardous when disposed in the TSF (Canadian Minister of Justice, 2024). Process water obtained from MICP (4) (pH: 7.5; 0.4 mg As/L; 10 g/L  $\text{N}-\text{NH}_4^+$ ) was assumed to be efficiently treated by the actual water treatment plant without the need for additional infrastructure. The on-site water treatment plant consists of sequential

flocculation and bioprecipitation systems for the removal of ammonia, nitrates, and metal(loid)s (Sasseville, 2020). For the scenario 1, energy and chemicals requirements were calculated based on the nominal power specifications of equipment and the most appropriate operating conditions obtained from lab-scale experiments (see **supplementary materials**). As previously, quantifications are expected to be overestimated because scale-up models were not accounted for. For the scenario 4, consumption energy and chemicals consumption were balanced based on the volume of process water generated and the on-site requirements for treatment (see supplementary materials). Energy was produced by the same electricity-diesel mix on site. Ecoinvent market datasets were used to integrate the impact of transportation. Chemicals that were not covered by ecoinvent (i.e., hexametophosphate) were modelled using the reagents required for their synthesis.

#### **D.2.3.3 Tailings storage facility (TSF)**

A non-stabilized TSF generates two types of emissions: contaminated leachates in groundwater and contaminated dust in air. Although As-NMD is currently confined using a geomembrane, it is hypothesized that groundwater contamination will occur at long-term due to its loss of efficiency. Different methods exist to quantify the groundwater releases after mine closure over short- and long-time frames (Muller et al., 2022). The mass of an element released to groundwater over time ( $m_i(t)$ ) is calculated based on the transfer coefficients over that time ( $TK_i(t)$ ) and the initial mass of the element in the tailings ( $m_{i,i}$ ), (**Eq. D1**) following the approach used in the ecoinvent database for waste treatment (Doka, 2008).

$$m_i(t) = TK_i(t) \cdot m_{i,i} \quad (\text{Eq. D1})$$

Initial elemental composition of the tailings ( $m_{i,i}$ ) from baseline and alternative scenarios were quantified using inductively coupled plasma optimal emission spectroscopy, X-ray fluorescence, and S/C analysis using an induction furnace. Elemental composition of initial and reprocessed tailings is available in supplementary materials.

### ***Semi-specific approach for leachates emissions using Doka's model***

In the semi-specific approach, transfer coefficients ( $TK_i(t)$ ) were calculated using the Doka's model accessible from doka.ch website (Doka, 2023). Site-specific meteorological and TSF data were added in the model. They included: i) mean annual temperature (T), precipitation (P), evapotranspiration (ET) rates and a Doka factor for temperature dependence ( $f_t$ ) to calculate annual infiltration (I) (**Eq. D2**), ii) TSF height (h), tailings density ( $\delta$ ), residence ( $T_p$ ) and share (w%) of preferential leaching flows to calculate the effective volume of water in the TSF ( $V_{eff}$ ) (**Eq. D3**), and iii) water content of tailings (v%) and initial metal(loid)s concentration in the first year after mine closure (see supplementary materials).

$$I = (P-ET/2) \cdot (1 - e^{-ft(T+15)}) \quad (\text{Eq. D2})$$

$$V_{eff} = (1-w\%)/(h \cdot \delta / I - T_p \cdot w\% / v\%) \quad (\text{Eq. D3})$$

Transfer coefficients were then calculated based on a linear (**Eq. D4**) or an exponential (**Eq. D5**) model depending on the biogeochemical leaching behaviour of elements (Doka, 2008).

$$TK_i(t) = V_{eff} \cdot C_{0,i} / m_{i,i} \cdot t \quad (\text{Eq. D4})$$

$$TK_i(t) = TK_{\infty,i}(t) \cdot (1 - e^{-(V_{eff} \cdot C_{0,i} / m_{i,i} \cdot TK_{\infty,i}) \cdot t}) \quad (\text{Eq. D5})$$

### ***Specific approach for leachates emissions using experimental leaching data***

Environmental conditions (e.g., pH, redox potential) and associated biogeochemical interactions are important parameters in the mobility of metal(loid)s including As. Scenarios 2, 3, and 4 include tailings stabilization methods that alter environmental conditions and biogeochemical interactions to prevent mine drainage generation. The non-consideration of these parameters in Doka's model leads to the use of world average leaching values that hardly represent the reality of Eleonore mine site after reprocessing.

This justifies the relevant use of a more specific approach based on experimental leaching data.

The biogeochemical behaviour of initial (baseline scenario) and treated (scenarios 1, 2, 3) tailings was assessed using lab-scale standardized weathering cells, except for tailings from scenario 4 whose physicochemical characteristics (i.e., particle size, density) are not covered by the method (Cruz et al., 2001). Elemental composition of leachates was determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), ionic chromatography, and a total organic carbon analyzer. In the specific approach, the mass of an element released in water over time ( $m_i(t)$ ) was calculated based on the sum of elemental concentration ( $C_i(t)$ ) and volume ( $V(t)$ ) of leachates (**Eq. D6**).

$$m_i(t) = \sum C_i(t) \cdot V(t) \quad (\text{Eq. D6})$$

#### *Approach for dust emissions using on-site data*

The annual dust flow from the tailings was evaluated using 12 dust jars near the TSF and one reference dust jar at mine site's limits. Masses of dust in the jars were monthly quantified from December 2022 to December 2024 to calculate an average annual dust deposit from the TSF of 64 g/m<sup>2</sup>/year (n = 40). Monthly recoveries were analyzed for elemental composition by ICP-OES (see supplementary materials). Elemental dust emissions of the baseline scenario ( $d_i(T0)$ ) were calculated based on the annual dust deposit ( $Q_d$ ), TSF surface (A) and dust elemental content ( $d_{i,i}$ ) (**Eq. D7**). Over 40 measurements, dust composition was defined as following: 0.053 mg/kg of Ni, 0.024 mg/kg of Cu, 0.016 mg/kg of Mn, 0.0057 mg/kg of As, 0.0054 mg/kg of Zn, 0.0025 mg/kg of Cr, and 0.00048 mg/kg of Pb and Sb.

$$d_i(B) = Q_d \cdot A \cdot d_{i,i} \quad (\text{Eq. D7})$$

Elemental dust emissions of tailings from scenarios 1, 2, and 3 were calculated using elemental ratios between the composition of initial ( $m_{i,i}(T0)$ ) and treated ( $m_{i,i}$ ) tailings (**Eq. D8**).

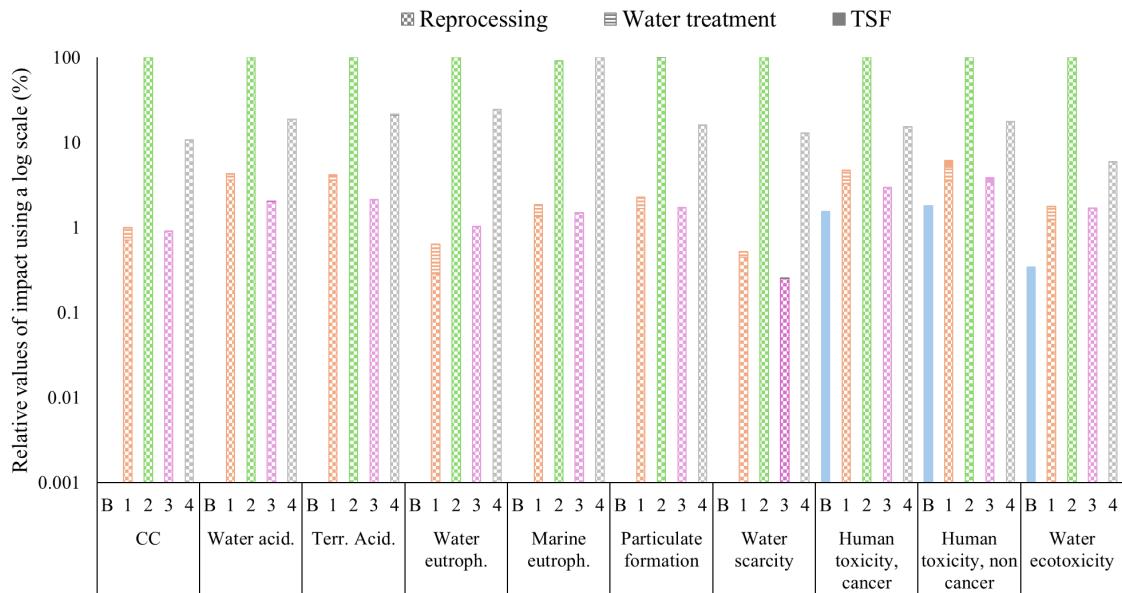
$$d_i = d_i(T0) \cdot m_{i,i}(T0) / m_{i,i} \quad (\text{Eq. D8})$$

Tailings from the scenario 4 were cemented using MICP which created a stronger mechanical matrix preventing wind erosion. The average annual dust deposit was assumed insignificant in the T4 scenario based on the results of similar lab-scale experiments (Zúñiga-Barra et al., 2022; Sun et al., 2021).

### **D.3 Results**

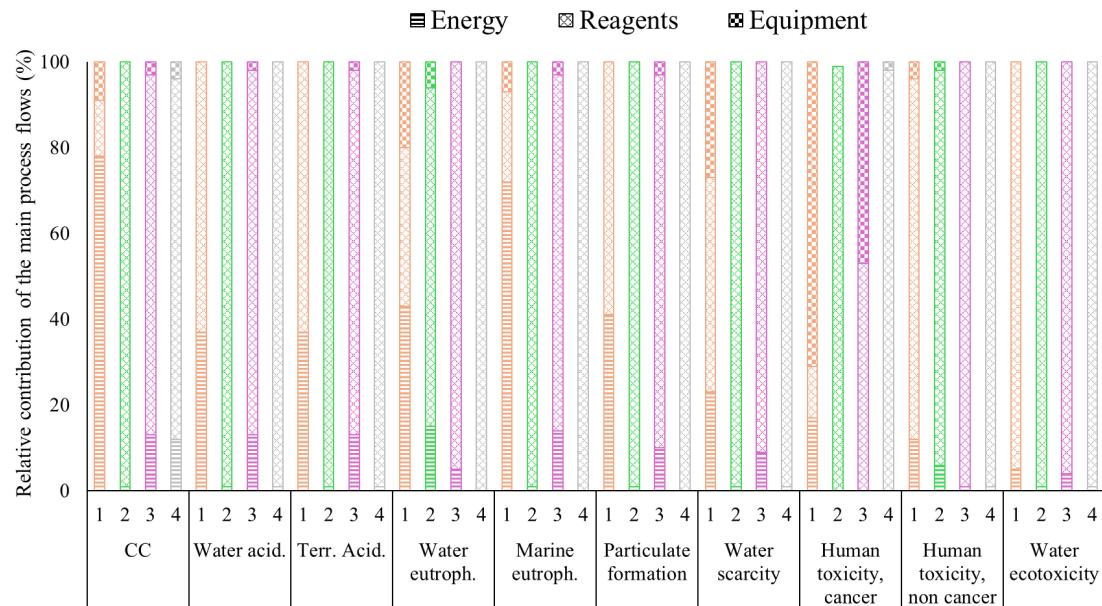
#### **D.3.1 Environmental impact of treatment processes**

Reprocessing 1 kg of tailings to prevent As-CND resulted in a range of environmental impacts (**Fig. D3**). The tailings reprocessing stage accounted for more than 95% of total environmental impacts across all scenarios.



**Figure D3** Life cycle environmental impacts induced by the baseline (B: blue) and alternative scenarios (1: orange, 2: green, 3: pink, 4: grey) to manage one kg of tailings at Eleonore mine's site: contributions by process steps (IMPACT World: climate change (CC), water and terrestrial acidification, water and marine eutrophication, particulate matter formation; USEtox: human toxicities and water ecotoxicity)

The distribution of energy and materials contribution on these impacts was assessed (Fig. D4 and supplementary materials).



**Figure D4** Life cycle environmental impacts of the alternative scenario (1: orange, 2: green, 3: pink, 4: grey) to manage one kg of tailings at Eleonore's mine site: contribution by nature of process flow (IMPACT World: climate change (CC), water and terrestrial acidification, water and marine eutrophication, particulate matter formation; USEtox: human toxicities and water ecotoxicity)

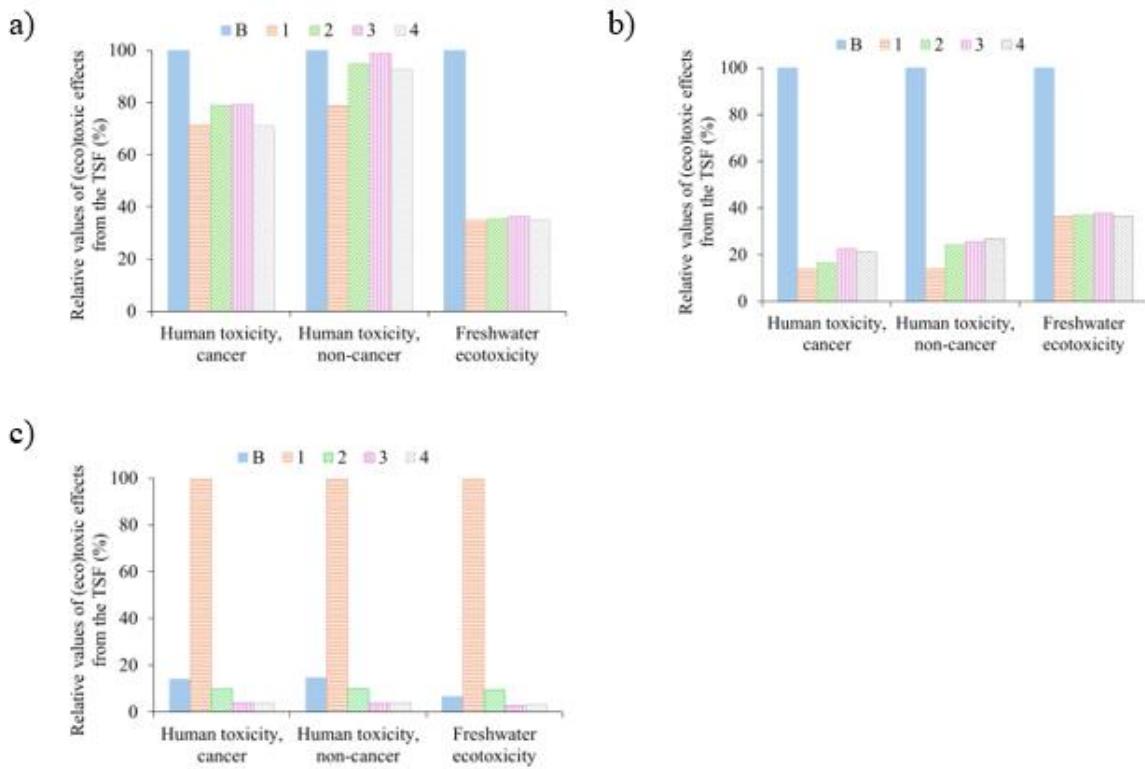
All alternative scenarios induced higher environmental impacts compared to the baseline scenario. Human toxicity and freshwater ecotoxicity were increased by 20–280% at global scale, even when considering the geomembrane loss of efficiency over time. The production of the reagents required for tailings reprocessing was the main contributor of impacts, except for the scenario 1 where the need for additional steel tanks and energy consumption contributed to the impact of climate change, eutrophication, and human toxicity. Scenario 2 had the highest overall environmental impact. Production of intermediate products, heat consumption, and management of residuals required to produce the reagent of organometallic passivation (i.e., Fe-catechol complex) were the main contributors to the impacts of reagents. Scenario 4, which consisted of MICP, had environmental impacts 85% lower than scenario 2. The production of ammonia, urea,

calcium chloride, yeast, and secondary wastes represented 39–100% of all impacts. Scenario 1 had relatively low environmental impacts despite the greater need for equipment materials and water consumption. The main impacts were associated at 14–86% with sulfuric acid production for the reprocessing step and at 21–49% with electrodes production needed for the water treatment step. Yet, the melting of steel in an electric arc furnace to produce the steel tanks represented 71% of the human toxicity (cancer) impact, while the consumption of diesel-based energy accounted for 78% of the climate change impact. Scenario 3, which consisted of inorganic passivation, performed best overall with an increase in global environmental impacts below 5% compared to the baseline scenario. The main impact contributors were the process, heat consumption, and secondary wastes of sodium silicate and soda production.

### **D.3.2 Human toxicity from TSF**

Toxicity impacts on ecosystems and human health, resulting from hypothesized contaminant releases from the TSF over time, were evaluated using the USEtox model (**Fig. D5**). While results confirmed the decrease in toxicity of a TSF containing treated tailings, caution should be exercised on these conclusions considering that differences were consistently lower than uncertainties factors for human health (100–1,000) and water ecotoxicity (10–100) in the USEtox model (Rosenbaum et al., 2008).

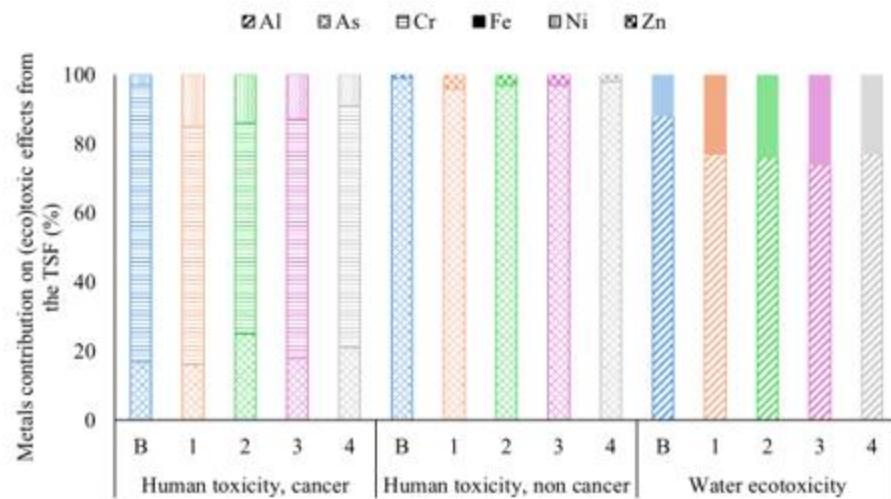
The estimated benefits of tailings reprocessing varied depending on the modeling approach used. When applying the semi-generic Doka model, alternative scenarios were beneficial for human toxicity and ecotoxicity of up to 84% and 68%, respectively (**Fig. D5a**). Benefits decreased from only 2–28% when long-term emissions ( $> 60,000$  y) were excluded (**Fig. D5b**), which indicates the efficiency of these treatments lies in improving long-term environmental stability. A more specific modeling approach based on kinetic and static leaching tests was used to better represent geochemical stability and assess the difference in benefits between reprocessing scenarios (**Fig. D5c**). Under this approach, scenario 1 had negative impacts on the stability of tailings. Metallic contaminants were more mobile from tailings treated by chemical extraction due to residual acidity in tailings pores.



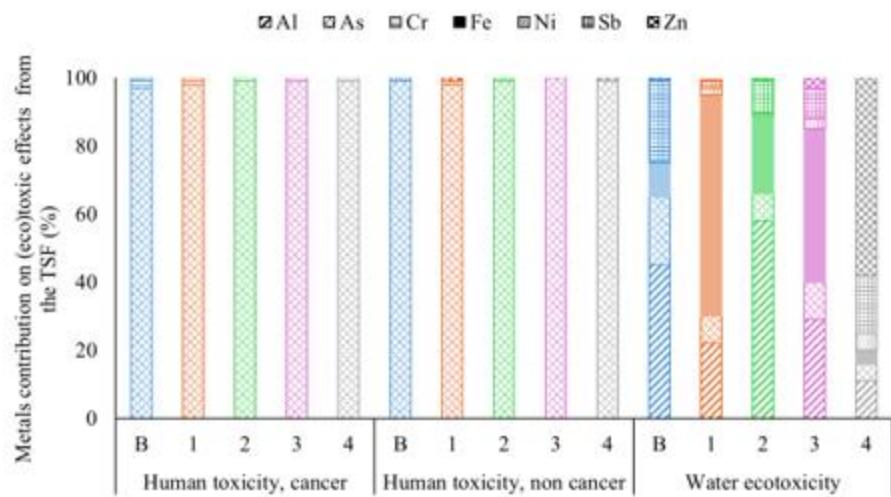
**Figure D5** Toxic effects on ecosystems and human health of the release of contaminants in water and air from the TSF: comparison of baseline and alternative scenarios using the semi-specific approach (a), including long-term impacts (b), and using the specific approach (c) to calculate USEtox characterization factors

Considering the low impact of water pumping and consumption in scenario 1 (Fig. D3, 4), increasing the number of washing steps should be further studied and included in the decision-making process. Scenario 2 underperformed and even generated greater water ecotoxicity than untreated tailings. Scenarios 3 and 4 were the most effective, respectively achieving a decrease of 57–75% and 77–92% in human toxicity and water ecotoxicity, respectively. The impacts of water contamination were at least 1,000-times larger than those of dust emissions, meaning that As-CND is a significantly more impactful challenge than dust emissions for As-containing desulfurized tailings. The contribution of metal(loid)s emissions in water on the toxicity impacts of TSF was assessed (Fig. D6).

a)



b)



**Figure D6** Toxic effects on ecosystems and human health of the release of contaminants in water from the TSF using the semi-specific (a) and specific (b) approaches to calculate USEtox characterization factors

Major differences are observed between the semi-specific approach using Doka model and the specific approach based on the experimental results. For baseline and alternative scenarios, the release of As, main contaminant of the on-site mine drainage, induced above 98% of human toxicity impacts and 5–20% of water ecotoxicity with the specific approach (**Fig. D6b**), while it represented 20–96% of human toxicity impacts only with the semi-

specific approach (**Fig. D6c**). In addition, the presence of chromium and nickel in the tailings was misidentified as a potential source of human toxicity using the Doka model. Based on experimental results, the impact of As and antimony (Sb) release on water ecotoxicity was decreased in the alternative scenarios, but the release of aluminium (Al) and iron (Fe) ions represented a secondary source of water ecotoxicity at 10–85%, which suggests that Fe-based treatments should be carefully implemented

## D.4 Discussion

### D.4.1 Impact transfers in space and time

The analysis also revealed key environmental hotspots associated with the preventive treatments. Across all scenarios, the tailings reprocessing step accounted for more than 95% of environmental impacts due to reagents' inputs. The organometallic passivation (2) and MICP (4) treatments had the highest impact transfers on a geographical dimension. Their respective use of pyrocatechol, iron nitrate, calcium chloride, urea, yeasts, and ammonia were required to decrease the local ecotoxicological effects of the TSF (**Fig. D5**) but majorly contributed to climate change and eutrophication impacts (**Fig. D3**). While environmental benefits would be limited to Eleonore's mine site surroundings, the impacts induced by tailings reprocessing would concern ecosystems at global scale. Even the most environmentally friendly reprocessing scenario, inorganic passivation (3), had effects on global water and terrestrial acidification and global human health (**Fig. D3**) because of the production of sodium silicate and soda ash. These findings are consistent with literature emphasizing the secondary pollution of chemical-intensive tailings treatments (Saedi et al., 2021; Broadhurst et al., 2015).

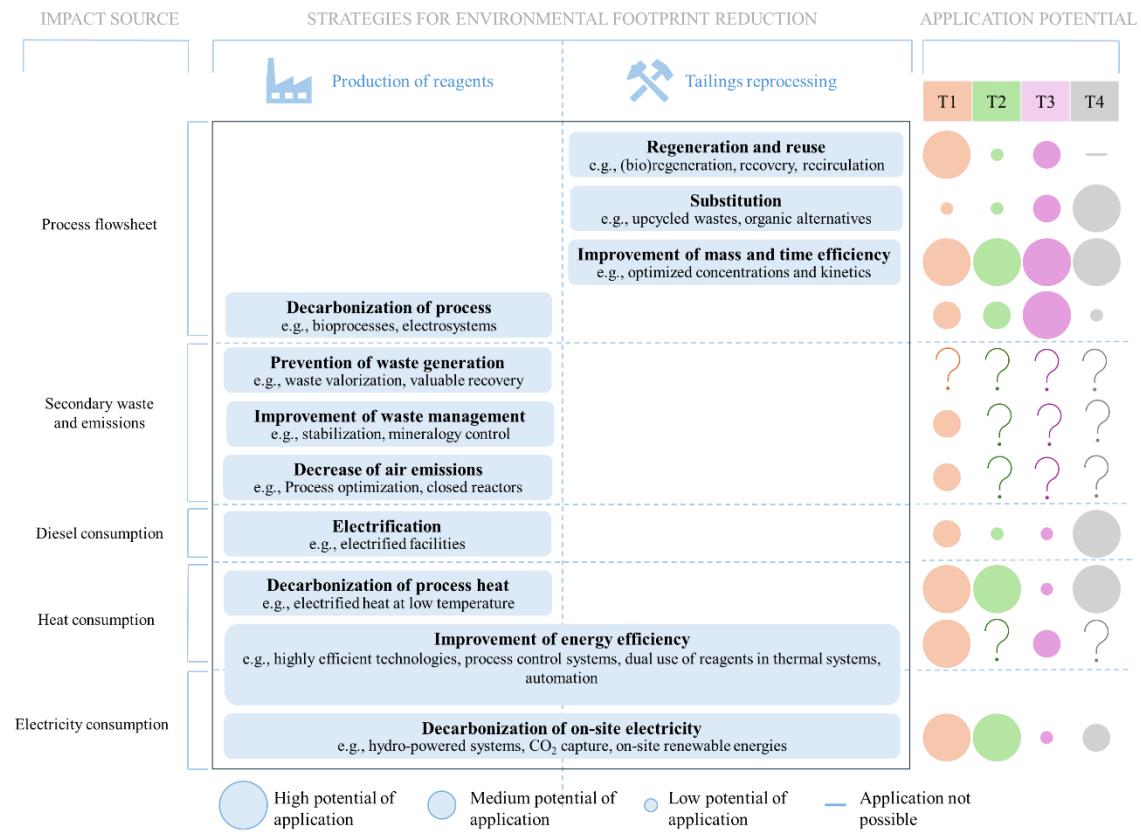
The consideration of the long-term dimension in the model was critical. The benefits of tailings reprocessing on toxicity were greatly diminished (sometimes to less than 30%) when long-term emissions were excluded. Methods such as inorganic passivation (3) and MICP (4) were efficient to limit the mobility of metal(loid)s, notably As, Sb, and Zn over extended periods, aligning with findings from prior research highlighting the importance of long-term stabilization of tailings for environmental safety (Skousen et al., 2019; Kefeni et al., 2017). This supports the fundamental objective of preventive treatment strategies and the central role of long-term stability in their design. In addition, the local (eco)toxic emissions from TSF that are not further treated would last indefinitely, while global

treatment process emissions would end with mine closure. This highlights some transfer impacts in time and the need to identify potential trade-offs between environmental benefits in the long-term (i.e., alternative scenarios decreasing (eco)toxicity) and lower environmental impacts in the present (i.e., baseline scenario contributing to climate change at a lesser extent).

#### **D.4.2 Strategies to reduce environmental impacts**

Decreasing the impacts of chemical-intensive treatments requires to optimize the process on the mine site as well as the background production of required reagents. Several options were identified to decrease the impacts of alternative tailings reprocessing scenarios (**Fig. D7**) based on the principles of circular chemistry (Binnemans & Jones, 2023) and the work of Istrate et al. (2024). Their application potential was determined quantitatively based on the literature.

First, the consumption and impacts of reagents required for tailings reprocessing can be reduced by: i) optimizing mass and time efficiencies at pilot and industrial scale (Kiss, 2010); ii) improving the reuse and regeneration of reagents (Wang et al., 2019; King 2013) if possible (e.g., bioaccumulation challenges for MICP); and iii) using ecofriendly alternatives such as residual materials, especially if their efficiency was already assessed at pilot scale (Long et al., 2024; Kulanthaivel et al., 2022; Fan et al., 2021; Cuzman et al., 2015). These improvements can help reduce the impacts on eutrophication, acidification, and global (eco)toxicity. The need for harsh primary chemicals and the unsustainable management of secondary pollution during the production of reagents (required for tailings reprocessing) were the main contributors of background environmental impacts. The secondary atmospheric pollution due to the rely on fossil energies or hydrocarbon-based materials to produce chemicals can be reduced with the use of bio- or electrochemical systems (Sharifzadeh et al., 2015; Stucki et al., 1993). Development towards higher energy efficiency, CO<sub>2</sub> capture, and electrification can also help decreasing the global impacts of climate change and particle matter emissions, especially for background production processes at high temperature (i.e., urea, sodium silicate) (Devkota et al., 2024; Ampah et al., 2023; Zhang et al., 2021).



**Figure D7** Strategies to reduce the environmental impacts of chemical-intensive treatments (inspired from Istrate et al., 2024)

**Fig. D7** highlights that a substantial share of the effort toward eco-designed tailings reprocessing strategies lies in upstream processes. Significant research gaps remain regarding the management of secondary waste and emissions associated with reagents production, which are critical to fully reduce the environmental footprint of strategies applied within the mining sector.

#### D.4.3 Contribution to decision-making

This study assessed the environmental performance of four alternative tailings management scenarios compared to the current baseline, focusing on the prevention of As-CND. The alternative scenarios were targeted to improve the geochemical stability of TSF and prevent As release. Results from the (eco)toxicity modelling demonstrated that Fe and Al releases increased water (eco)toxicity although water complied with Canadian

regulation on mining effluents (Canadian Minister of Justice, 2024). Integrating toxicity and global environmental assessment via LCA early in the development of tailings management strategies helped identify potential sources of geochemical hazards to study. Inorganic passivation (3) and MICP (4) decreased the local (eco)toxicological impacts of the TSF up to 77–92% by limiting the release of As and Sb (**Fig. D5, 6**) while minimizing the global impacts of climate change, acidification, eutrophication (**Fig. D3**). However, none of the alternative scenarios performed better than the baseline scenario on the environmental aspects at global scale.

The previously identified impact transfers highlighted the need for decision-makers, including mine operators, to make choices from a multi-criteria approach. The different dimensions of space (i.e., global impacts vs local benefits), time (i.e., actual climate change vs long-term toxicity) and legislation (i.e., maximal authorized release of contaminants) should be thoroughly considered to reach potential trade-offs. Other criteria of TSF stability that should be considered in the decision-making process but were not targeted via LCA include geotechnics, climate sensibility, revegetation, and economics.

#### **D.4.4 Cost analysis**

Treatment costs were calculated based on industrial costs of electricity in Quebec, world market for metals, and Sigma Aldrich reagents price (see supplementary materials). Based on this preliminary estimate, MICP (4) was the costliest strategy with 44.5 CAD/kg of operational costs, particularly because of the use of yeast extracts, which subsequently underscore the need for alternative substitutes (**Fig. D7**). Organometallic passivation (2) also had high operational costs (29.8 CAD/kg) due to the consumption of pyrocatechol. While inorganic passivation (3) was the most cost-effective management strategy, with operational costs of 6.8 CAD/kg only.

#### **D.4.5 Uncertainties related to data quality**

This study was conducted using experimental lab-scale data without consideration of scale-up modeling, which leads to quantification uncertainties as lab-scale processes tend to be less efficient and chemicals-consuming than full-scale operations. As such, while the relative comparisons between scenarios essentially remain valid, the absolute magnitude of the environmental impacts must be interpreted with caution. In addition, the

implementation of As-CND treatment processes that would be required if tailings were not reprocessed was not modeled in this study due to lack of site and lab-scale data that were necessary for comparison with reprocessing scenarios. Future research should integrate pilot-scale data and As-CND data to improve the robustness of LCA and the accuracy of comparison with the baseline scenario. This upscaling will also support the reduction of environmental footprint of the strategies assessed in this paper.

#### **D.4.6 Modelling of tailings emissions in LCA**

A major source of uncertainty lies in the modeling of tailings emissions. The Doka model, used for semi-generic assessments of long-term leaching, quantifies the mobility of contaminants depending on pH by determining the neutralization potential of tailings in the long-term (Doka, 2008). While the addition of silicates or carbonates in the alternative scenarios allowed to model the ecotoxicity decrease of the tailings, the Doka model does not account for key physico-chemical processes such as redox reactions, microbial interactions, and adsorption processes, all of which control the mobility of contaminants. As a result, it underestimated the benefits of treatments (Fig. D5) like MICP or passivation, which alter these environmental parameters. The use of site-specific experimental leaching data provided more realistic estimates of the short-term environmental performance of each scenario. This highlights the importance of incorporating geochemical and site-specific data to assess the environmental impacts of mine tailing more accurately, as also suggested by Mertz et al. (2025) and Muller et al. (2022) using reactive transport models.

### **D.5 Conclusion**

This study evaluated the potential environmental performance of four preventive site-specific tailings reprocessing strategies using life cycle assessment, with a focus on decreasing As-related toxicity at a gold mine. Inorganic passivation (3) and MICP (4) emerged as the most favourable options to balance the local benefits from As-CND prevention and global environmental footprints of reagents consumption. They decreased TSF-related (eco)toxicity by 75–92%, while only added 5–23% to most of global environmental impacts. In opposition, organometallic passivation (2) majorly contributed to climate change and eutrophication without delivering proportional local toxicity benefits. While acidic extraction (1) induced moderate global environmental impacts, the

use of experimental data for the calculation of (eco)toxicity factors demonstrated that the treatment increased the mobility of contaminants and TSF-related (eco)toxicity, which makes this scenario unsuitable for sustainable tailings management. None of the preventive tailings management strategies outperformed the current scenario of tailings storage. However, the continuous need for water treatment after mine closure if preventive strategies are not implemented will induce additional environmental impacts from the baseline scenario that should be further considered in the future.

Results from the (eco)toxicity modelling revealed that As was the main toxic elements in the baseline scenario, which supports the need to implement alternative scenarios of tailings management on-site that targets the mobility of As. After treatment, the release of Al and Fe in water became non-negligible. These insights indicate that Fe mobility should be monitored during the scale up of Fe-based treatments (2, 3). Because of the major differences observed between the results obtained with the Doka model vs experimental leaching data, future LCA studies should integrate more representative models, such as dynamic geochemical models, to determine the long-term benefits of alternative scenarios considering the nature of As immobilization mechanisms.

The background production of reagents was the main contributor to global environmental impact across all alternative scenarios, identifying the process chemistry as the main area for improvement. Global transfer impacts could be minimized by implementing circular chemistries strategies on the mine site: regenerating solvents in closed loops (1), improving mass and time reprocessing efficiencies (2), using residual wastes as a source of silicates (3), or valorizing residual carbon sources as microbial nutrients (4). These options should be considered by decision-makers, along with the weight of impact transfers in space and time, regulatory limits, geotechnical safety for which MICP has an undoubtable advantage, economics for which inorganic passivation is favourable, and social licensing to identify the most sustainable options for tailings management.

The study identified hotspots and provided a transferable work template towards the eco-design of chemical-intensive reprocessing strategies for As-contaminated tailings. The next steps of this work will consist in upscaling inorganic passivation and MICP focusing on key eco-design strategies to overact limitations of the current modelling using lab-scale data. Consequently, environmental performance will be improved as compared to non-

optimized lab-scale processes and uncertainties relative to data will be reduced, resulting in a more robust environmental assessment of their performance.

## D.6 Supplementary materials

T1 - Chemical extraction coupled with electrocoagulation				
Data values, units, and sources relative to energy, water, and material flows, and transport				
Data	Value	Unit	Comment	Source
<b>Tailings reprocessing (chemical extraction + washing step)</b>				
Energy				
Consumption of a lab-scale stirrer	30 W		Scaling-up equations were not accounted for	Retrieved from IKA marketing data (444-0572)
Residence time	2,38 h			Obtained from numerical optimization of experimental data
Water				
Liquid-to-solid ratio	10 L/kg of tailings		-	Experimental data
Equipment				
Solids concentration	10 %			Experimental data
Volume of tanks	20 L			Calculated from the solid-to-liquid ratio
Diameter of tanks	15 cm		Scaling-up equations were not accounted for	
Height of tanks	28 cm			Based on lab equipment
Steel depth	0,1 cm			
Number of tanks	2 -		1 step of chemical extraction followed by 1 washing step	Experimental data
Composition	100 % chromium steel		Chosen for its resistance properties	-
Equipment lifetime	10 years			Assumption based on total life mine cycle
End-of-life recycling rate	70 %		-	Assumption derived from Recyc Québec (2021)
Reactants				
Volume of sulfuric acid	27,2 mL/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Obtained from numerical optimization of experimental data
Purity	100 %		-	-
<b>Additional water treatment (by electrocoagulation)</b>				
Energy				
Voltage	25 V			
Intensity	10 A		Scaling-up equations were not accounted for	Experimental data
Residence time	0,5 h			
Energy efficiency	80 %		-	Retrieved from Masheing marketing data (DC power supply)
Equipment				
Volume of tank	20 L/kg of tailings			Calculated from the solid-to-liquid ratio
Composition	100 % chromium steel		Chosen for its resistance properties	Assumption
End-of-life recycling rate	70 %		-	Assumption derived from Recyc Québec (2021)
Reactants				
Mass of Fe	2,69 g/L of contaminated water		Scaling-up equations were not accounted for	Experimental data
<b>Tailings storage</b>				
Transport				
Tailings density	2,7		Similar to initial tailings	Experimental
Distance	2648 m		Distance from metallurgy to TSF (one-way)	Given by the mine site
Transport mode	Truck		50 t trucks constructed in 2014	Given by the mine site

**Figure D8** Capture d'écran du fichier Excel fourni en informations supplémentaires de l'Article 4 détaillant les données de procédé utilisées pour modéliser l'empreinte environnementale de la séparation hydrométallurgique couplée à l'électrocoagulation

Emissions in air on site		
Dust flow rate	64,3	g/m <sup>2</sup> /year
TSF surface	6,73E+05	m <sup>2</sup>
Arsenic	4,6E-03	
Chromium	2,5E-03	
Copper	1,2E-02	
Manganese	8,4E-03	
Nickel	2,9E-02	
Lead	4,9E-04	
Antimony	1,9E-04	
Zinc	3,4E-03	
		mg/kg of tailings
		Calculated based on the on-site quantification of the composition of dust near TSF from december 2022 to december 2024 (n = 40) and the mass ratio of elements from initial vs reprocessed tailings

**Figure D9** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant la composition des poussières potentiellement émises par les résidus après séparation hydrométallurgique

	Doka's model		Experimental data
	TK(100)	TK(60000)	TK(-)
Aluminum	0,07	100	0,09
Arsenic	0,03	1,35	21,41
Baryum	0,00	58,25	-
Carbon	0,02	10,58	-
Calcium	1,83	100	12,28
Chromium	0,02	0,77	0,12
Iron	0,05	100	0,78
Postassium	0,04	19,39	0,82
Magnesium	1,86	100	8,25
Manganese	0,72	100	1,57
Nickel	0,33	100	16,80
Sulfur	46,7	100	2,12
Antimony	0,04	2,14	10,00
Silicium	-	-	0,01
Titanium	0,00	100	-
Valladium	0,00	0,12	-
Zinc	0,46	100	4,00

	Doka's model		Experimental data
	m(100)	m(60000)	m(-)
Aluminum	9,8E-06	1,4E-02	1,2E-05
Arsenic	1,9E-07	9,6E-06	1,5E-04
Baryum	2,0E-10	2,0E-05	-
Carbon	4,4E-07	2,6E-04	-
Calcium	4,7E-05	2,6E-03	3,2E-04
Chromium	2,8E-08	1,4E-06	2,2E-07
Iron	9,1E-06	1,8E-02	1,4E-04
Postassium	2,4E-06	1,3E-03	5,4E-05
Magnesium	2,4E-04	1,3E-02	1,1E-03
Manganese	2,1E-06	2,9E-04	4,6E-06
Nickel	8,2E-08	2,5E-05	4,2E-06
Sulfur	3,7E-03	8,0E-03	1,7E-04
Antimony	1,5E-08	7,3E-07	3,4E-06
Silicium	-	-	2,1E-04
Titanium	4,8E-08	1,2E-03	-
Valladium	1,3E-09	6,4E-08	-
Zinc	1,5E-07	3,3E-05	1,3E-06

**Figure D10** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant les facteurs de caractérisation utilisés pour modéliser les potentielles émissions des résidus après séparation hydrométallurgique

T2 - Organometallic encapsulation				
Data values, units, and sources relative to energy, water, and material flows, and transport				
Data	Value	Unit	Comment	Comment
<b>Tailings reprocessing</b>				
Energy				
Consumption of a lab-scale stirrer	30 W		Scaling-up equations were not accounted for	Retrieved from IKA marketing data (444-0572)
Residence time	2,37 h			Obtained from numerical optimization of experimental data
<b>Equipment</b>				
Solids concentration	10 %		Scaling-up equations were not accounted for	Experimental data
Volume of tanks	20 L/kg of tailings			Calculated from the solid-to-liquid ratio
Number of tanks	1 -		1 step of chemical extraction followed by 1 washing step	Experimental data
Composition	100 % chromium steel		Chosen for its resistance properties	-
Equipment lifetime	10 years		-	Assumption based on total life mine cycle
End-of-life recycling rate	70 %		-	Assumption derived from Recyc Québec (2021)
<b>Reactants</b>				
Iron nitrate	13,7 g/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Obtained from numerical optimization of experimental data
Iron(III)	0,24 g/g of iron nitrate		-	Assumed from the molar reactive equilibrium of production
Nitric acid	1,04 g/g of iron nitrate			
Pyrocatechol	7,60 g/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Obtained from numerical optimization of experimental data
Phenol	0,85 g/g of pyrocatechol		-	Assumed from the molar reactive equilibrium of production
Hydrogen peroxide	0,31 g/g of pyrocatechol			
Sodium hydroxide	15 mL/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Used for reaching neutral pH in tailings slurry at lab-scale
Purity	40 %		-	
<b>Tailings storage</b>				
<b>Transport</b>				
Tailings density	2,7		Similar to initial tailings	Experimental data
Distance	2648 km		Distance from metallurgy to TSF (one-way)	Given by the mine site
Transport mode	Truck		50 trucks constructed in 2014	Given by the mine site

**Figure D11** Capture d'écran du fichier Excel fourni en informations supplémentaires de l'Article 4 détaillant les données de procédé utilisées pour modéliser l'empreinte environnementale de la passivation organométallique

Emissions in air		
Dust flow rate	64,3 g/m <sup>2</sup> /year	On-site measurements from 2021 to 2024 (n = 1000)
TSF surface	6,73E+05 m <sup>2</sup>	Given by the mine site
Arsenic	5,6E-03	
Chromium	2,6E-03	
Copper	2,3E-02	
Manganese	9,0E-03	Calculated based on the on-site quantification of the composition of dust near TSF from december 2022 to december 2024 (n = 40) and the mass ratio of elements from initial vs reprocessed tailings
Nickel	4,6E-02	
Lead	4,9E-04	
Antimony	2,5E-04	
Zinc	4,3E-03	

**Figure D12** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant la composition des poussières potentiellement émises par les résidus après passivation organométallique

	Doka's model		Experimental data
	TK(100)	TK(60000)	TK(-)
Aluminum	0,07	100	0,02
Arsenic	0,03	2,02	1,74
Baryum	0,0006	55,59	-
Carbon	0,02	10,58	-
Calcium	1,83	100	1,07
Chromium	0,02	1,16	0,01
Iron	0,05	100	0,02
Postassium	0,04	19,39	0,56
Magnesium	1,86	100	0,02
Manganese	0,72	100	0,02
Nickel	0,33	100	0,26
Sulfur	46,7	100	0,46
Antimony	0,043	3,20	8,48
Silicium	0,010	0,78	0,01
Titanium	0,004	100	0,01
Valladium	0,003	0,12	-
Zinc	0,46	100	0,17

	Doka's model		Experimental data
	m(100)	m(60000)	m(-)
Aluminum	9,8E-06	1,4E-02	2,8E-06
Arsenic	2,3E-07	1,7E-05	1,5E-05
Baryum	2,1E-10	1,9E-05	-
Carbon	6,2E-07	3,7E-04	5,4E-03
Calcium	7,5E-05	4,1E-03	4,4E-05
Chromium	3,0E-08	2,2E-06	2,0E-08
Iron	9,6E-06	1,9E-02	4,7E-06
Postassium	2,5E-06	1,4E-03	3,9E-05
Magnesium	2,6E-04	1,4E-02	3,4E-06
Manganese	2,2E-06	3,1E-04	6,0E-08
Nickel	1,3E-07	3,9E-05	1,0E-07
Sulfur	1,2E-03	2,5E-03	1,1E-05
Antimony	2,0E-08	1,5E-06	3,9E-06
Silicium	-	-	2,6E-04
Titanium	4,4E-08	1,1E-03	1,5E-07
Valladium	1,3E-09	6,6E-08	-
Zinc	1,9E-07	4,2E-05	7,0E-08

**Figure D13** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant les facteurs de caractérisation utilisés pour modéliser les potentielles émissions des résidus après passivation organométallique

T3 - Inorganic encapsulation				
Data values, units, and sources relative to energy, water, and material flows, and transport				
Data	Value	Unit	Comment	Comment
<b>Tailings reprocessing</b>				
Energy				
Consumption of a lab-scale stirrer	30 W		Scaling-up equations were not accounted for	Retrieved from IKA marketing data (444-0572)
Residence time	0,5 h			Obtained from numerical optimization of experimental data
<b>Equipment</b>				
Solids concentration	10 %		Scaling-up equations were not accounted for	Experimental data
Volume of tanks	20 L/kg of tailings			Calculated from the solid-to-liquid ratio
Number of tanks	1 -		1 step of chemical extraction followed by 1 washing step	Experimental data
Composition	100 % chromium steel		Chosen for its resistance properties	-
Equipment lifetime	10 years			Assumption based on total life mine cycle
End-of-life recycling rate	70 %			Assumption derived from Recyc Québec (2021)
<b>Reactants</b>				
Iron sulfate	13,7 g/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Obtained from numerical optimization of experimental data
Sodium silicate	1,04 g/kg of tailings			
Purity	100,00 %		-	-
Sulfuric acid	0,85 g/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Used for reaching neutral pH in tailings slurry
Purity	40,00 mol/L		-	
<b>Tailings storage</b>				
<b>Transport</b>				
Tailings density	2,7		Similar to initial tailings	Experimental data
Distance	2648 km		Distance from metallurgy to TSF (one-way)	Given by the mine site
Transport mode	Truck		50 t trucks constructed in 2014	Given by the mine site

**Figure D14** Capture d'écran du fichier Excel fourni en informations supplémentaires de l'Article 4 détaillant les données de procédé utilisées pour modéliser l'empreinte environnementale de la passivation inorganique

Emissions in air		
Dust flow rate	64,3 g/m <sup>2</sup> /year	On-site measurements from 2021 to 2024 (n = 1000)
TSF surface	6,73E+05 m <sup>2</sup>	Given by the mine site
Arsenic	5,7E-03	
Chromium	2,6E-03	
Copper	2,1E-02	
Manganese	9,0E-03	Calculated based on the on-site quantification of the composition of dust near TSF from december 2022 to december 2024 (n = 40) and mass ratio of elements from initial vs reprocessed tailings
Nickel	4,5E-02	
Lead	4,9E-04	
Antimony	2,4E-04	
Zinc	4,5E-03	
	mg/kg of tailings	

**Figure D15** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant la composition des poussières potentiellement émises par les résidus après passivation inorganique

	Doka's model		Experimental data
	TK(100)	TK(60000)	TK(-)
Aluminum	0,07	100	0,00
Arsenic	0,03	2,07	0,64
Baryum	0,00	55,41	-
Carbon	0,02	10,58	-
Calcium	1,83	100	1,08
Chromium	0,02	1,19	0,01
Iron	0,05	100	0,01
Postassium	0,04	19,39	0,76
Magnesium	1,86	100	0,01
Manganese	0,72	100	0,01
Nickel	0,33	100	0,13
Sulfur	46,7	100	1,32
Antimony	0,04	3,27	2,11
Silicium	0,01	0,80	0,01
Titanium	0,004	100	-
Valladium	0,003	0,12	-
Zinc	0,46	100	0,74

	Doka's model		Experimental data
	m(100)	m(60000)	m(-)
Aluminum	9,8E-06	1,4E-02	4,1E-07
Arsenic	2,4E-07	1,8E-05	5,6E-06
Baryum	2,1E-10	1,9E-05	-
Carbon	4,2E-07	2,5E-04	-
Calcium	7,7E-05	4,2E-03	4,5E-05
Chromium	3,0E-08	2,3E-06	1,0E-08
Iron	1,1E-05	2,1E-02	2,7E-06
Postassium	2,5E-06	1,4E-03	5,4E-05
Magnesium	2,4E-04	1,3E-02	1,4E-06
Manganese	2,2E-06	3,1E-04	2,0E-08
Nickel	1,2E-07	3,8E-05	5,0E-08
Sulfur	3,1E-03	6,7E-03	8,9E-05
Antimony	1,9E-08	1,4E-06	9,3E-07
Silicium	-	-	2,7E-04
Titanium	4,4E-08	1,1E-03	-
Valladium	1,3E-09	6,4E-08	-
Zinc	1,9E-07	4,2E-05	3,1E-07

**Figure D16** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant les facteurs de caractérisation utilisés pour modéliser les potentielles émissions des résidus après passivation inorganique

<b>T4 - Microbially induced calcite precipitation</b>				
Data values, units, and sources relative to energy, water, and material flows, and transport				
Data	Value	Unit	Comment	Comment
<b>Tailings reprocessing</b>				
Energy				
Consumption of a lab-scale st	30 W		Scaling-up equations were not accounted for	Retrieved from IKA marketing data (444-0572)
Residence time	0,1 h			Experimental data
Water				
Liquid-to-solid ratio	1 L/kg of tailings		Used for the microbial stimulation	Experimental data
Equipment				
Solids concentration	50 %		Scaling-up equations were not accounted for	Experimental data
Volume of tanks	5 L/kg of tailings			Calculated from the solid-to-liquid ratio
Number of tanks	1 -			Experimental data
Composition	100 % chromium steel		Chosen for its resistance properties	-
Equipment lifetime	10 years		-	Assumption based on total life mine cycle
End-of-life recycling rate	70 %		-	Assumption derived from Recyc Québec (2021)
Reactants				
Urea	205 g/kg of tailings			
Calcium chloride	110 g/kg of tailings			
Ammonium chloride	53 g/kg of tailings			
Glucose	5 g/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Experimental data
Sodium chloride	5 g/kg of tailings			
Sodium bicarbonate	2,5 g/kg of tailings			
Yeast extract	10 g/kg of tailings			
Purity of all above	100 %		-	-
<b>Additional water treatment step (using the plant on site)</b>				
Flow of on-site water treatmer	4,89E+05 m <sup>3</sup> /year		-	Average value of mensual on-site quantification from 2021 to 2024 (n = 144)
Flow of on-site tailings prod.	1,08E+06 t/year		-	
Flow of additional water	5,00 L/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Calculated based on the solid-to-liquid ratios
Flow increase ratio	1,90		-	
Energy				
On-site consumption	0,25 Wh/kg of tailings		-	Given by the mine site
Modified consumption	0,53 Wh/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	Calculated based on the flow increase ratio
Reactants				
Sodium hydroxide	1,9 g/kg of tailings			Calculated based on the flow increase ratio and chemicals consumption of the site water treatment plant (see T1 sheet for more details)
Iron sulfate	100 g/kg of tailings			
Flocculant	0,011 g/kg of tailings		Scaling-up equations were not accounted for	
Hexametaphosphate	0,013 g/kg of tailings			
Adiponitrile	0,505 g/g of hexane-K		-	
Hydrogen gas	0,037 g/g of hexane-K		-	Assumed from the molar reactive equilibrium of production
<b>Tailings storage</b>				
<b>Transport</b>				
Tailings density	4,05		Density increased from calcite precipitation	Experimental data
Distance	2648 km		Distance from metallurgy to TSF (one-way)	Given by the mine site
Transport mode	Truck		50 t trucks constructed in 2014	Given by the mine site

**Figure D14** Capture d'écran du fichier Excel fourni en informations supplémentaires de l'Article 4 détaillant les données de procédé utilisées pour modéliser l'empreinte environnementale de la biocalcification

Emissions in air			
Dust flow rate	0 g/m <sup>2</sup> /year		Hypothesis (Zhou et al., 2023; Liu et al., 2022)
TSF surface	6,73E+05 m <sup>2</sup>		Given by the mine site

**Figure D15** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant la composition des poussières potentiellement émises par les résidus après biocalcification

	Doka's model		Experimental data
	TK(100)	TK(60000)	TK(-)
Aluminum	0,07	100	0,00
Arsenic	0,03	9,74	0,72
Baryum	0,00	58,88	
Carbon	0,02	10,58	
Calcium	1,83	100	0,00
Chromium	0,02	5,70	0,01
Iron	0,05	100	0,01
Postassium	0,04	19,39	0,84
Magnesium	1,86	100	0,01
Manganese	0,72	100	0,01
Nickel	0,33	100	0,20
Sulfur	46,7	100	0,81
Antimony	0,04	15,06	2,91
Silicium	0,01	3,90	0,01
Titanium	0,00	100	
Valladium	0,00	0,93	
Zinc	0,46	100	0,76

	Doka's model		Experimental data
	m(100)	m(60000)	m(-)
Aluminum	9,8E-06	1,4E-02	8,7E-08
Arsenic	2,3E-07	8,3E-05	1,7E-06
Baryum	2,0E-10	2,0E-05	2,6E-07
Carbon	1,0E-06	6,2E-04	
Calcium	4,0E-04	2,2E-02	1,1E-02
Chromium	2,8E-08	1,0E-05	8,7E-09
Iron	9,1E-06	1,8E-02	8,7E-08
Postassium	2,4E-06	1,3E-03	4,9E-05
Magnesium	2,4E-04	1,3E-02	1,9E-05
Manganese	2,1E-06	2,9E-04	4,3E-07
Nickel	8,2E-08	2,5E-05	4,3E-07
Sulfur	3,7E-03	8,0E-03	9,8E-05
Antimony	1,5E-08	5,1E-06	1,0E-06
Silicium	-	-	6,1E-07
Titanium	4,8E-08	1,2E-03	
Valladium	1,3E-09	4,9E-07	3,5E-07
Zinc	1,5E-07	3,3E-05	4,1E-06

**Figure D16** Capture d'écran du fichier Excel fourni en information supplémentaire de l'Article 4 détaillant les facteurs de caractérisation utilisés pour modéliser les potentielles émissions des résidus après biocalcification

## Acknowledgments

Antoine Beylot acknowledges funding by the National Research Agency under France 2030 under the reference ANR-22-EXSS-0007. Lucie Coudert acknowledges funding by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program (CRC) and the industrial partners of the Research Institute on Mines and Environment - University of Québec in Abitibi-Témiscamingue - Polytechnique Montréal, including Agnico Eagle, Dhilmar, Iamgold, Canadian Malartic Mine, Raglan Mine – a Glencore Company, and Rio Tinto.

## References

- Adrianto, L. R., Ciacci, L., Pfister, S., & Hellweg, S. (2023). Toward sustainable reprocessing and valorization of sulfidic copper tailings: Scenarios and prospective LCA. *Sci. Total Environ.* 871, 162038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162038>
- Ait-Khouia, Y., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2021). Environmental desulfurization of mine wastes using various mineral processing techniques: Recent advances and opportunities. *Miner. Eng.* 174, 107225. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107225>
- Ampah, J. D., Jin, C., Agyekum, E. B., Afrane, S., Geng, Z., Adun, H., . . . Bamisile, O. (2023). Performance analysis and socio-enviro-economic feasibility study of a new hybrid energy system-based decarbonization approach for coal mine sites. *Sci. Total Environ.* 854, 158820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158820>
- Beylot, A., Bodénan, F., Guezennec, A.-G., & Muller, S. (2022). LCA as a support to more sustainable tailings management: critical review, lessons learnt and potential way forward. *Resour. Conserv. Recycl.* 183, 106347. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106347>
- Binnemans, K., & Jones, P. T. (2023). The twelve principles of circular hydrometallurgy. *J. Sustain. Metall.* 9(1), 1-25. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>
- Broadhurst, J. L., Kunene, M. C., von Blottnitz, H., & Franzidis, J. P. (2015). Life cycle assessment of the desulphurisation flotation process to prevent acid rock drainage: A base metal case study. *Miner. Eng.* 76, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.013>
- Bulle, C., Margni, M., Patouillard, L., Boulay, A. M., Bourgault, G., De Bruille, V., Cao, W., Hauschild, M., Henderson, A., Humbert, S., Kashef-Haghghi, S., Kounina, A., Laurent, A., Levasseur, A., Liard, G., Rosenbaum, R.K., Roy, P-O., Shaked, S., Fantke, P., & Jolliet, O. (2019). IMPACT World+: a globally regionalized life cycle impact assessment method. *Int. J. Life Cycle Assess.* 24(9), 1653-1674. <https://doi.org/10.1007/s11367-019-01583-0>
- Canadian Minister of Justice. (2024). Metal and diamond mining effluent regulations (MDMER). Fisheries act, SOR/2002-222. Viewed 05 09 2025. <https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/sor-2002-222/FullText.html>

- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & Gonzalez, I. (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Appl. Geochem.* 16, 809-819. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8)
- Cuzman, O. A., Richter, K., Wittig, L., & Tiano, P. (2015). Alternative nutrient sources for biotechnological use of *Sporosarcina pasteurii*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 31, 897-906. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1844-z>
- Devkota, S., Karmacharya, P., Maharjan, S., Khatiwada, D., & Upadhyay, B. (2024). Decarbonizing urea: Techno-economic and environmental analysis of a model hydroelectricity and carbon capture based green urea production. *Appl. Energy*, 372, 123789. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123789>
- Doka, G. (2008). Life cycle inventory data of mining waste: Emissions from sulfidic tailings disposal. Doka Life Cycle Assessments.
- Doka, G. (2018). A model for waste-specific and climate-specific life cycle inventories of tailings impoundments, version 2. Doka Life Cycle Assessments.
- Entwistle, J. A., Hursthouse, A. S., Marinho Reis, P. A., & Stewart, A. G. (2019). Metalliferous mine dust: Human health impacts and the potential determinants of disease in mining communities. *Curr. Pollut. Rep.* 5, 67-83. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00108-5>
- Fan, Y., Yang, Y., Niu, B., Liu, Z., Dan, J., & Wang, J. (2021). Synthesis of sodium silicate using industrial by-products glauber's salt and microsilica: Effective reuse of the waste. *Waste Manag.* 131, 359-367. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.026>
- Foley, N. K., & Ayuso, R. A. (2008). Mineral sources and transport pathways for release in a coastal watershed, USA. *Geochem.: Explor. Environ. Anal.* 8(1), 59-75. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-152>
- Gao, Z., Li, Y., Qian, H., & Wei, M. (2023). Environmental, economic, and social sustainability assessment: A case of using contaminated tailings stabilized by waste-based geopolymers as road base. *Sci. Total Environ.* 888, 164092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164092>
- Giljum, S., Maus, V., Sonter, L., Luckeneder, S., Werner, T., Lutter, S., Gershenzon, J., Cole, M.J., Siqueira-Gay, J., & Bebbington, A. (2025). Metal mining is a global driver of environmental change. *Nat. Rev. Earth Environ.* 6(7), 441-455. <https://doi.org/10.1038/s43017-025-00683-w>
- Huang, J.-H. (2014). Impact of microorganisms on arsenic biogeochemistry: A review. *Water Air Soil Pollut.* 225(2), 1848. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1848-y>
- Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Lewis, A. S., & Thomas, D. J. (2011). Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicol. Sci.* 123(2), 305-332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>
- Istrate, R., Mas-Fons, A., Beylot, A., Northey, S., Vaidya, K., Sonnemann, G., Kelijn, R., & Steubing, B. (2024). Decarbonizing lithium-ion battery primary raw materials supply chain. *Joule*, 8(11), 2992-3016. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.10.003>
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A., & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *J. Clean. Prod.* 151, 475-493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- King, M. J., Davenport, W. G., & Moats, M. S. (2013). 5 - Regeneration of spent sulfuric acid. Dans M. J. King, W. G. Davenport, & M. S. Moats (édit.), *Sulfuric Acid Manufacture (Second Edition)* (p. 47-57). Elsevier.

- Kiss, A. A., Bildea, C. S., & Grievink, J. (2010). Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. *Chem. Eng. J.* 158(2), 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.023>
- Kossoff, D., Dubbin, W., Alfredsson, M., Edwards, S., Macklin, M., & Hudson-Edwards, K. A. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Appl. Geochem.* 51, 229-245. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>
- Kulanthaivel, P., Soundara, B., Selvakumar, S., & Das, A. (2022). Application of waste eggshell as a source of calcium in bacterial bio-cementation to enhance the engineering characteristics of sand. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29(44), 66450-66461. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20484-8>
- Long, J., Tan, D., Huang, Z., Xiao, Y., Huang, B., Xiao, H., & Zhou, D. (2023). Washing antimony and arsenic from agricultural soil with eco-friendly organic acids and the relevant bioavailability assessment. *Environ. Geochem. Health.* 46(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01787-2>
- Lovón-Canchumani, G. A., Lima, F. M. S., Araujo, M. G., & Elabras-Veiga, L. B. (2025). Environmental impacts for iron ore pellet production: A study of an open pit mine through life cycle assessment. *Sci. Total Environ.* 993, 179986. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179986>
- Martínez, N. M., Basallote, M. D., Meyer, A., Cánovas, C. R., Macías, F., & Schneider, P. (2019). Life cycle assessment of a passive remediation system for acid mine drainage: Towards more sustainable mining activity. *J. Clean. Prod.* 211, 1100-1111. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.224>
- Mertz, S., Devau, N., Thouin, H., Battaglia-Brunet, F., Norini, M.-P., Crampon, M., & Le Forestier, L. (2025). Leaching of pollutant metals (Pb, Zn) from abandoned mine tailings: A multicomponent reactive transport model of a pilot-scale experiment. *Sci. Total Environ.* 960, 178248. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.178248>
- Mining Technology. (2021). Eeonore Gold Project, Quebec, Canada. (visited on 2025-07-29). Available at: <https://www.mining-technology.com/projects/eleonore-gold-project-quebec/>
- Minister of Environment and Climate Change. (2023). Metal and diamond mining effluent regulations (MDMER) SOR/2002-22, Canada, 82 p.
- Muller, S., Lassin, A., Lai, F., Thiéry, D., & Guignot, S. (2022). Modelling releases from tailings in life cycle assessments of the mining sector: From generic models to reactive transport modelling. *Miner. Eng.* 180, 107481. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107481>
- Mulligan, C. N. (2021). Sustainable remediation of contaminated soil using biosurfactants. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.635196>
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Norgate, T., & Haque, N. (2012). Using life cycle assessment to evaluate some environmental impacts of gold production. *J. Clean. Prod.* 29, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.042>
- Pakostova, E., McAlary, M., Marshall, S., McGarry, S., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2022). Microbiology of a multi-layer biosolid/desulfurized tailings cover on a mill

- tailings impoundment. *J. Environ. Manage.* 302, 114030. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114030>
- Piciullo, L., Storrøsten, E. B., Liu, Z., Nadim, F., & Lacasse, S. (2022). A new look at the statistics of tailings dam failures. *Eng. Geol.* 303, 106657. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2022.106657>
- Rahman, M. M., Hora, R. N., Ahenkorah, I., Beecham, S., Karim, M. R., & Iqbal, A. (2020). State-of-the-Art review of microbial-induced calcite precipitation and its sustainability in engineering applications. *Sustainability* 12(15), 6281. <https://doi.org/10.3390/su12156281>
- Raju, N. J. (2022). Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environ. Res.* 203, 111782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>
- Recyc Québec. (2021). Bilan 2021 de la gestion des matières résiduelles au Québec (visited on 25-07-29). Available at: <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/bilan-gmr-2021-complet.pdf>
- Rosenbaum, R. K., Bachmann, T. M., Gold, L. S., Huijbregts, M. A., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., & Hauschild, M. Z. (2008). USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* 13(7), 532-546. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0038-4>
- Saedi, A., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2021). A review of additives used in the cemented paste tailings: Environmental aspects and application. *J. Environ. Manage.* 289, 112501. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112501>
- Sasseville, Y. (2014). *Newmont Goldcorp – Éléonore*. Canadian Milling Practices.
- Sharifzadeh, M., Wang, L., & Shah, N. (2015). Decarbonisation of olefin processes using biomass pyrolysis oil. *Appl. Energy*, 149, 404-414. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.081>
- Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F., & McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extr. Ind. Soc.* 6(1), 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.jexis.2018.09.008>
- Stucki, G., Hanselmann, K. W., & Hürzeler, R. A. (1993). Biological sulfuric acid transformation: reactor design and process optimization. *Biotechnol. Bioeng.* 41(3), 303-315. <https://doi.org/10.1002/bit.260410304>
- Sun, X., Miao, L., Yuan, J., Wang, H., & Wu, L. (2021). Application of enzymatic calcification for dust control and rainfall erosion resistance improvement. *Sci. Total Environ.* 759, 143468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143468>
- Tu, Z., Wu, Q., He, H., Zhou, S., Liu, J., He, H., Liu, C., Dang, Z., & Reinfelder, J. R. (2022). Reduction of acid mine drainage by passivation of pyrite surfaces: A review. *Sci. Total Environ.* 832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155116>
- Wang, L., Jiao, G. H., Lu, H. S., & Wang, Q. Q. (2019). Life cycle assessment of integrated exploitation technology for tailings in Bayan Obo Mine, China. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 17(2), 4343-4359. [https://doi.org/10.15666/aeer/1702\\_43434359](https://doi.org/10.15666/aeer/1702_43434359)
- Zhang, H., Wang, L., Van herle, J., Maréchal, F., & Desideri, U. (2021). Techno-economic comparison of 100% renewable urea production processes. *Appl. Energy*, 284, 116401. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116401>

Zúñiga-Barra, H., Toledo-Alarcón, J., Torees-Aravena, A., Jorquera, L., Rivas, M., Gutiérrez, L., Jeison, D. (2022). Improving the sustainable management of mine tailings through microbially induced calcite precipitation: A review. *Miner. Eng.*, 198, 107855. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107855>

## ANNEXE E CONTRIBUTION DES FLUX SUR L'EMPREINTE ENVIRONNEMENTALE DES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES RÉSIDUS

**Tableau E1** Contribution (en %) des flux du procédés et ceux en arrière-plan (ARP) sur l'empreinte environnementale de la séparation hydrométallurgique couplée à l'électrocoagulation

<b>Séparation hydrométallurgique</b>		<b>Électrocoagulation</b>	
<b>Description du flux</b>	<b>%</b>	<b>Description du flux</b>	<b>%</b>
<b>Changement climatique</b>			
Énergie	78	Énergie	68
<i>Diesel</i>	58	<i>Diesel</i>	50
<i>Production d'électricité (ARP)</i>	17	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	19
Réactifs chimiques	13	Réactifs chimiques	21
<i>Production de soufre (ARP)</i>	7	<i>Production des électrodes</i>	22
<i>Production de chaleur (ARP)</i>	13	<i>Extraction d'anthracite (ARP)</i>	8
<i>Transport (ARP)</i>	5		
Équipement	8	Équipement	11
<i>Production de chaleur (ARP)</i>	16	<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel (ARP)</i>	17
<i>Extraction d'anthracite (ARP)</i>	7		
<i>Production d'acier (ARP)</i>	6	<i>Extraction d'anthracite (ARP)</i>	7
<b>Acidification aquatique et terrestre</b>			
Énergie	34	Énergie	64
<i>Diesel</i>	81	<i>Diesel</i>	76
Réactifs chimiques	63	Réactifs chimiques	28
<i>Production d'acide sulfurique</i>	42	<i>Production des électrodes</i>	37
<i>Production de soufre (ARP)</i>	18	<i>Dynamitage (ARP)</i>	12
<b>Eutrophisation de l'eau douce</b>			
Énergie	43	Énergie	13
<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	49	<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	57
<i>Diesel</i>	17	<i>Diesel</i>	13
Réactifs chimiques	36	Réactifs chimiques	79
<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	57	<i>Production d'argiles (ARP)</i>	59
<i>Résidus d'anthracite (ARP)</i>	6	<i>Gestion du concentré de Fe (ARP)</i>	28
Équipement	20	Équipement	8
<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	68	<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	67
<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	10	<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	10
<i>Résidus d'anthracite (AR)</i>	8		
<b>Eutrophisation marine</b>			
Énergie	72	Énergie	13
<i>Diesel</i>	78	<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	57
		<i>Diesel</i>	13
Réactifs chimiques	21	Réactifs chimiques	32
<i>Dynamitage (ARP)</i>	24	<i>Production d'électrodes</i>	35
<i>Transport marin (ARP)</i>	16	<i>Dynamitage (ARP)</i>	27

**Tableau E1** Contribution (en %) des flux du procédés et ceux en arrière-plan (ARP) sur l'empreinte environnementale de la séparation hydrométallurgique couplée à l'électrocoagulation (suite)

<b>Séparation hydrométallurgique</b>		<b>Électrocoagulation</b>	
<b>Description du flux</b>	<b>%</b>	<b>Description du flux</b>	<b>%</b>
Formation de particules dans l'atmosphère			
Énergie	42	Énergie	37
<i>Diesel</i>	76	<i>Diesel</i>	70
<i>Production d'électricité (ARP)</i>	8		
Réactifs chimiques	59	Réactifs chimiques	49
<i>Production d'acide sulfurique</i>	32	<i>Production d'électrodes</i>	45
<i>Production de soufre (ARP)</i>	18	<i>Extraction du minerai de Fe (ARP)</i>	22
<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	14	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	11
Équipement	-	Équipement	13
		<i>Production d'acier</i>	20
		<i>Production d'électricité (ARP)</i>	20
Rarefaction de l'eau			
Énergie	23	Énergie	71
<i>Production d'électricité (ARP)</i>	81	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	84
Réactifs chimiques	47	Réactifs chimiques	17
<i>Production d'acide sulfurique</i>	80	<i>Extraction du minerai de Fe (ARP)</i>	22
<i>Production d'électricité (ARP)</i>	7	<i>Production d'acide sulfurique</i>	11
Pompage de l'eau	27	Dénoyage de l'eau	-
Dénoyage souterrain	99		
Toxicité humaine (cancer)			
Énergie	16	Énergie	15
<i>Four à arc électrique (ARP)</i>	75	<i>Four à arc électrique (ARP)</i>	75
<i>Production de scories (ARP)</i>	10	<i>Production de scories (ARP)</i>	10
Réactifs chimiques	12	Réactifs chimiques	-
<i>Four à arc électrique (ARP)</i>	47		
<i>Traitement des effluents de fonderie (ARP)</i>	17		
Équipement	71	Équipement	81
<i>Four à arc électrique (ARP)</i>	95	<i>Four à arc électrique (ARP)</i>	95
Toxicité humaine (non-cancer)			
Énergie	-	Énergie	41
		<i>Four à arc électrique (ARP)</i>	30
		<i>Production de scories (ARP)</i>	10
Réactifs chimiques	86	Réactifs chimiques	30
<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	32	<i>Extraction d'anthracite (ARP)</i>	18
<i>Effluents de fonderie (ARP)</i>	16	<i>Déblais de l'extraction (ARP)</i>	10
<i>Production de zinc monosulfite (ARP)</i>	7	<i>Production d'électrodes</i>	15
Équipement	-	Équipement	29
		<i>Production d'acier (ARP)</i>	42
		Résidus d'anthracite (ARP)	13
Écotoxicité de l'eau			
Énergie	-	Énergie	45
		<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	56
Réactifs chimiques	95	Réactifs chimiques	32
<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	91	<i>Résidus d'anthracite (ARP)</i>	38
Équipement	-	<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	91
		Équipement	23
		<i>Résidus d'anthracite (ARP)</i>	34
		<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	30

**Tableau E2** Contribution (en %) des flux du procédés et ceux en arrière-plan (ARP) sur l'empreinte environnementale de la passivation

<b>Passivation organométallique</b>		<b>Passivation inorganique</b>	
<b>Description du flux</b>	<b>%</b>	<b>Description du flux</b>	<b>%</b>
Changement climatique			
Énergie	-	Énergie	13
		<i>Diesel</i>	58
		<i>Production d'électricité (ARP)</i>	10
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	84
<i>Production d'hydrogène (ARP)</i>	29	<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel (ARP)</i>	35
<i>Production de gaz naturel (ARP)</i>	21		
<i>Transport (ARP)</i>	5	<i>Production du silicate de sodium (ARP)</i>	16
Acidification aquatique et terrestre			
Énergie	-	Énergie	13
		<i>Diesel</i>	81
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	85
<i>Production de chaleur (ARP)</i>	24	<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel (ARP)</i>	35
<i>Production d'électricité (ARP)</i>	15		
<i>Transport marin (ARP)</i>	4	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	15
		<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	10
Eutrophisation de l'eau douce			
Réactifs chimiques	79	Réactifs chimiques	95
<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel (ARP)</i>	26	<i>Gestion du carbonate de soude</i>	68
		<i>Gestion des effluents</i>	16
<i>Production d'électricité</i>	24		
Eutrophisation marine			
Énergie	-	Énergie	14
		<i>Diesel</i>	78
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	83
<i>Production de peroxyde d'hydrogène (ARP)</i>	27	<i>Gestion du carbonate de soude</i>	35
<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	13	<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel</i>	15
Formation de particules dans l'atmosphère			
Énergie	-	Énergie	10
		<i>Diesel</i>	76
		<i>Production d'électricité (ARP)</i>	4
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	87
<i>Production d'électricité (ARP)</i>	34	<i>Production de chaleur (ARP)</i>	41
<i>Production de chaleur (ARP)</i>	18	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	19
<i>Gestion des boues de traitement (ARP)</i>	16	<i>Transport marin (ARP)</i>	10
Raréfaction de l'eau			
Énergie	-	Énergie	9
		<i>Production d'électricité (ARP)</i>	85
Réactifs chimique	99	Réactifs chimiques	91
<i>Production de peroxyde d'hydrogène (ARP)</i>	91	<i>Gestion du carbonate de soude (ARP)</i>	59
<i>Production d'hydrogène (ARP)</i>	8	<i>Extraction de la silice (ARP)</i>	8
		<i>Production du silicate de sodium (ARP)</i>	5

**Tableau E2** Contribution (en %) des flux du procédés et ceux en arrière-plan (ARP) sur l'empreinte environnementale de la passivation (suite)

<b>Passivation organométallique</b>		<b>Passivation inorganique</b>	
<b>Description du flux</b>	<b>%</b>	<b>Description du flux</b>	<b>%</b>
Toxicité (cancer)			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	51
<i>Production d'anthraquinone (ARP)</i>	61	<i>Gestion des matières résiduelles du four à arc électrique (ARP)</i>	65
<i>Gestion des matières résiduelles du four à arc électrique (ARP)</i>	24	<i>Résidus d'anthracite (ARP)</i>	9
Équipement	-	Équipement	45
		<i>Gestion des matières résiduelles du four à arc électrique</i>	95
Toxicité (non-cancer)			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	92
<i>Traitement des résidus d'anthracite (ARP)</i>	20	<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	32
<i>Déblais de l'extraction d'anthracite (ARP)</i>	16	<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	17
<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	15	<i>Traitement des résidus d'anthracite (ARP)</i>	11
Écotoxicité de l'eau			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	94
<i>Traitement des résidus d'anthracite (ARP)</i>	25	<i>Résidus sulfureux</i>	69
<i>Traitement des rejets d'aluminium (ARP)</i>	23	<i>Traitement des résidus d'anthracite</i>	19
<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	23		

**Tableau E3** Contribution (en %) des flux du procédés et ceux en arrière-plan (ARP) sur l'empreinte environnementale de la biocalcification

<b>Biocalcification</b>		<b>Traitement des eaux sur site</b>	
<b>Description du flux</b>	<b>%</b>	<b>Description du flux</b>	<b>%</b>
Changement climatique			
Réactifs chimiques	84	Réactifs chimiques	99
<i>Production d'ammonium (ARP)</i>	39	<i>Extraction de l'anthracite (ARP)</i>	10
<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel (ARP)</i>	25	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	26
<i>Production de gaz naturel (ARP)</i>	20	<i>Production de gaz naturel (ARP)</i>	9
Acidification aquatique et terrestre			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	99
<i>Production de chaleur (ARP)</i>	35	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	26
<i>Production de CaCl<sub>2</sub>, urée et ammonium (ARP)</i>	11	<i>Production de chaleur autre que le gaz naturel (ARP)</i>	9
<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	10	<i>Transport marin (ARP)</i>	6
Eutrophisation de l'eau douce			
Réactifs chimiques	100	Réactifs chimiques	99
<i>Production de CaCl<sub>2</sub> (ARP)</i>	29	<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	65
<i>Production de levures (ARP)</i>	19	<i>Traitement des effluents (ARP)</i>	11
<i>Gestion des effluents (ARP)</i>	19	<i>Soude</i>	6
<i>Production de grains et lait de vache (ARP)</i>	12		
Eutrophisation marine			
Réactifs chimiques	100	Réactifs chimiques	100
<i>Production de chlorure d'ammonium</i>	52	<i>Gestion des effluents issus de la production de soude (ARP)</i>	36
<i>Production de CaCl<sub>2</sub>, urée</i>	27	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	14
Formation de particules dans l'atmosphère			
Réactifs chimiques	100	Réactifs chimiques	100
<i>Production de chlorure d'ammonium</i>	53	<i>Production d'électricité (ARP)</i>	25
<i>Production de CaCl<sub>2</sub>, urée</i>	32	<i>Production de chaleur (ARP)</i>	12
Raréfaction de l'eau			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	99
<i>Production d'urée (ARP)</i>	48	<i>Production de soude (ARP)</i>	51
<i>Production d'ammonium (ARP)</i>	30	<i>Production de chlorure de soude (ARP)</i>	16
<i>Production de CaCl<sub>2</sub> (ARP)</i>	11		
Toxicité (cancer)			
Réactifs chimiques	96	Réactifs chimiques	99
<i>Gestion des matières résiduelles du four à arc électrique (ARP)</i>	62	<i>Gestion des matières résiduelles du four à arc électrique (ARP)</i>	64
<i>Traitement des scories (ARP)</i>	16	<i>Traitement des scories (ARP)</i>	9
<i>Production de boues et scories (ARP)</i>	8	<i>Production de soude (ARP)</i>	5
Toxicité (non-cancer)			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	100
<i>Émissions de fonderie (ARP)</i>	30	<i>Émissions de fonderies (ARP)</i>	25
<i>Traitement des résidus d'anthracite (ARP)</i>	13	<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	12
<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	11		
Écotoxicité de l'eau			
Réactifs chimiques	99	Réactifs chimiques	99
<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	60	<i>Résidus sulfureux (ARP)</i>	45
<i>Traitement des résidus d'anthracite (ARP)</i>	14	<i>Traitement des résidus d'anthracite (ARP)</i>	11