

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

APPROCHES DE CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE ET GÉO-
ENVIRONNEMENTALE D'UN PROJET MINIER DANS LE CONTEXTE DE
FOND GÉOCHIMIQUE NATURELLEMENT ÉLEVÉ ET/OU ANTHROPISÉ :
APPLICATION AUX SECTEURS MINIERS SISCOE-SULLIVAN-MARBAN,
VAL-D'OR, CANADA

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

PATRICK VUALU IBULA MAMBENGA

AVRIL 2020



BIBLIOTHÈQUE

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

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

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. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, Benoît Plante, pour avoir accepté de diriger ce travail, et de m'encadrer durant toutes ces années, ainsi que pour la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Mes remerciements vont ensuite à l'endroit de mes deux co-directeurs de thèse, Mostafa Benzaazoua et Abdelkabir Maqsoud, d'avoir accepté de m'accompagner à la réalisation de cette thèse, ou encore de m'aider avec des suggestions pertinentes qui ont contribué à mieux orienter et mener à bien les travaux de recherche.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Hecla Québec et à Niogold actuellement Oban Mining pour leur participation financière à ce projet, de même qu'à l'organisme MITACS. Je remercie particulièrement la compagnie Oban Mining pour m'avoir laissé disposer de leur site Marban pour les travaux de terrain.

Je tiens à remercier spécialement toute l'équipe de l'URSTM pour son accueil, sa gentillesse, sa disponibilité et pour son aide lors des travaux de laboratoire.

Je remercie mes amis. Parmi eux, ceux rencontrés au cours de mon parcours scolaire et professionnel en République Démocratique du Congo et au Canada : Jacynthe Lafond, Bakomeka Kelina, Mwan Ombey, Marie-Chantal Kaninda, Chantal Bashizi, Mike De Wit, Lwany Sampu, Kanika Nawej, Béate Iba Labon, Lefranc Busane, Serge Kiteba, Jean-Marie Dovele Nkanu, Ghislain Manzala, Aurélie Mendes, Espérance Kibira, Robert Muongo, Akué Sylvette, Christophe Gamsonré, Nadler Simon, El-Hadji Babacar, Sekou Diabi, Patrick Asila.

Je ne peux terminer ce préambule sans présenter mes remerciements à Pieter Deboutte, Emmanuel Adrupiako, Robert Vivian, Christian Caragiorgio, Pierre-Paul Boulianne et Thérèse Fortin, pour leur soutien tant moral que financier tout au long de ce travail.

DÉDICACE

En mémoire de ma mère Ibangu Ndunda
Marie,

Qui est partie trop tôt et qui n'a
malheureusement pas pu connaître le début et
la fin de cette histoire.

Merci maman de m'avoir montré le chemin de
l'école, tu me manques.

À mon père Ikalaba Tokodiamfunu Patrice,

Merci pour ton éducation et tes bénédictions.

À ma douce moitié Mputu Nkuna Marie,

Qui m'a toujours soutenu et entouré de son
amour.

Merci de m'avoir accompagné dans ces
longues études.

À mes enfants Patricia Ibangu Vualu, Dorine
Papani Vualu, Sephora Mbombo Mulumba,
Magloire Ngete Kabeya, Johaness Bintu
Vualu et Pauline Asila Mokalanga,

C'est un grand plaisir de vous avoir tous, je
vous aime de tout mon cœur.

AVANT-PROPOS

Le présent projet de doctorat s'inscrit dans le cadre du projet minier Marban, impliquant un partenaire industriel (*Oban Mining Corporation*) et une institution universitaire qui est l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT). Les travaux de cette thèse contribuent à améliorer les connaissances dans le domaine de l'évaluation de bruit de fond géochimique d'un nouveau projet minier dans un secteur naturellement minéralisé, et pour le cas particulier du gisement Marban dans le district minier de Val-d'Or. Cette thèse a été rédigée sous forme classique, et un article de conférence a été publié dans la revue « *WSEAS Transactions on Environment and Development* ».

Je suis le principal auteur de l'ensemble des chapitres de cette thèse. Mon Directeur de recherche Benoît Plante a révisé tous les chapitres et a contribué à les rendre plus concis et structurés. Il m'a aussi orienté lors de l'interprétation des résultats. J'ai aussi bénéficié des commentaires de mes co-directeurs de recherche Mostafa Benzaazoua et Abdelkabir Maqsoud qui ont permis d'améliorer la qualité de la thèse.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES TABLEAUX.....	xxiv
RÉSUMÉ	xxxiii
ABSTRACT	xxxvi
CHAPITRE I INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte et problématique	1
1.2 Objectifs de l'étude.....	2
1.3 Structure de la thèse.....	5
CHAPITRE II REVUE DE LITTÉRATURE.....	8
2.1 Généralités	8
2.2 Notions de teneur de fond ou fond géochimique.....	10
2.3 Notions de toxicité.....	13
2.4 Notions de contamination ou pollution.....	14
2.4.1 Contamination des eaux de surface et souterraines.....	16
2.4.2 Contamination des sédiments de fond des rivières et des lacs.....	26
2.5 Caractéristiques générales des éléments Ba-Co-Cu-Cr-Ni du gisement Marban.....	29
2.5.1 Le baryum (Ba)	30

2.5.2	Le cobalt (Co).....	31
2.5.3	Le chrome (Cr).....	33
2.5.4	Le cuivre (Cu)	35
2.5.5	Le nickel (Ni).....	37
2.6	Détermination des teneurs de fond	39
2.6.1	Méthode « MED + 2MAD »	41
2.6.2	Méthode des probabilités cumulatives (PC).....	42
2.6.3	Méthode de Tukey Boxplot ou Tukey Inner Fence (TIF).....	43
2.7	Estimation de l'intensité de la contamination métallique.....	45
2.7.1	Heavy metal pollution index (HPI)	45
2.7.2	Indice métallique (MI)	46
2.7.3	Facteur d'enrichissement (FE)	47
2.7.4	Indice de géoaccumulation (I _{géo})	49
2.7.5	Facteur de contamination (FC).....	50
2.7.6	Indice de la charge de pollution (PLI).....	50
2.8	Conclusion	51
CHAPITRE III MATÉRIEL ET MÉTHODES		53
3.1	Présentation de la zone d'étude	53
3.1.1	Localisation	53
3.1.2	Contexte géologique de la zone d'étude	55
3.1.3	Climat et relief.....	57
3.2	Méthodes.....	59
3.2.1	Échantillonnage des eaux	59
3.2.2	Échantillonnage des sédiments de fond des rivières et des lacs.....	63
3.2.3	Échantillonnage des rejets de concentrateur	64
3.2.4	Échantillonnage des carottes de forage du gisement Marban	65

3.3	Techniques d'analyses	66
3.3.1	Analyses chimiques des eaux.....	68
3.3.2	Analyses physico-chimiques des solides.....	69
3.4	Essais de prédiction du PGA	72
3.4.1	Essais statiques.....	72
3.4.2	Essai cinétique en mini cellules d'altération (MCA)	77
3.4.3	Essai cinétique en colonne	79
3.5	Mesure d'acidité et d'alcalinité	82
3.6	Mesure de pH, conductivité.....	82
3.7	Teneur en eau.....	82
3.8	Analyse granulométrique.....	83
3.9	Détermination de la composition minéralogique des roches et résidus.....	83
3.9.1	Détermination minéralogique par DRX.....	83
3.9.2	Détermination minéralogique et chimique au MEB-EDS.....	83
3.10	Calculs d'équilibre thermodynamique.....	84
3.11	Logiciels utilisés	85
CHAPITRE IV DIAGNOSTIC ENVIRONNEMENTAL DU SITE À L'ÉTUDE ..		86
4.1	Qualité physico-chimique des eaux de surface.....	87
4.1.1	Analyse des paramètres physico-chimiques des eaux de surface	89
4.1.2	Origine des éléments majeurs et des métaux dans les eaux de surface....	89
4.1.3	Analyses statistiques multivariées des données des eaux de surface.....	101
4.1.4	Évaluation de la pollution métallique des eaux de surface	108
4.2	Qualité physico-chimique des eaux souterraines de Marban	111
4.2.1	Paramètres physico-chimiques des eaux souterraines.....	111
4.2.2	Éléments mineurs et majeurs.....	114
4.2.3	Faciès hydrochimiques des eaux souterraines.....	116
4.2.4	Origine de la minéralisation des eaux souterraines	117

4.2.5	Analyses statistiques multivariées.....	119
4.2.6	ETM dans les eaux souterraines.....	122
4.3	Estimation de la contamination des sédiments de fond des rivières.....	124
4.3.1	Indices de quantification de la qualité des sédiments de fond	125
4.3.2	Analyses statistiques multivariées.....	132
4.3.3	Classification ascendante hiérarchique (CAH) des paramètres	135
4.4	Évaluation du comportement géochimique des rejets de Siscoe et de Sullivan.....	137
4.4.1	Analyses granulométriques et densité relative des grains.....	137
4.4.2	Caractérisation chimique des rejets de Siscoe et Sullivan	139
4.4.3	Caractérisation minéralogique par DRX des rejets de concentrateur	140
4.4.4	Carbone et soufre totaux par fournaise à induction.....	141
4.4.5	Tests statiques	142
4.4.6	Essais en colonnes des rejets : résultats, interprétation et discussion	143
4.4.7	Précipitation des minéraux secondaires	152
4.4.8	Interprétations.....	154
4.4.9	Démantèlement des colonnes Siscoe et Sullivan	160
4.5	Conclusions	165

CHAPITRE V ÉSSAIS EN MINI-CELLULE D'ALTÉRATION POUR LA PRÉDICTION DU POTENTIEL DE GÉNÉRATION D'ACIDE DES LITHOLOGIES ET CALCUL DES TENEURS DE FOND (BARYUM, COBALT, CHROME, CUIVRE, NICKEL) DU GISEMENT MARBAN : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION		170
5.1	Mise en contexte et problématique.....	171
5.2	Détermination des teneurs de fond des métaux des différentes lithologies du gisement Marban	174
5.2.1	Calculs statistiques.....	175
5.2.2	Distribution des métaux	180

5.3	Évaluation des teneurs de fond	182
5.4	Répartition spatiale des dépassements du critère A de la Province du Supérieur.....	192
5.5	Essais statiques réalisés sur les lithologies du gisement de Marban	196
5.6	Résultats des essais en mini-cellules d'altération.....	197
5.6.1	Comportement géochimique des lithologies de Marban.....	197
5.6.2	Relations entre l'oxydation et la neutralisation.....	210
5.6.3	Épuisements des éléments.....	211
5.7	Précipitations des phases secondaires.....	213
5.8	Démantèlement des mini-cellules d'altération	215
5.8.1	Composition chimique post-démantèlement.....	215
5.8.2	Composition minéralogique post-démantèlement.....	217
5.9	Conclusions	218
	CHAPITRE VI MODELES GÉO-ENVIRONNEMENTAUX 3D DU GISEMENT MARBAN	220
6.1	Application du modèle géo-environnemental 3D au gisement Marban	221
6.2	Modèle lithologique 3D du gisement Marban	226
6.3	Modèles 3D des paramètres géo-environnementaux du gisement Marban	227
6.3.1	Modèles géo-environnementaux 3D de pyrite et pyrrhotite, carbonates.....	228
6.3.2	Modèles géo-environnementaux 3D de soufre, carbone, PNN et RPN	231
6.3.3	Évaluation des paramètres géo-environnementaux de 2 forages de Marban	235
6.4	Modèles géo-environnementaux 3D de Ba, Co, Cr, Cu et Ni	238
6.4.1	Bloc modèle 3D de baryum (Ba).....	241
6.4.2	Bloc modèle 3D de cobalt (Co).....	242

6.4.3 Bloc modèle 3D de chrome (Cr)	244
6.4.4 Bloc modèle 3D de cuivre (Cu).....	246
6.4.5 Bloc modèle 3D de nickel (Ni)	247
6.5 Gestion des rejets miniers.....	249
6.6 Conclusions sur les modèles géo-environnementaux 3D	252
 CHAPITRE VII SCHÉMAS DE CARACTÉRISATION ENVIRONNEMENTALE	
7.1 Stériles et rejets de concentrateur	255
7.2 Eaux de surface et souterraines.....	260
7.3 Sédiments de rivière	263
7.4 Conclusion	265
 CHAPITRE VIII CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	
8.1 Bilan du travail	267
8.2 Perspectives	274
 ANNEXE A RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONA DES ROCHES DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)	
	276
 ANNEXE B RÉSULTATS DES CALCULS DES TENEURS DE FOND POUR LE BARYUM, LE COBALT, LE CHROME, LE CUIVRE ET LE NICKEL DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)	
	277
 ANNEXE C RÉSULTATS DES ESSAIS EN COLONNE SUR LES REJETS DE CONCENTRATEUR DE SISCOE ET DE SULLIVAN	
	278
 ANNEXE D PHYSICO-CHEMICAL QUALITY OF SURFACE WATER : BACKGROUND STUDY PRIOR OF THE MILKY RIVER SUB-BASIN, ABITIBI, CANADA.....	
D.1 Abstract	280

D.2 Introduction	281
D.3 Materials and methods	281
D.3.1 Description of the study area	281
D.3.2 Laboratory analysis.....	282
D.3.3 Assessment of metallic pollution.....	282
D.4 Results and discussions	285
D.4.1 Results of chemical analysis	285
D.4.2 Evaluation of indexes.....	285
D.5. Conclusion.....	287
D.6 References	288
ANNEXE E RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES CALCULS THERMODYNAMIQUES POUR LES EAUX SOUTERRAINES DE MARBAN (CD-ROM)	290
ANNEXE F RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES CALCULS DE FE, Igéo, FC, DC ET PLI POUR LES SÉDIMENTS DES RIVIÈRES DU SOUS- BASSIN DE LA MILKY (CD-ROM)	291
ANNEXE G RÉSULTATS D'ANALYSE DE SOUFRE ET DE CARBONE PAR FOURNAISE À INDUCTION DES ROCHES DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)	292
ANNEXE H RÉSULTATS DES ESSAIS STATIQUES SUR LES ROCHES DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)	293
ANNEXE I RÉSULTATS DES ESSAIS EN MINI-CELLULES D'ALTÉRATION SUR LES ROCHES DU GISEMENT MARBAN.....	294

ANNEXE J	
RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS MEB (POST DÉMANTÈLEMENT) SUR LES ROCHES DU GISEMENT MARBAN	295
BIBLIOGRAPHIE	296

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1	Diagramme de transfert des métaux (Artigan et Cottard, 2003)..... 14
2.2	Gamme de pH des différents types de drainage minier et leurs caractéristiques (adaptée de Nordstrom et al., 2015) 17
2.3	Schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui ont lieu lors du DMA; Nordstrom, 1982 dans Collon, 2003 24
2.4	Solubilité d'hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de Cravotta III, 2008 dans Plante, 2010); la zone ombragée illustre la zone de DNC 25
2.5	Exemple de cycle des ETM dans les milieux aquatiques (tiré de Audry, 2003) 27
2.6	Schéma conceptuel de devenir des ETM dans un sol/sédiment (modifié de McLaughlin et al., 2001, cité dans Bataillard et al., 2012)..... 28
2.7	Diagramme de prédominance pH/Eh du Co de 10^{-9} M Co (concentration totale) en système fermé à 25°C (Collins et Kinsela, 2010 dans Gamsonré, 2014)..... 32
2.8	Diagramme Eh-pH du système Cr-O-H. $\sum Cr = 10^{-10}$, 298,15 K, 105 Pa (Takeno, 2005) 34
2.9	Spéciation du Cu dans les eaux naturelles selon Sigg et al., 2000..... 36
2.10	Diagramme Eh-pH du système Ni-O-H. $\sum Cr = 10^{-10}$, 298,15 K, 105 Pa (Takeno, 2005) 39

3.1	Localisation de la zone d'étude.....	54
3.2	Carte géologique simplifiée de la région de Val-d'Or et localisation des principales mines, modifiée de Goutier et Melançon, 2007, et de Doucet et al., 2007 dans Beaucamp, 2010).....	55
3.3	Carte des dépôts de surface (d'après Paradis, 2007; carte 2017A).....	58
3.4	Carte d'échantillonnage des eaux de surface et des sédiments de fond.....	61
3.5	Carte d'échantillonnage des eaux souterraines à Marban.....	63
3.6	Carte des points d'échantillonnage des réjets de concentrateur.....	64
3.7	Répartition des lithologies au niveau du gisement Marban.....	65
3.8	Localisation des 273 forages au niveau du gisement Marban.....	66
3.9	Méthodologie de caractérisation.....	67
3.10	Représentation graphique de l'interprétation des tests statiques en fonction du PNN et du RPN : définition des zones de génération et de consommation d'acide, et d'incertitude (Tirée de Bouzahzah, 2013).....	74
3.11	Schéma des essais en mini cellules d'altération (Cruz et al., 2001).....	78
3.12	Photo des mini cellules d'altération de cette étude.....	78
3.13	Coupe verticale d'une colonne.....	80
3.14	Photo des colonnes utilisées.....	81
4.1	Contribution des ions majeurs et des éléments mineurs à la minéralisation des eaux.....	90

4.2	Relation log-log entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et SO_4^{2-} (à droite) et Fe^{2+} et SO_4^{2-} (à gauche). Les point bleus représentent les eaux de surface du sous-bassin de la rivière Milky.....	92
4.3	Facteur d'enrichissement pour As , Ba , Cd , Co , Cr , Cu, Mg , Mn , Ni, Pb et Zn dans les eaux de surface du sous-bassin versant de la rivière Milky par rapport au fer comme élément normalisant	94
4.4	Carte des FE en As dans les eaux de surface	95
4.5	Carte des FE en Ba dans les eaux de surface	96
4.6	Carte des FE en Cd dans les eaux de surface	96
4.7	Carte des FE en Co dans les eaux de surface	97
4.8	Carte des FE en Cr dans les eaux de surface.....	97
4.9	Carte des FE en Cu dans les eaux de surface	98
4.10	Carte des FE en Mg dans les eaux de surface	98
4.11	Carte des FE en Mn dans les eaux de surface	99
4.12	Carte des FE en Ni dans les eaux de surface.....	99
4.13	Carte des FE en Pb dans les eaux de surface	100
4.14	Carte des FE en Zn dans les eaux de surface	100
4.15	ACP des eaux de surface du sous-bassin de la rivière Milky : espace des variables F1-F2, F1-F3	104
4.16	Représentation des échantillons et des variables dans le plan des composantes 1 et 2	106
4.17	Ratio des cations montrant la dissolution de silicates et de calcite.....	107

4.18	Distribution spatiale des valeurs des indices de qualité de l'eau (HPI)	110
4.19	Distribution spatiale des valeurs des indices métalliques de l'eau (MI).....	110
4.20	Variation spatiale de pH dans les eaux souterraines de Marban.....	112
4.21	Variation spatiale de la conductivité électrique (CE) dans les eaux souterraines de Marban	113
4.22	Variation spatiale des bicarbonates dans les eaux souterraines à Marban	115
4.23	Variation spatiale de sulfates dans les eaux souterraines de Marban.....	116
4.24	ACP des eaux souterraines de Marban : espace des variables des échantillons des plans factoriels F1-F2, F1-F3	122
4.25	Facteurs d'enrichissement dans les sédiments des différentes stations	127
4.26	Indices de géoaccumulation (I _{géo}) dans les sédiments des différentes stations.....	128
4.27	Facteur de contamination (FC) dans les sédiments des différentes stations .	129
4.28	Indice de la charge de pollution (PLI) dans les sédiments de fond.....	131
4.29	Distribution spatiale de PLI	131
4.30	ACP des sédiments de fond du sous-bassin de la rivière Milky : espace des variables et échantillons des plans factoriels F1-F2, F1-F3.....	134
4.31	Dendrogramme hiérarchique des métaux (la méthode de lien unique et la corrélation de Pearson).....	136
4.32	Courbes granulométriques pour les rejets de Siscoe et Sullivan (granulomètre laser)	138

4.33	Évolution du pH, CE, Eh et alcalinité dans les eaux de rinçage des essais en colonnes	145
4.34	Évolution des concentrations ponctuelles en sulfate, calcium, magnésium et manganèse dans les eaux de rinçage des essais en colonnes des rejets de Siscoe et Sullivan	146
4.35	Évolution des concentrations ponctuelles en fer dans les eaux de rinçage des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan	148
4.36	Diagramme Eh-pH de fer	148
4.37	Évolution des concentrations ponctuelles en cuivre et zinc dans les eaux de rinçage des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan.....	149
4.38	Évolution des concentrations ponctuelles en Al, Si, K et Na dans les eaux de rinçage des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan	150
4.39	Teneurs en eau volumiques (TEV) mesurées dans la colonne de rejets Siscoe	151
4.40	Teneurs en eau volumiques (TEV) mesurées dans la colonne de rejets Sullivan.....	152
4.41	Évolution des charges cumulées normalisées en sulfates en fonction des charges cumulées en Ca, Mg et Mn des lixiviats de l'essai en colonne.....	155
4.42	Projection de la courbe d'oxydation/neutralisation selon la comparaison des taux de lixiviation des éléments d'oxydation et de neutralisation et la composition initiale de rejets de Siscoe et de Sullivan	156
4.43	Évolution de l'épuisement en Ca, Co, Cu, Mg, Ni, S et Zn dans les essais en colonnes	159
4.44	Image des rejets de Siscoe (a) et de Sullivan (b) après démantèlement.....	161
4.45	Profils de concentrations chimiques en Fe, S, Ca et Mg dans les colonnes de rejets de Siscoe et Sullivan	162

4.46	Images MEB (a) et (b) montrant la formation d'(oxy)hydroxydes de fer autour des grains de pyrite (Py) et dans les fractures dans les rejets de Siscoe	163
4.47	Images MEB (a) de la formation d'un contour d'(oxy)hydroxydes de fer autour d'un grain de chalcopirite (Cpy); et image MEB (b) de la formation d'un contour d'oxydes de Fe et de Cu autour de grains de chalcopirite dans les rejets de Siscoe	163
4.48	Image MEB (a) et (b) des grains de calcite après dissolution dans les rejets de Siscoe	164
4.49	Images MEB (a) et (b) montrant la formation d'oxydes de Fe (contours et fractures) des grains de pyrite (Py) dans les rejets de Sullivan	164
5.1	Graphique des valeurs propres pour l'analyse en composante principale	177
5.2	Représentation graphique des axes factoriels	178
5.3	Boîtes à moustache pour cinq éléments (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) regroupés par lithologie. Abréviations pour les diagrammes de Ba (a); Co (b); Cr (c); Cu (d); Ni (e) sont BS = Basalte, DI = Diorite, GB = Gabbro, GN = Gneiss, GR = Granite, GD = Granodiorite, KO = Komatiite, et PE = Péridotite.....	184
5.4	Diagrammes de distribution des probabilités cumulatives de cinq éléments Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans le gisement Marban. Les valeurs des teneurs de fond de la Province du Supérieur (TF), MED + 2MAD et TIF sont représentées par les lignes verticales rouge (TFPS), grise (MED + 2MAD) et bleue (TIF).....	190
5.5	Diagrammes de distribution des probabilités cumulatives de cinq éléments Ba, Co, Cr, Cu et Ni de huit lithologies	191
5.6	Distribution spatiale des teneurs en Ba (a), Co (b), Cr (c), Cu (d), Ni (e) supérieures aux critères génériques (teneurs de fond) de la province du Supérieur et aux teneurs de fond de Ba,Cu, Ni (f) calculées par la méthode « MED + 2 MAD ».....	193

5.7	Évolution de pH, Eh, CE et Alcalinité dans les eaux de rinçage des essais en mini-cellules d'altération	199
5.8	Variation des concentrations ponctuelles en S dans les eaux de rinçage des essais en mini-cellules d'altération	200
5.9	Diagramme Eh - pH du fer pour les cinq matériaux étudiés.....	201
5.10	Évolution des concentrations ponctuelles en Ca, Mg, Mn, Al, K, Na et Si dans les eaux de rinçage des essais en mini-cellules d'altération	204
5.11	Évolution des concentrations cumulées normalisées en S et en Σ (Ca + Mg + Mn) des essais mini-cellules d'altération.....	208
5.12	Évolution des charges cumulées normalisées en Ca, Mg et Mn en fonction de charges cumulées normalisées en soufre des lixiviats des essais en mini-cellules d'altération	210
5.13	Projection de la droite d'oxydation/neutralisation et composition chimique initiale des échantillons	211
5.14	Évolution des épuisements du Ca, Mg, Mn, et S dans les essais en mini-cellules d'altération.....	213
5.15	Photos MEB illustrant la formation d'oxyde de fer (a), d'(oxy)hydroxyde de fer autour d'un grain de pyrite (b) de l'échantillon de roche intrusive après démantèlement	217
6.1	Schéma illustrant la méthodologie suivie pour la construction de modèle géo-environnemental 3D	223
6.2	Les différentes étapes et caractérisations géo-environnementales qui ont servi à la construction des modèles géo-environnementaux 3D (d'après Vollger et al., 2015).....	225
6.3	Carte topographique avec distribution des 273 forages (points noirs).....	225

6.4	Modèle géologique implicite 3D basé sur les lithologies du gisement Marban. Basalte (bleu), komatiite (mauve), granodiorite (vert), diorite (jaune), péridotite (rouge) et granite (gris).....	226
6.5	Vue en plan du gisement Marban (Niogold, 2015).....	227
6.6	Proportion d'échantillons par lithologie en fonction de teneurs en pyrite (A) et en pyrrhotite (B).....	229
6.7	Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de pyrite dans le gisement Marban	230
6.8	Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de pyrrhotite dans le gisement Marban	231
6.9	Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de carbone dans le gisement Marban	232
6.10	Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de soufre ($S < 0,3 \%$) dans le gisement Marban	232
6.11	Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de soufre ($S \geq 0,3 \%$) dans le gisement Marban	233
6.12	Bloc modèle 3D des enveloppes des différents intervalles des valeurs de PNN.....	234
6.13	Bloc modèle 3D de l'enveloppe de l'aire non génératrice en fonction de valeurs de RPN.....	235
6.14	Paramètres environnementaux du forage MB-11-236 : (A) Potentiel net de neutralisation (PNN) et Rapport du potentiel de neutralisation (RPN); (B) Concentration du soufre total (%).....	236
6.15	Données géochimiques du forage MB-11-246 : (A) Potentiel net de neutralisation (PNN) et Rapport du potentiel de neutralisation (RPN); (B) Concentration du soufre total (%).....	237

6.16	Boîtes à moustaches montrant des teneurs en Ba (a), Co (b), Cr (c), Cu (d) et Ni (e) dans des lithologies du gisement Marban. TF (critère A de la Province du Supérieur : Ba = 240 mg/kg, Co = 30 mg/kg, Cr = 100 mg/kg, Cu = 65 mg/kg, Ni = 65 mg/kg). TFC (teneur de fond calculée : Ba = 173 mg/kg, Co = 65 mg/kg, Cr = 432 mg/kg, Cu = 105 mg/kg, Ni = 237 mg/kg)	240
6.17	Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Ba supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (240 mg/kg) (a) et à la teneur de fond calculé (173 mg/kg) de Ba du gisement Marban (b).....	242
6.18	Blocs modèles implicites 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Co supérieures au critère A du Ba de la province du Supérieur (30 mg/kg) (a), et à la teneur de fond calculé (65 mg/kg) (b)	243
6.19	Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Cr supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (100 mg/kg) (a); et à la teneur de fond calculé (432 mg/kg) de Cr du gisement Marban (b)	245
6.20	Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Cu supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (30 mg/kg) (a); et à la teneur de fond calculé (105 mg/kg) de Cu du gisement Marban (b)	247
6.21	Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Ni supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (65 mg/kg) (a); et à la teneur de fond calculé (237 mg/kg) de Ni du gisement Marban (b)	248
7.1	Organigramme présentant les étapes requises pour la caractérisation des roches	258
7.2	Organigramme présentant les étapes permettant la caractérisation des rejets de concentrateur.....	259
7.3	Organigramme présentant les étapes requises pour la caractérisation des eaux de surface	261

7.4	Organigramme présentant les étapes requises pour la caractérisation les eaux souterraines	262
7.5	Organigramme pour les travaux à effectuer pour les sédiments de rivières .	264
D.1	Surface water sampling locations in the sub-basin of the Milky river.....	282

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1	Liste des contaminants dressée par Martin et Cowie, 2008 9
2.2	Associations géochimiques des roches ignées (Selinus et al., 2005)..... 11
2.3	Concentrations des éléments traces métalliques dans les roches ignées et métamorphiques (Modifié de Kabata-Pendias et Andriano,1995 cité dans Albright (2004)) 11
2.4	Compilation des compositions géochimiques moyennes pour des roches types (Turekian et Wedepohl, 1961 et Faust et Aly, 1981 dans Selinus et al., 2005)..... 12
2.5	Principaux minéraux sulfureux susceptibles de se retrouver dans les rejets miniers (Aubertin et al., 2002)..... 18
2.6	Bactéries associées à l'oxydation des sulfures et à l'atténuation des teneurs en métaux et en sulfates (Mills, 1999; Blowes et al., 2003)..... 21
2.7	Types de roches encaissantes des minéralisations riches en sulfures : pouvoir tampon relatif (NP) et génération d'acidité potentielle (AP) (Plumlee, 1999) 22
2.8	Teneurs en Ni dans différents contextes géologiques 37
2.9	Classes définies par HPI (Prasad et al., 2019) 46
2.10	Classes définies par l'indice métallique (Tamasi et Cini, 2004)..... 47
2.11	Classes définies par l'indice de géoaccumulation (Müller, 1981) 49

3.1	Composition minéralogique des basaltes et komatiites associées au gisement Marban (Modèlaur, 2007).....	56
3.2	Caractéristiques et propriétés des rejets dans les colonnes	80
4.1	Statistiques des paramètres mesurés des eaux de surface	88
4.2	Matrice de corrélation de Spearman entre les variables.....	103
4.3	Coefficients de corrélation entre les variables et les quatre premiers axes factoriels	105
4.4	Les concentrations moyennes des métaux comparées aux normes de CCME (2007), Santé Canada (2019) et WHO (2011)	108
4.5	Statistiques des paramètres mesurés des eaux souterraines du gisement Marban	111
4.6	La minéralogie simplifiée des roches traversées par les puits	117
4.7	Différents minéraux et leur pouvoir tampon (Haque, 1992 dans Collon, 2003).....	119
4.8	Corrélations entre les axes et les variables.....	120
4.9	Matrice des coefficients de corrélation entre les paramètres physico-chimiques des eaux souterraines à Marban	121
4.10	Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) des ETM avec les valeurs des lignes directrices de WHO (2011), USEPA (2009), CCME (2006) et CCME (2007).....	123
4.11	Valeur de HPI pour l'ensemble des eaux souterraines du gisement Marban	124
4.12	Données statistiques des ETM (en ppm) des sédiments de fond	125

4.13	Corrélations entre les axes et les variables.....	133
4.14	Matrice de corrélation de Pearson des métaux dans les sédiments de fond.....	135
4.15	Caractéristiques physiques (granulométrie et densité relative) des résidus miniers des parcs Siscoe et de Sullivan	138
4.16	Composition chimique des rejets de Siscoe et Sullivan.....	139
4.17	Analyses minéralogiques au DRX (état initial)	140
4.18	Résultats d'analyses de soufre et carbone sur les rejets de Siscoe et de Sullivan.....	141
4.19	Résultats des essais statiques à partir de teneurs en soufre et en carbone par analyse au four à induction	142
4.20	Minéraux secondaires selon le calcul des conditions d'équilibre thermodynamique avec le logiciel Visual Minteq.....	153
5.1	Résultats des analyses chimiques des matériaux initiaux; les critères A, Bet C en ppm.....	172
5.2	Analyse minéralogique au DRX des échantillons des 5 lithologies du gisement Marban	173
5.3	Paramètres statistiques de 4445 échantillons de carottes de forage de Marban	175
5.4	Variance totale expliquée des variables	177
5.5	Coefficients de corrélation entre les variables et les 3 premières composantes pour 887 échantillons du gisement Marban.....	179
5.6	Données statistiques des métaux (Ba, Co, Cr, Cu, Ni) en mg/kg du gisement Marban par lithologie.....	186

5.7	Teneurs de fond calculées (TFC) en de cinq éléments (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) en mg/kg de huit lithologies du gisement Marban.....	187
5.8	Teneurs de fond calculées (TFC) de cinq éléments (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) pour l'ensemble du gisement Marban	189
5.9	Gammes de valeurs des teneurs de fond calculées de Ba, Co, Cr, Cu et Ni pour l'ensemble du gisement Marban	195
5.10	Gammes de valeurs des teneurs de fond calculées de Ba, Co, Cr, Cu et Ni du gisement Marban par lithologie.....	196
5.11	Résultats des essais statiques chimiques sur les échantillons les lithologies de Marban.....	197
5.12	Taux moyens de lixiviation (mg/kg/an) de Ca, Mg, Mn, S, Al, K, Si et Na des lixiviats des essais en mini-cellules.....	205
5.13	Valeurs des pentes de l'évolution des charges cumulées en S et Σ (Ca + Mg + Mn) des mini-cellules d'altération	209
5.14	Les pourcentages restants de Ca, Mg, Mn et S lixiviés dans les mini-cellules d'altération	212
5.15	Minéraux secondaires avec indice de saturation positif.....	214
5.16	Résultats des analyses chimiques des matériaux (post-démantèlement)	215
6.1	Résumé des échantillons des carottes de forage par lithologie.....	238
A.1	Liste des forages (coordonnées géographiques en UTM de position des forages, azimuth, plongée, départ et fin, et lithologie).....	276
A.2	Résultats des analyses chimiques des roches du gisement Marban	276

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ACP	Analyse en composantes principales
ATSDR	Agence des substances toxiques et du registre des maladies
ASTM	American Society for Testing and Materials
Bg _n	Fond géochimique pour un élément (ppm)
CE	Conductivité électrique (mS)
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
C _n	Concentration mesurée pour un élément dans un échantillon (ppm)
C _{total}	Carbone total (%)
C _u	Coefficient d'uniformité
D ₁₀	Diamètre correspondant à 10 % cumulé de la distribution granulométrique (µm)
D ₆₀	Diamètre correspondant à 60 % cumulé de la distribution granulométrique (µm)
DC	Degré de contamination
DMA	Drainage minier acide
DMN	Drainage minier neutre

DNC	Drainage neutre contaminé
dpH	Variation du pH
D _r	Densité relative des grains (-)
DRX	Diffraction des rayons X
e	Indice des vides (-)
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie (« X-ray Energy Dispersive Spectrometry » en anglais)
ETM	Élément trace métallique (ppm)
FC	Facteur de contamination
FE	Facteur d'enrichissement
FI	Four à induction
FRX	Spectrométrie de fluorescence à rayons X
HSBD	Hazardous Substances Bank Data
IAP	Produit d'activité ionique
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
ICP-OES	spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
I _{géo}	Indice de géoaccumulation

IQR	Inter Quartile Range
IS	Indice de saturation (-)
LD	Limite de détection
M	Masse totale d'un échantillon (g)
MAC	Maximum allowable concentration
MAD	Median Absolute Deviation
MDDEP	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs
MEB	Microscopie électronique à balayage
MED	Médiane
MELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
MEND	Mine Environment Neutral Drainage
MI	Indice métallique
MPI	Indice de pollution métallique
MRC	Municipalité régionale de comté
MRNF	Ministère des Ressources naturelles et de la Faune
MO	Microscopie optique
n	Porosité (-)

NEDEM	Neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier
PA	Potentiel d'acidification (kg CaCO ₃ /t)
PAS	Potentiel d'acidité des sulfures
PLI	Indice de charge de pollution
PN	Potentiel de neutralisation (kg CaCO ₃ /t)
PNC	Potentiel de neutralisation des carbonates (k CaCO ₃ /t)
PNCC	Potentiel de neutralisation des carbonates corrigé (k CaCO ₃ /t)
PNN	Potentiel net de neutralisation (kg CaCO ₃ /t)
PPSRTC	Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés
R ²	Coefficient de corrélation
REMM	Règlement sur les Effluents des Mines de Métaux
RESIE	Résurgence dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts
RI	Roche intrusive
RIF	Roche intrusive felsique
RPN	Rapport de potentiel de neutralisation
RM	Matériau de référence
SNRC	Système national de référence cartographique

S _r	Degré de saturation
S _{total}	Soufre total (%)
S _{sulfures}	Proportion de soufre sous forme de sulfures contenu dans l'échantillon (%)
SQG	Sediment Quality Guidelines
T°	Température (° C)
TFC	Teneur de fond calculée (ppm)
TFPS	Teneur de fond de Province du Supérieur (ppm)
UCC	Upper crust continent
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de recherche et de services en technologie minérale
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTM	Universal Transverse Mercator (« Transverse universelle de Mercator » en français)
WDE	Washington State Department of Ecology
wt	Teneur en eau (%)

RÉSUMÉ

L'étude porte sur les unités lithologiques comprenant le gisement Marban, les résidus miniers, les eaux de surface, les eaux souterraines, et les sédiments des rivières des secteurs miniers Siscoe-Sullivan-Marban situés dans le sous-bassin hydrographique de la rivière Milky (Val-d'Or). Les approches géochimiques, géo-environnementales et statistiques comme méthodes et techniques ont permis la détermination des fonds géochimiques du gisement Marban, l'évaluation du comportement géochimique à long terme des roches (stériles et minéral) du gisement Marban et des résidus miniers des anciennes Siscoe et Sullivan, et l'évaluation de la contamination des eaux de surface et souterraines, et des sédiments des rivières par les métaux. Les trois secteurs miniers susmentionnés comprennent des gisements aurifères, se caractérisant par la présence des métaux tels que le baryum, le cobalt, le cuivre, le chrome et le nickel dont les résultats des analyses lithogéochimiques des roches du gisement Marban montrent des concentrations en dépassements du critère A (teneur de fond) pour la province géologique du Supérieur de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés (Beaulieu, 2019). La présence de ces métaux dans les stériles miniers peuvent constituer des contaminants dans le contexte de production du drainage minier acide (DMA) et/ou du drainage neutre contaminé (DNC), et poser des problèmes pour l'environnement.

L'objectif de ce projet est de proposer des organigrammes pouvant aider à établir la présence de contamination et/ou risques environnementaux sur un site, et plus particulièrement dans le cas d'un projet minier. Pour atteindre cet objectif, des échantillons de roches, de résidus miniers, des eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments de rivières ont été prélevés dans la zone d'étude. Des fonds géochimiques sont calculés en utilisant les trois méthodes suivantes : « MED + 2MAD », Turkey Boxplot ou Tukey Inner Fence (TIF) et Probabilités cumulatives (PC Plot) pour le Ba, le Co, le Cr, le Cu et le Ni. Les résultats des fonds géochimiques ont été comparés aux critères A (teneurs de fond) de la province du Supérieur (Beaulieu, 2019). Des essais statiques ont été effectués sur les roches et les résidus miniers pour évaluer leur potentiel de génération d'acide (PGA). Des essais cinétiques en colonne ont été réalisés sur les résidus miniers, dans le but d'interpréter leur comportement géochimique à long terme et de statuer sur le potentiel de DMA ou de DNC. De plus, des essais à petite échelle, soit en mini-cellules d'altération, ont été réalisés sur cinq lithologies différentes du gisement Marban visant à évaluer leur comportement

géochimique et leur PGA lors de leur entreposage en surface lors des opérations minières.

Pour estimer le degré de la contamination des eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments des rivières dans le sous-bassin de la rivière Milky, des indices de pollution ont été utilisés tels que le facteur d'enrichissement (FE), l'indice de géoaccumulation (Igé), le facteur de contamination (FC), le degré de contamination (DC), l'indice de charge de pollution (en anglais « Pollution load index ») (PLI), l'indice de qualité de l'eau (en anglais « *Heavy metal pollution index* ») (HPI), et l'indice métallique (en anglais « *Metallic index* ») (MI). Les analyses statistiques multivariées (analyse en composantes principales, classification hiérarchique ascendante) ont été appliquées sur les résultats afin de mieux comprendre les associations géochimiques ainsi que les origines des éléments traces métalliques.

Les résultats de calcul des teneurs de fond de Ba, Co, Cr, Cu et Ni démontrent l'existence d'une inadéquation entre les teneurs de fond calculées pour le secteur minier à l'étude (cas du gisement Marban) et les critères A (teneurs de fond) du MELCC pour la province du Supérieur (Beaulieu, 2019).

Selon, les résultats des essais statiques et cinétiques, les unités lithologiques du gisement Marban principalement le basalte, la komatiite, la granodiorite, les roches intrusives (granite, gneiss) et les roches intrusives felsiques (diorite, gabbro, péridotite), sont non génératrices d'acidité. Les essais cinétiques en colonne ont montré que les résidus miniers (Siscoe et Sullivan), sont non générateurs d'acidité. L'acidité peut être produite dans les résidus miniers et les roches étudiées par les sulfures (e.g., pyrite, pyrrhotite) présents dans ces matériaux. Le potentiel de neutralisation des résidus miniers et des roches proviendrait quant à lui des minéraux neutralisants tels que les carbonates et les silicates présents dans les matériaux. Il est à noter que les concentrations de Cu et de Zn obtenues dans les lixiviats des essais en colonnes sur les résidus miniers sont restées supérieures et bien au-dessus du critère RESIE (Résurgence dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts) pour le Cu et le Zn. La présence de Cu et de Zn dans les lixiviats à des pH supérieurs à 8 permet de statuer sur le DNC à long terme des résidus miniers. Cependant, les métaux d'intérêts tels que As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Se et Zn mentionnés dans la *Directive 019* et les critères *RESIE* n'ont présenté aucun dépassement dans les lixiviats des essais en mini-cellules d'altération des lithologies étudiées du gisement Marban. Mais les mêmes éléments chimiques pourraient être lixiviés une fois que ces matériaux seraient soumis à des essais en colonne ou à une échelle plus grande.

On a pu montrer que les eaux de surface ne sont pas de bonne qualité pour l'eau potable et la vie aquatique en utilisant les indices de contamination HPI et MI; les eaux

souterraines sont contaminées en métaux tels que le Cr, le Cu et le Zn dans le gisement et ses environs; et les sédiments des rivières sont contaminés surtout par le Cr, le Cu et le Zn, et que les rejets des parcs à résidus miniers de Siscoe et de Sullivan peuvent constituer une source de Cu et de Zn, d'après les dépassements observés du critère *RESIE* lors des essais en colonne qui ont été réalisés.

Cette étude a permis de comparer les teneurs de fond calculées du site étudié aux critères A de la province géologique du Supérieur (Beaulieu, 2019), et de monter l'existence d'une inadéquation. Cela requiert une attention particulière sur les teneurs de fond pour un secteur donné avant de commencer un projet minier pour une meilleure évaluation de la qualité des eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments, qui prend en compte des zones naturellement minéralisées et à teneurs de fond élevées. En général ou à Marban, les futurs éventuels travaux d'exploitation, la gestion des stériles devrait être faite de manière adéquate en séparant les stériles à faible risque des stériles à risque élevé. De plus, les modèles géo-environnementaux 3D du gisement Marban pour les métaux (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) et les paramètres environnementaux (Soufre, Potentiel de neutralisation net et Ratio Potentiel de neutralisation/Potentiel d'acidité) construits dans le cadre de cette étude pourront aider à mieux gérer les stériles; ce qui permettrait de réduire les risques environnementaux.

Mots clés : lithologie, fond géochimique, teneur de fond, résidu minier, DMA, DNC, PGA, eaux de surface et souterraines, sédiment de rivière, indices de quantification de la contamination, modèle géo-environnemental 3D

ABSTRACT

The project studies lithological units from the Marban deposit, surface water, groundwater and river sediments, tailings from the Siscoe-Sullivan-Marban mining areas located inside the sub-basin of the Milky river (Val-d'Or). Geochemical, geoenvironmental and statistical approaches as methods and techniques were used to determine the geochemical background of the Marban deposit, to assess the geochemical behavior of waste rock and ore and tailings, and to evaluate the metal contamination of surface waters and groundwaters, and river sediments. The three mining areas mentioned above contain gold mineralization, including metals such as Ba, Co, Cr, Cu and Ni, that showed the exceedances of criteria A for background concentration of the Superior geological province in Quebec (Beaulieu, 2019). The presence of these metals in tailings can become contaminants if a neutral or an acidic drainage is produced, which are known as contaminated neutral drainage (CND) or acidic mine drainage (AMD) that can be considered as an environmental risk.

The objective of this project is to propose flowcharts that can help to determine the presence of contamination and/or environmental risks on a site, and particularly in the case of a mining project. To achieve that objective, rocks, tailings, surface water, groundwater and river sediments were collected. The methods MED + 2MAD, Tukey Boxplot or Tukey Inner Fence (TIF) and Cumulative Probabilities (PC Plot) were used to calculate the background concentration for Ba, Co, Cr, Cu and Ni from the Marban deposit, and the results were compared to the criteria A (background) of the Superior Province (Beaulieu, 2019). Static tests were conducted on rocks and tailings to determine the potential for acid generation (PAG). Column tests were performed on tailings to evaluate the geochemical behavior and to conclude on the long-term AMD or CND generation potential. In addition, mini-alteration cell tests were conducted on five lithologies from the Marban deposit to assess geochemical behavior and to conclude on the long-term AMD or CND generation potential of waste rocks.

In order to evaluate the quality of the surface water, groundwater and river sediments within the Milky river sub-basin, seven metal contamination indexes such as Enrichment factor (EF), Geoaccumulation index (I_{geo}), Contamination factor (CF), Contamination degree (CD), Pollution load index (PLI), Heavy metal pollution index (HPI), and Metallic Index (MI) were used in combination with multivariate statistic techniques.

The results of background calculations for Ba, Co, Cr, Cu and Ni demonstrate the inadequacy between the calculated background for the mining area (Marban) and the criteria A (background) for the Superior Province (Beaulieu, 2019). This discrepancy between the two backgrounds demonstrates that the interpretation of contamination evaluation methods needs to be adapted to the context of mining areas or districts that have a high natural geochemical background.

Based on the results of static and kinetic tests, the rocks from the Marban deposit mainly basalt, komatiite, granodiorite, intrusive rocks, felsic intrusive rocks are not potential acid generation (PAG). Similarly, the results of static and column tests for tailings (Siscoe and Sullivan tailings) are not potentially acidic generating (PAG). Acidity can be produced in tailings and the rocks studied by the presence of sulphides (e.g., pyrite, pyrrhotite). The neutralization potential comes from carbonate and silicate contents of each studied tailings and rock sample. Leachate from the tailings columns shows high concentration on Cu and Zn, above *RESIE* criteria. The metals such as As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Se and Zn did not exceed the limits in *Directive 019* and *RESIE* criteria in the leachates of the kinetic tests of the five lithologies studied in Marban. The same chemical elements could be leached once these materials are subjected to column or larger scale testing. The quality of surface samples water within the Milky river sub-basin surface water was found to be highly polluted based on MI et HPI indexes. The groundwater samples from the Marban deposit also shows signs of contamination from metals such as Cr, Cu and Zn. River sediment samples are contaminated primarily by Cr, Cu and Zn. Discharge from the Siscoe and Sullivan tailings management facilities may contribute to the sediment mineralization of the sediments in the catchment area of the Milky river system.

This study allowed to compare the calculated background of the studied site with the criteria A of the Superior province (Beaulieu, 2019). The results show that the geochemical background has to be taken into account before starting a new mining project in order to accurately evaluate the environmental impact on the quality of surface waters, groundwaters and river sediments. In addition, the future mining operations must therefore be addressed adequately with a management of the waste rock storage, and should consider the 3D geoenvironmental models of the Marban deposit for metals (Ba, Co, Cr, Cu and Ni) and for environmental parameters (Sulfur, Net neutralization potential (NNP), and Neutralization potential (NP) to acidity potential (AP) Ratio) that were constructed in this study to manage the waste rock with low acid mine drainage (AMD) risk with the potential acid generation (PAG) waste rocks that can be an environmental hazardous.

Keywords : lithological units, background, tailings, AMD, CND, PAG, surface water quality, groundwater quality, river sediments, index of contamination, 3D geoenvironmental model

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et problématique

L'industrie minière, tout en apportant un soutien important à l'économie de nombreux pays à travers le monde, implique cependant des externalités négatives sur l'environnement (Blangy et Deffner, 2014; Tromelin, 2019). La MRC de la Vallée-de-l'Or au Québec, et plus particulièrement le secteur de Marban et ses environs, ont connu une importante histoire minière. Actuellement, certaines mines de ce secteur sont inactives, laissant derrière elles un passif environnemental avec d'importantes quantités de rejets miniers (résidus de concentrateur et roches stériles) qui peuvent générer des contaminants, et avoir des conséquences délétères sur l'environnement à l'échelle du sous-bassin hydrographique de la rivière Milky, dont l'historique du secteur minier suggère un certain passif environnemental.

Sur le site minier Marban, qui est le secteur de cette étude, les roches encaissantes contenant la minéralisation aurifère se caractérisent par la présence des métaux en trace tel que le baryum, le cobalt, le cuivre, le chrome et le nickel (Ba, Co, Cu, Cr et Ni). Les résultats lithogéochimiques issus des analyses des carottes de forage d'exploration ont révélé des concentrations dépassant les critères A (teneurs de fond) pour les sols de la Province du Supérieur pour le Ba, Co, Cr, Cu et Ni (*Annexe 2* de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés; Beaulieu, 2019). Ainsi,

certains métaux présents dans la minéralisation du gisement Marban, tels que le baryum, le cobalt, le chrome, le cuivre et le nickel, peuvent constituer des contaminants potentiels (Sirven, 2006; Martin et Cowie, 2008) en termes de production du DMA ou DNC, particulièrement pour ce qui est du nickel.

Au Québec, l'évaluation environnementale des zones impactées par les activités minières, se limite généralement à la comparaison des teneurs des métaux des différents compartiments des écosystèmes tels que les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols et les sédiments aux critères génériques du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC) (Beaulieu, 2019). Ainsi, deux problèmes potentiels peuvent se poser avec cette approche : (i) le bruit de fond géochimique d'un élément trace métallique dans le contexte d'une zone naturellement minéralisée n'est pas prise en compte; (ii) le passif environnemental et des impacts causés par les activités anthropiques déjà présentes dans la zone avant l'implantation d'un nouveau projet minier ne sont pas considérés. En lien avec l'évaluation du risque environnemental des sites la problématique avec ou sans passif environnemental, le calcul des teneurs de fond naturel (entièrement non anthropique) des contaminants serait une démarche plus appropriée pour l'estimation de l'intensité de la contamination potentielle.

1.2 Objectifs de l'étude

La présente étude est une caractérisation géochimique et géo-environnementale avec comme objectif principal de proposer une approche méthodologique permettant l'intégration du bruit de fond géochimique d'un secteur minier au modèle géo-environnemental d'un gisement dans le contexte d'une zone naturellement minéralisée et/ou anthropisée. L'atteinte de cet objectif principal passe par la réalisation des objectifs spécifiques suivants : (i) la réalisation de l'état des lieux de la zone d'étude

pour déterminer l'intensité de la contamination des eaux de surface/ souterraines, sédiments de fond, étudier le comportement géochimique des rejets des concentrateurs des parcs Siscoe et Sullivan; (ii) la caractérisation géo-environnementale du gisement Marban pour déterminer les fonds géochimiques, notamment de Ba, Co, Cr, Cu et Ni, étudier le comportement géochimique des lithologies du gisement Marban ainsi que construire des modèles 3D de cinq (05) métaux susmentionnés et des paramètres géo-environnementaux du gisement Marban.

Les 4 volets de recherche retenus pour atteindre ces objectifs sont les suivants :

- La caractérisation géochimique des roches du gisement Marban et des rejets des parcs à résidus miniers Siscoe et Sullivan : analyses des métaux, essais statiques chimiques, essais en mini-cellules, essais en colonne, et détermination du potentiel de génération d'acide (PGA);
- L'évaluation de la qualité des eaux de surface et souterraines, et du contenu en métaux des sédiments de rivières à l'échelle du sous-bassin hydrographique de la rivière Milky;
- La prédiction du comportement géochimique des résidus miniers et des différentes formations géologiques du site minier Marban;
- La construction de modèles géo-environnementaux 3D à partir des teneurs en métaux (Ba, Co, Cr, Cu, Ni) et des paramètres géo-environnementaux (carbone total, soufre total, potentiel net de neutralisation (PNN), ratio du potentiel de neutralisation (PN) et le potentiel d'acidité (PA).

Les résultats d'analyses chimiques pour les paramètres tels que le Ba, Co, Cr, Cu et Ni des échantillons provenant des carottes de forage d'exploration du gisement Marban

ont été utilisés pour la détermination des teneurs de fond de cinq métaux susmentionnés. De plus, les résultats d'analyses de soufre et de carbone ont servi à la détermination PGA à partir des essais statiques chimiques.

La caractérisation géo-environnementale du gisement Marban et ses environs a été réalisée à l'échelle du sous-bassin hydrographique de la rivière Milky dans le cadre d'un état des lieux des composantes environnementales telles que les eaux de surface, souterraines et les sédiments de rivières. Pour ce faire, les échantillons des eaux de surface et souterraines ont été prélevés pour la détermination de leur qualité physico-chimique et leur degré de contamination, et des échantillons de sédiments prélevés au fond des rivières pour l'évaluation de leur degré de contamination.

Les caractérisations physiques (densité au pycnomètre à hélium, distribution granulométrique par tamisage classique et granulométrie laser), chimiques (analyse des métaux, contenu en soufre et en carbone par four à induction) et minéralogiques (diffraction des rayons-X, microscopie optique et électronique à balayage) des échantillons des différentes lithologies du gisement Marban, et des rejets des parcs à résidus miniers de Siscoe et Sullivan ont été effectuées. Ces données ont permis d'interpréter les résultats des essais statiques et cinétiques de prédiction réalisés sur les rejets de concentrateur et sur les échantillons de différentes lithologies du gisement Marban, afin d'en évaluer le PGA. Il est important de noter que les essais cinétiques en mini-cellules d'altération ont été réalisés sur des échantillons représentatifs des différentes lithologies du gisement Marban. Des essais en colonne ont été réalisés sur les résidus miniers. Le suivi géochimique des lixiviats au laboratoire a été effectué par des analyses telles que le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydo-réduction, l'alcalinité, l'acidité et le contenu en métaux et métalloïdes.

1.3 Structure de la thèse

Ce travail de doctorat s'articule autour de huit chapitres.

Après le chapitre I qui est consacré à l'introduction, le chapitre II, intitulé « Revue de littérature », donne un aperçu des différents compartiments de l'environnement qui sont souvent les plus impactés par les activités minières et fait un rappel de certaines notions liées aux effets négatifs de l'exploitation minière sur l'environnement. Enfin, il décrit les caractéristiques générales et les effets des métaux notamment Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans le gisement Marban, dont les teneurs dépassent généralement les critères A (teneurs de fond) de la province du Supérieur au Québec.

Le chapitre III, qui présente le Matériel et les méthodes utilisés dans ce travail, décrit dans un premier temps le site à l'étude et présente les différentes méthodes utilisées dans ce travail. Cette description de la zone d'étude permet de comprendre l'échantillonnage et les techniques d'analyses, pour interpréter par la suite la géochimie et la minéralogie des sédiments et des roches issus du gisement (carottes fraîches). Dans un deuxième temps, les méthodes de calcul du fond géochimique et de la quantification de l'intensité de la contamination sont présentées, et les logiciels utilisés sont expliqués.

Le chapitre IV est consacré au diagnostic environnemental du site à l'étude. Ce chapitre est subdivisé en quatre sous-chapitres, dédiés à chacun des quatre compartiments étudiés : 1) les roches du gisement Marban; 2) les rejets de concentrateur des parcs à résidus miniers de Siscoe et de Sullivan; 3) les eaux de surface et souterraines; et 4) les sédiments de rivières. La première partie du chapitre IV, relative aux roches du gisement Marban, est consacrée à la caractérisation chimique et au calcul des fonds géochimiques naturels des éléments tels que le Ba, le Co, le Cr, le Cu, et le Ni, en vue de les comparer avec les teneurs de fond du MELCC (Beaulieu, 2019). La deuxième partie du chapitre IV concerne l'étude du comportement géochimique des échantillons

de rejets de concentrateur issus des parcs à résidus miniers (Siscoe et Sullivan) situés dans le sous-bassin de la rivière Milky, et qui ont été soumis à des essais de mouillage et de drainage en colonne pour étudier l'effet de la lixiviation des minéraux de ces rejets sur la contamination potentielle des eaux de surface. La troisième partie s'intéresse au diagnostic environnemental du site à l'étude et ses environs à travers l'évaluation de l'intensité de contamination des eaux de surface et souterraines par rapport aux normes de qualité des eaux potables et pour la vie aquatique. Le dernier sous-chapitre est consacré aux sédiments des rivières et du Lac De Montigny, avec comme objectif de déterminer le degré de contamination et le transfert des polluants au sein et entre l'eau et les sédiments, ainsi que leurs impacts polluants sur l'environnement aquatique.

Le chapitre V qui s'intitule « Comportement géochimique des roches du gisement de Marban » présente les résultats des échantillons des roches des différentes lithologies du gisement de Marban soumis à des essais en cellule d'altération pour la prédiction du drainage minier acide.

Le chapitre VI « Modèle géo-environnemental 3D », présente une compilation et une interprétation des données de caractérisation géochimique et minéralogique, et des essais statiques sur les lithologies du gisement Marban.

Le chapitre VII intitulé « Schémas des caractérisations environnementales », présente les différentes étapes à prendre en compte dans les travaux de caractérisation environnementale et géo-environnementale d'un site non impacté ou impacté par les activités minières. Ces organigrammes peuvent aider pour établir le potentiel de lixiviation et de mobilisation des métaux contenus dans les rejets miniers et les stériles, et leur niveau de risque pour l'environnement. En ce qui concerne les eaux de surface et/ou souterraines, ainsi que les sédiments de fond de lacs et de rivières, ils peuvent aider à évaluer leur qualité et leur degré de contamination.

Enfin, le chapitre VIII rassemble les différentes conclusions et perspectives de ce travail.

L'étude des eaux de surface et eaux souterraines au sein du chapitre IV ont fait respectivement l'objet d'une publication à WSEAS Transactions on Environment and Development (Physico-chemical quality of surface water : background study prior of the Milky river sub-basin, Abitibi, Canada). P. Vualu Ibula Mambenga, A. Maqsoud, B. Plante, M. Benzaazoua, Y. Ducharme, et d'un poster présenté au Congrès Québec Mines 2015.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Généralités

Dans l'exploitation minière, les éléments qui sont considérés comme des polluants métalliques potentiels sont les éléments traces métalliques. Par ce terme générique « éléments traces métalliques » (ETM), on désigne des métaux et métalloïdes toxiques et dont la teneur moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 %. Leur rejet dans l'environnement requiert une attention compte tenu de leur toxicité même à des faibles concentrations (Garnaud *et al.*, 2001).

Les ETM les plus connus pour leur toxicité sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Il faut ajouter à cette liste l'arsenic (As) et le sélénium (Se), qui sont des métalloïdes (Bourrelier, P.H., Berthelin, J. (1998). Cette Martin et Cowie (2008) donnent une liste des contaminants inorganiques et organiques repris dans le Tableau 2.1 ci-dessous. Le niveau de toxicité dépend de la concentration de l'élément trace métallique. En effet, quelques éléments comme le cuivre, le fer, le zinc ou encore l'arsenic sont nécessaires à faibles concentrations, au fonctionnement de l'organisme, mais sont nocifs à fortes concentrations (Alloway, 1995).

Tableau 2.1 Liste des contaminants dressée par Martin et Cowie, 2008

Inorganique	Organique	
Arsenic (As)	Acétone	Fénitrothion
Béryllium (Be)	Aldrine	Hexachlorobuta-1,3-diène
Cadmium (Cd)	Atrazine	Hexachlorocyclohexanes
Chrome (Cr)	Azinphos-méthyl	Malathion
Cuivre (Cu)	Benzène	Naphtalène
Plomb (Pb)	Benzol(a)pyrène (BaP)	Composés organoplombiques
Mercure (Hg)	Disulfure de carbone	Composés organostanniques
Molybdène (Mo)	Tétrachlorure de carbone	Pentachlorophénole
Nickel (Ni)	Chloroforme	Phénol
Sélénium (Se)	Chlorobenzènes	Bi phényles polychlorés (PCB)
Soufre (S)	Chlorophénols	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
Thallium (Tl)	Chlorotoluènes	Tétrachloréthane
Vanadium (V)	1,2-Dichloroéthane	Toluène
Zinc (Zn)	Dichlorvos	Hydrocarbures pétroliers totaux
Cyanure	DDT	2,1,1,1-Trichloroéthène
Amiante	Dieldrine	Trichloroéthène
	Dioxines et furannes	Trifluraline
	Endosulfan	Chlorure de vinyle
	Éthylbenzène	Xylènes

Baize (2009) précise que 0,6 % des éléments constitutifs de la croûte terrestre sont des éléments traces métalliques par opposition aux 12 éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, Mn) qui représentent 99,4 %. Dans les points 2.2, 2.3 et 2.4, les termes comme la teneur de fond ou le fond géochimique, la toxicité et la contamination

ou la pollution méritent d'être précisés, puisqu'ils sont souvent utilisés dans le cas de pollution métallique.

2.2 Notions de teneur de fond ou fond géochimique

Baize (2009) définit le fond géochimique comme étant une composition chimique moyenne, naturelle et sans apport anthropique d'un sol ou d'une roche-mère. Laperche *et al.* (2004) introduisent le terme fond géochimique naturel et donnent la différence qui existe entre celui-ci et la teneur de fond. Pour ces scientifiques, le fond géochimique naturel peut être considéré comme la teneur mesurée d'un élément métallique en trace d'un sol sans aucune perturbation d'origine anthropique, tandis que le bruit de fond ou teneur de fond peut être considéré comme la somme du fond géochimique naturel et des apports anthropiques.

Le terme de fond géochimique vient de la prospection géochimique (Hawkes et Webb, 1962) et fut par la suite utilisé en sciences de l'environnement. Dès le début du 21^{ème} siècle, plusieurs scientifiques ont étudié en détail les aspects de fond géochimique (Matschullat *et al.*, 2000; Reimann et Garret 2005; Reimann *et al.*, 2005; Albanese *et al.*, 2007; Galuszka et Migaszewski, 2011). En prospection géochimique, la présence d'une anomalie n'avait nullement d'impact négatif sur l'environnement car elle pouvait aider à trouver un gisement minier exploitable. Par contre, dans les études environnementales, le fond géochimique permet de discriminer la concentration naturelle d'un élément donné de la concentration avec apport anthropogénique (Matschullat *et al.*, 2000). Dans l'environnement, les minéraux qui composent les roches et les unités géologiques constituent la source primaire des éléments traces métalliques. En outre, les concentrations des éléments traces métalliques varient suivant les différentes lithologies. Selinus *et al.* (2005) donnent respectivement dans les Tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 les différentes associations géochimiques des roches

magmatiques (ignées), les concentrations en ETM dans les roches ignées et métamorphiques, et les concentrations moyennes en ETM des roches ignées et sédimentaires dans la croûte terrestre.

Tableau 2.2 Associations géochimiques des roches ignées (Selinus *et al.*, 2005)

Lithologie	Association métallique
Roche ignée felsique	Si-K-Na
Roche ignée alcaline	Al-Na-Zr-Ti-Nb-Ta-F-P-Ba-Sr-REEs
Roche ignée mafique	Fe-Mg-Ti-V
Roche ignée ultramafique	Mg-Fe-Cr-Ni-Co
Pegmatites	Li-Be-B-Rb-Cs-REEs-Nb-Ta-U-Th
Feldspaths potassiques	K-Rb-Ba-Pb
Minéraux potassiques	K-Na-Rb-Cs-Tl
Minéraux ferromagnésiens	Fe-Mg-Mn-Ni-Co-Cu-Zn

Tableau 2.3 Concentrations des éléments traces métalliques dans les roches ignées et métamorphiques (Modifié de Kabata-Pendias et Andriano, 1995 cité dans Albright (2004))

Élément	Roche		
	Felsique (mg/kg)	Intermédiaire (mg/kg)	Mafique (mg/kg)
As	1 – 2,6	1 – 2,5	0,6 – 2
Ba	400 – 850	600 – 1000	250 – 400
Cd	0,09 – 0,2	0,13 – 0,13	0,13 – 0,22
Co	1 – 7	1 – 10	35 – 50

Tableau 2.3 Suite

Élément	Roche		
	Felsique (mg/kg)	Intermédiaire (mg/kg)	Mafique (mg/kg)
Cu	15 – 30	15 – 80	60 – 120
Cr	4 – 25	15 – 50	170 – 200
Pb	15 – 25	12 – 15	3 – 8
Mn	350 -600	500 – 1200	1200 – 2000
Ni	5 - 15	5 - 55	130 - 160
V	40 - 90	30 - 100	200 - 250
Zn	40 - 60	40 - 100	80 - 120

Tableau 2.4 Compilation des compositions géochimiques moyennes pour des roches types (Turekian et Wedepohl, 1961 et Faust et Aly, 1981 dans Selinus *et al.*, 2005)

Élément (mg/kg)	Roches ignées			Roches sédimentaires		
	Ultramafique	Mafique	Intermédiaire	Grès	Calcaire	Argiles
Ag	0,06	0,11	0,051	ND	ND	0,11
Al	20000	78000	82000	25000	4200	84000
Ba	0,4	330	420	ND	10	2300
Ca	25000	76000	25300	39100	302300	29000
Co	150	48	7	0,03	0,1	74
Cr	1600	170	22	120	7	423
Cu	10	87	30	15	4	45
Fe	94300	86500	29600	9800	3800	65000
Mg	204000	46000	9400	7000	47000	21000
Mn	1620	1500	540	ND	1100	6700

Tableau 2.4 Suite

Élément (mg/kg)	Roches ignées			Roches sédimentaires		
	Ultramafique	Mafique	Intermédiaire	Grès	Calcaire	Argiles
Na	4200	18000	28400	3500	400	40000
Ni	2000	130	19	2	20	225
Pb	1	6	15	14	16	80
Sr	1	465	440	20	610	180
Ti	300	13800	3400	1500	400	4600
V	40	250	88	20	20	120
Zn	50	105	60	16	16	130
Zr	45	140	140	220	19	150

2.3 Notions de toxicité

Dans le système aquatique, la détermination des polluants métalliques dépend de l'identification des différentes formes suivantes : la forme dissoute (eau et matières solubles), la forme particulaire (matière en suspension), la forme biologique (faune et flore) et la forme ion libre (forme cationique du métal). En effet, la toxicité d'un métal dépend de la concentration totale et de la spéciation (les espèces chimiques) (McNear *et al.*, 2005). Par ailleurs, la spéciation dépend des propriétés physico-chimiques des milieux tels le pH et les conditions d'oxydoréduction, qui jouent un rôle important (Howard, 1998). Dépendamment de la forme chimique, l'arsénite (As^{3+} , AsO_2^-) et l'arsine (As^{3+} , AsH_3) sont plus toxiques que l'arséniate (As^{5+} , AsO_4^{3-}). Par exemple, les formes inorganiques de l'arsenic sont plus toxiques que les formes organiques non métabolisés par les organismes. Cependant, les formes organométalliques du mercure sont beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques. Un cas connu est le chrome qui a deux formes : le chrome trivalent essentiel à la vie et le chrome hexavalent, une

espèce cancérigène. La différence de toxicité entre les deux formes de chrome a fait que beaucoup de pays européens puissent prêter une attention particulière sur la spéciation de chrome au lieu de considérer uniquement la mesure du chrome total (Règlement UE n° 301/2014). Du point de vue toxique, la forme dissoute peut être considérée comme étant la plus toxique, tandis que l'ion libre peut être considéré comme la forme la plus biodisponible. Le rôle des différents processus physico-chimiques lors du transfert d'un élément chimique dans les organismes végétaux ou animaux est présenté à la Figure 2.1 (Artigan et Cottard, 2003).

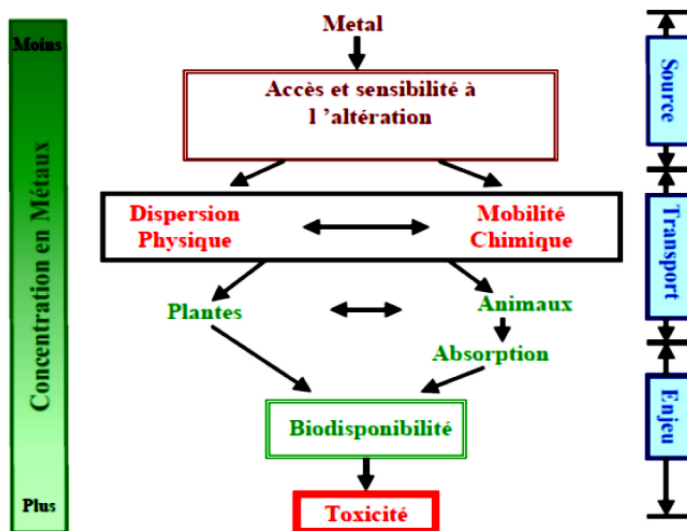


Figure 2.1 Diagramme de transfert des métaux (Artigan et Cottard, 2003)

2.4 Notions de contamination ou pollution

Baize (1997) introduit une nuance entre le terme contamination, défini comme un apport anthropique important, mais sans impact sur l'environnement, et pollution, comme impact anthropique mesuré et nocif pour l'écosystème. Au Québec, les sédiments sont évalués selon les Critères pour l'évaluation de la Qualité des sédiments au Québec - CEQSQ - (Environnement Canada et MDDEP, 2007), les eaux de surface

et souterraines, l'eau potable (MELCC, 2019) et les sols selon la Politique de protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés (PPSRTC) (MELCC, 1998) et les résidus miniers à l'effluent final selon le tablea 2.1 de la *Directive 019* (MELCC, 2012). Ainsi, selon les CEQSQ : « *La teneur naturelle préindustrielle peut être considérée comme une concentration généralement tolérée par les organismes benthiques qui vivent dans de telles conditions. [...] en l'absence de critères de qualité pour une substance donnée, la teneur naturelle préindustrielle, adéquatement déterminée pour le secteur à l'étude, peut être utilisée comme la concentration seuil produisant un effet (CSE)* ». Selon la Politique de protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés (PPSRTC) : « *[...] il peut arriver que la teneur de fond naturelle d'un sol excède le critère générique utilisé. Cette teneur de fond [...] se substituera au critère générique pour l'évaluation de la contamination à moins qu'un impact manifeste ou un risque pour la santé ne soit constaté* ». Ainsi, la teneur de fond naturel peut être défini comme étant la concentration d'une substance présente dans un milieu qui n'a pas été influencée par les activités humaines (Washington State Department of Ecology, 2009). Conformément à l'annexe II du Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (RPRT), on a les critères A¹, B² et C³.

¹ Le critère A correspond aux teneurs de fond naturelles pour les substances inorganiques (Beaulieu, 2019).

² Le critère B correspond au seuil limite pour acceptable pour les terrains à usage résidentiel, récréatif et institutionnel (Beaulieu, 2019).

³ Le critère C correspond au seuil limite acceptable pour les terrains à usage commercial ou industriel (Beaulieu, 2019).

2.4.1 Contamination des eaux de surface et souterraines

Plusieurs scientifiques ont mené des travaux en se penchant sur les différents processus géochimiques qui sont à l'origine de la formation du drainage minier acide en présence de sulfures, de soufre et de thiosels avec de l'eau et de l'oxygène (Kleinmann *et al.*, 1981; Ripley *et al.*, 1996; Morin et Hutt, 1997; Aubertin *et al.*, 2002; Moncur *et al.*, 2005; Heidel et Tichomirowa, 2011; Schaidler *et al.*, 2014; Tabelin *et al.*, 2017).

Selon le pH de l'eau, le drainage minier est subdivisé en 4 catégories, tel que présenté à la Figure 2.2 :

- en drainage minier acide (DMA) si le $\text{pH} < 6$ qui représente une eau contaminée ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Me}^{2+}$) et il est associé à l'exploitation des gisements des métaux et métalloïdes (ex. Fe, As, Cu, Ni) et de charbon (Blowes *et al.*, 2003);
- en drainage minier alcalin si le $\text{pH} > 9 - 10$, possède une alcalinité élevée et il est associé à l'exploitation des gisements de kimberlites et de bauxite;
- en drainage minier neutre (DMN) ou drainage neutre contaminé (DNC) si $6 < \text{pH} < 9$, un potentiel de neutralisation supérieur au potentiel d'acidité (Morin et Hutt, 1997);
- en drainage salin dû à l'exploitation des minéraux comme le sel gemme, la kaolinite et la potasse.

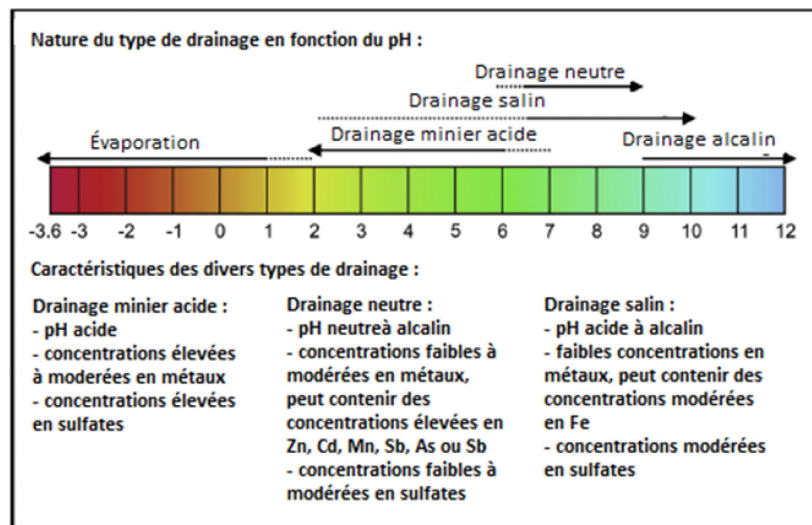


Figure 2.2 Gamme de pH des différents types de drainage minier et leurs caractéristiques (adaptée de Nordstrom *et al.*, 2015)

Le drainage minier acide (DMA) est un problème environnemental majeur touchant les eaux minières (Aubertin *et al.*, 2002; Moodley *et al.*, 2018). Ce phénomène de génération d'acide favorise la mise en solution de divers éléments, qui deviennent en général plus solubles à faible pH. L'acidité, combinée à la présence de contaminants potentiellement toxiques (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Ta, As, etc.), peut affecter les écosystèmes (Down et Stocks, 1977; Aubertin *et al.*, 2002). L'oxydation des sulfures a lieu une fois que les minéraux sont exposés à des conditions atmosphériques générant de l'acidité, des sulfates et des métaux (Fe, Pb, Cd, Zn, Ni, Cd, Hg, etc.) et métalloïdes (comme As et Sb) (Ramirez *et al.*, 2005).

L'oxydation peut continuer à libérer de l'acide et des métaux dans l'environnement pendant des décennies à des millénaires (Moncur *et al.*, 2005). Quant aux sulfures, les plus fréquents et les plus abondants sont ceux de fer, en particulier la pyrite et la pyrrhotite (Akcil et Koldas, 2006). Le drainage minier acide contient également des éléments toxiques car la pyrite peut incorporer dans sa structure cristalline des métaux et des métalloïdes tels que le cadmium (Cd), l'arsenic (As) et le plomb (Pb) (Tabelin *et*

al., 2012a). Ces éléments pouvant causer des maladies des organes cardiovasculaires, du système nerveux, de la vessie, du rein, des os chez les hommes (Smedley et Kinniburgh, 2002). À la suite des réactions d'oxydation de certains sulfures, le lixiviat est acidifié et peut solubiliser les métaux (Morin et Hutt, 1997; Aubertin *et al.*, 2002; Hakkou *et al.*, 2008). Par la suite, les eaux acides contaminées en métaux à cause de leurs toxicités peuvent engendrer des impacts négatifs sur l'environnement aquatique (Sirven, 2006). En outre, dans les eaux de surface, les paramètres tels que le pH, SO_4^{2-} et le Fe_{tot} constituent généralement des indicateurs de pollution (Atanackovic *et al.*, 2013).

Le Tableau 2.5 ci-dessous présente les minéraux sulfureux susceptibles de se retrouver dans les rejets miniers et qui participent à la formation du DMA (Aubertin *et al.*, 2002).

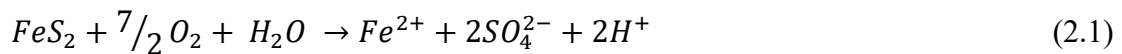
Tableau 2.5 Principaux minéraux sulfureux susceptibles de se retrouver dans les rejets miniers (Aubertin *et al.*, 2002)

Élément	Minéral	Formule	Élément	Minéral	Formule
Fe	Greigite	Fe_3S_4	Cu	Bornite	CuFeS_4
	Marcassite	FeS_2		Chalcopyrite	CuFeS_2
	Pyrite	FeS_2		Chalcosite	Cu_2S
	Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$		Covellite	CuS
Ni	Pentlandite	(Fe,		Cubanite	CuFeS_3
	Millérite	Ni) $_9\text{S}_8$		Enargite	Cu_3AsS_4
	Violarite	NiS		Tennantite	$\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_{13}$
		FeNi_2S_4			

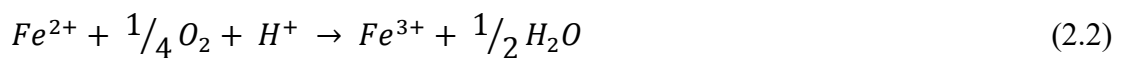
Tableau 2.5 Suite

Élément	Minéral	Formule	Élément	Minéral	Formule
Pb, Mo, Sb	Galène	PbS	Zn	Sphalérite	ZnS
	Molybdénite	MoS ₂		Wurtzite	ZnS
As	Stibnite	Sb ₂ S ₃	Co, Cd, Hg	Cobaltite	CoAsS
	Arsénopyrite	FeAsS		Linnaeite	Co ₃ S ₄
	Orpiment	As ₂ S ₃		Greenockite	CdS
	Proustite	Ag ₃ AsS ₃	Cinabre	HgS	
	Réalgar	AsS	Mn	Alabandite	MnS
				Hauerite	MnS ₂

La formation du drainage minier acide (DMA) a été décrite par plusieurs auteurs (Lindsay *et al.*, 2015; Dold, 2017; Moodley *et al.*, 2018). L'oxydation de la pyrite par l'eau et l'oxygène se fait en plusieurs étapes (Kleinman *et al.*, 1981; Aubertin *et al.*, 2002), tel que décrites selon l'équation 2.1 ci-dessous.



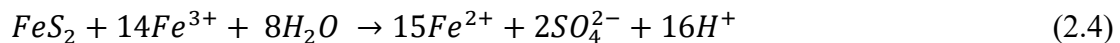
L'oxydation directe de la pyrite est amorcée en présence d'eau à pH neutre (pH environ 7) et d'oxygène avec l'équation 2.1. Bien plus, en présence de la pyrite, le processus d'oxydation peut aussi commencer avec 3 g de vapeur d'eau contenue dans l'air atmosphérique humide d'après Borma, Ehrlich et Barbosa (2003). Cette oxydation génère des sulfates, de l'acidité et du Fe²⁺, qui à son tour est oxydé en Fe³⁺ selon l'équation 2.2 :



À $\text{pH} > 3 - 3,5$ (Nicholson, 1994), le Fe^{3+} précipite sous forme d'hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et de jarosite ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) en libérant plus d'acide dans l'eau selon l'équation 2.3 :



Quand le milieu devient plus acide avec un pH faible ($\text{pH} < 3,5$), le Fe^{3+} peut oxyder la pyrite (oxydation indirecte) et générer encore plus d'acidité que dans l'équation 2.1. En effet, l'équation 2.4 montre que l'oxydation d'une mole de pyrite (FeS_2) génère seize moles de H^+ . La réaction d'oxydation indirecte de la pyrite s'écrit selon l'équation 2.4 :



Les facteurs qui influencent le taux de production d'acide sont le pH, la température, l'oxygène en phase gazeuse, l'oxygène en phase liquide, le degré de saturation de l'eau, l'énergie d'activation nécessaire à la réaction, la surface spécifique des métaux sulfureux en contact avec l'air, l'activité chimique du fer ferrique et l'activité bactérienne (Perkins *et al.*, 1995; Akcil et Koldas 2006). Selon Akcil et Koldas (2006), il faut considérer certains facteurs comme la surface de contact des minéraux avec une différente approche, puisque la surface de contact englobe également la perméabilité des amas de déchets miniers. Un autre facteur qui favorise la formation de drainage minier acide est la présence de bactéries comme catalyseurs dans le processus d'oxydation des sulfures. Les réactions selon les équations 2.1 et 2.2 peuvent être catalysées par les bactéries qui colonisent le milieu (Toniazzo, 1998; Blowes *et al.*, 2003). Le Tableau 2.6 présente les bactéries neutrophiles (actives en milieux neutres) et acidophiles (actives en milieux acides) (Mills, 1999; Blowes *et al.*, 2003). En milieu aérobie, les bactéries de types *Acidithiobacillus*, *Thiobacillus* et *Leptospirillum* peuvent oxyder le fer et le soufre, favorisant l'oxydation des sulfures et la formation de drainage

miner acide (Plante, 2010). Les bactéries sulfooxydantes (*Acidithiobacillus thiooxidans* ou *Thiobacillus thiooxidans*) peuvent oxyder directement les sulfures et elles tirent leur énergie en oxydant le soufre natif. Généralement, le soufre natif (S°) est formé par oxydation incomplète des sulfures par ces bactéries sulfooxydantes (Leduc et Ferroni, 1994). En revanche, les bactéries ferrooxydantes (*Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans*) peuvent oxyder de façon indirecte le fer ferreux en fer ferrique en multipliant le taux de réaction de la pyrite par un facteur de 1000 ou plus (Singer et Stumm, 1970; Nichloson, 1994). L'activité bactérienne augmente le taux d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique à pH acide (Plante, 2010).

Tableau 2.6 Bactéries associées à l'oxydation des sulfures et à l'atténuation des teneurs en métaux et en sulfates (Mills, 1999; Blowes *et al.*, 2003)

Bactéries	pH	T (°C)	Source d'énergie
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	4,5 - 10	10 - 37	H_2S , minéraux sulfurés, S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1,0 - 6,0	10 - 37	S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>T. Neapolitanus</i>	3,0 - 8,5	8,0 - 37	H_2S , minéraux sulfurés, S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>T. Denitrificans</i>	4,0 - 9,5	10 - 37	H_2S , S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>T. Novellus</i>	5,0 - 9,2	25 - 35	$S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>T. Intermedius</i>	1,0 - 7,0	25 - 35	S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>T. Perometabolis</i>	2,8 - 6,8	25 - 35	S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
Ferrooxydants	1,5 - 6,0	10 - 37	Fe^{2+} , H_2S , minéraux sulfurés, S° , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	0,5 - 3,0	10 - 37	Fe^{2+} , minéraux sulfurés
<i>Sulfolobus acidocalderius</i>	2,0 - 5,0	55 - 85	Fe^{2+} , S°

Tel que mentionné précédemment, les minéraux neutralisants présents dans les roches encaissantes peuvent retarder ou même prévenir la génération de DMA (Blowes *et al.*, 1998), principalement les carbonates (Blowes *et al.*, 1998) et les silicates (Blowes *et al.*, 2003; Plante *et al.*, 2010a). Cependant, si la roche encaissante présente un faible pouvoir tampon, l'atténuation du drainage minier devient très difficile (Tableau 2.7) (Plumlee, 1999).

Tableau 2.7 Types de roches encaissantes des minéralisations riches en sulfures : pouvoir tampon relatif (NP) et génération d'acidité potentielle (AP) (Plumlee, 1999)

Type de roche	Sous-catégorie	Nom de la roche	Potentiel de neutralisation (PN) et génération d'acidité (GA)
Sédimentaire	Chimique/ Biologique	Limestone	PN élevé
		Dolomie	PN moyen à élevé
		Chert	PN moyen
	Détritique	Schiste noir	PN faible - moyen, PA faible - moyen
		Lit de shale rouge	PN moyen
		Arkose	PN faible
		Grès calcaires	PN faible
	Grès quartzeux	PN faible	
Ignée	Intrusive	Carbonatite	PN élevé, PA moyen
		Ultramafique	PN moyen - élevé, PA moyen
		Granite	PN faible
	Volcanique	Komatiite	PN moyen - élevé, PA moyen
		Basalte	PN faible - moyen, PA faible - moyen
		Andesite	PN faible - moyen
		Tuff volcanique non consolidé	PN moyen - élevé
		Tuff volcanique consolidé	PN faible - moyen
		Rhyolite	PN faible - moyen

La plupart du temps, l'oxydation de la pyrite produit des sulfates et crée des conditions physico-chimiques favorisant l'oxydation, la dissolution, la précipitation et la recristallisation de minéraux (Hudson-Edwards *et al.*, 1999; Hudson-Edwards *et al.*, 2008). La précipitation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Donovan *et al.*, 2000) se produit typiquement dans des milieux où la calcite et les minéraux riches en calcium sont présents. Avec la présence de Fe, Al, Mg et Na, on pourrait avoir la précipitation de la mélantérite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de l'alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), de l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et de la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Roussel *et al.*, 1999). À pH neutre, on observe des oxyhydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite) et des carbonates comme la sidérite (FeCO_3) (Donovan *et al.*, 2000). Ainsi, la précipitation de ces minéraux secondaires, l'adsorption des métaux par les oxyhydroxydes de Fe ou d'Al et la complexation des métaux par les acides organiques jouent un rôle important dans la mobilité et la biodisponibilité des contaminants (Lindsay *et al.*, 2009; Carbone *et al.*, 2013).

La stabilité des métaux dépend du pH et du potentiel redox (Eh), et avec le changement des conditions physico-chimiques, les métaux peuvent être remobilisés et remis en solution (Zoumis *et al.*, 2001; Hageman et Smith, 2005). La Figure 2.3 résume ces phénomènes.

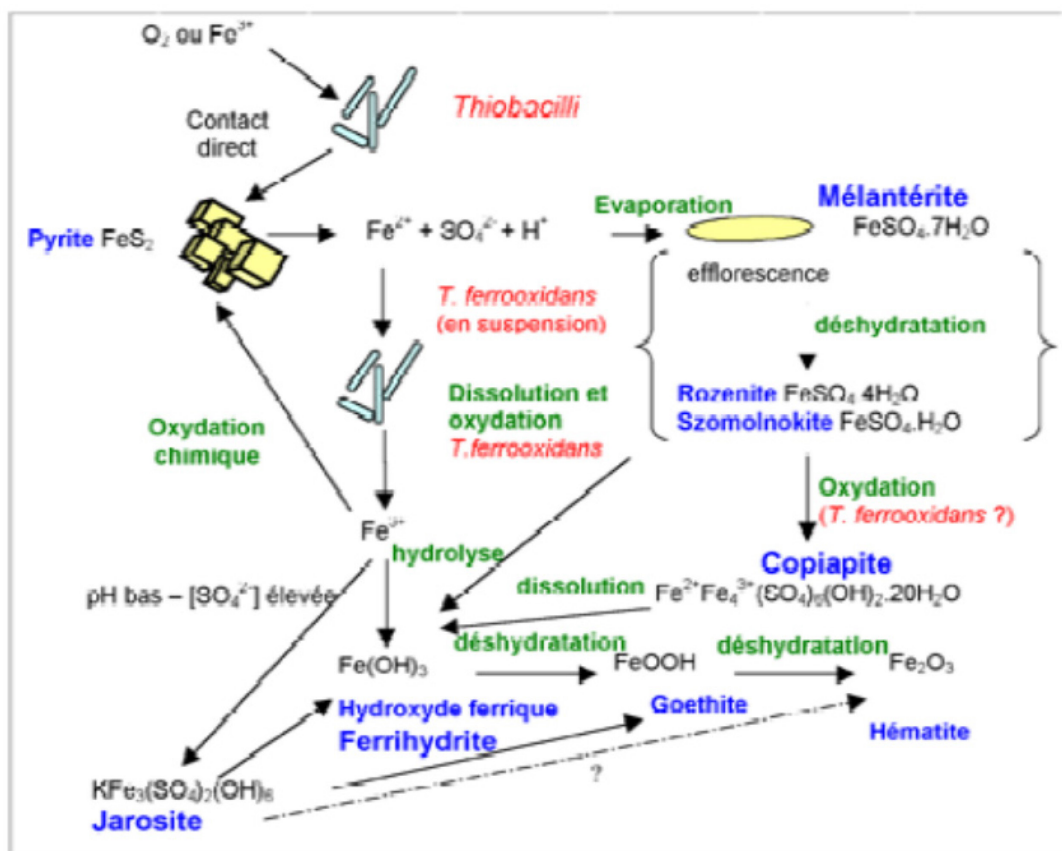


Figure 2.3 Schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui ont lieu lors du DMA; Nordstrom, 1982 dans Collon, 2003

Un autre phénomène de drainage minier qui favorise la dissolution des métaux et métalloïdes tels que le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) et le molybdène (Mo) à pH neutre est connu sous le nom de drainage minier neutre (DMN) ou drainage neutre contaminé (DNC) (Nicholson *et al.*, 2003; Nicholson, 2004; Stantec, 2004). La Figure 2.4 présente les solubilités des principaux hydroxydes de métaux en fonction du pH. En effet, la zone de DNC de pH entre 6,5 et 9 se situe dans la partie ombragée du graphique. Dans cet intervalle de pH, les processus d'oxydation et de dissolution des minéraux sulfurés peuvent libérer des métaux solubles tels que l'arsenic (As),

l'antimoine (Sb), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) avec des concentrations supérieures aux limites permises dans les eaux de drainage (Stantec, 2004; Nicholson, 2004; Plante, 2010).

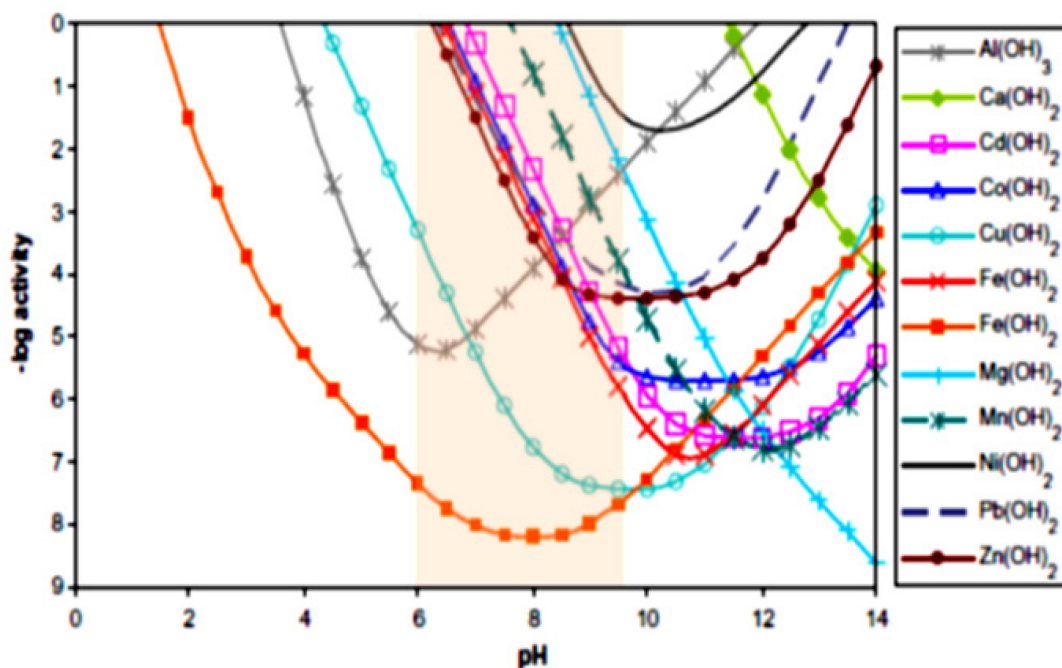


Figure 2.4 Solubilité d'hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de Cravotta III, 2008 dans Plante, 2010); la zone ombragée illustre la zone de DNC

Les métaux tels que Cu, Fe, Mn, Ni et Zn connus comme des nutriments sont indispensables pour la vie chez les animaux et les plantes, cependant d'autres métaux tels que Cd, Cr, Pb et Co n'ont pas d'activité physiologique connue, et leur présence peut causer des maladies chez les humains et poser des problèmes environnementaux (Tiwari *et al.*, 2015).

Divers processus tels que l'altération météorique, la dissolution des roches favorisent le transport des métaux des lieux des décharges minières, des centres d'enfouissement techniques vers les rivières et les lacs (Giri *et al.*, 2010; Ngaram, 2011).

2.4.2 Contamination des sédiments de fond des rivières et des lacs

En général, dans le système aquatique, les métaux sont d'une part d'origine naturelle (altération et dissolution des minéraux, des roches-mères et des sols), et d'autre part, d'origine anthropique (activités minières, usine de traitement et activités agricoles) (Keshavarzi *et al.*, 2015). En effet, les sédiments de fond des rivières constituent la destination finale de la grande proportion des polluants métalliques (Zakir et Shikazono, 2011), à la suite de l'adsorption, de la désorption, de l'hydrolyse, de la précipitation, du processus de diffusion, des réactions chimiques, de l'activité biologique et de la combinaison de ces phénomènes, seulement une petite proportion des métaux dissous sous forme d'ions reste dans l'eau (Ramirez *et al.*, 2005; Gaur *et al.*, 2005). Cependant, les métaux ne restent pas définitivement piégés au sein de fractions (carbonates, oxydes/hydroxydes, matière organique) des sédiments, mais peuvent rejoindre la colonne d'eau suite à la modification des paramètres du milieu, tels que l'action des courants et la turbulence de l'eau qui causent leur remise en suspension, les réactions accompagnant les changements naturels ou anthropiques du potentiel oxydo-réduction ou du pH (Audry, 2003) comme présenté à la Figure 2.5.

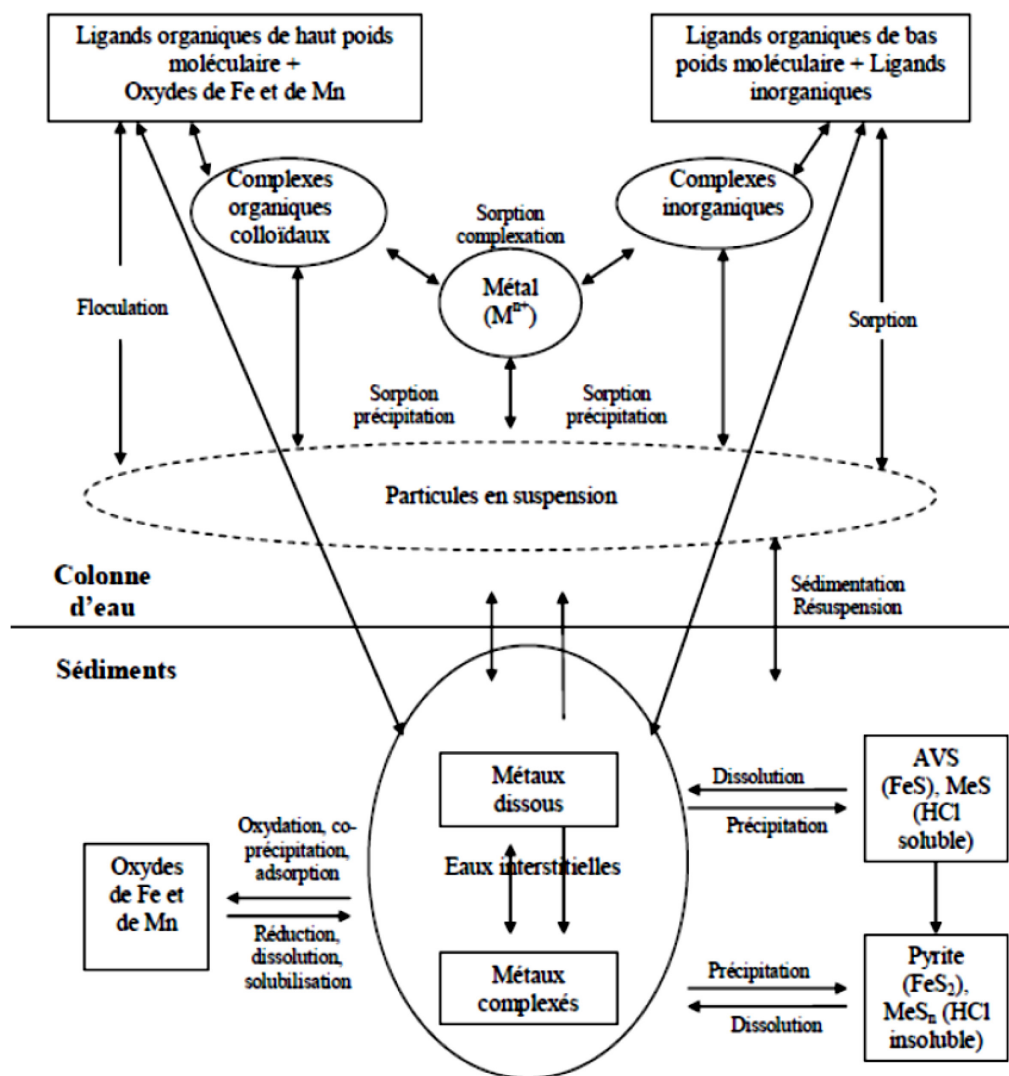


Figure 2.5 Exemple de cycle des ETM dans les milieux aquatiques (tiré de Audry, 2003)

Au niveau de la phase particulaire, il existe 5 catégories de fractions (Figure 2.5) : d'une part, la fraction échangeable équivaut à la quantité de métal qui peut être extraite par échange cationique (ceux adsorbés sur les sites d'échange de l'argile, de la matière organique, des oxydes de Fe et de Mn par des « [...] liaisons non spécifiques de type électrostatiques » (Cornu et Clozel, 2000). D'autre part, la fraction liée aux carbonates (précipitée ou adsorbée) correspond aux ETM qui sont susceptibles d'être relargués en

cas d'acidification du milieu. Les ETM précipités ou coprécipités aux oxydes et hydroxydes de Fe et/ou de Mn constituent, pour leur part, la fraction réductible. Finalement, la fraction oxydable est complexée par la matière organique et précipitée avec les sulfures, tandis que la fraction résiduelle se compose essentiellement des minéraux silicatés primaires et secondaires. Ce « fractionnement » n'est pas statique : les ETM sont sujets à une évolution géochimique dynamique au cours du temps (Figure 2.6; Bataillard *et al.*, 2012).

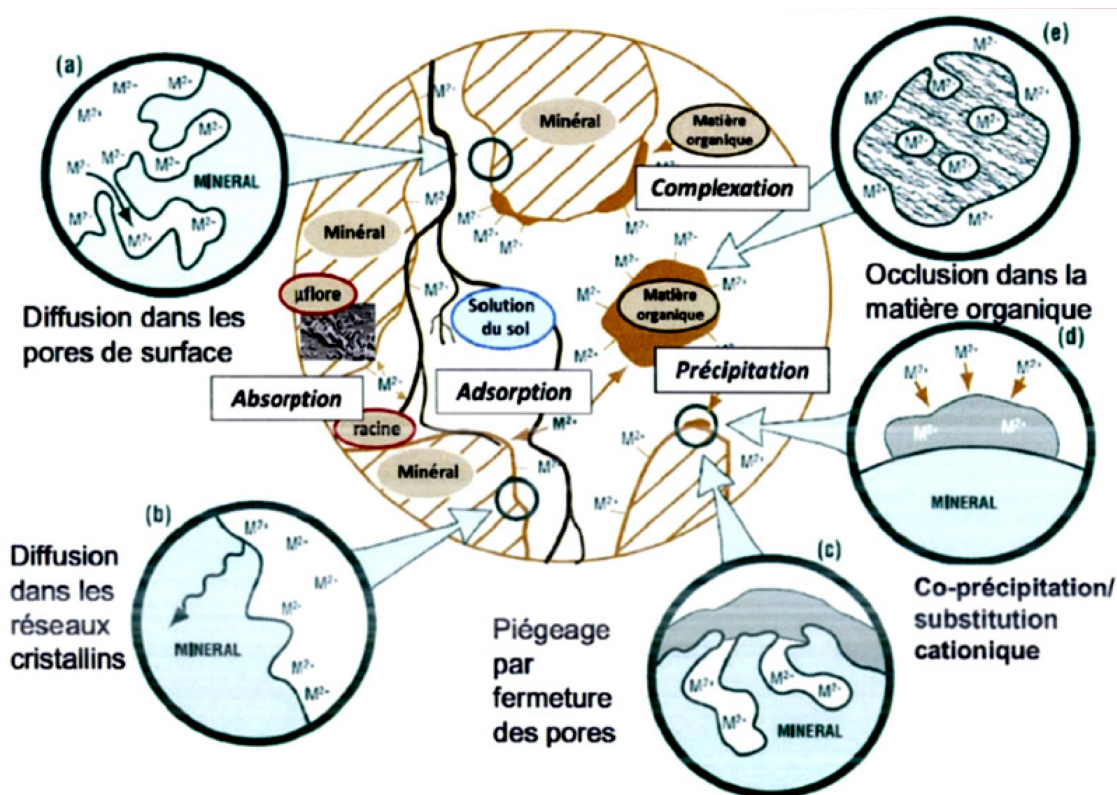


Figure 2.6 Schéma conceptuel de devenir des ETM dans un sol/sédiment (modifié de McLaughlin *et al.*, 2001, cité dans Bataillard *et al.*, 2012)

Les processus physico-chimiques susceptibles de favoriser le transfert des ETM peuvent être divisés en deux groupes (Figure 2.6) :

- ceux favorisant les processus plus lents : la diffusion dans les pores de surface, la diffusion dans les réseaux cristallins, le piégeage par fermeture des pores, la co-précipitation/échange cationique et l'occlusion dans la matière organique;
- ceux favorisant les processus plus rapides : l'adsorption, l'absorption, la complexation et la précipitation par le transfert des éléments de la phase solide vers la phase liquide.

Enfin, les rejets de traitement du minerai constituent la principale source de contamination après la fermeture de la mine (Younger, 2000). La mobilité de cette contamination dépend en grande partie du volume des résidus, de leur emplacement et des facteurs intrinsèques tels que le type de rejets et la granulométrie. C'est pourquoi la contamination est rarement limitée à l'échelle locale : au voisinage de la mine, sous l'influence des agents érosifs (hydriques et éoliens), elle persiste et se disperse sous forme dissoute et solide.

2.5 Caractéristiques générales des éléments Ba-Co-Cu-Cr-Ni du gisement Marban

Dans la présente étude, les caractéristiques générales de cinq éléments considérés comme des polluants sont détaillés. À Marban, les métaux notamment le baryum (Ba), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le chrome (Cr) et le nickel (Ni) présentent des concentrations dépassant les teneurs de fond de la province géologique du Supérieur, c'est pourquoi ils ont été retenus dans la présente étude pour la détermination de leur bruit de fond géochimique.

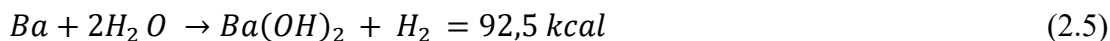
2.5.1 Le baryum (Ba)

2.5.1.1 Généralités et sources

Le baryum est un métal alcalino-terreux de symbole Ba et de numéro atomique 56, ne se trouvant pas à l'état natif dans l'environnement. Il a des degrés d'oxydation 0 (métal) et +2, et existe à l'état de traces dans les roches sédimentaires et ignées. Les principaux minéraux de baryum sont la barytine BaSO_4 , la benstonite $(\text{Ba,Sr})_6(\text{Ca,Mg,Mn})_7(\text{CO}_3)_{13}$, la norséthite $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$, la sanbornite BaSi_2O_5 et la withérite BaCO_3 . La barytine (BaSO_4) est le principal minéral de baryum et elle est souvent associée aux minéraux tels que la fluorine (CaF_2), la célestite (SrSO_4), le quartz (SiO_2), la calcite (CaCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la pyrite (FeS_2), la chalcopyrite (CuFeS_2), la sphalérite (ZnS) et la galène (PbS) (Elluin *et al.*, 2005). D'après Horn et Adams (1966), les teneurs moyennes en baryum dans les roches ignées, les grès, les roches argileuses, les roches calcaires et les évaporites sont respectivement de 595 ppm, 193 ppm, 250 ppm, 30,1 ppm et 173 ppm.

2.5.1.2 Effets sur la santé humaine

Le baryum forme des composés comme l'oxyde de baryum (BaO), l'hydroxyde de baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), les carbonates (BaCO_3) et les sulfates (BaSO_4). Parmi ces composés, le sulfate de baryum est insoluble dans l'eau, et compte tenu de son opacité aux rayons X, il est utilisé en médecine. En revanche, le baryum s'oxyde facilement au contact avec l'oxygène et réagit avec l'eau avec dégagement d'hydrogène, devenant ainsi très dangereux pour l'environnement selon l'équation 2.5 (Elluin *et al.*, 2005).



L'ion Ba^{2+} et les composés de baryum solubles dans l'eau, tels que le chlorure, le nitrate et l'hydroxyde, sont toxiques pour les humains. Cependant, le carbonate de baryum,

bien qu'insoluble dans l'eau, est toxique pour les humains à cause de sa solubilité dans le tube digestif. Le sulfate de baryum insoluble n'est ni source de l'ion Ba^{2+} ni toxique pour les humains (ATSDR, 2007). L'excès de Ba même à des faibles concentrations est toxique et peut causer des problèmes au niveau de reins, du cœur, du système nerveux, de la pression artérielle, du rythme cardiaque, de l'estomac et du foie chez les humains (Brenniman et Levy, 1985).

2.5.2 Le cobalt (Co)

2.5.2.1 Généralités et sources

Le cobalt est un élément chimique de symbole Co et de numéro atomique 27. Le cobalt est très rare à l'état natif. D'après Goossens (2004) et Bisson *et al.* (2006), les principaux minerais de cobalt sont les suivants : la linnaeite (Co_3S_4), la carrolite ($CuCo_2S_4$), la smaltite ($CoAs_2$), la saffolite ($CoAs_2$), l'asbolane ($Mn^{4+}(O,OH)_2(Co,Ni,Mg,Ca)_x(OH)_2.nH_2O$), l'hétérogénite ($Co^{III}OOH$), la sphaerocobaltite ($CoCO_3$), la cobaltite ($CoAsS$), la skutterudite ($(Co,Ni)As_{3-x}$) et l'érythrine ($Co^{3+}(AsO_4)_2.8H_2O$). Le cobalt possède deux états d'oxydation de +2 et +3; la forme trivalente associée au fer est très mobile et se retrouve dans les milieux acides et oxydants (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Dans les sols et les sédiments, le cobalt est généralement absorbé ou complexé dépendamment du pH qui joue un rôle essentiel dans l'adsorption du cobalt dans le sol (HSDB, 2002). Le milieu basique favorise la complexation du cobalt avec des carbonates par rapport au cobalt libre, tandis que le milieu acide, particulièrement dans les sédiments, favorise l'adsorption du cobalt sous forme libre (ATSDR, 2001). Suite aux activités anthropogéniques, le cobalt se retrouve souvent adsorbé sur les oxydes de manganèse et de fer, et encore davantage sur les argiles (montmorillonites, illites) dans le milieu oxydant ne favorisant pas la solubilité du cobalt (Smith et Paterson, 1995; Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Kim *et al.*, 2006). Les facteurs tels que la teneur en cobalt, la teneur en manganèse, la présence d'argile, le pH et le

potentiel d'oxydo-réduction contribuent efficacement à l'adsorption du cobalt par le sol (Juste *et al.*, 1995; HSBD, 2002). Bien que pour la plupart de composés solides, le produit de solubilité est dépendant de la température qui favorise la cinétique de la réaction; les composés de cobalt sont solubles dépendamment à la température du milieu aqueux (Grambow et Michel, 2006; HSBD, 2002). En effet, la distribution du cobalt dans le milieu aqueux soit par complexation soit par adsorption est liée au pH (ATSDR, 2001). Par complexation, le Co^{2+} forment des oxydes ou des hydroxydes contrairement au Co^{3+} (Environnement Canada, 2013). La Figure 2.7 présente les différentes phases du cobalt en milieu aqueux.

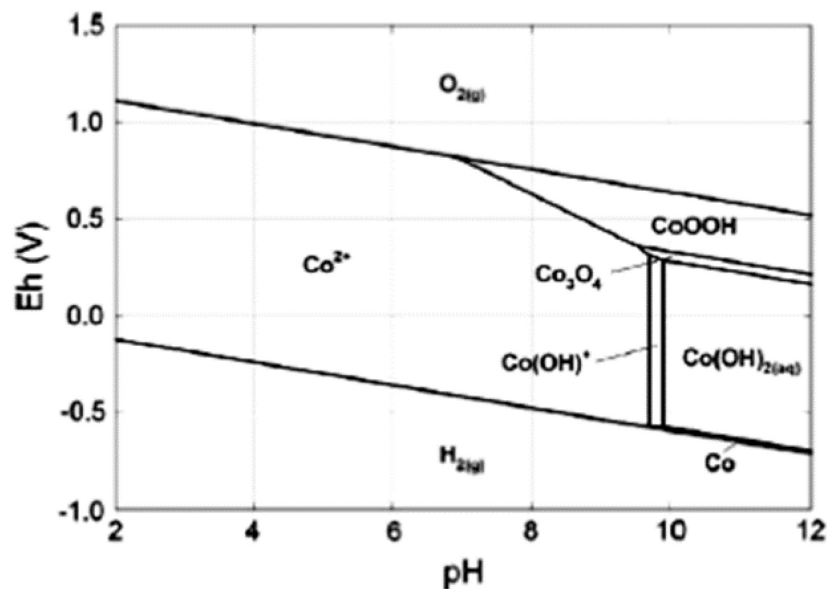


Figure 2.7 Diagramme de prédominance pH/Eh du Co de 10^{-9} M Co (concentration totale) en système fermé à 25°C (Collins et Kinsela, 2010 dans Gamsonré, 2014)

2.5.2.2 Toxicité

Du point de vue écotoxicologique, l'exposition au cobalt par inhalation, ingestion et par absorption peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, l'asthme allergique,

le cancer broncho-pulmonaire et des effets cardiotoxiques chez les êtres humains (ATSDR, 2001; Bisson *et al.*, 2006).

2.5.3 Le chrome (Cr)

2.5.3.1 Généralités et sources

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Cet élément provient en grande partie de la chromite qui est un spinelle (FeCr_2O_4) avec des substitutions de Mg et Al tel que $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{O}_4$ (Goossens, 2004). Il est important de signaler que le chrome est trouvé rarement à l'état naturel. On le rencontre dans les roches ultramafiques qui contiennent en moyenne 1800 ppm de chrome contrairement aux granites qui n'en renferment que 5 ppm (Goossens, 2004). D'autres minéraux, tels que l'orthopyroxène, les plagioclases, la serpentine, la chlorite, le talc, l'augite et l'olivine, peuvent aussi contenir le chrome (Baize, 1997; Goossens, 2004). Dans les sols de surface, la concentration moyenne mondiale de chrome est de 54 ppm (Burnol *et al.*, 2006) et dans la croûte terrestre, elle varie entre 100 et 200 ppm (Baize, 1997). Au Canada et aux États-Unis, la concentration moyenne dans les sols est 50 ppm (Kabata-Pendias, 2001). Les états d'oxydation du chrome varient de -2 à +6; seuls le Cr(III) trivalent et le Cr(VI) hexavalent sont des formes stables qui peuvent être présents dans les sols et dans les sédiments de fond, avec des propriétés physico-chimiques, biochimiques et écotoxicologiques différentes (Jeannot *et al.*, 2002). Dans les sols et dans les sédiments, la présence de Cr(III) et de Cr(VI) dépendent du contexte géologique, de la minéralogie, de l'histoire minière d'une région donnée, des conditions d'oxydo-réduction (Eh) et du pH (acide ou alcalin) du milieu. En milieu aquatique, le Cr(III) prédomine dans les conditions réductrices, et le Cr(VI) dans les conditions oxydantes (Loyaux-Lawniczak *et al.*, 2001; Kotas et Stasicka, 2000). Avec un potentiel d'oxydo-réduction (Eh) faible, le chrome trivalent Cr(III), peu soluble, peut être présent sous les formes suivantes : Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Dans

les conditions de pH acide à alcalin en présence de Fe^{3+} , le Cr(III) peut précipiter pour former un hydroxyde amorphe $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pouvant cristalliser comme $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou Cr_2O_3 (l'eskolaite) sous différentes conditions (Palmer et Puls, 1994). La Figure 2.8 présente les différentes phases du chrome.

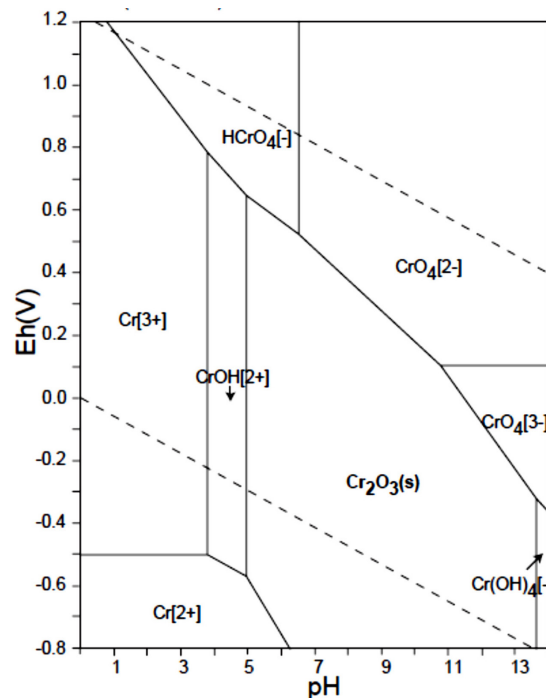


Figure 2.8 Diagramme Eh-pH du système Cr-O-H. $\sum \text{Cr} = 10^{-10}$, 298,15 K, 10^5 Pa (Takeno, 2005)

À pH faible, en présence du Fe^{2+} et de la matière organique, la réduction du Cr(VI) en Cr(III) peut se produire (Barrera-Diaz *et al.*, 2012 cité dans Gamsonré, 2014). Il est à signaler que les oxydes de Mn (II, IV) sont connus comme éléments prépondérants dans l'oxydation de Cr (III) en Cr(IV) (Eary et Rai, 1987; Landrot *et al.*, 2009 dans Gamsonré, 2014), l'apport de l'oxygène dissous étant négligeable par rapport aux autres facteurs (Schroeder et Lee, 1975). Seuls les oxydes de Mn jouent un rôle

prédominant dans l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) en milieu aquatique (Kotas et Stasicka, 2000).

2.5.3.2 Toxicité

Du point de vue écotoxicologique, le chrome hexavalent Cr (VI), beaucoup plus soluble et biodisponible, est considéré comme la forme plus toxique par rapport au chrome trivalent Cr (III) (Bourrelier et Berthelin, 1998). Bien plus, le chromate Cr (VI) comme oxydant, est capable de traverser les membranes cellulaires des organismes par l'entremise d'adsorption des sulfates et des phosphates avec lesquels il présente des similarités du point de vue structural (Viti *et al.*, 2003). Cette toxicité des composés du chrome dépend essentiellement de leurs états d'oxydation et de leurs caractéristiques physico-chimiques, biochimiques et écotoxicologiques (ATSDR, 2000; Jeannot *et al.*, 2002). Des études ont démontré que le Cr (VI) avait une activité cytotoxique capable d'engendrer une prolifération cellulaire et ainsi causer le cancer chez l'homme (Lupescu *et al.*, 2011), et que le Cr (III) avait des effets antidiabétiques et allergènes par son activité biologique (Levina *et al.*, 2006).

2.5.4 Le cuivre (Cu)

2.5.4.1 Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu, de numéro atomique 29, de couleur rougeâtre, de conductivité électrique et thermique très élevée et un des rares métaux qui existe à l'état natif (Hurlbut et Klein, 1982). Le cuivre provient principalement des minerais sulfurés suivants : la chalcopryrite (CuFeS_2) et la chalcosine (Cu_2S). On le retrouve également dans les minerais oxydés comme la cuprite (Cu_2O), la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) et l'azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) (Goossens, 2004). On le rencontre dans les sulfures massifs associés aux roches volcaniques dans l'assemblage Cu-Pb-Zn-Ag-Au et dans les gisements stratiformes associés aux roches sédimentaires selon

Goossens (2004). L'état d'oxydation du cuivre est de +2, et lors de processus d'altération dans les sols, plusieurs espèces chimiques peuvent être libérées, comme par exemple le Cu^+ , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, CuO_2^{2-} , $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})$. En effet, les formes telles que Cu-O-Fe, Cu-O-Al, Cu-O-Mn se retrouvent dans les systèmes cristallins des minéraux surtout en milieu acide (Coullery, 1997). Dans le sol, 98% du Cu soluble est complexé par la matière organique (Abderrazzak, 2012). Selon Kabata-Pendias et Pendias (1986), 80% du Cu soluble dans le sol est sous forme chélatée. Dans les eaux naturelles, le Cu reste à l'état d'ion $2+$ à pH inférieur à 6. Pour un pH neutre, les formes chimiques $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et CuCO_3 sont présentes tel qu'illustré à la figure 2.9. La dernière forme (CuCO_3) est plus importante pour le pH compris entre 7 et 8, et pour des pH supérieurs à 8, le complexe de dihydroxide de cuivre ($2+$) prédomine (Salvarredy, 2008). En outre, les ions Cu^+ et Cu^{2+} présentent une affinité pour les ligands organiques (acides humique et fulvique) qui jouent un rôle prépondérant dans la complexation des métaux et peuvent augmenter fortement leur mobilité (Masson *et al.*, 2011).

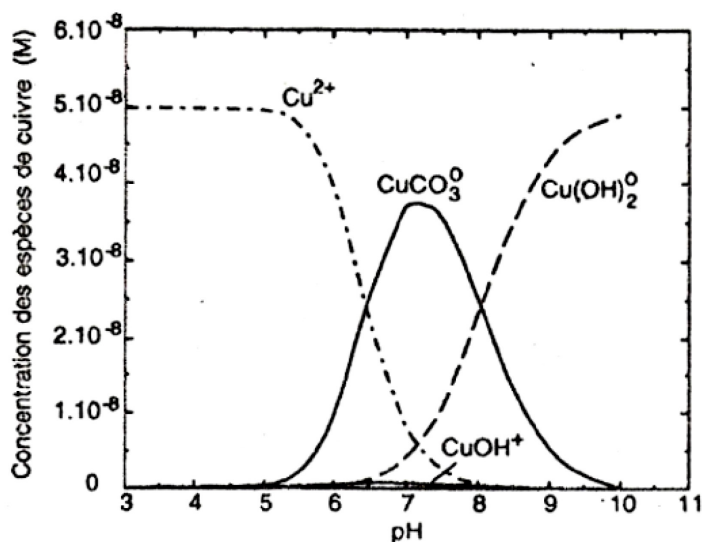


Figure 2.9 Spéciation du Cu dans les eaux naturelles selon Sigg *et al.*, 2000

2.5.4.2 Toxicité

Du point de vue écotoxicologique, chez l'homme, l'inhalation du Cu peut provoquer des irritations des voies respiratoires, des irritations intestinales et une insuffisance hépatique (ATSDR, 2004).

2.5.5 Le nickel (Ni)

2.5.5.1 Généralités et sources

Le nickel est un élément chimique de numéro atomique 28 (symbole Ni). Dans la nature, le nickel est trouvé sous forme de silicates (la garniérinite, $\text{NiMgH}_2\text{OSiO}_4$), de sulfures comme la pentlandite, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, associée à la chalcopyrite, CuFeS_2 , et à la pyrrhotite Fe_{1-x}S , ainsi qu'aux arséniures comme la nickeline, NiAs_2 . Le nickel provient des gisements latéritiques (la garniérinite) et des roches ultramafiques tel que les komatiites (les sulfures et les arséniures) (Goossens, 2004). Par substitution partielle au fer et au magnésium, le Ni présente de fortes concentrations dans les roches ferromagnésiennes (Juste *et al.*, 1995). D'après certains auteurs, les teneurs en Ni dans différentes lithologies se présentent comme suit dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 Teneurs en Ni dans différents contextes géologiques

Lithologies	Teneur (ppm)	Références
Sol	40	Selinus <i>et al.</i> , 2005
Roches éruptives	1400 à 2000	Coullery, 1997
Roches éruptives acides	5 à 10	Aubert et Pinta, 1971
Roches sédimentaires	5 à 90	Kabata-Pendias et Pendias, 1992
Roches sédimentaires	20 à 40	Juste <i>et al.</i> , 1995
Roches éruptives	> 100	Juste <i>et al.</i> , 1995
Roches granitiques	<10	Juste <i>et al.</i> , 1995

Dans les sols et sédiments, plusieurs espèces chimiques peuvent être présentes telles que le Ni^{2+} , NiOH^+ , HNiO_2^{2-} et le $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ lorsque le Ni n'est pas complètement chélaté (Coullery, 1997 cité dans Kadem, 2005). Le Ni est complexé par la matière organique où il entre en compétition avec les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et H^+ pour les sites d'adsorption, et la mobilité du Ni augmente en milieu acide (Bisson *et al.*, 2006b). De plus, les principales formes du nickel d'origine géologique, en particulier le NiOH^+ sont adsorbées à la surface d'oxydes de fer et de manganèse, et des carbonates (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). En revanche le Ni anthropogène aurait tendance à rester échangeable et à se lier aux matières organiques et aux calcaires. Lors du processus d'altération dans le sol, le Ni est facilement mobilisable et capable de précipiter avec les oxydes de fer et de manganèse (Kadem, 2005). Dans les eaux naturelles, le Ni reste stable à l'état d'ion 2^+ .

D'après CCME (1999), les sels de Ni tels que le chlorure de nickel (NiCl_2), le sulfate de nickel $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont plus solubles, contrairement aux sulfures de nickel et aux oxydes de nickel, presque insolubles dans l'eau. À pH inférieur à 7, le carbonate de nickel (NiCO_3) est soluble dans l'eau (Torslov et Kortegaard, 2012). Pour un pH supérieur à 8, le Ni est susceptible de précipiter sous forme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (s) (Figure 2.10).

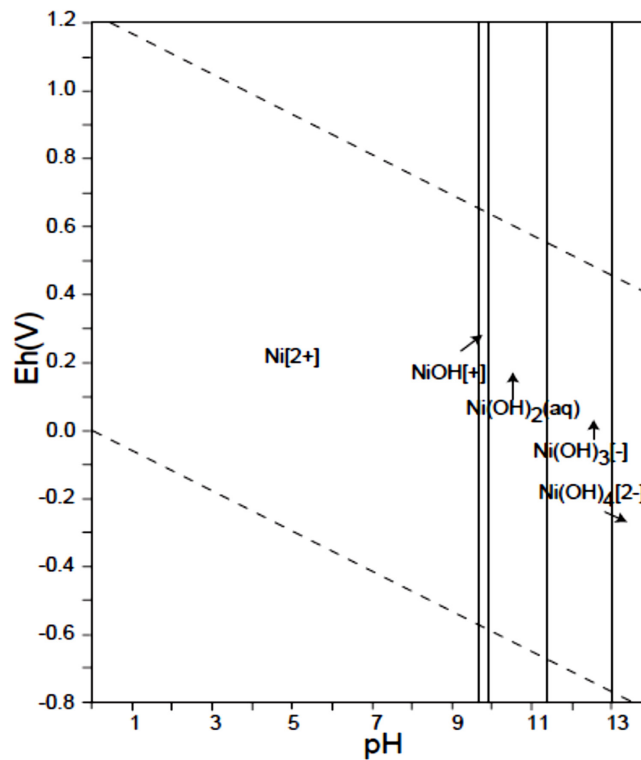


Figure 2.10 Diagramme Eh-pH du système Ni-O-H. $\sum Cr = 10^{-10}$, 298,15 K, 10^5 Pa (Takeno, 2005)

2.5.5.2 Toxicité

Les composés de nickel tels que le dioxyde de nickel, le disulfure de tr-nickel, le monoxyde de nickel, le sulfure de nickel et le trioxyde de nickel sont classés comme cancérigènes (Grimsrud et Peto, 2006).

2.6 Détermination des teneurs de fond

Les termes de teneur de fond ou fond géochimique et concentration anormale d'un élément chimique sont souvent utilisés en exploration minière et en géochimie environnementale. En géochimie environnementale, ces concepts sont utilisés pour

faire la différence entre la concentration naturelle et la concentration anthropogénique d'un élément, en rapport avec la législation environnementale (Reimann et De Caritat, 2017). Cette thèse a été proposée suite à la découverte dans le gisement Marban par la compagnie Mines Aurizon Lté actuellement Hecla Québec, des concentrations élevées en Ba (jusqu'à 4150 ppm), Co (jusqu'à 160,5 ppm), Cr (jusqu'à 4220 ppm), Cu (jusqu'à 2020 ppm) et en Ni (jusqu'à 2180 ppm) dans les analyses chimiques de 4445 échantillons de roches des carottes de forage (*voir Annexe I*). Cela a montré l'existence de dépassements des teneurs de fond respectives de 200 ppm, 20 ppm, 85 ppm, 50 ppm et 50 ppm pour le Ba, Co, Cr, Cu et Ni de la province géologique du Supérieur (MELCC, 2004). Pour apprécier la signification de la teneur en un élément, il est primordial de déterminer le niveau naturel dans la zone d'étude en cet élément.

Pour le calcul des teneurs de fond, Reimann *et al.* (2018) ont suggéré les 3 méthodes qui ont été utilisées dans ce travail, à savoir : la méthode « Median + 2 MAD (median absolute deviation) », la méthode « Tukey inner fence ou Tukey Boxplot (TIF) » et la méthode graphique des probabilités cumulées (PC). En effet, la teneur de fond en géochimie environnementale sert à discriminer les concentrations naturelles ou géogéniques des éléments traces métalliques potentiellement toxiques comme l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb et le zinc de leurs concentrations avec des apports anthropogéniques (Matschullat *et al.*, 2000). De plus, la teneur de fond est souvent déterminée dans le but de protéger les organismes vivants et la santé humaine (Reimann *et al.*, 2018). Dans cette étude, nous nous sommes limités à calculer les teneurs de fond de baryum (Ba), cobalt (Co), chrome (Cr) et nickel (Ni) à l'aide de 3 méthodes décrites ci-dessous. Pour les calculs et les analyses statistiques, toutes les valeurs inférieures aux limites de détection ont été remplacées par la moitié de la valeur de la limite de détection (Uh, Hae-Won *et al.*, 2008).

2.6.1 Méthode « MED + 2MAD »

Cette méthode proposée par Reimann *et al.* (2005) a été utilisée par plusieurs scientifiques comme Ander *et al.* (2013) et Rothwell et Cooke (2015). Elle a été mise en place en remplacement de la méthode « Moyenne + 2 Écart type (SD) » qui était plus utilisée en prospection géochimique pour la détermination de la plage des données entre le seuil inférieur et le seuil supérieur des concentrations d'un élément métallique donné (Hawkes et Webb, 1962). En effet, cette approche a été considérée comme dépassée parce qu'elle ne tenait pas compte du caractère multimodal des données géochimiques (Reimann et Filzmoser, 2000). La teneur de fond a été calculée l'aide de la formule suivante (équation 2.6).

$$\text{Teneur de fond (ppm)} = \text{Médiane} + 2 * \text{MAD} \quad (2.6)$$

Où : MAD (Median Absolute Deviation) ou déviation absolue de la médiane est la médiane des écarts absolus entre x et sa médiane.

La déviation absolue moyenne (MAD) est définie avec les équations 2.7, 2.8 et 2.9 :

$$\text{MAD}(x) = (|x - \text{med}(x)|) \quad (2.7)$$

Où x_i ensemble des valeurs x

n : nombre de valeurs

$$\text{Calcul de médiane } \bar{x} \quad x \text{ impair } x_{(n+1)/2} \quad (2.8)$$

$$x \text{ pair } (x_{n/2} + x_{(\frac{n}{2}+1)})/2 \quad (2.9)$$

Leys *et al.* (2013) et Rousseeuw et Croux (1993) ont proposé la multiplication de la valeur de MAD par un facteur b . Si les données suivent la loi normale, MAD est multiplié par le facteur b de 1,4826. Dans le cas contraire, on calcule une nouvelle valeur de facteur b comme suit : $1,4826/Q_3$ (troisième quartile des données).

2.6.2 Méthode des probabilités cumulatives (PC)

La deuxième méthode empirique qui a été utilisée pour la détermination de la teneur de fond géochimique est celle de la distribution des probabilités cumulées. Cette méthode proposée par Lepeltier (1969) a été largement utilisée par plusieurs scientifiques comme Ander *et al.* (2013) et Reimann *et al.* (2018).

Les données de teneurs (ppm) des éléments traces métalliques sont représentées sur un graphique d'échelle logarithmique en abscisse où les valeurs de probabilité (0 à 99,99 %) en ordonnée. Bien que cette méthode graphique soit la plus rigoureuse du point de vue scientifique, et qu'elle permette de voir directement le type de distribution, d'évaluer les distributions des concentrations des éléments dans l'ensemble; elle implique une approche subjective, basée sur la dextérité de l'expert, et le résultat peut parfois être biaisé par l'expérience individuelle (Reimann *et al.*, 2018). Reimann *et al.* (2018) ont proposé de considérer la valeur de teneur de fond sur la partie curviligne de la courbe de distribution; et cela en tenant compte du 98^{ème} centile des données.

Dans ce cas-ci, il existe dans le logiciel R avec le package StatDA des commandes pour la construction des courbes de probabilités cumulatives via les codes suivants :

x : données de l'élément chimique considéré

```
nam = "x"
```

```
A = log10(Basalte[, nam])
```

```
B = log10(Diorite[, nam])
```

```
C = log10(Gabbro[, nam])
```

```

D = log10(Gneiss[,nam])
E = log10(Granite[, nam])
F = log10(Granodiorite[, nam])
G = log10(Komatiite[, nam])
H = log10(Peridotite[, nam])
Qpplot.das(A, qdist = qnorm, xlab = paste(nam, "[mg/kg]", sep = ""), ylab =
"Probabilité[%]", pch = 3, cex = 0.4, logx = TRUE, logfinetick = c(2,5,10), logfinelab =
(2,5,10), line=FALSE, cex.lab=1.1, col="black", xlim =
c(min(A,B,C,D,E,F,G,H),max(A,B,C,D,E,F,G,H)))
points(sort(B),qnorm(ppoints(length(B))),pch = 3,cex = 0.4, col = "turquoise")
points(sort(C),qnorm(ppoints(length(C))),pch = 4,cex = 0.4, col = "black")
points(sort(D),qnorm(ppoints(length(D))),pch = 4,cex = 0.4, col = "blue")
points(sort(E),qnorm(ppoints(length(E))),pch = 1,cex = 0.4, col = "black")
points(sort(F),qnorm(ppoints(length(F))),pch = 1,cex = 0.4, col = "red")
points(sort(G),qnorm(ppoints(length(G))),pch = 22,cex = 0.4, col = "black")
points(sort(H),qnorm(ppoints(length(H))),pch = 22,cex = 0.4, col = "green")
legend("topleft",legend=c("BS","DI","GB","GN","GR","GD","KO","PE"),
pch = c(3,3,4,4,1,1,22,22),col = c("black","turquoise","black","blue","black","red",
"black","green"), cex = 0.7,bg = "white")

```

Les abréviations sont BS = Basalte, DI = Diorite, GB = Gabbro, GN = Gneiss, GR = Granite, GD = Granodiorite, KO = Komatiite, et PE = Péridotite.

2.6.3 Méthode de Tukey Boxplot ou Tukey Inner Fence (TIF)

La troisième méthode qui a été utilisée pour le calcul de la teneur de fond est celle de Tukey inner fence (TIF). Cette méthode a été proposée par Tukey (1977) et la valeur de TIF est calculé selon la formule suivante (équation 2.10) :

$$TIF = Q3 + 1,5IQR \quad (2.10)$$

Où $Q3$ (3ème Quartile équivaut au 75 ème percentile), et IQR (Inter Quartile Range) est l'écart interquartile (75 ème – 25 ème percentile), utilisé comme un indicateur de dispersion. Le facteur multiplicateur de 1,5 est basé sur l'hypothèse d'une distribution normale des données. Le calcul de TIF doit être fait sur base de données transformées en logarithme. La méthode présente de nombreux avantages puisqu'elle dépend de la distribution des données et qu'elle définit un seuil pour les valeurs aberrantes en extrapolant à partir de 50% des données situées dans la partie centrale de la distribution. Dans ce cas-ci il existe dans le logiciel R avec le package Stats des commandes pour la construction des boîtes à moustaches via les codes suivants :

x : données de l'élément chimique considéré

A = Basalte

B = Diorite

C = Gabbro

D = Gneiss

E = Granite

F = Granodiorite

G = Komatiite

H = Peridotite

```
boxplotlog(A,B,C,D,E,F,G,H,horizontal = T,
xlab = "x [mg/kg]",cex = 0.7,cex.axis = 0.9,log = "x",cex.lab = 0.9,pch = 3,
names = c("BS","DI","GB","GN","GR","GD","KO","PE"),xaxt="n",col="black")
axis(1, at = (a<-sort(c((10^(-50:50))%*%t(c(2,5,10))))),cex.axis = 0.9,
labels = a, col = "black")
```

2.7 Estimation de l'intensité de la contamination métallique

Afin d'estimer l'intensité de contamination, plusieurs outils de quantification de contamination métallique tels que Heavy metal pollution index (HPI), l'indice métallique (MI) ont été utilisés pour évaluer la contamination multiélément des eaux de surface et souterraines. De plus, le facteur d'enrichissement (FE), l'indice de géoaccumulation (I_{géo}), le facteur de contamination (FC), le degré de contamination (DC), et l'indice de la charge de pollution (PLI) ont été utilisés pour déterminer la contamination multiélément des sédiments de fond des rivières et du lac De Montigny; ceci dans le but de différencier les sources naturelles et les apports anthropiques dans le sous-bassin versant de la rivière Milky. En effet, pour ces outils, l'évaluation de la pollution par les ETM et l'identification des sources de pollution reposent sur la détermination de fonds géochimiques, les mesures des concentrations des ETM, le calcul d'indices et leurs comparaisons avec des normes établies qui varient en fonction de la nature de l'élément, de sa toxicité et du milieu récepteur.

2.7.1 Heavy metal pollution index (HPI)

La méthode de calcul de l'indice Heavy metal pollution index (HPI) proposée par Mohan *et al.* (1966) a été utilisée par plusieurs scientifiques tels que Tiwari *et al.* (2015), Sirajudeen *et al.* (2015) et Panigrahy *et al.* (2015), Prasad *et al.* (2019). Les indices de pollution métallique (HPI), ont été calculés selon l'équation 2.11 proposée par Mohan *et al.*, 1966.

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (2.11)$$

Où, Q_i : le sub-indice du $i^{\text{ème}}$ paramètre; W_i : unité de pondération du $i^{\text{ème}}$ paramètre; et n : le nombre de paramètres considérés. Le sub-indice (Q_i) de chaque paramètre est calculé selon la formule suivante (Équation 2.12) :

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{\{M_i(-)I_i\}}{(S_i - I_i)} \times 100 \quad (2.12)$$

Où, M_i : la concentration de l'élément trace métallique; I_i : la concentration limite acceptable; S_i : la concentration limite permise. Le signe (-) indique la différence numérique et non la différence algébrique. W_i est la valeur inversement proportionnelle à S_i . Le HPI est associé à 5 classes de qualité de l'eau (Prasad *et al.*, 2019) tel que décrit dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 Classes définies par HPI (Prasad *et al.*, 2019)

Valeur de l'indice (HPI)	Classes HPI	Qualité de l'eau
HPI > 300	4	Pollution
201 - 300	3	Très mauvaise
101 - 200	2	Mauvaise
51 - 100	1	Bonne
HPI < 50	0	Excellente

2.7.2 Indice métallique (MI)

Le deuxième critère pour évaluer la contamination métallique est l'indice métallique (MI) proposé par Tamasi et Cini, 2004 et calculé selon la formule suivante (équation 2.13) :

$$MI = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(MAC)_i} \quad (2.13)$$

Où, C_i : la concentration de chaque élément trace métallique; MAC : la concentration maximale acceptable.

Le MI est associé à 3 classes de qualité de l'eau (Tamasi et Cini, 2004) tel que décrit dans le Tableau 2.10.

Tableau 2.10 Classes définies par l'indice métallique (Tamasi et Cini, 2004)

Valeur de l'indice (MI)	Classes MI	Intensité de la pollution
MI > 1	2	Non potable
MI = 1	1	Seuil de risque
MI < 1	0	Potable

2.7.3 Facteur d'enrichissement (FE)

Le troisième critère d'évaluation de la pollution métallique est le facteur d'enrichissement (FE) qui sert à faire la différence entre les sources naturelles et les apports anthropiques pour un site, et ainsi définir l'intensité de la contamination pour les eaux de surface, les sols et les sédiments. Le FE permet de minimiser la granulométrie et les différences minéralogiques entre les échantillons. Pour le calcul du FE, le fer (Fe) a été choisi comme élément conservatif ou élément immobile en raison de son abondance naturelle dans l'environnement terrestre et par sa concentration qui n'est pas altérée par les apports anthropiques (Ackerman, 1980; Rubio *et al.*, 2000; Nowrouzi et Pourkhabbaz, 2014; Bhutiani *et al.* (2017). Afin d'appuyer ce choix, selon Lui *et al.* (2005), le fer a été largement utilisé dans la littérature comme élément conservatif.

Le facteur d'enrichissement (FE) a été calculé selon la formule suivante de l'équation 2.14 (Shotyk, 1966) :

$$FE = \frac{\left(\frac{[M]}{[X]}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{[M]}{[X]}\right)_{RM}} \quad (2.14)$$

Où : $[M]_{\text{éch}}$: concentration de l'élément trace métallique M étudié dans l'échantillon;

$[X]_{\text{éch}}$: concentration du fer dans l'échantillon;

$[M]_{RM}$: concentration de l'élément trace métallique dans le matériau de référence.

$[X]_{RM}$: concentration du fer dans le matériau de référence.

Le matériau de référence peut être le matériau de référence international (UCC pour Upper Crust Continent, Wedepohl, 1995) ou le matériau parental de la zone d'étude; et cette approche est bien adaptée pour les études de pollutions locales (Sterckeman *et al.*, 2006). Les éléments conservatifs comme l'aluminium (Al), le fer (Fe), le scandium (Sc) et le zirconium (Zr) ont été utilisés pour la normalisation des concentrations des ETM et pour déterminer l'augmentation de la concentration d'un élément dans un produit d'altération par rapport à la roche mère et ainsi définir un apport anthropique (Shotyk *et al.*, 2000). L'élément conservatif pour la normalisation peut être un élément majeur (Al, Fe) ou encore des ETM n'ayant pas subi d'apports anthropiques (Sc, Zr) (Bur, 2008). Parmi les éléments conservatifs susmentionnés et compte tenu de certains paramètres physico-chimiques (pH, Eh) d'un site, un élément peut être utilisé dans un cas par exemple, et pas dans un autre. Le cas du zirconium qui ne peut être utilisé à cause de sa faible concentration qui avoisine la limite de détection dans les eaux et celui d'aluminium qui ne peut être considéré comme élément conservatif pour des sites miniers qui présentent des conditions acides et oxydantes (Salvarredy, 2008). Le scandium est retenu comme élément conservatif pour son immobilité dans les processus d'altération de la roche-mère. D'après Zhang et Liu (2002), un FE compris entre 0,05 et 1,5 indique que l'élément trace métallique est entièrement cristallisé dans le sédiment alors qu'un $FE > 5$ suggère une origine anthropique. Selon Acevedo-Figueroa *et al.* (2006), une valeur de $FE < 1$ indique un enrichissement naturel du

substratum par un ETM; un FE < 3, un enrichissement faible; un FE de 3 à 5, un enrichissement modéré; un FE de 5 à 10, un enrichissement moins modéré; un FE de 10 à 25, un enrichissement très élevé.

2.7.4 Indice de géoaccumulation (I_{géo})

Le quatrième critère d'évaluation de la pollution métallique est l'indice de géoaccumulation (I_{géo}) qui a été proposé par Müller (1969) comme outil de quantification du degré de contamination métallique des sédiments de fond. Cet indice de caractère empirique compare une concentration donnée versus une valeur considérée comme fond géochimique local de l'ETM. L'I_{géo} est calculé selon la formule suivante (équation 2.15) :

$$I_{géo_x} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5Bg_n} \right) \quad (2.15)$$

Où : C_n : concentration mesurée pour un élément dans un échantillon n; B_{gn} : fond géochimique pour un élément n; 1,5 : facteur de correction de variations au niveau de background causées par la lithologie ou fluctuation naturelle du fond géochimique. Cet indice est associé à 6 classes de qualité de l'I_{géo} (Müller, 1981) dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11 Classes définies par l'indice de géoaccumulation (Müller, 1981)

Valeur de I _{géo}	Classes	Intensité de la pollution
5 ≤ I _{géo}	6	Extrêmement pollué
4 ≤ I _{géo} < 5	5	Fortement pollué
3 ≤ I _{géo} < 4	4	Moyennement à fortement pollué
2 ≤ I _{géo} < 3	3	Moyennement pollué
1 ≤ I _{géo} < 2	2	Légèrement à moyennement pollué
0 ≤ I _{géo} < 1	1	Non pollué à légèrement pollué
I _{géo} < 0	0	Background

2.7.5 Facteur de contamination (FC)

Le facteur de contamination (FC) est l'outil d'évaluation de l'enrichissement d'un métal en rapport avec les teneurs de fond de chaque métal dans les sédiments (Hakanson, 1980; Bonnail *et al.*, 2016). Le facteur de contamination (FC) est exprimé par la formule suivante (équation 2.16) :

$$FC_x = \frac{C_x}{Bg_x} \quad (2.16)$$

Où :

C_x et Bg_x sont respectivement la concentration mesurée pour un élément x dans l'échantillon de sédiment et le fond géochimique pour un élément x. La méthode de calcul de FC est identique à celle de calcul de FE, à la seule différence que le FC ne prend pas en compte la normalisation de la concentration de l'élément x par rapport à l'élément normalisant.

Les classes de contamination suivantes sont définies pour le FC (Hakanson, 1980, Bonnail *et al.*, 2016) : $FC < 1$ (contamination nulle), $1 \leq FC < 3$ (contamination modérée), $3 \leq FC < 6$ (contamination considérable), $6 \leq FC$ (contamination très élevée).

2.7.6 Indice de la charge de pollution (PLI)

L'indice de charge de pollution (PLI) a été introduit pour évaluer le niveau de pollution par les métaux. De plus, il permet de fournir des informations et des conseils nécessaires aux décideurs politiques sur le niveau de pollution d'un écosystème aquatique (Tomlinson *et al.*, 1980; Chen *et al.*, 2015; Bhutiani *et al.*, 2017).

Il est calculé par la formule suivante (équation 2.17) :

$$PLI = (Cf_1 \times Cf_2 \times Cf_3 \times \dots \times Cf_n)^{\frac{1}{n}} \quad (2.17)$$

Où : FC est le facteur de contamination déterminé selon la méthode décrite au point 2.7.5 et n est le nombre d'éléments. Selon Tomlinson *et al.*, 1980; El-Amier *et al.*, 2017), les échantillons sont classés comme suit suivant les valeurs de PLI : $PLI < 1$ (pas de pollution) et $PLI > 1$ (pollution).

2.8 Conclusion

Au Canada en général, et au Québec en particulier, il y a un grand nombre d'études sur les impacts des activités minières sur l'environnement. Cependant, ces études sont basées sur la thématique de la contamination minière par les métaux (Aubertin *et al.*, 2002; Ripley *et al.*, 1996). Peu de publications scientifiques font référence au gisement Marban, particulièrement d'un point de vue géologique et minéralogique (Imreh, 1984; Doucet *et al.*, 2007; Goutier et Melançon, 2007; Beaucamp, 2010). Dans la présente étude, la caractérisation géo environnementale du gisement Marban forme la base de notre recherche. De plus, il faudrait ajouter la présence dans les différentes lithologies du gisement Marban, des métaux tels que le Ba, le Co, Cu, le Cr et le Ni qui sont présents avec des teneurs dépassant les limites permises pour la province géologique du Supérieur. En effet, les travaux antérieurs et récents ont permis de mettre en évidence la présence de minéraux sulfurés à Marban. En considérant les processus d'oxydation et de dissolution, des phases porteuses peuvent libérer le Ba, le Co, le Cu, le Cr et le Ni dans l'environnement. Cependant, les fonds géochimiques de ces 5 métaux sont encore à approfondir afin d'élucider la différence qui existe entre les fonds géochimiques fixés par le MELCC et ceux réellement trouvés dans la zone d'étude. Signalons que les régions terrestres à travers le monde ont des signatures géochimiques propres, correspondant au fond géochimique. En outre, le fond géochimique des sols varie d'une région à l'autre, en fonction du matériau parental ou de l'existence d'une zone naturellement minéralisée (Oursel, 2013).

Dans la présente étude, pour distinguer les contaminations dues aux apports anthropiques des teneurs naturelles (fonds géochimiques) en ETM, un accent est mis sur les points suivants : la détermination des fonds géochimiques de 5 métaux susmentionnés; la détermination de la contamination métallique à l'aide d'outils de quantification (le facteur d'enrichissement (FE), l'indice de géoaccumulation ($I_{géo}$), etc.) en fonction du fond géochimique calculable, ou dans le cas contraire, de la concentration moyenne de l'ETM comme celle de la croûte continentale mondiale (UCC pour Upper Crust Continent, Wedepohl, 1995). La réalisation des essais cinétiques en mini-cellule d'altération sur huit lithologies du gisement Marban incluant : le basaltes, la komatiite, les roches intrusives (granite, gneiss), les roches intrusives felsiques (diorite, gabbro, péridotite) et la granodiorite. De plus, il a été choisi d'effectuer des essais cinétiques en colonne au laboratoire sur les résidus miniers de deux parcs à résidus miniers (Siscoe et Sullivan) qui se trouvent dans le sous-bassin de la rivière Milky à l'intérieur duquel est situé notre secteur d'étude. Pour les fins de l'étude, les essais en mini-cellules d'altération et les essais en colonne ont été choisis respectivement pour les stériles du gisement Marban et les rejets de concentrateur de deux parcs à résidus miniers (Siscoe et Sullivan). Ce choix a permis de mesurer les teneurs des métaux solubles susceptibles de passer facilement en solution dans les eaux de drainage et de prédire le DMA.

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre commence par la présentation de la zone à l'étude, et ensuite les protocoles d'échantillonnage ainsi que les méthodes d'analyses qui ont été utilisées pour l'obtention des résultats de ce travail.

3.1 Présentation de la zone d'étude

3.1.1 Localisation

La zone d'étude couvre une superficie de 166 km² à l'ouest nord ouest de la ville de Val-d'Or, en Abitibi au Canada entre 48° 03' et 48° 11' de latitude Nord entre 77° 50' et 78° 20' de longitude Est, et elle est incluse dans le sous-bassin de la rivière Milky. La zone d'étude possède une longue histoire minière. Son périmètre a été déterminé de façon à inclure quatorze mines actives et fermées de production d'or situées dans le sous-bassin : mines actives (Goldex, Kiena) et mines fermées (Camflo, Mine École, Shawkey, Kierens, Malartic Goldfields 1(LTA), Malartic Goldfields 2, Malartic Hygrade, Marban, Norlartic, Siscoe, et Sullivan) (Figure 3.1).

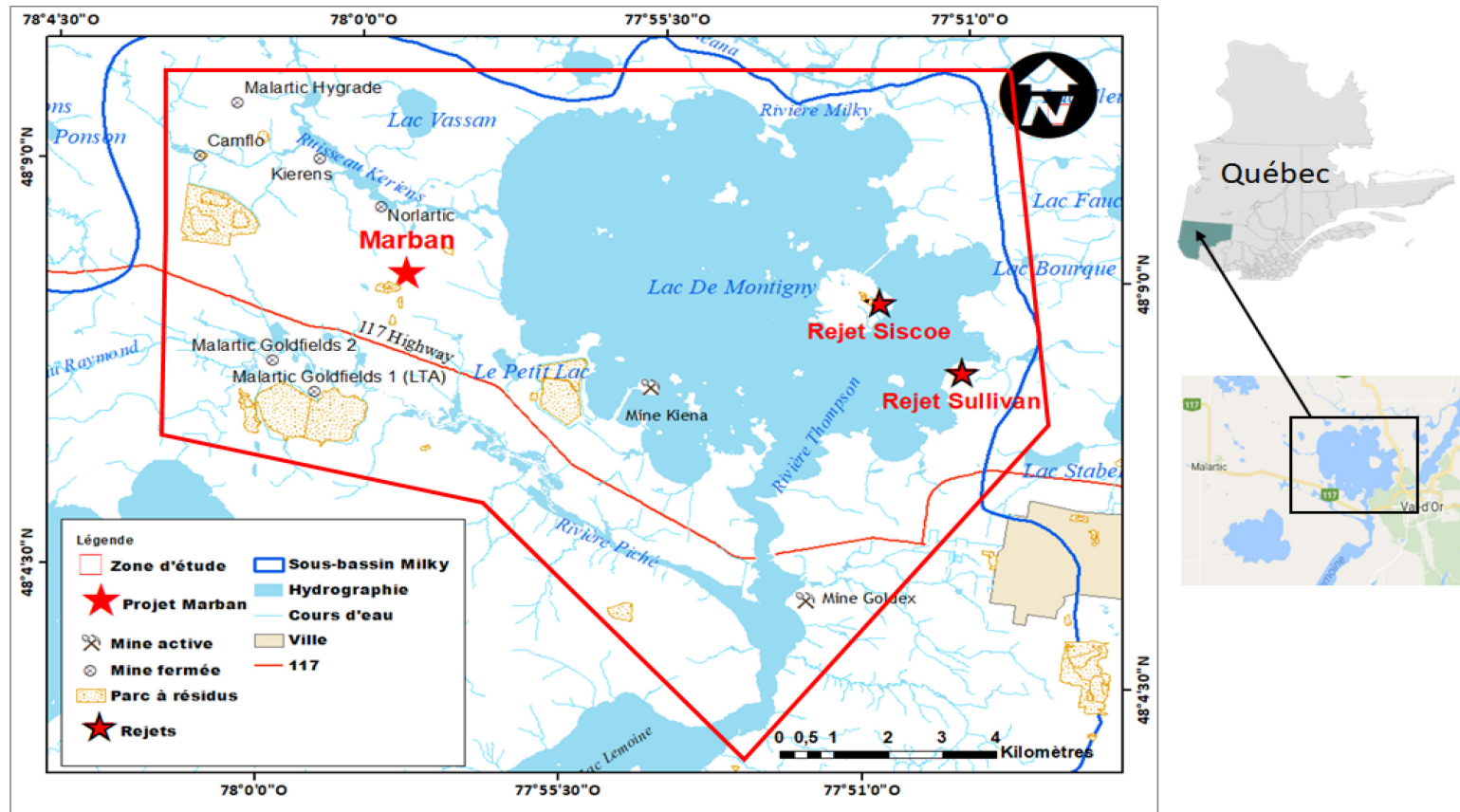


Figure 3.1 Localisation de la zone d'étude

3.1.2 Contexte géologique de la zone d'étude

La zone d'étude appartient à la région physiographique du Bouclier canadien qui est constituée en grande partie de roches volcaniques de l'ère précambrienne. La zone à l'étude fait partie de la sous-province de l'Abitibi. L'Abitibi est la sous-province géologique au monde ayant la plus vaste étendue de roches volcano-sédimentaires archéennes. La géologie de la zone à l'étude est illustrée à la Figure 3.2, et elle est connue pour ses gisements d'or, d'argent, de cuivre et de zinc (MRNF, 2012).

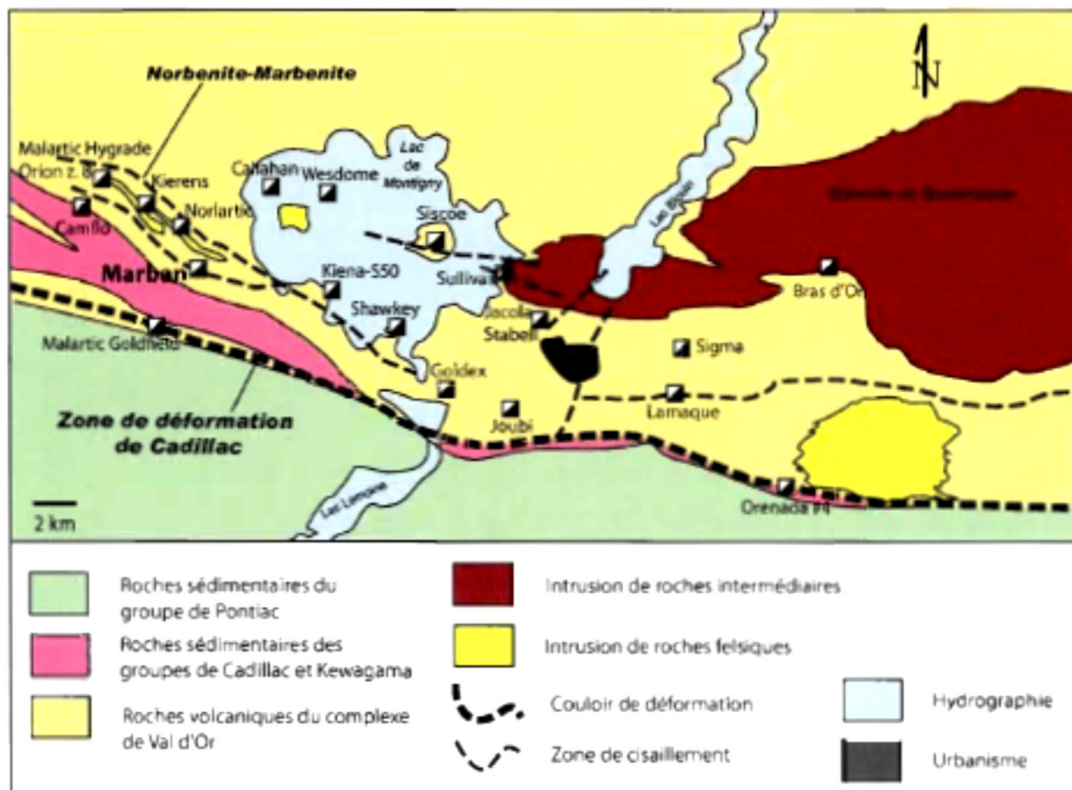


Figure 3.2 Carte géologique simplifiée de la région de Val-d'Or et localisation des principales mines, modifiée de Goutier et Melançon, 2007, et de Doucet et al., 2007 dans Beaucamp, 2010)

La zone d'étude est située dans la province géologique du Supérieur (2,5 à 4 milliards d'années), dans la sous-province géologique de l'Abitibi et celle du Pontiac, au sud de la faille du Cadillac. Elle est caractérisée par une alternance de bandes de roches volcaniques (40 %) et sédimentaires (10 %) et de diverses intrusions granitoïdes d'âge Archéen (Vincent, 1995).

D'un point de vue minéralogique, l'étude de Modélaur (2007) présente les associations minéralogiques de quatre différents échantillons des roches de deux lithologies principales (basaltes et komatiites) du gisement Marban (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 Composition minéralogique des basaltes et komatiites associés au gisement Marban (Modélaur, 2007)

Lithologie	Composition minéralogique
Basalte	Chlorite (35%); Plagioclase (20%); Quartz (20%); Carbonate (4%); Tourmaline (trace); Rutile + Ilménite + Magnétite + Hématite (4%); Pyrite (6%); Pyrrhotite (trace); Chalcopyrite (trace); Tellurure/Galène (trace)
Komatiite	Carbonate (50%); Quartz (20%); Muscovite (15%); Albite (10%); Rutile + Ilménite + Magnétite + Hématite (3%); Pyrite (1%); Pyrrhotite (trace); Chalcopyrite (trace)
Basalte	Chlorite (40%); Albite (15%); Carbonate (12%); Plagioclase (10%); Quartz (8%); Tourmaline (trace); Rutile + Ilménite + Magnétite + Hématite (3%); Pyrite (12%), Pyrrhotite (trace); Chalcopyrite (trace)

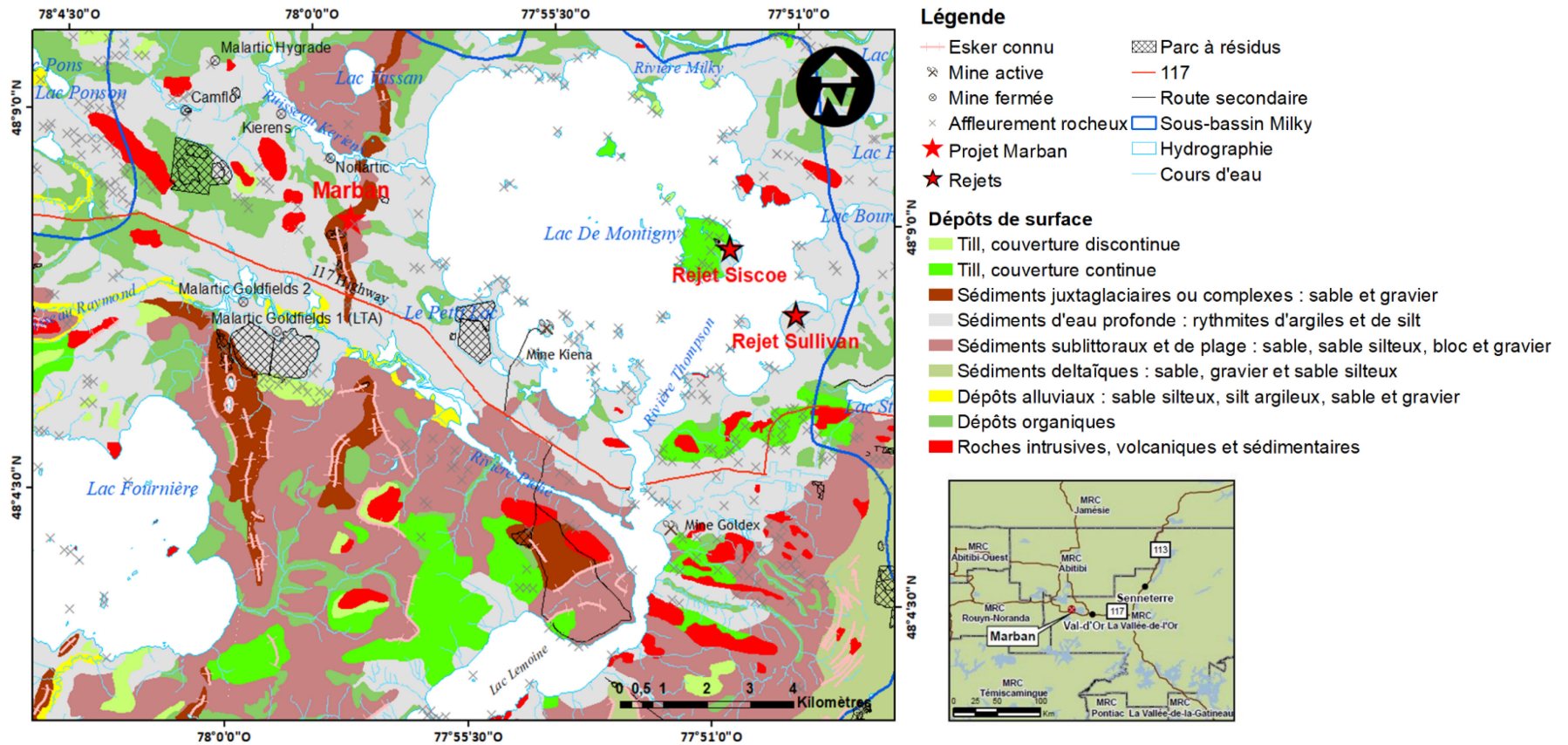
3.1.3 Climat et relief

Le climat de la région d'Abitibi-Témiscamingue est du type continental tempéré froid, qui se caractérise par la variabilité et l'instabilité des températures, de fortes amplitudes thermiques annuelles, ainsi que des précipitations irrégulières.

La zone d'étude a un relief plutôt plat dont l'élévation est en moyenne de 300 m au-dessus du niveau de la mer. Le relief a été entièrement remodelé par l'inlandsis Laurentien lors de la dernière glaciation qui aurait atteint son développement maximal il y a 21 000 ans (Dyke et Prest, 1987). Lors de cette avancée, la force du mouvement des glaciers a érodé la roche-mère en place et emprisonné sable, graviers et blocs erratiques qui se sont faits remanier par la suite.

D'après Robitaille et Allard (2007), la déglaciation de la région a commencé il y a environ 9000 ans. Les processus d'érosion, de transport et de sédimentation ont créé différents types de dépôts meubles dans la région, dont de nombreux eskers et moraines (Veillette, 2003).

Selon les données disponibles, la zone d'étude est recouverte de quatre unités principales de dépôts meubles qui sont le till, les dépôts glacio-lacustres profonds, les dépôts de silt, sable et gravier, ainsi que les sédiments organiques (Figure 3.3). Il y a aussi quelques affleurements ponctuels du substrat rocheux ainsi que des dépôts anthropiques (stériles et résidus miniers) liés aux activités industrielles de l'usine Camflo, de la mine Kiena et des anciennes mines.



3.2 Méthodes

Les échantillons d'eaux de surface et souterraines, des sédiments de fond, des résidus miniers et des carottes de forage du gisement de Marban ont été prélevés conformément aux protocoles d'échantillonnage en vigueur au Québec (MDDEP, 2008). Reimann *et al.*, 2008 proposent qu'un prélèvement d'au moins 30 échantillons soit effectué de manière aléatoire pour une bonne représentativité des échantillons et des analyses statistiques.

Pour cette étude, les échantillons des eaux de surface, des sédiments de fond, des résidus miniers et des roches répondent à la condition susmentionnée, alors que le nombre d'échantillons pour les eaux souterraines et les carottes de sédiments est inférieur à 30. Reimann *et al.* (2008) préconisent l'utilisation des tests statistiques non paramétriques pour un échantillonnage de moins de 30 ($N \geq 6$).

3.2.1 Échantillonnage des eaux

3.2.1.1 Eaux de surface

Les sites d'échantillonnage pour les eaux de surface ont été échantillonnés au moins une fois. Le choix des points d'échantillonnage dans le sous-bassin de la rivière Milky a été déterminé en fonction des voies d'accès et en vue de couvrir tout le sous-bassin versant de la rivière Milky. Les échantillons ont été prélevés respectivement en juillet 2012 (été), juillet 2013 (été) et en février 2014 (hiver). Les coordonnées géographiques des sites d'échantillonnage ont été déterminées à l'aide d'un GPS de marque Garmin 76 CSX et des feuillets SNRC 32C04 et 32D01.

Tous les flacons de prélèvement en polypropylène (PP) ont été fournis par le laboratoire H2B Lab de Val-d'Or. Chaque flacon est rempli d'acide chloridrique jusqu'au 2/3 de sa capacité et est laissé pendant 24 h. Passées ces 24 h, le flacon est retourné et laissé reposer encore 24 h. Finalement, les flacons sont vidés et nettoyés au moins trois fois à l'eau déminéralisée et mis à sécher à 45°C dans une étuve. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une canne fixée sur un flacon de 250 ml en polypropylène (PP) pour l'analyse des ETM. Le flacon est préalablement préparé au laboratoire H2B Lab et acidifié à l'acide nitrique (HNO₃) bidistillé 16.7 dans l'objectif de stabiliser les solutions à pH < 2 (CEAEQ, 2012).

Sur le terrain, les paramètres physicochimiques tels que la température, le pH, les matières en suspension (MES), le Eh, la conductivité et la salinité ont été mesurés en tous les points de prélèvement à l'aide d'un appareil Multi paramètre Probe H 9828 de terrain avec sonde autonome pH/ORP, CE/Turbidité, température. La qualité des mesures sur le terrain a été contrôlée grâce à l'utilisation d'étalons certifiés HANNA.

Tous les échantillons après prélèvement sont conservés dans une glacière avec « *icepak* » pour les maintenir à une température de 4°C, et dans un délai de 4 à 5 heures déposés au laboratoire. Trente (30) échantillons d'eaux de surface ont été prélevés en juillet 2012, juillet 2013 et février 2014 autour du gisement Marban (Figure 3.4) afin d'évaluer les impacts éventuels des activités minières sur la qualité des eaux. Les flèches rouges indiquent le sens d'écoulement d'eau.

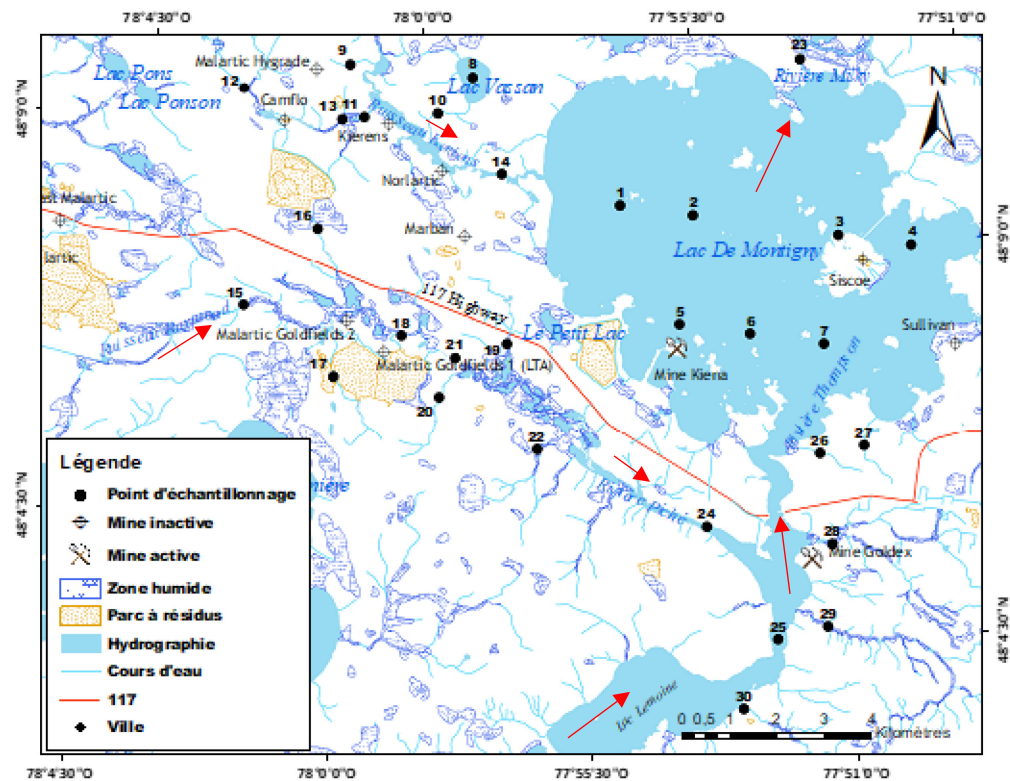


Figure 3.4 Carte d'échantillonnage des eaux de surface et des sédiments de fond

3.2.1.2 Eaux souterraines

Les forages de diamètre de 210 mm ont permis l'installation de puits de 51 mm de diamètre constitués d'un tubage en CPV terminés par une crépine. L'installation de tous les puits d'observation a été complétée par la mise en place de bouchons étanches recouvrant le tubage du puits et de protecteurs hors sol cadanassés. Les échantillons d'eaux souterraines ont été prélevés dans le gisement Marban à l'aide d'une pompe électrique immergée 12 V Hautes performances PVC constituée d'un tubage de polyéthylène muni à son extrémité d'une valve à bille. Tous les flacons de prélèvement en polypropylène (PP) ont été fournis par le laboratoire H2Lab de Val d'Or. Chaque flacon de 250 ml est rempli d'acide jusqu'au 2/3 de sa capacité et est laissé pendant

24 h au repos. Passées ces 24 h, le flacon est retourné et laissé encore 24 h au repos. Finalement, les flacons sont vidés et nettoyés au moins trois fois à l'eau déminéralisée et mis à sécher à 45°C dans une étuve. Le prélèvement d'échantillons d'eaux souterraines a été fait dans des puits d'observation installés dans le roc avec une portion crépinée. Avant chaque prélèvement, le puits d'observation a été purgé pendant au moins 1 heure et le prélèvement est effectué après la remontée de l'eau.

La séquence d'échantillonnage avec des flacons préparés préalablement au laboratoire a été la suivante : le premier volume d'eau a été prélevé dans un flacon de 250 ml en polypropylène (PP) non acidifié pour l'analyse des anions; le deuxième volume a été prélevé dans un flacon de 250 ml en polyéthylène acidifié à l'acide nitrique (HNO_3) pour l'analyse des cations. Les échantillons d'eau souterraine pour analyse ont été filtrés sur le terrain à l'aide d'un filtre 0,45 μm . Le point 3.2.1.1 précise la manière dont les échantillons d'eau souterraine ont été conservés et acheminés au laboratoire pour les analyses des métaux, et sur le terrain, les paramètres physicochimiques tels que la température, le pH, les matières en suspension (MES), le Eh, la conductivité et la salinité ont été mesurés en tous les points de prélèvement à l'aide d'un appareil Multi paramètre Probe H 9828 de terrain avec sonde autonome pH/ORP, CE/Turbidité, température. La qualité des mesures sur le terrain a été contrôlée grâce à l'utilisation d'étalons certifiés HANNA. Douze (12) échantillons d'eaux souterraines ont été prélevés en juillet 2013 dans le gisement Marban (Figure 3.5) afin d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux.

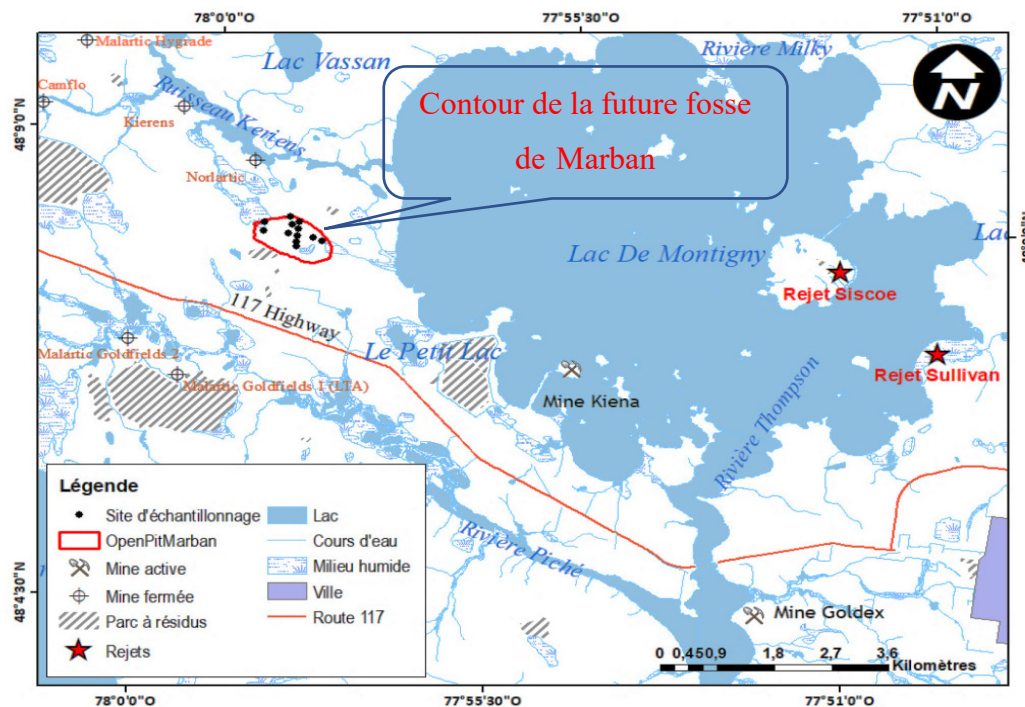


Figure 3.5 Carte d'échantillonnage des eaux souterraines à Marban

3.2.2 Échantillonnage des sédiments de fond des rivières et des lacs

Les prélèvements des sédiments ont été réalisés à l'aide d'une benne Ponar munie d'un câble et les échantillons ont été placés dans des contenants en verre brun avec couvercle de 250 ml sans agent de conservation. À chaque point d'échantillonnage, toutes les parois de la benne ont été nettoyées avec une brosse, de l'eau et un détergent à pH neutre. Enfin, la benne est rincée trois fois à l'eau déminéralisée pour enlever le détergent. Trente (30) échantillons de sédiments de fond ont été prélevés en juillet 2012 et juillet 2013 aux mêmes points d'échantillonnage que ceux des rivières et du lac De Montigny pour le prélèvement des eaux de surface (Figure 3.4).

3.2.3 Échantillonnage des rejets de concentrateur

Les échantillons de résidus miniers ont été prélevés respectivement dans les parcs à résidus miniers des deux anciennes mines Siscoe et Sullivan durant l'été 2012 (Figure 3.6). Les prélèvements ont été faits suivant une maille régulière de 20 m x 20 m. Les prélèvements de résidus miniers ont été faits à l'aide d'une tarière à main et les échantillons ont été placés dans des contenants en polypropylène (PP) avec couvercle de 500 ml sans agent de conservation. À tous les points d'échantillonnage, la tarière à main a été nettoyée avec une brosse, de l'eau et un détergent à pH neutre. Enfin, la tarière à main a été rincée trois fois à l'eau déminéralisée pour enlever le détergent. Les échantillons de résidus miniers ont été identifiés, hermétiquement fermés et placés dans une glacière avec « *icepak* » pour refroidissement en attendant d'être acheminés au laboratoire à chaque fin de journée.

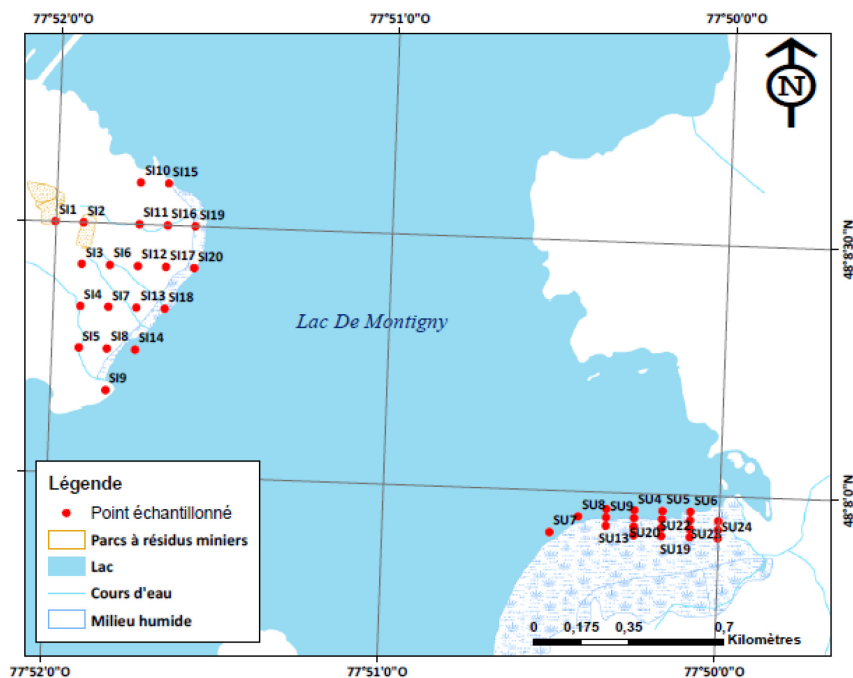


Figure 3.6 Carte des points d'échantillonnage des réjets de concentrateur

3.2.4 Échantillonnage des carottes de forage du gisement Marban

Les roches ont été échantillonnées à la carothèque sur le site Marban à l'aide d'un marteau de géologue enveloppé de nylon à chaque prélèvement pour éviter la contamination. Les zones d'échantillonnage ont été choisies de manière à mieux caractériser toutes les lithologies principales et secondaires du gisement Marban tel qu'illustré à la Figure 3.7. Les stériles miniers ont été échantillonnés pour réaliser des analyses des métaux. Un total de 273 forages (Figure 3.8) a été échantillonné pour 4445 échantillons de réparti de la manière suivante : 2081 échantillons de basalte, 1108 de komatiite, 747 de granodiorite, 243 de diorite, 132 de péridotite, 59 de granite, et 27 de gneiss.

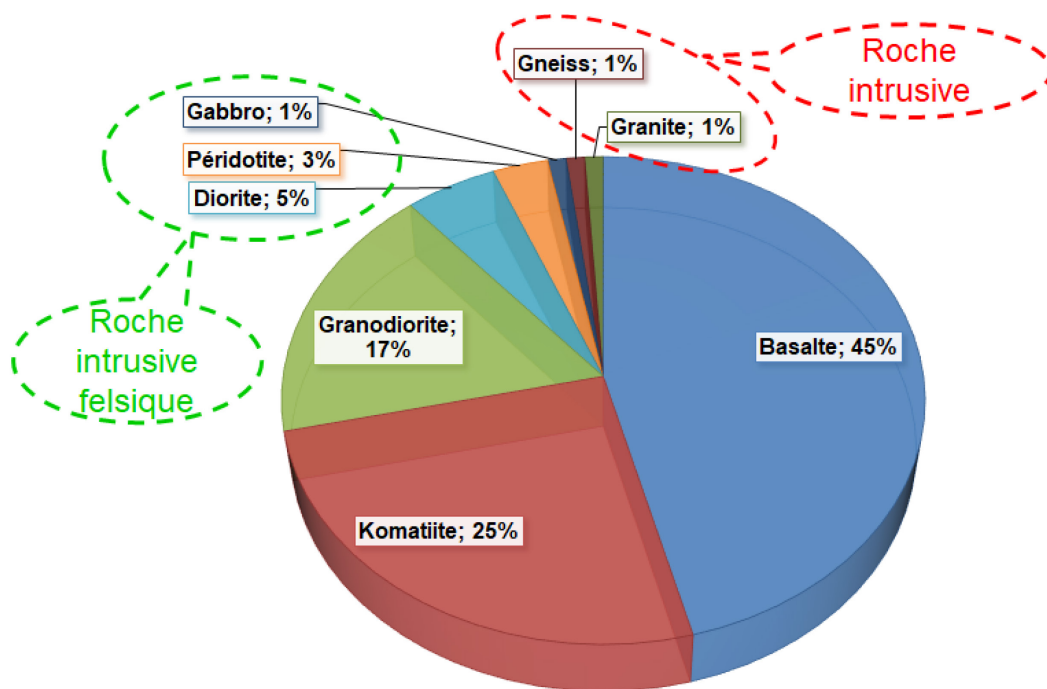


Figure 3.7 Répartition des lithologies au niveau du gisement Marban

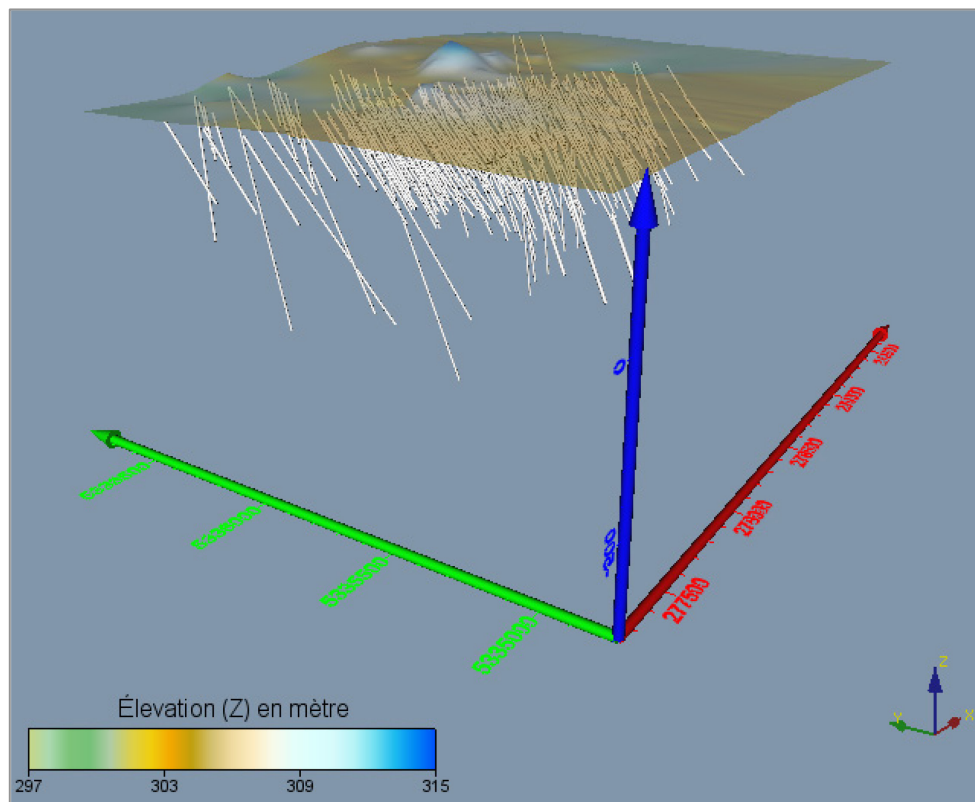


Figure 3.8 Localisation des 273 forages au niveau du gisement Marban

3.3 Techniques d'analyses

Cette section présente les différentes méthodes qui ont été utilisées pour la caractérisation physico-chimique et minéralogique des échantillons des eaux de surfaces et souterraines, des sédiments de fond, des résidus miniers et des carottes de forage d'exploration tel qu'illustré à la Figure 3.9.

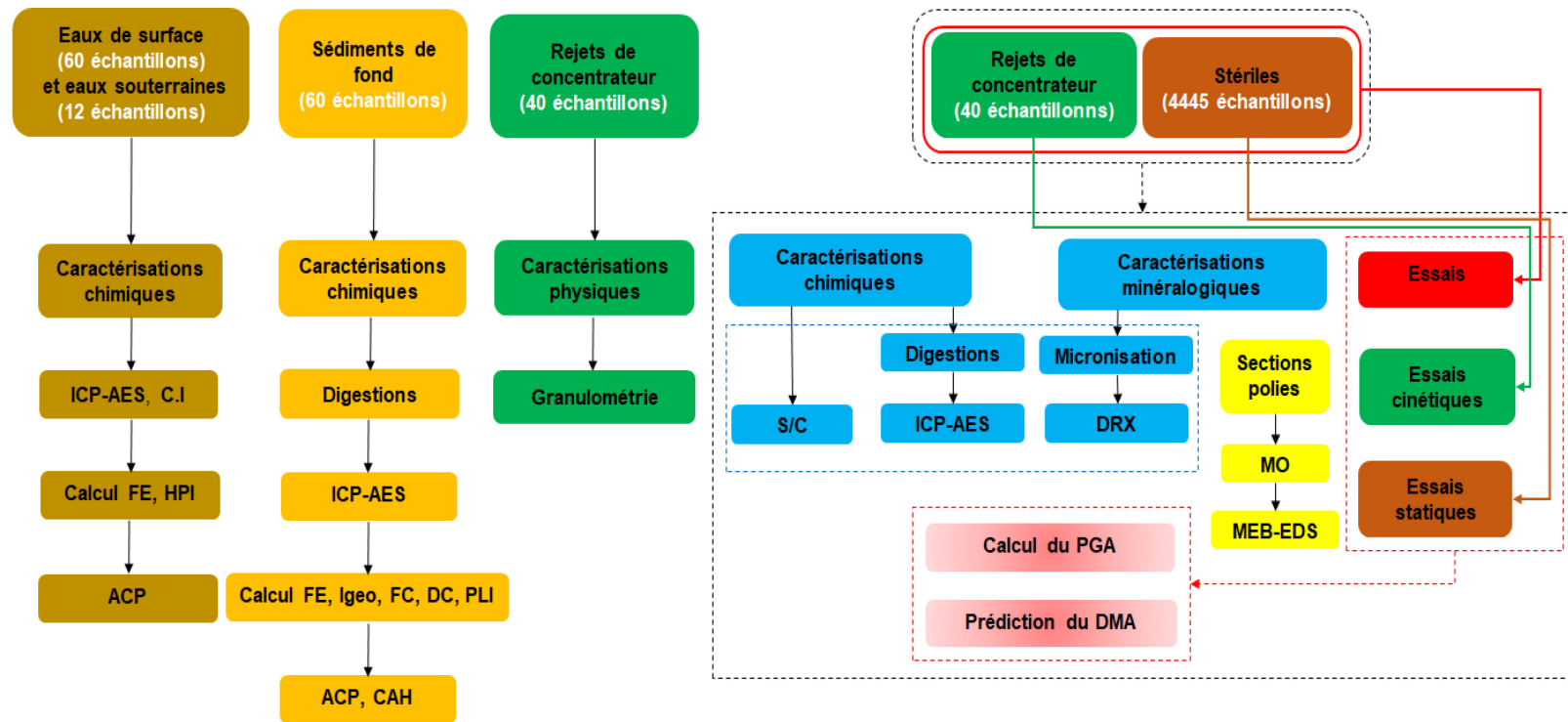


Figure 3.9 Méthodologie de caractérisation

3.3.1 Analyses chimiques des eaux

Les échantillons des eaux de surface et souterraines ont été analysés pour les paramètres suivants : le pH, la conductivité, le potentiel d'oxydo-réduction, le nitrate, le bicarbonate, le sulfate et les métaux.

3.3.1.1 Détermination des ETM

Au laboratoire, l'échantillon d'eau de 40 mL est introduit dans un tube de 50 ml dans lequel 0,8 ml d'acide nitrique 20 % et 0,8 ml d'acide chlorhydrique 20 % sont ajoutés. La solution est chauffée à 95 ± 3 °C dans l'étuve pendant 2 heures. Après refroidissement, le dosage des ETM (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS). Les résultats sont exprimés en mg/l pour chacun des métaux dosés. Les résultats finaux sont exprimés mg/l d'échantillon selon l'équation 3.1 (CEAEQ, 2011).

$$C = (((A - T) \times B) / D) \times F \quad (3.1)$$

Où :

C : concentration du métal dans l'échantillon (mg/l) ;

A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l) ;

T : concentration du métal dans le témoin (mg/l)

B : volume final de l'échantillon (ml) ;

D : volume initiale de l'échantillon (ml) ;

F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

3.3.1.2 Mesure des anions

La chromatographie ionique a été utilisée pour l'analyse des anions (HNO_3^- , NO_3^- et SO_4^{2-}). Sur le terrain, les paramètres physicochimiques tels que la température, le pH,

les matières en suspension (MES), le Eh, la conductivité et la salinité ont été mesurés en tous les points de prélèvement à l'aide d'un appareil Multi paramètre Probe H 9828 de terrain avec sonde autonome pH/ORP, CE/Turbidité, température. La qualité des mesures sur le terrain a été contrôlée grâce à l'utilisation d'étalons certifiés HANNA.

3.3.2 Analyses physico-chimiques des solides

Les échantillons des sédiments de fond des rivières ont été analysés pour le pH, la conductivité, le potentiel d'oxydo-réduction et les métaux. Les échantillons de roches de carottes de forage et de résidus miniers ont été analysés pour les métaux, la détermination de carbone et de soufre, la caractérisation minéralogique ainsi que les mesures de pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, acidité/alcalinité, sulfates et ions dissous sur le lixiviat.

3.3.2.1 Déterminations des concentrations des ETM dans les sédiments de fond

Dans la première étape, l'échantillon de sédiment d'environ 0,5 g est introduit dans un tube de 50 mL dans lequel 1,5 mL d'acide nitrique 70 % et 4,5 mL d'acide chlorhydrique 30 % sont ajoutés.. Dans une seconde étape, les dosages sont effectués respectivement à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique à source ionisante au plasma d'argon (ICP-OES) pour les sédiments et d'un spectromètre à torche plasma (ICP-AES) pour les roches et les résidus miniers. L'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur. Les métaux contenus dans l'échantillon sont atomisés dans le nébuliseur et ionisés dans le plasma. Ensuite, les émissions sont lues par deux détecteurs et analysées par un logiciel de traitement de données. La concentration d'un élément est déterminée par une comparaison entre l'intensité de la lumière spécifique émise entre l'échantillon par rapport à celles de solutions étalons.

La minéralisation des échantillons de sédiments se fait conformément à la méthode d'analyse MA-MET 4.0 (CEAEQ, 2008) : un échantillon de sédiment d'environ 0,5 g introduit dans un tube de 50 ml en y ajoutant 1,5 ml de HNO₃ 70 % est agité. L'échantillon a été laissé au repos pendant 2 heures à la température ambiante. Par la suite, il y a eu un ajout successif de 4,5 ml de HCl 30 %, et la solution est agitée entre chaque ajout. Ensuite, on laisse reposer la solution pendant 1 heure à la température ambiante. Puis, on transfère le tube dans le bloc à digestion et on augmente graduellement la température jusqu'à atteindre 95°C. Ensuite, on laisse la solution à cette température pendant la nuit, de façon que le contenu du tube soit sec. Après refroidissement, les parois du tube ont été rincées avec environ 10 ml d'eau déminéralisée, puis chauffées pendant 1 heure à 95°C. Par la suite, la solution a été refroidie à la température ambiante et a été complétée au trait de jauge de 25 ml avec de l'eau déminéralisée. Enfin, la solution a été agitée et filtrée. Les concentrations en Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni et Zn ont été dosées avec le spectromètre d'émission au plasma.

3.3.2.2 Détermination des métaux dans les roches

La minéralisation des échantillons de roches se fait conformément à la méthode d'analyse MA. 200 – Mét. 1.2 (CEAEQ, 2011) : l'échantillon de roche d'environ 1 g est introduit dans un tube en y ajoutant 4 ml de HNO₃ 50 % pour 10 ml d'HCl 20 %, puis chauffé pendant 30 minutes à 95°C. Après refroidissement, la solution est filtrée à la température ambiante et le volume est complété au trait de jauge de 100 ml avant analyse par spectrométrie à torche plasma (ICP-AES). Les résultats finaux sont exprimés mg/l d'échantillon selon l'équation 3.2 (CEAEQ, 2011).

$$C = (((A - T) \times B) / D) \times F \quad (3.2)$$

Où : C : concentration du métal dans l'échantillon (mg/kg);

A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l);

T : concentration du métal dans le témoin (mg/l);

B : volume final de l'échantillon (l);

D : poids d'échantillon est exprimé sur basse sèche (g);

F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

3.3.2.3 Analyse par FRX

La spectrométrie de fluorescence à rayons X (FRX) a été utilisée pour l'analyse des ETM et des éléments majeurs pour les sédiments, les résidus et les roches. Un échantillon solide de 5 g d'échantillons de granulométrie inférieure à 38 μm sont combinés à un 1/2 gramme d'acide borique. Les comprimés d'acide borique (77,6 % O; 4,9 % H; 17,4 % C, pour 1/2 gramme) servant de liant, améliorent les propriétés mécaniques de l'échantillon (Beckhoff *et al.*, 2006). Ensuite, la pastille est passée sous presse hydraulique automatique de 25 tonnes pendant 10 minutes. Enfin, la matière est bombardée avec des rayons X et elle réémet de l'énergie sous forme de rayons X, un processus appelé fluorescence. La concentration d'un élément est déterminée par une comparaison entre l'intensité des rayons X émis de l'échantillon par rapport à celles de standards solides certifiés.

3.3.2.4 Analyse de soufre/carbone

Les pourcentages de soufre et de carbone inorganiques des échantillons des roches et des résidus ont été déterminés par la fournaise à induction et par spectrophotométrie. L'échantillon sec de 0,1 à 0,5 g mélangé à une poudre accélératrice de fusion (fer et tungstène) est placé dans un creuset en céramique. Ce mélange est inséré dans la fournaise à induction à haute température (1350°C). Lors de l'analyse, la combustion est générée par la présence de l'oxygène gazeux, ce qui transforme le soufre en dioxyde

de soufre (SO₂) et le carbone en dioxyde en carbone (CO₂). La mesure de SO₂ et de CO₂ est effectuée par la spectroscopie infrarouge.

3.4 Essais de prédiction du PGA

La connaissance des phases minérales (carbonates, sulfures) et de la chimie des roches (stériles, minerais) et des résidus miniers d'un gisement minier ne suffisent pas à prédire la nature du drainage minier. Depuis les années 1970, plusieurs scientifiques ont développé un éventail de techniques pour la prédiction du drainage minier acide à partir d'essais statiques et cinétiques (Sobek *et al.*, 1978; Lawrence et Wang, 1997; Kwong et Ferguson, 1997; Skousen *et al.*, 1997; Jambor *et al.*, 2003; Stewart *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004; Villeneuve, 2004; Plante *et al.*, 2012 et Bouzahzah, 2013). Dans ce qui suit, sont décrits les essais statiques et cinétiques.

3.4.1 Essais statiques

Les essais statiques sont basés sur les résultats d'analyses et servent à faire la différence entre le potentiel d'acidité (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) des minéraux présents dans les résidus miniers et les stériles (Price *et al.*, 1997). Dans la littérature, différents essais statiques standards sont présentés dans NEDEM (2009), Aubertin *et al.* (2002), Plante (2004) et Blowes *et al.* (2014). Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode Acid-Base Accounting (ABA) de Sobek *et al.*, (1978) et la méthode ABA modifiée par Lawrence et Wang (1997).

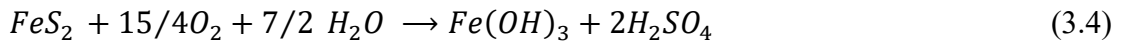
- Méthode ABA (Sobek *et al.*, 1978)

La concentration de soufre total est utilisé pour le calcul du potentiel d'acidité (PA). On estime que tout le soufre sulfure s'oxyde après la réaction pour produire l'acide sulfurique. Lawrence (1990) propose l'utilisation seulement de la teneur de soufre

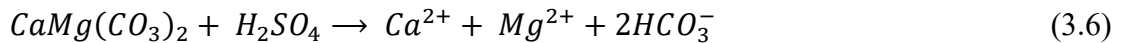
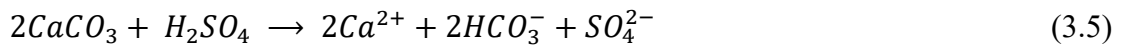
sulfure dans le calcul du potentiel de génération d'acide. Le PA est exprimé en équivalent kg calcite par tonne de rejets, c'est-à-dire en masse équivalente de calcite par unité d'échantillon. L'équation 3.3 est utilisée pour le calcul de PA d'après la formule suivante :

$$PA = \%S_{tot} \times 31,25(kgCaCO_3 eq/t) \quad (3.3)$$

Où : 31,25 est le facteur de conversion stœchiométrique et d'unités. Ce facteur de conversion est basé sur l'oxydation de la pyrite par l'oxygène et l'eau qui produit le DMA (équation 3.4).



Une mole de pyrite (FeS_2) contient deux moles de soufre, qui après oxydation forme deux moles d'acide sulfurique. Les équations 3.5 et 3.6 montrent que pour neutraliser une mole d'acide sulfurique, il faut deux moles de calcite, tandis qu'une seule mole de dolomite est suffisante pour neutraliser une mole d'acide sulfurique (équation 3.6), ce qui fait qu'elle a un grand potentiel de neutralisation par rapport à celui de la calcite.



Eu égard à ce qui précède, on peut également déterminer le potentiel d'acidité des sulfures (PAS) avec l'équation 3.7 suivante :

$$PAS = \%S_{sulfures} \times 31,25(kgCaCO_3 eq/t) \quad (3.7)$$

où $\% S_{sulfures} = (\% S_{total} - \% S_{sulfates})$ est le pourcentage de soufre provenant des sulfures. $\% S_{sulfates}$ est le pourcentage de soufre provenant des sulfates.

Pour l'interprétation des essais statiques, une comparaison est faite entre le PN et le PA pour la classification des rejets miniers. Deux critères ont été utilisés pour la classification incluant : le Potentiel Net de Neutralisation (PNN) ; et le ratio (RPN) entre le Potentiel de neutralisation (PN) et le Potentiel d'acidité (PA). Les critères de classification sont représentés à la Figure 3.10.

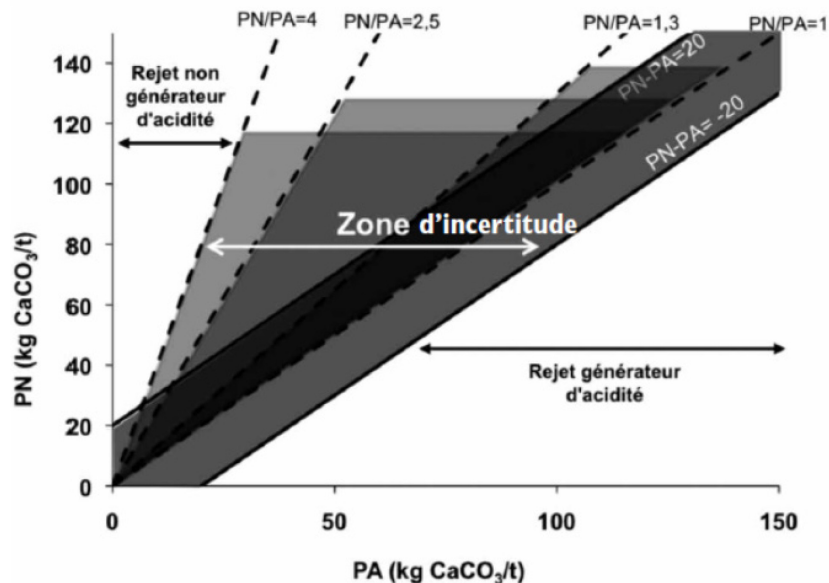


Figure 3.10 Représentation graphique de l'interprétation des tests statiques en fonction du PNN et du RPN : définition des zones de génération et de consommation d'acide, et d'incertitude (Tirée de Bouzahzah, 2013)

En fonction du PNN et RPN, plusieurs scientifiques ont proposé différentes interprétations pour la classification de matériaux telles que : le PNN de valeur comprise entre -20 kg CaCO₃/t et 20 kg CaCO₃/t, l'échantillon est considéré comme se trouvant dans la zone d'incertitude (Ferguson et Morin, 1991; Miller *et al.*, 1991); le

PNN supérieur à 20 kg CaCO₃/t suggère que l'échantillon est non générateur d'acide (Miller *et al.*, 1991) et, pour le PNN inférieur à 20 kg CaCO₃/t l'échantillon est considéré comme générateur d'acide (Ferguson et Morin, 1991). En considérant aussi le rapport RPN, pour une valeur de RPN inférieure à 1 et de PNN inférieur à -5 à 20 kg CaCO₃/t de matériel, l'échantillon est classé générateur d'acidité (Adam *et al.*, 1997; Ferguson et Morin, 1991; Morin et Hutt, 1994); RPN compris entre 1 et 2, l'échantillon à faible potentiel de génération d'acide et RPN supérieur à 2, l'échantillon est non générateur d'acide (NEDEM, 2009). Étant donné que le test ABA ne tient pas compte de la réactivité des matériaux, il est suggéré que la nature des sulfures présents dans le matériau soit prise en compte pour l'interprétation, et que l'échantillonnage soit effectué de manière adéquate pour ne pas fausser les résultats (Collon, 2003).

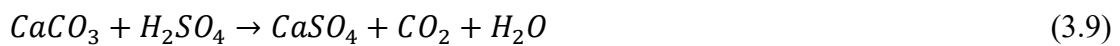
- Méthode ABA modifiée (Lawrence et Wang, 1997)

Cette méthode a été bien décrite dans Plante (2004), et elle suit la même démarche que celle de la méthode ABA originale (Sobek *et al.*, 1978), seulement la manière de déterminer le PA et le PN diffère d'une méthode à une autre. Dans le calcul du PA (équation 3.5), le soufre sulfure est considéré comme le seul élément générateur d'acidité. Le PN est déterminé par titrage acide-base, seulement la solution n'est pas chauffée (90°), et les éléments non réactifs à température ambiante ne sont pas pris en compte. L'apport des silicates dans la neutralisation n'est pas considéré à cause de leur faible cinétique de dissolution (Frostad *et al.*, 2002). Cependant, Plante *et al.* (2010) soutiennent que les silicates seuls sans la présence de carbonates dans les résidus miniers peuvent neutraliser l'acidité dans certains cas. Une autre modification de la méthode Sobek originale a été proposée par Kwong et Ferguson (1997) qui ont également procédé à l'élimination de l'étape de chauffage (90°C) de la solution tout en prolongeant la durée de l'essai de 48 h à une semaine. De plus, la prise en considération de la cinétique de dissolution des carbonates qui suit cet ordre : calcite > dolomite >

ankérite > sidérite (Blowes et Ptacek, 1994). Pour cette méthode, le potentiel de neutralisation des carbonates (PNC) peut bien être déterminé à l'aide du pourcentage du carbone inorganique obtenus par analyse réalisée par fournaise d'induction ou par spectrophotométrie. Le PNC est calculé grâce à cette équation 3.8 :

$$PNC = \% CO_2 \text{ inorganique} \times 22,74 \text{ kg } CaCO_3/t \quad (3.8)$$

Où : 22,74 est le facteur de conversion stœchiométrique et d'unités. Ce facteur de conversion est basé sur la neutralisation de l'acide par la calcite (équation 3.9) :



Dans cette étude, le potentiel de neutralisation des carbonates (PNC) a été calculé à partir de la concentration en carbone total obtenues en utilisant la fournaise à induction. Actuellement, cette façon de déterminer le PNC présente un manque de fiabilité du fait qu'elle ne prenne pas en compte la présence de sidérite ($FeCO_3$) ou encore d'autres espèces de carbone que les carbonates tels que le carbone organique, ainsi que les silicates qui peuvent être considérés comme acidivores. Cette méthode sous-estimerait donc le PN (Hornberger et Brady, 1998; Plante *et al.*, 2011).

L'étude de Plante *et al.* (2012) a proposé une modification du PNC qui tient compte de la teneur en sidérite (% massique) de l'échantillon. La méthode est appelée PNCC (Pouvoir de Neutralisation des Carbonates Corrigé) pour le carbone inorganique. L'équation 3.10 est utilisée pour calculer le PNCC d'après la formule (Plante *et al.*, 2012) :

$$PNCC = PNC - 8,64 \times (\% FeCO_3) \quad (3.10)$$

3.4.2 Essai cinétique en mini cellules d'altération (MCA)

Cinq essais en mini cellules ont été réalisés pour suivre la cinétique d'oxydation des échantillons de roches prélevés des carottes de forage représentatives des différentes lithologies du gisement Marban. La méthodologie suivie est celle qui a été développée par Cruz *et al.* (2001) pour l'évaluation de la réactivité des rejets miniers sulfureux. Cet essai consistait à altérer, d'une manière accélérée, les roches encaissantes afin de pouvoir évaluer l'évolution de leur réactivité (Villeneuve, 2004).

Ces essais cinétiques sont comparables aux versions réduites des essais en cellule d'humidité (norme ASTM D5744-96, 1998; 2001) et de Morin et Hutt (1997). En outre, l'essai en mini-cellules d'altération considéré comme plus agressif a été choisi puisqu'il donne des résultats avec une faible quantité d'échantillons (67 grammes), comparativement à d'autres types d'essais tels que les essais en colonne, les cellules d'humidité qui exigent une grande quantité d'échantillons pour des résultats similaires (Villeneuve, 2004; Plante, 2010).

La Figure 3.11 montre le schéma du montage d'essai en mini-cellule d'altération, tandis que la Figure 3.12 montre le montage tel qu'utilisé au laboratoire de l'unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).

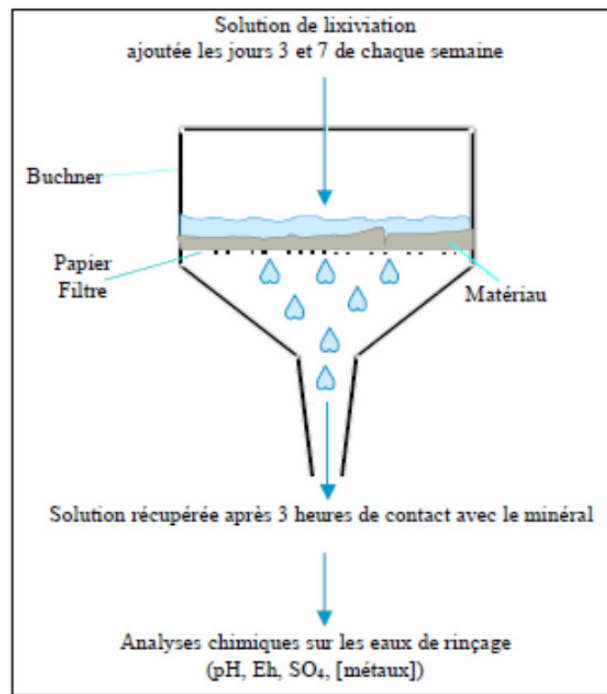


Figure 3.11 Schéma des essais en mini cellules d'altération (Cruz *et al.*, 2001)



Figure 3.12 Photo des mini cellules d'altération de cette étude

Pour la mise en place des mini cellules d'altération, 67 g d'échantillons secs en poudre préalablement broyés de granulométrie inférieure à 63 μm ont été déposés sur des entonnoirs de type Büchner de 10 cm de diamètre interne, sur un papier filtre de pores de 0,45 μm de diamètre; celui-ci est fixé sur l'entonnoir grâce à la graisse de silicone à vide. Pour empêcher la perte de particules, un géotextile a été placée entre le papier filtre et la paroi inférieure de l'entonnoir. Enfin, le Büchner a été monté sur un support sous lequel a été placé un erlenmeyer de 250 ml servant à la récupération des lixiviats. Les échantillons ont été lessivés 2 fois par semaine de la manière suivante : un premier rinçage tous les lundis et un deuxième rinçage tous les jeudis avec 50 ml d'eau déionisée; et l'eau déionisée en contact avec l'échantillon est laissée dans la mini cellule d'altération à l'air ambiant pour une durée de 4 heures. À l'aide d'une pompe à vide branchée sur l'erlenmeyer, le lixiviat est récupéré et pesé sur une balance pour connaître le poids de l'erlenmeyer et du lixiviat mis ensemble. Enfin, la soustraction du poids d'erlenmeyer est effectuée pour connaître le poids du lixiviat. Les paramètres analysés sont les suivants : le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la conductivité, l'alcalinité, l'acidité, le sulfate et les concentrations en métaux. Entre les rinçages, l'échantillon est laissé à l'air libre.

3.4.3 Essai cinétique en colonne

Deux essais cinétiques en colonne ont été effectués sur les rejets de l'usine de traitement des anciennes mines de Siscoe et de Sullivan à Val-d'Or. Ces essais ont été réalisés dans le but d'étudier les comportements géochimiques des rejets miniers des deux parcs à résidus miniers (Siscoe et Sullivan) qui sont situés dans le sous-bassin de la rivière Milky, et cela dans le cadre d'un état des lieux des sites aux alentours du gisement Marban. Avant de monter les 2 colonnes (SI et SU) et de commencer les essais, les 2 échantillons composites de rejets ont été soumis à une analyse granulométrique. La teneur en eau (W) et la densité relative (Dr) ont également été mesurées. Les caractéristiques de ces rejets miniers sont présentées au Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Caractéristiques et propriétés des rejets dans les colonnes

Colonne	Rejet de concentrateur	Masse de rejet (g)	D_r en g/cm^3	Teneur en eau initiale (W) %
SI	ancienne mine de Siscoe	10709,94	2,79	18,94
SU	ancienne mine de Sullivan	9451,76	2,73	20,68

Les essais ont été réalisés dans deux colonnes de PVC de 15 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur. Un géotextile placé sur une plaque perforée pour récupérer l'eau de rinçage a été posée au fond pour empêcher la migration des particules et permettre la circulation d'eau à partir d'une sortie percée au milieu de la base de la colonne.

La Figure 3.13 montre le schéma du montage d'essai en colonne, tandis que la Figure 3.14 montre le montage tel qu'utilisé au laboratoire de l'unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).

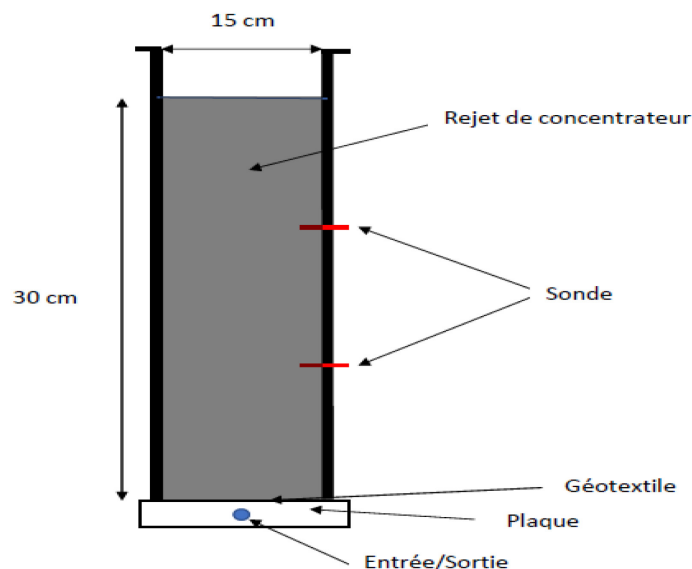


Figure 3.13 Coupe verticale d'une colonne

Une épaisseur de 30 cm d'échantillon a été placée dans la colonne par couches successives de 10 cm qui ont été compactées pour atteindre des porosités typiques respectives de 0,39 et 0,46 des rejets miniers des parcs à résidus miniers Siscoe et Sullivan. Les essais ont été effectués avec 7 rinçages mensuels avec un intervalle de 28 jours d'un rinçage à un autre. Les rinçages sont réalisés avec 2 L d'eau déionisée, à tous les mois, et l'eau reste en contact avec le matériel pendant 4 heures. Ensuite, la vanne est ouverte pour que l'eau puisse couler à travers un tuyau par gravité dans le bidon pour la récupération des lixiviats. Les paramètres analysés sont les suivants : le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la conductivité, l'alcalinité, l'acidité, les sulfates et les concentrations en métaux. De plus, les teneurs en eau volumiques sont mesurées à toutes les 6 heures à l'intérieur de rejet à l'aide de sondes placées dans la colonne, et les données sont récupérées avec le logiciel ECH20 Utility 1.77.

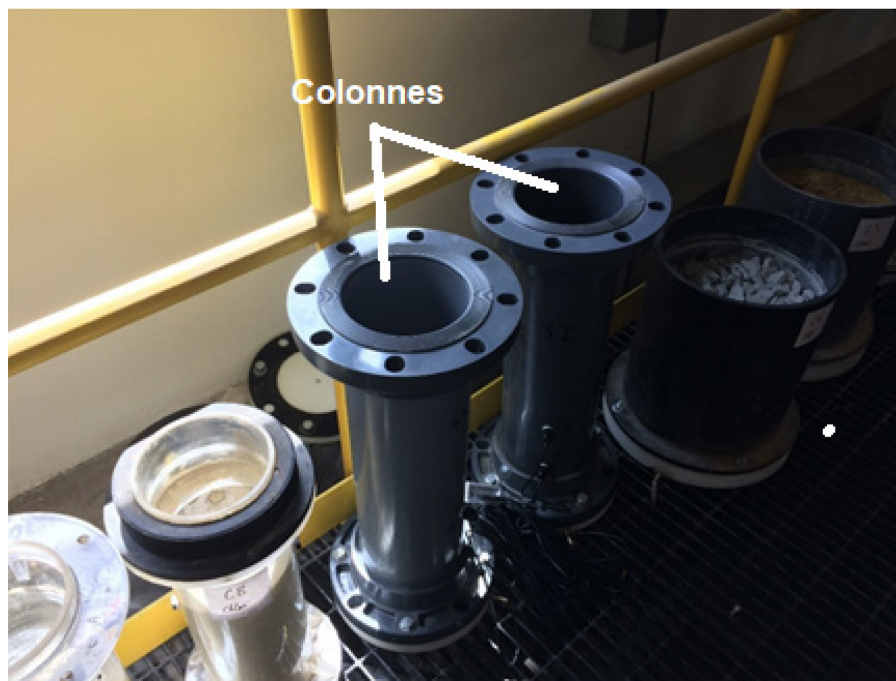


Figure 3.14 Photo des colonnes utilisées

3.5 Mesure d'acidité et d'alcalinité

Le titreur automatique 848 Titrino plus (Metrohm) a servi à la mesure d'acidité et d'alcalinité des lixiviats des essais en colonne sur les résidus miniers et des essais en mini cellules d'altération sur les échantillons des roches pulvérisées.

3.6 Mesure de pH, conductivité

La méthode MA. 200 – pH 1.1 a été utilisée pour mesurer le pH et la conductivité des sédiments de fond et des sols. Le ratio 1:2,5 d'échantillon non séché et de l'eau déminéralisée mis ensemble a été appliqué au lieu du ratio 1:1 pour avoir plus de fraction liquide permettant de plonger la sonde, puis agité mécaniquement durant 5 minutes. Les mesures de pH et de conductivité ont été faites sur la partie liquide surnageante.

3.7 Teneur en eau

La teneur en eau (% wt) des résidus miniers a été déterminée conformément par la méthode ASTM D2974-87 (1993) d'après l'équation 3.11 suivante :

$$\% \text{ wt} = [(A-B) \times 100]/A \quad (3.11)$$

Où : A : poids de l'échantillon humide en g

B : poids de l'échantillon séché à l'étuve (60°C) en g

3.8 Analyse granulométrique

La granulométrie des résidus miniers a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Masteriser qui a permis d'obtenir la distribution des diamètres des particules allant de 0,05 à 880 μm .

3.9 Détermination de la composition minéralogique des roches et résidus

3.9.1 Détermination minéralogique par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur des échantillons en poudre de 5 g et de granulométrie inférieure à 38 μm . La DRX a permis d'identifier les espèces minéralogiques et leur estimation qualitative et semi-quantitative. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X du diffractomètre en faisant varier l'angle d'incidence (θ), et à la fin le détecteur de l'appareil enregistre les rayons X diffractés selon la loi de Bragg (équation 3.12) :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.12)$$

Où : d est la distance atomique entre deux plans d'un même minéral ou la distance inter réticulaire; θ (thêta) est l'angle de diffraction d'un rayonnement; n est l'ordre de réflexion; λ est la longueur d'onde des rayons X.

3.9.2 Détermination minéralogique et chimique au MEB-EDS

Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) a permis de réaliser des analyses chimiques et minéralogiques des roches et des résidus miniers. Les échantillons analysés sont présentés sous forme de poudre recouverte d'une couche fine de carbone de 20 à 50

nm d'épaisseur. Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons qui produit des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon qui a été placé dans une chambre sous vide. Suivant les particules analysées, cette interaction génère plusieurs types d'émissions électroniques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger) et radiatives (photons : X, visibles, ultra-violet, infrarouge) (Bouzahzah, 2013). La chimie des minéraux contenus dans l'échantillon est analysée par l'EDS à partir des spectres (Salvarredy, 2008).

3.10 Calculs d'équilibre thermodynamique

Les calculs d'équilibre thermodynamiques sont utilisés afin de mieux comprendre le rôle des phases minéralogiques secondaires dans le contrôle de la mobilité des éléments traces métalliques dans les lixiviats des essais cinétiques. Les indices de saturation (SI) ont été utilisés pour indiquer si les lixiviats étaient saturés, sous-saturés ou sursaturés pour certains minéraux secondaires. Les indices de saturation (SI) ont été calculés à l'aide du logiciel VMINTEQ 3.1 (Felmy *et al.*, 1984), et de l'équation 3.13 selon la formule suivante (Appelo et Postma, 2005) :

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad (3.13)$$

Où : SI : indice de saturation;

IAP : produit de l'activité ionique;

K_{sp} : produit de solubilité d'un minéral.

Pour $SI < 0$, la solution est sous-saturée avec une dissolution des minéraux ; pour $SI = 0$, il y a équilibre entre les minéraux et la solution; et pour $SI > 0$, la solution est sursaturée avec des précipitations des phases minérales secondaires formées.

3.11 Logiciels utilisés

La cartographie des données a été réalisée grâce aux logiciels Surfer 10.7 et ArcGIS 10.5. Ces logiciels ont permis le positionnement de tous les points d'échantillonnage sur les fonds de cartes hydrographique et géologique. Le logiciel Voxler 4 a été utilisé pour la construction des modèles 3D. Les traitements statistiques des données et le traçage des graphiques ont été effectués à l'aide du logiciel XLSTAT version 2018, et du logiciel RStudio 1.1.463 combinés avec le logiciel R 3.5.2.

CHAPITRE IV

DIAGNOSTIC ENVIRONNEMENTAL DU SITE À L'ÉTUDE

Préambule : Certains éléments concernant les eaux de surface qui sont contenus dans ce chapitre sont tirés de l'article qui a été publié dans la revue WSEAS Transactions on Environment and Development, ISSN/E-ISSN : 1790 – 5709/2224 – 3496, Volume 13, 2017, Art. #6, pp.43 -48. Vualu, P., Maqsoud, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Ducharme, Y.

Physicochemical quality of surface water : background study of the Milky river sub-basin, Abitibi, Canada.

Quant aux eaux souterraines, certains éléments sont tirés du poster présenté au congrès Québec Mines 2015. Vualu, P., Maqsoud, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Ducharme, Y.

Qualités physico-chimiques des eaux souterraines autour du gisement Marban : État des lieux avant l'exploitation de la mine de la Corporation minière Niogold (actuellement Oban Mining Corporation).

Ce chapitre s'intéressera à quantifier la contamination métallique causée par des activités minières passées et présentes, et notamment les métaux et métalloïdes dans les eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments de fond des rivières, ainsi que leurs transferts à l'échelle du sous-bassin hydrographique de la rivière Milky ayant un historique minier. De plus, les calculs des teneurs de fond des métaux ont été effectués pour comparer les résultats obtenus aux teneurs de fond de la province du Supérieur. En vue d'évaluer l'impact de l'activité minière passée et actuelle sur les concentrations en métaux dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les sédiments de fond dans le sous-bassin versant de la rivière Milky, différents outils de quantification de la contamination ont été utilisés pour estimer l'intensité de la contamination des eaux de surface, des sédiments et des résidus miniers au voisinage du secteur minier de Siscoe-Sullivan-Marban. Dans ce chapitre, les impacts négatifs attribuables aux rejets miniers sont évalués, en particulier des parcs à résidus miniers de Siscoe et de Sullivan, concernant le transfert des éléments traces métalliques vers les eaux de surface et les sédiments de fond.

4.1 Qualité physico-chimique des eaux de surface

L'objectif principal de cette section est l'évaluation du niveau de contamination métallique (ETM) des eaux de surface dans les secteurs miniers Siscoe-Sullivan-Marban. Parmi les ETM, on peut citer l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), et le zinc (Zn). Sept de ces éléments (As, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn) sont considérés comme étant toxiques pour la santé humaine et un problème environnemental majeur (Bourrelier et Berthelin, 1998).

Un résumé des différents paramètres mesurés pour l'ensemble des points d'échantillonnage des eaux de surface dans le sous-bassin versant de la rivière Milky est présenté au Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Statistiques des paramètres mesurés des eaux de surface

Élément	Moyenne	Min	Max	Médiane	Écart type	Critères de qualité de l'eau		
						Eau potable ¹	Vie aquatique ²	WHO 2011
pH	6,69	4,6	9,1	6,7	0,9	6,5 – 9	6,5 – 9	8,5
CE (µS/cm)	120,6	18,0 0	435	66,00	111,8	-	-	-
TDS (µg/L)	60233,3	9000	214000	33000	55556,5	500000	500000	500000
As (µg/L)	1,3	0,3	16,8	0,6	3,02	10	5	10
Ba (µg/L)	33,2	2,3	179,60	15,2	43,7	1000	-	-
Ca (µg/L)	16456,7	1600	70800	6650	18788,9	-	-	75000
Cd (µg/L)	0,1	0,01	1,4	0,0	0,3	5	1,8 – 0,2	3
Co (µg/L)	2,1	0,25	11,7	1,0	2,8	-	-	-
Cr (µg/L)	3,4	0,30	41,8	1,2	7,6	-	-	10
Cu (µg/L)	7,7	0,3	41,7	4,6	8,2	1000	4 - 2	2000
Fe (µg/L)	3565,3	75	29295	1225,0	5955,9	300	300	300
Mg (µg/L)	3764,7	690	11400	2375	3033,9	190	-	50000
Mn (µg/L)	156,9	10,6 5	802,4	77,7	186,7	50	50	100
Na (µg/L)	4269,50	25	26000	1200	6310	200000	-	-
Ni (µg/L)	6,40	0,38	30,10	3,70	6,89	20	150 - 25	70
Pb (µg/L)	5,22	0,15	30,50	2,05	7,96	10	7	10
Zn (µg/L)	23,97	0,50	138,50	9,50	36,75	5000	50	500
HCO3 (µg/L)	27866,67	1000	94000	15500	24549	-	-	-
NO3 (µg/L)	1232,17	5,00	28400	90,00	5201	45000	2930	11000
SO4 (µg/L)	24133,33	500	119000	7500	36440	500000	-	250000

¹ Santé Canada (2019) ² CCME (2007)

4.1.1 Analyse des paramètres physico-chimiques des eaux de surface

4.1.1.1 le pH

Les valeurs de pH ont montré que les eaux de surface étudiées, sont dans la gamme de 4,6 à 9,1 (Tableau 4.1), indiquant la présence d'eaux légèrement acides, acides et alcalines. En regroupant les eaux de surface selon la prédominance soit en bicarbonates soit en sulfates dans les eaux, les pH moyens sont respectivement de $6,8 \pm 0,18$ et de $7,2 \pm 0,18$. À l'exception de quatre points d'échantillonnage (9, 20, 26 et 27) dont le pH est acide (4,6 à 5,6), les autres points ont un pH neutre à alcalin. Les points d'échantillonnage à pH acide sont tous près de tourbières (Figure 3.4, Chapitre 3), et cette acidité pourrait s'expliquer par les acides humiques et fulviques qui sont libérés lors de la dégradation des matières organiques (Eyheraguibel, 2004; Ndembo, 2009).

4.1.1.2 La conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique (CE) au niveau du sous-bassin de la rivière Milky se trouve dans la gamme de 18 à 435 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les eaux de surface (Tableau 4.1). Il y a donc le lieu de rappeler que les eaux de surface sont donc peu minéralisées. Par ailleurs, les points d'échantillonnage 11, 15, 16, 17, 28, 29 et 30 (Figure 3.4, Chapitre 3) qui présentent des valeurs relativement élevées de CE (230 à 435 $\mu\text{S}/\text{cm}$) peuvent suggérer une pollution possiblement due à leur proximité aux parcs à résidus miniers, ou encore aux eaux en contact avec les roches.

4.1.2 Origine des éléments majeurs et des métaux dans les eaux de surface

Les éléments chimiques des eaux de surface du sous-bassin de la rivière Milky résultent de processus d'altération minérale des roches carbonatées, sulfurées et des silicates riches en calcium, magnésium et fer. Ce processus commence par de nombreuses réactions physico-chimiques et biochimiques : acido-basique, oxydo-réduction,

dissolution-précipitation, adsorption-désorption, échanges ioniques, etc. Dans le sous-bassin versant de la rivière Milky, le substratum est constitué des unités basiques (basaltes) et ultrabasiques (komatiites) ainsi que des unités sédimentaires felsiques à intermédiaires. Ces roches riches en calcium et magnésium ont un pouvoir tampon élevé pour neutraliser l'acidité générée par les sulfures. La composition chimique des eaux, résultant des réactions susmentionnées, est dominée par la présence d'ions majeurs : anions (bicarbonates, sulfates et chlorures) et cations (calcium, magnésium, sodium) (Figure 4.1). À partir de l'analyse de ces ions majeurs, on peut arriver à trouver les différents faciès géochimiques. De plus, nous avons des éléments mineurs tels que le cuivre, le fer, le molybdène et le zinc.

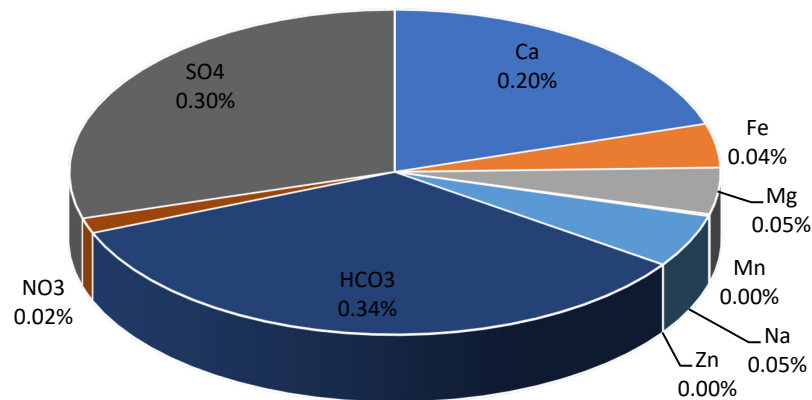


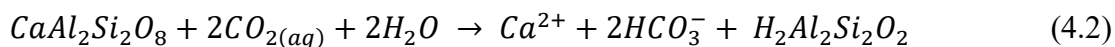
Figure 4.1 Contribution des ions majeurs et des éléments mineurs à la minéralisation des eaux

4.1.2.1 Les éléments majeurs

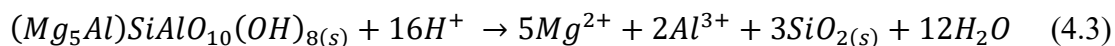
Le bicarbonate est l'élément dominant dans les eaux de surface qui drainent le sous-bassin de la rivière Milky, et proviennent des zones dont le substratum est constitué

des roches basiques (basaltes) et ultrabasiques (komatiites) qui renferment des veines de carbonates.

Le pH neutre à alcalin des eaux peut être le résultat de l'altération météorique des carbonates comme la calcite (équation 4.1), mais aussi des carbonates riches en fer comme l'ankérite ou la dolomie riche en fer, présentes sous forme de veines dans les roches basiques et ultrabasiques de la province du Supérieur (Beaucamp, 2010). Il est important de signaler l'altération météorique des plagioclases comme l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, équation 4.2) (Salvarredy, 2008).



Basé sur les concentrations des macro composantes, les ions Ca^{2+} , les anions HCO_3^- et SO_4^{2-} paraissent dominants dans les eaux de surface avec des concentrations très élevées. La présence de Mg^{2+} dans les eaux peut être le résultat de l'altération météorique des phyllosilicates comme la chlorite (équation 4.3) riche en Fe et en Mg^{2+} , qui est présente dans les roches mafiques et ultramafiques (Beaucamp, 2010).



Dans les eaux de surface bicarbonatées et sulfatées, le fer et les sulfates ne sont pas corrélés ($r^2 = 0,04$, $p < 0,001$; Figure 4.2); cela indique que le fer est peu soluble dans ces conditions. Cependant, la corrélation positive et significative entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et SO_4^{2-} ($r^2 = 0,84$, $p < 0,001$; Figure 4.2), peut suggérer une libération de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ en réponse à l'oxydation des sulfures.

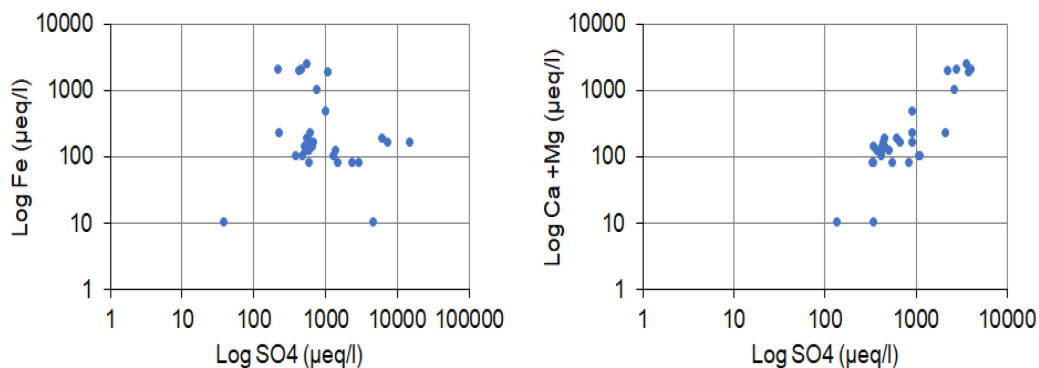


Figure 4.2 Relation log-log entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et SO_4^{2-} (à droite) et Fe^{2+} et SO_4^{2-} (à gauche). Les points bleus représentent les eaux de surface du sous-bassin de la rivière Milky

4.1.2.2 Les éléments mineurs

Dans le cadre de la minéralisation des eaux de surface du sous-bassin versant de la rivière Milky, le facteur d'enrichissement (FE, Chapitre 2, Section 2.7.3), a été calculé pour discriminer les apports de sources anthropiques et sources minérales naturelles (Schütz et Rahn, 1982; Shotyk, 1996 dans Salvarredy, 2008). Bien que certains auteurs déconseillent l'utilisation du facteur d'enrichissement à cause de la variabilité de la teneur moyenne des métaux au niveau de la croûte terrestre (Reimann et De Caritat, 2004; Reimann et De Caritat, 2005), son usage est toujours d'actualité jusqu'à ce jour (Foudeil *et al.*, 2013; Oumar *et al.*, 2014; Decena *et al.*, 2018; Bonsignore *et al.*, 2018; Guarino *et al.*, 2019).

Dans ce travail, le facteur d'enrichissement (FE) a été calculé en utilisant le fer comme élément conservatif ou élément immobile en raison de son abondance naturelle dans l'environnement terrestre, et par sa concentration qui n'est pas altérée par les apports anthropiques (Ackerman, 1980; Rubio *et al.*, 2000; Nowrouzi et Pourkhabbaz, 2014). Afin d'appuyer ce choix, selon Liu *et al.* (2005), le fer a été largement utilisé dans la littérature comme élément conservatif. Les différentes teneurs de fonds géochimiques

utilisées sont celles reprises dans les matériaux de référence comme par exemple la croûte terrestre (Haynes, 2016) et des matériaux parentaux de notre zone d'étude, et cette approche est bien adaptée pour les études de pollutions locales (Sterckeman *et al.*, 2006). D'après Hernandez *et al.*, (2003), un FE compris entre 0,5 et 2 indique que l'élément trace métallique est entièrement dans la gamme de la variabilité naturelle, alors qu'un FE supérieur à 2 suggère une origine anthropique.

Les résultats de calcul des facteurs d'enrichissement (FE) de différentes stations d'échantillonnage sont présentés à la Figure 4.3. Il est à noter que le sous-bassin de la rivière Milky a connu dans le passé et même présentement, des activités minières qui ont sûrement des impacts sur l'environnement. La contribution non crustale exprimée par les valeurs des facteurs d'enrichissement des eaux influencées par les activités minières passées et présentes suit cet ordre de grandeur pour l'ensemble des points d'échantillonnage : Pb >> Zn > Cd > As > Mg > Cu > Mn > Co > Ba > Ni >> Cr. D'après la Figure 4.3 ci-dessous, les facteurs d'enrichissement de Ba, Cr et Ni n'ont pas excédé la valeur de 10, et des faibles concentrations en ces éléments ont été enregistrées au niveau de tous les points d'échantillonnage pour ces métaux dans le sous-bassin de la rivière Milky; cela peut indiquer que les eaux seraient une source de ces éléments. Par ailleurs, As, Cd, Co, Cu, Pb et Zn ont des FE dont les valeurs dépassent 50 voire 100 pour certains points d'échantillonnage (Figure 4.3), ce qui laisse entrevoir une contribution anthropique très importante.

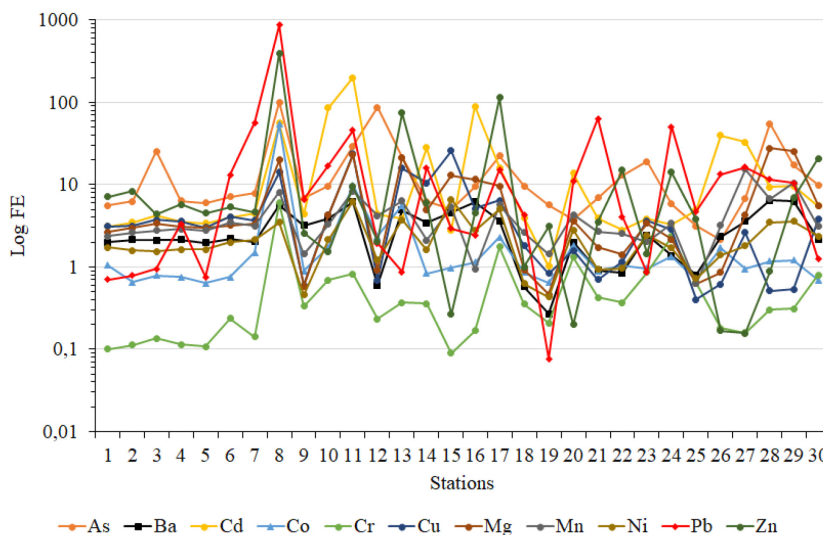


Figure 4.3 Facteur d'enrichissement pour As , Ba , Cd , Co , Cr , Cu , Mg , Mn , Ni, Pb et Zn dans les eaux de surface du sous-bassin versant de la rivière Milky par rapport au fer comme élément normalisant

D'après les cartes des FE en As (Figure 4.4), Ba (Figure 4.5), Cd (Figure 4.6), Co (Figure 4.7), Cr (Figure 4.8), Cu (Figure 4.9), Mg (Figure 4.10), Mn (Figure 4.11), Ni (Figure 4.12), Pb (Figure 4.13) et Zn (Figure 4.14) du sous-bassin versant de la rivière Milky, on remarque des valeurs de FE très élevées à proximité de parcs à résidus miniers. Cela pourrait être dû à l'acidification des rejets des parcs à résidus miniers par l'oxydation des sulfures qui est suivie d'une génération des ions H^+ qui acidifie les eaux, par conséquent, favorise la solubilisation des métaux tels que le Cd, Co, Cu, Hg, Pb, Mn et Sb, qui sont ensuite transférés par les eaux de drainage vers les eaux de surface et les sédiments de fond. Les éléments comme As, Cd, Co, Pb et Zn au niveau du lac Vassan (points d'échantillonnage 8; Figures 4.4, 4.6, 4.7, 4.13 et 4.14) ont présenté des valeurs de FE très élevées, alors que ce lac est situé loin des lieux des activités minières passées et présentes.

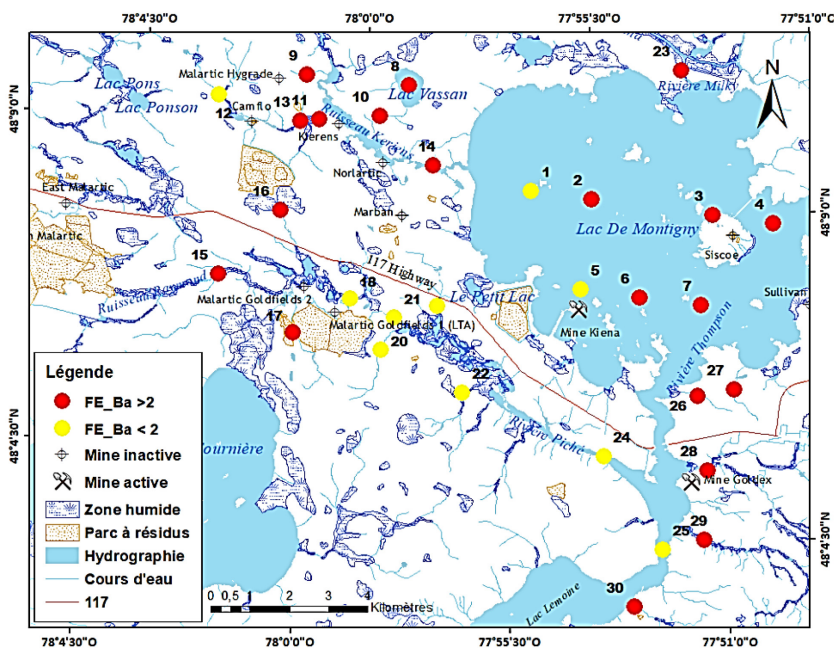


Figure 4.5 Carte des FE en Ba dans les eaux de surface

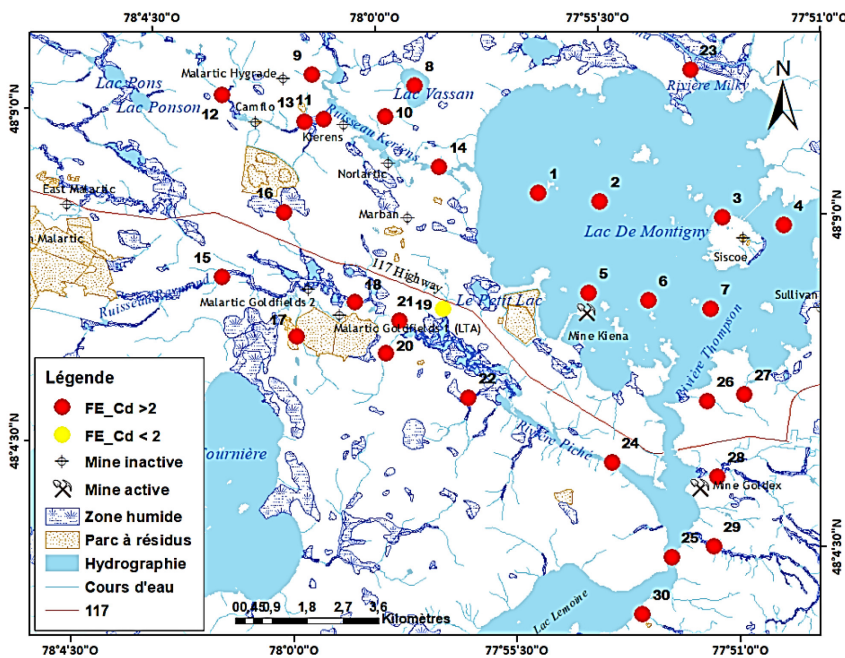


Figure 4.6 Carte des FE en Cd dans les eaux de surface

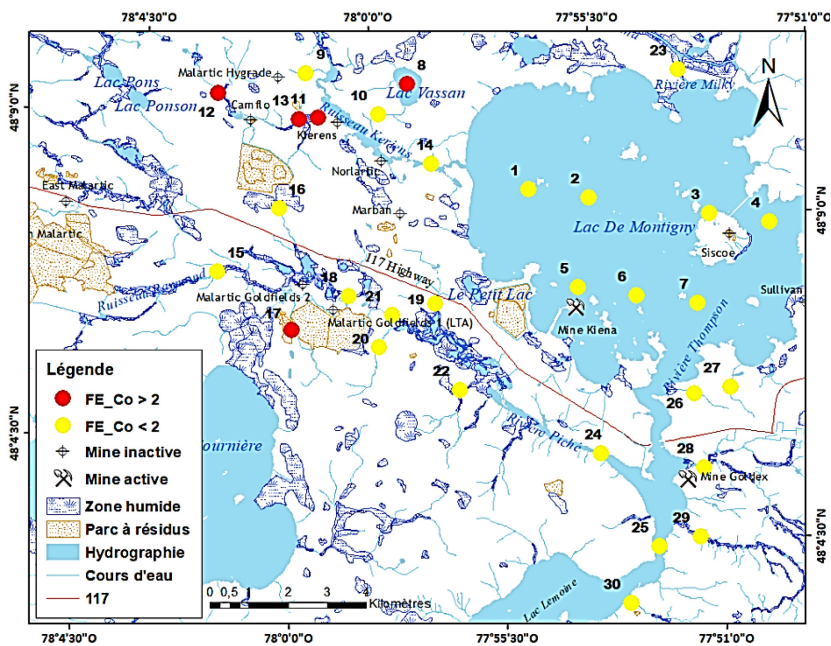


Figure 4.7 Carte des FE en Co dans les eaux de surface

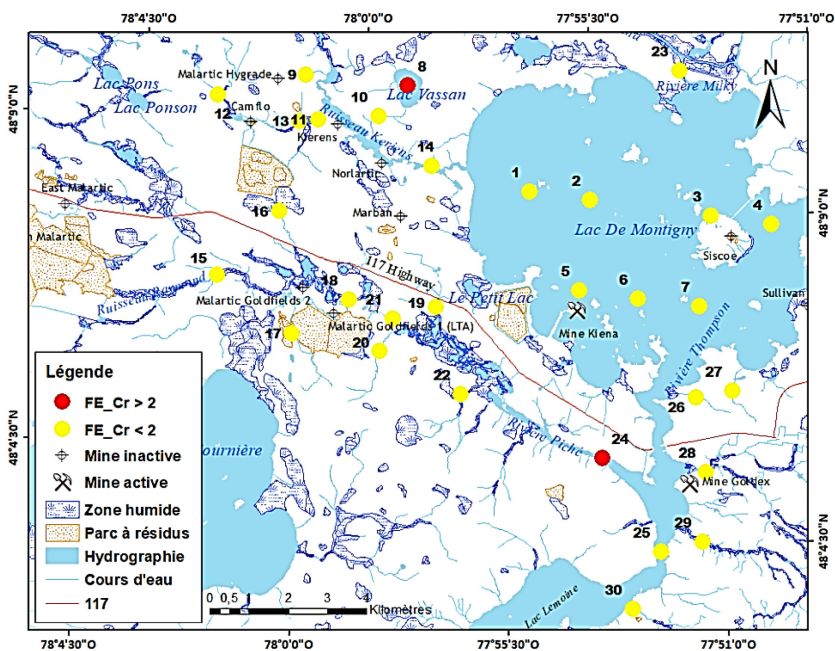


Figure 4.8 Carte des FE en Cr dans les eaux de surface

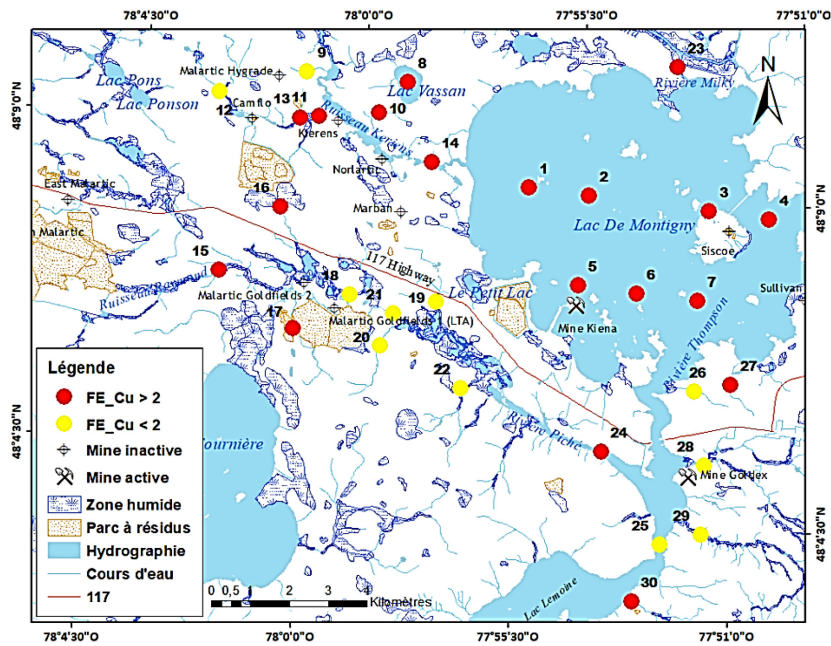


Figure 4.9 Carte des FE en Cu dans les eaux de surface

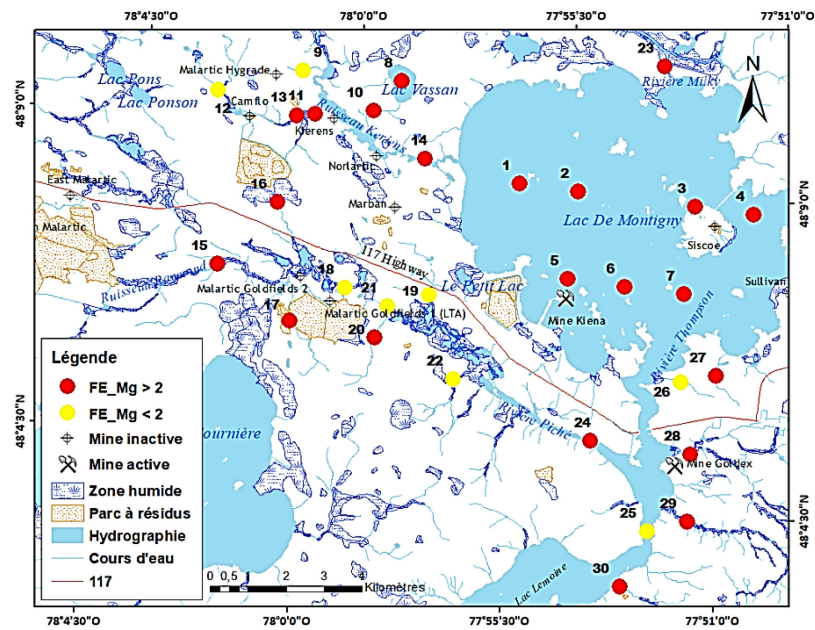


Figure 4.10 Carte des FE en Mg dans les eaux de surface

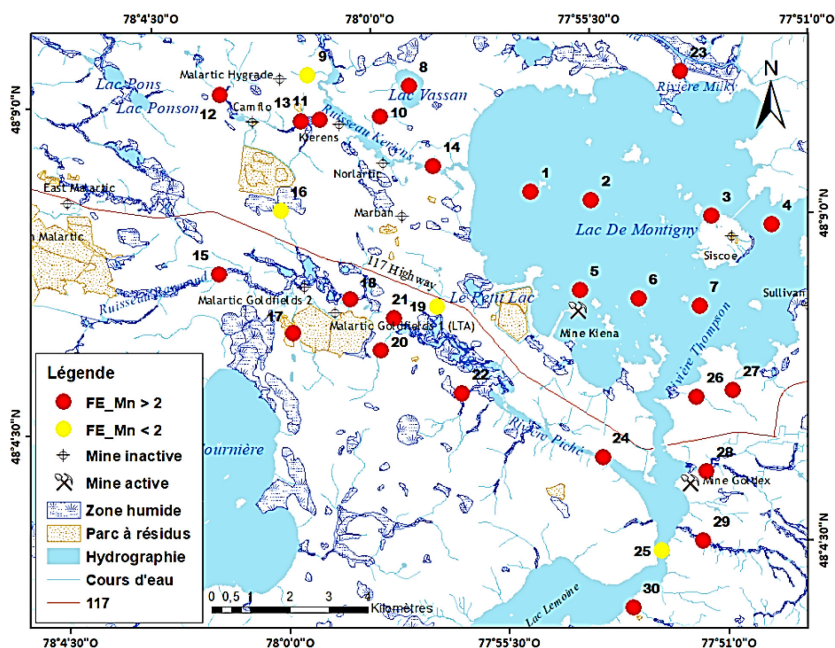


Figure 4.11 Carte des FE en Mn dans les eaux de surface

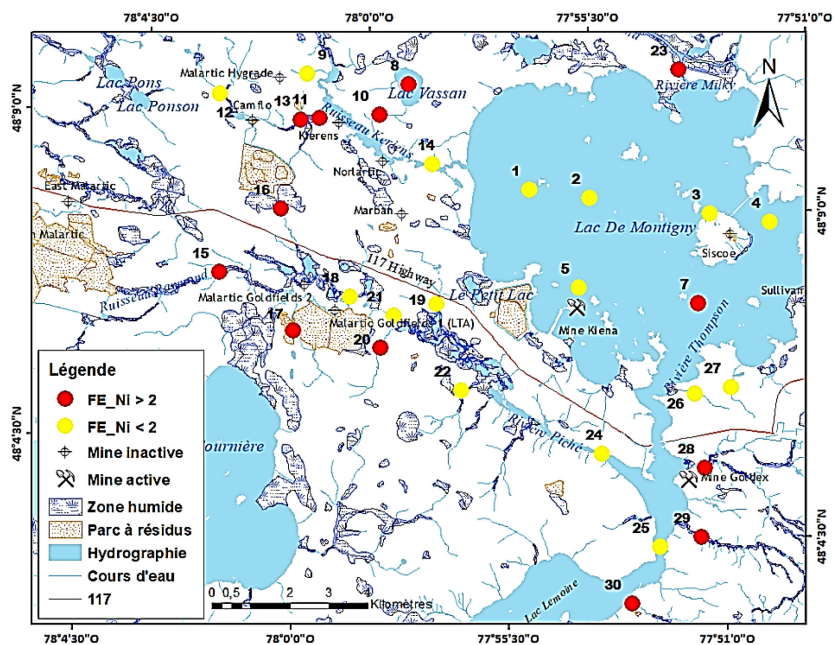


Figure 4.12 Carte des FE en Ni dans les eaux de surface

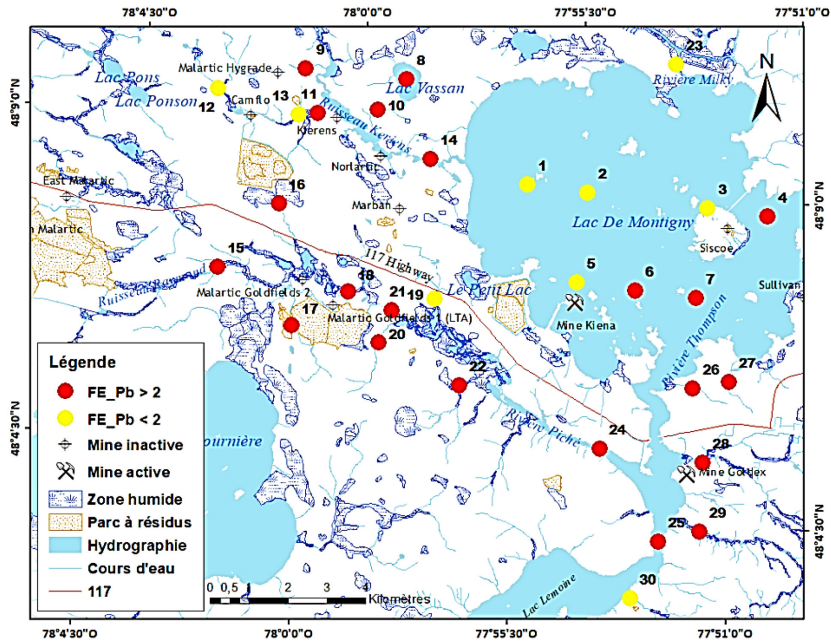


Figure 4.13 Carte des FE en Pb dans les eaux de surface

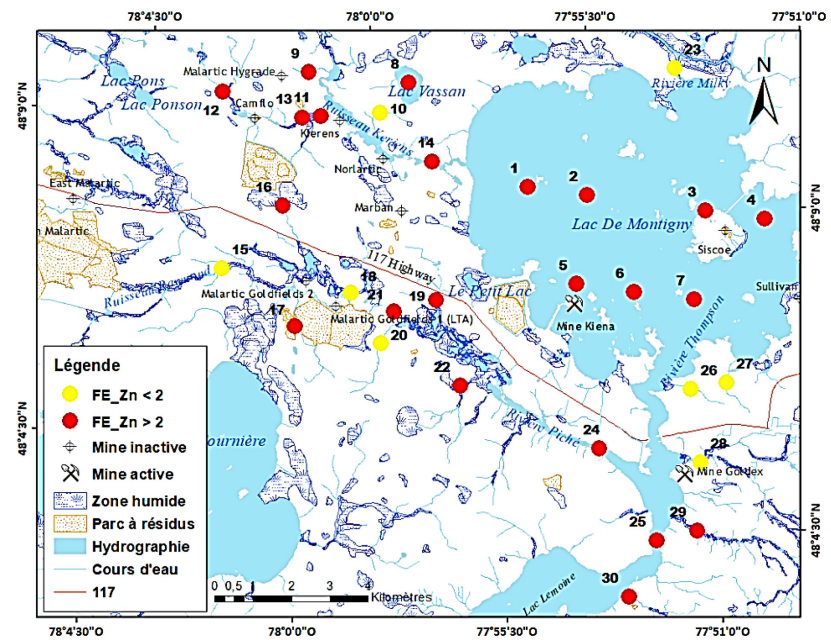


Figure 4.14 Carte des FE en Zn dans les eaux de surface

On remarque aussi que des valeurs de FE pour As (Figure 4.4), Cd (Figure 4.6), Cu (Figure 4.9), Mg (Figure 4.10), Pb (Figure 4.13) et Zn (Figure 4.14) des échantillons prélevés à proximité des parcs à résidus miniers se montrent aussi très élevées. Cela pourrait être dû à la lixiviation des parcs à résidus miniers.

4.1.3 Analyses statistiques multivariées des données des eaux de surface

Les analyses statistiques multivariées permettent de mieux appréhender la dynamique des polluants dans les écosystèmes aquatiques. Une analyse multivariée incluant l'analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour analyser la chimie des eaux, identifier les paramètres les plus importants qui décrivent la qualité des eaux de surface et de définir leur distribution (Yidana *et al.*, 2008; Tharrault *et al.*, 2008; Ahoussi *et al.*, 2010). L'analyse des coefficients de corrélation de Spearman a servi à déterminer l'intensité de l'interrelation entre les métaux cibles dans les eaux et la similarité des variables prises deux à deux. Le choix de la corrélation de Spearman est basé sur le fait que celle-ci ne tient pas compte de la normalité de données, contrairement à la corrélation de Pearson qui s'applique uniquement pour les données qui suivent la distribution gaussienne (Gogtay et Thatte, 2017). Sur la base des résultats des statistiques descriptives présentés au Tableau 4.8, les concentrations des métaux et des anions ne suivent pas la distribution normale. Leurs coefficients d'aplatissement (Skewness) sont très éloignés de 0 avec des valeurs positives très élevées, ce qui implique des courbes de distribution moins aplaties. Cependant, l'utilisation de l'analyse en composantes principales nécessite avant tout une justification par des tests statistiques. Par l'application du test de sphéricité de Bartlett sur les données, une valeur de 454,77 a été obtenue pour le Khi-deux (degré de liberté de 105 et seuil de signification inférieur à 0,01). Étant donné que la probabilité d'obtenir la valeur du test (*p*-value) calculée est inférieure au niveau de signification alpha de 0,05; l'hypothèse nulle (H_0) selon laquelle toutes les corrélations seraient égales à zéro a été rejetée. Ceci confirme que les variables sont corrélées significativement pour permettre la réduction

et le classement de données afin d'en tirer le maximum d'informations nécessaires sur un espace très réduit (Lagarde, 1995 dans Ahoussi *et al.*, 2010). De plus, les tests de l'adéquation de l'échantillonnage pour vérifier la faisabilité de l'analyse en composantes principales ont été réalisés par la méthode de Kaiser-Meyer-Olkin (indice KMO) et le Test de sphéricité de Bartlett. L'indice de KMO (0,71) dans l'échelle des valeurs proposées par Kaiser (1974), indique une adéquation satisfaisante du fait que celle-ci tend vers 1. Le nombre de composantes principales à extraire a été déterminé en appliquant le test d'accumulation de variance « scree test ». Vega *et al.*, (1998) suggèrent de ne prendre en compte que les composantes allant jusqu'à l'endroit où l'on remarque le changement de pente sur le graphique des valeurs propres. Pour faciliter l'interprétation des composantes principales, la rotation orthogonale de Varimax a été appliquée afin d'obtenir plus de variables significatives (Field, 2005). Elshemy et Meon (2011) suggèrent des approches pour l'évaluation de la qualité des eaux telles que le calcul des indices de quantification de pollution (HPI et MI) et l'analyse statistique des données (la corrélation des variables et l'Analyse en Composantes Principales).

4.1.3.1 Analyse de corrélation des variables

La matrice de corrélation de Spearman (Tableau 4.2) a montré l'existence de corrélation négative entre Na^+ et NO_3^- ($r = -0,56$; $p < 0,01$). Il existe des corrélations positives entre le pH et Ca^{2+} , HCO_3^- , CE et TDS, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CE et Ca^{2+} , TDS et Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , As^{3+} et Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} et Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ et SO_4^{2-} , et HCO_3^- et SO_4^{2-} . Cependant, le Mn^{2+} , NO_3^- et Zn^{2+} n'ont présenté aucune corrélation avec les autres paramètres physico-chimiques. La forte corrélation positive entre les métaux pourrait indiquer une même origine, et un comportement géochimique similaire (Decena *et al.*, 2018).

Tableau 4.2 Matrice de corrélation de Spearman entre les variables

	pH	CE	TDS	As ³⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
pH	1														
CE	0,33	1													
TDS	0,33	0,99**	1												
As ³⁺	-0,29	0,13	0,14	1											
Ba ²⁺	-0,24	0,44*	0,44*	0,47**	1										
Ca ²⁺	0,54**	0,78**	0,78**	-0,20	0,32	1									
Cu ²⁺	-0,10	0,22	0,22	0,32	0,72**	0,24	1								
Fe ²⁺	-0,61**	-0,11	-0,12	0,51**	0,50**	-0,39*	0,39*	1							
Mg ²⁺	0,09	0,78**	0,78**	0,38*	0,84**	0,62**	0,55**	0,21	1						
Mn ²⁺	-0,46*	0,24	0,23	0,53**	0,56**	-0,15	0,35	0,70**	0,43*	1					
Na ⁺	0,17	0,83**	0,83**	0,13	0,38*	0,69**	0,18	-0,04	0,72**	0,26	1				
Zn ²⁺	-0,10	-0,11	-0,12	0,28	-0,10	-0,22	0,12	0,15	-0,07	0,05	-0,25	1			
HCO ₃ ⁻	0,62**	0,69**	0,69**	-0,08	0,15	0,77**	0,11	-0,34	0,48**	-0,24	0,46*	-0,03	1		
NO ₃ ⁻	0,14	-0,45*	-0,45*	-0,29	-0,20	-0,21	-0,32	-0,20	-0,40*	-0,18	-0,56**	-0,19	-0,17	1	
SO ₄ ²⁻	0,38*	0,61**	0,61**	-0,09	0,35	0,71**	0,32	-0,21	0,60**	-0,07	0,61**	-0,08	0,58**	-0,24	1

** La corrélation est significative au niveau de 0,01; * La corrélation est significative au niveau de 0

4.1.3.2 Analyse en Composantes Principales (ACP)

Les résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) sont présentés sous forme de Figure 4.15 et de Tableau 4.3. L'ACP a été utilisée pour regrouper les variables qui partageaient la même variance et permettaient d'établir des interrelations au sein de l'ensemble de données. Quatre axes factoriels (F1, F2, F3 et F4) ont été extraits de cette analyse dont la somme des variances totales exprimées est de 73,4 % (Tableau 4.3). Sur le diagramme de la Figure 4.15, les axes F1 et F2 représentent 59,1 % de la variance totale exprimée des informations recherchées. Le Tableau 4.3 montre que l'axe F1 représente 32,3 % de la variance totale exprimée, et corrélé positivement aux variables Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Pb, Ni et Mn, et négativement aux variables Ca, pH, TDS, CE, Na, HCO₃ et SO₄. L'axe F2 exprime 26,8 % de la variance et il est corrélée positivement aux variables par CE, TDS, Ba, Cd, Co, Cu, Mg, Na, Ni, Cu et SO₄, cependant l'axe F3 avec 8,49 % de la variance est corrélé positivement au Cr et Zn. Enfin, l'axe F4 n'est corrélé qu'à As et a été interprété en dépit de son faible pourcentage.

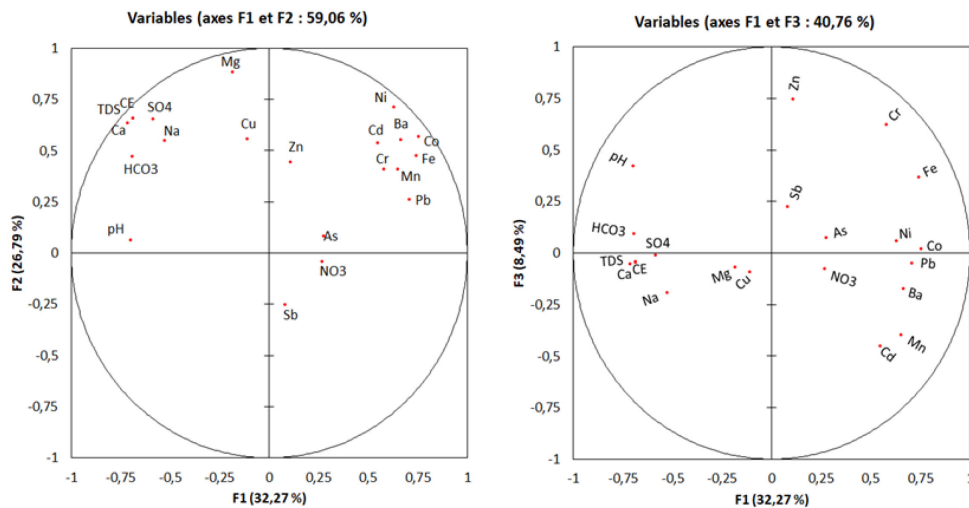


Figure 4.15 ACP des eaux de surface du sous-bassin de la rivière Milky : espace des variables F1-F2, F1-F3

Tableau 4.3 Coefficients de corrélation entre les variables et les quatre premiers axes factoriels

	F1	F2	F3	F4
pH	-0,70	0,06	0,42	0,03
CE	-0,69	0,66	-0,05	0,03
TDS	-0,69	0,66	-0,04	0,03
As	0,28	0,08	0,08	0,78
Ba	0,66	0,55	-0,17	-0,32
Ca	-0,71	0,63	-0,06	-0,06
Cd	0,55	0,54	-0,45	-0,10
Co	0,76	0,57	0,02	0,16
Cr	0,58	0,41	0,62	-0,03
Cu	-0,11	0,56	-0,09	-0,02
Fe	0,74	0,47	0,37	0,05
Mg	-0,19	0,88	-0,07	-0,08
Mn	0,65	0,41	-0,40	0,28
Na	-0,53	0,55	-0,19	0,06
Ni	0,63	0,71	0,06	0,08
Pb	0,71	0,26	-0,05	-0,23
Sb	0,08	-0,25	0,23	-0,27
Zn	0,11	0,44	0,75	-0,07
HCO3	-0,69	0,47	0,09	0,05
NO3	0,27	-0,04	-0,08	-0,47
SO4	-0,59	0,65	-0,01	-0,12
Valeur propre	6,78	5,63	1,78	1,22
Variabilité	32,3	26,8	8,49	5,83
% cumulé	32,3	59,1	67,6	73,4

La présence des paramètres de l'axe F2 est lié premièrement au processus de dissolution des carbonates, deuxièmement aux processus de l'oxydation et la dissolution des minéraux des sulfures (Figure 4.16). Pendant le processus d'oxydation des minéraux sulfurés tels que la pyrite, les résultats de l'action de l'oxygène et du fer ferrique produisent des protons, avec comme conséquence la baisse du pH, et l'augmentation des concentrations des métaux dans les eaux (Singer et Stumm, 1970). De plus, l'oxydation des sulfures libèrent des protons qui peuvent être consommés par

des carbonates, en augmentant le pH et les concentrations de HCO_3^- (Atanackovic *et al.*, 2013).

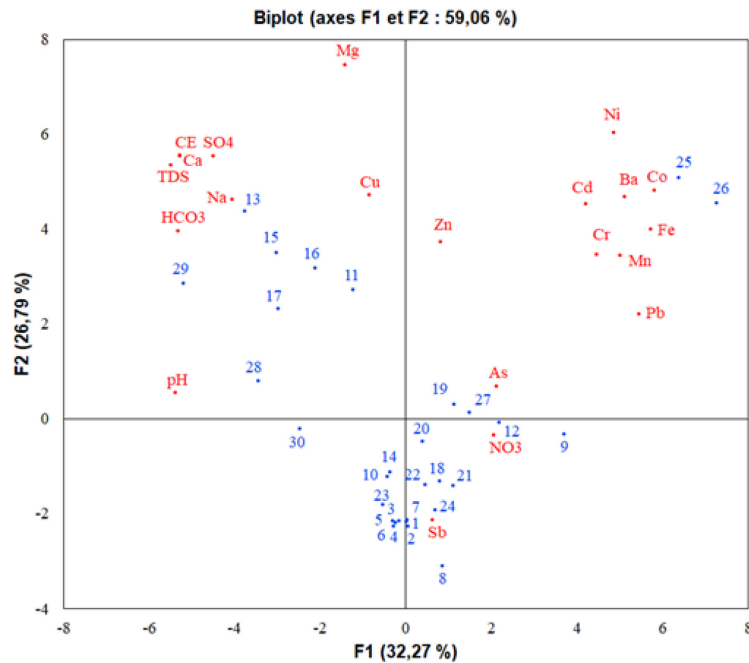


Figure 4.16 Représentation des échantillons et des variables dans le plan des composantes 1 et 2

Les paramètres de l'axe F2 avec le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ suggèrent les phénomènes de dissolution des carbonates (i.e., calcite, dolomite, ankérite), et d'échange ionique en présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} dans les eaux (Srinivasamoorthy *et al.*, 2011). Le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ inférieur ou égal à 1 suggère une dissolution de la dolomite, tandis qu'un rapport supérieur à 1 montre la dissolution de calcite (Ramesh et Gowri, 2012). Quand le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ est supérieur à 2, cela suggère l'effet des minéraux silicatés, également la dissolution de dolomite qui contribuent comme source de calcium et de magnésium dans les eaux, (Ramesh et Gowri, 2012; Atanackovic *et al.*, 2013; Barzegar *et al.*, 2016). Sur les trente points qui ont été échantillonnés, vingt points ont présenté des valeurs supérieures à 2, indiquant la contribution de l'altération des silicates, et dix

points ont donné des valeurs entre 0 et 2, ce qui suggère une dissolution de calcite et de dolomite (Figure 4.17). La prédominance des concentrations de Ca^{2+} et Mg^{2+} sur celle de Na^+ indique que l'altération des silicates comme les plagioclases calciques, les olivines, les amphiboles, les pyroxènes, pourraient être la source des ions dans les eaux de surface (Subramani *et al.*, 2009). L'axe F2 est aussi corrélée avec Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Na et Ni qui pourraient provenir de l'altération du matériau parental et ultérieure à la pédogenèse (Nriagu, 1988; Neal *et al.*, 2006). L'axe F3 est caractérisé par Cr et Zn qui n'a indiqué aucune corrélation significative avec les autres variables. Dans ce cas, la présence de Cr et Zn dans les eaux pourrait être associée à une source anthropogénique. L'axe F4 a été représenté par l'As qui n'est corrélé avec aucun élément. En effet, l'As dans les eaux est généralement d'origine géogène et il est souvent associé aux sulfures, et le plus particulièrement l'arsénoxyrite (FeAsS) (William, 2001; Bondu, 2017).

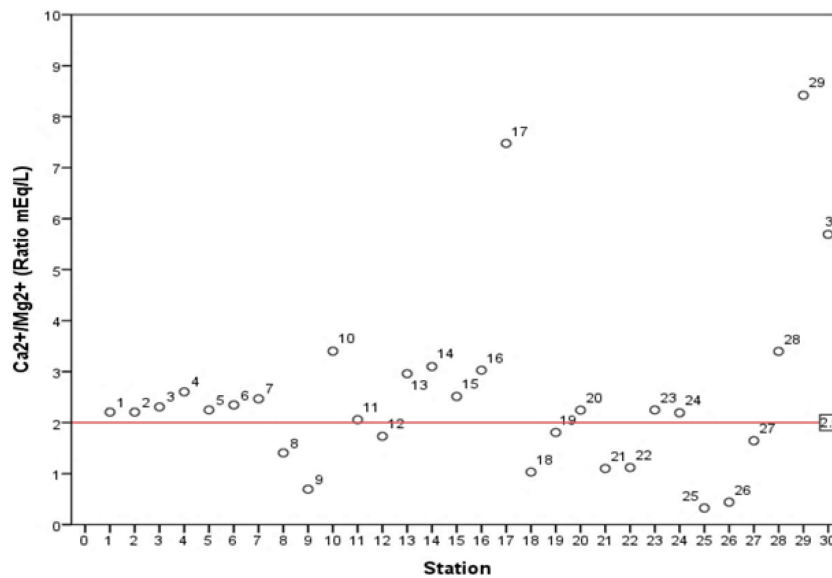


Figure 4.17 Ratio des cations montrant la dissolution de silicates et de calcite

4.1.4 Évaluation de la pollution métallique des eaux de surface

Dans le présent travail, pour l'évaluation de l'intensité de contamination des eaux de surface, l'indice « Heavy Metal Pollution Index (HPI) » et l'indice métallique (MI = Metal Index) ont été calculés pour les métaux suivants : As, Cd, Cu, Pb, Mn, Ni, Pb et Zn. L'utilisation de ces indices a pour but de transformer les données sur la qualité de l'eau de surface en informations compréhensibles et utilisables par le public (Goher *et al.*, 2014).

Les valeurs de HPI ont été calculés en utilisant les normes de Santé Canada (2019) pour l'eau potable, ainsi que les normes du Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME, 2007) pour la protection de la vie aquatique. Les valeurs de MI ont été calculés à l'aide de normes de CCME (2006). Toutes ces normes sont présentés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Les concentrations moyennes des métaux comparées aux normes de CCME (2007), Santé Canada (2019) et WHO (2011)

Paramètre	Moyenne	Concentration maximale permise (S _i) CCME, 2007	Concentration désirable (I _i) CCME, 2007	Santé Canada (2019)	WHO (2011)	CCME (2006)
Al (µg/L)	1703,7	100	5	100	200	-
As (µg/L)	1,3	5	-	10	50	10
Cd (µg/L)	0,12	1	0,09	5	3	5
Cu (µg/L)	7,69	4	2	1000	2000	1000
Fe (µg/L)	3565,3	300	-	300	300	300
Mn (µg/L)	156,9	50	-	50	100	50
Ni (µg/L)	6,4	150	25	20	70	20
Pb (µg/L)	5,22	7	1	10	10	10
Zn (µg/L)	23,97	30	-	5000	500	

Les Figures 4.18 et 4.19 présentent respectivement les distributions spatiales des valeurs de HPI de l'eau et de MI de chacun de trente points d'échantillonnage des eaux de surface du sous-bassin de la rivière Milky.

Les résultats montrent que les valeurs de HPI varient entre 21,36 et 309,11 et de 2,39 à 308,54 pour les valeurs de MI. Selon les valeurs de HPI, les sites 8, 28, 29 et 30 ont montré une eau d'excellente qualité (0 à 25). Les eaux des sites 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 20, 21, 22 et 24 sont classées comme étant de bonne qualité (26 à 50). Les sites 9 et 17 appartiennent à la catégorie des eaux de qualité moins bonne (51 à 75). Les sites 12, 14, 18 et 27 ont montré des eaux de mauvaise qualité (76 à 100) selon le HPI. Cependant, les sites 11, 13, 15, 16, 19, 25 et 26 ont donné des valeurs de HPI supérieures à 100, qui se classent dans la catégorie des eaux de très mauvaise qualité ($HPI > 100$), ceci laisse penser aux influences des activités minières. En effet, les sites d'échantillonnage sont localisés à proximité de certains parcs à rejets miniers et d'anciens sites miniers.

Quant à l'indice de l'eau MI, tous les trente sites ont donné des valeurs supérieures à 1, qui varient de 2,39 à 308,54. Cela suggère une pollution métallique des eaux, laquelle peut être attribuée à la présence de fer et de manganèse dans les eaux de surface avec des concentrations qui dépassent les limites acceptables (CCME, 2006).

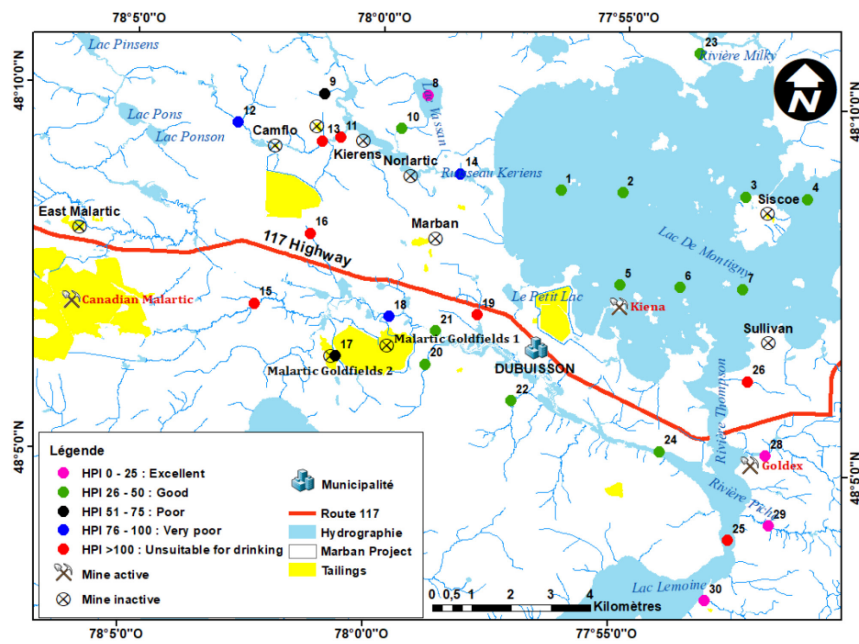


Figure 4.18 Distribution spatiale des valeurs des indices de qualité de l'eau (HPI)

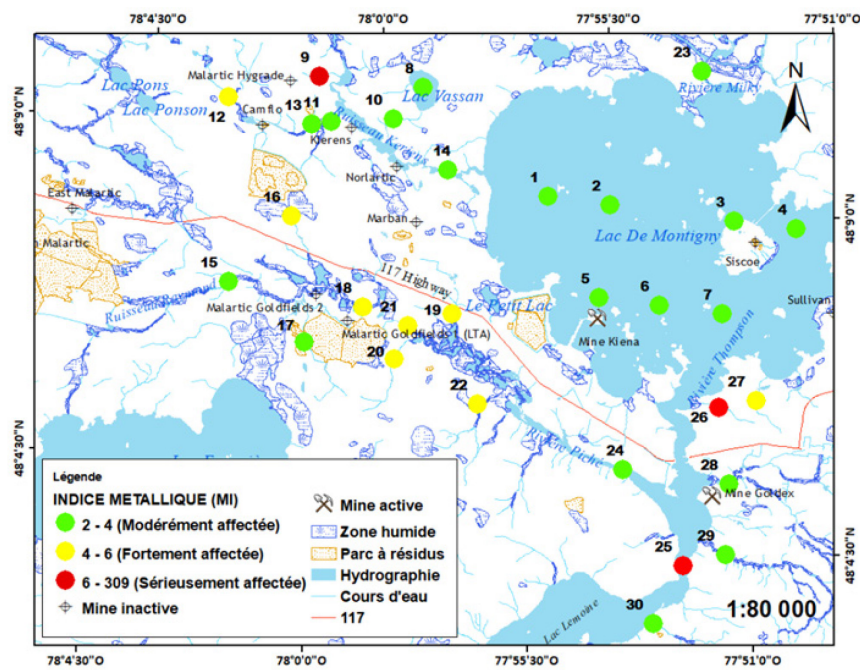


Figure 4.19 Distribution spatiale des valeurs des indices métalliques de l'eau (MI)

4.2 Qualité physico-chimique des eaux souterraines de Marban

Dans le cadre de l'évaluation des eaux souterraines, un réseau d'échantillonnage de 12 puits d'observation a été choisi, et il a permis d'avoir des données représentatives sur la variabilité spatiale de la qualité des eaux souterraines autour du gisement Marban (Figure 3.5, Chapitre 3). L'évaluation de la qualité des eaux souterraines a été réalisée pour la détermination des faciès chimiques des eaux, leur qualité et la quantification de leur contamination. La détermination des paramètres physico-chimiques a permis d'avoir une idée sur leur origine en corrélation avec la géologie du gisement Marban.

4.2.1 Paramètres physico-chimiques des eaux souterraines

Les résultats des paramètres physico-chimiques mesurés des eaux souterraines autour du gisement de Marban sont repris dans le Tableau 4.5 ci-dessous.

Tableau 4.5 Statistiques des paramètres mesurés des eaux souterraines du gisement Marban

Paramètres	Minimum	Maximum	Moyenne	Médiane
Ca ²⁺ (mg/L)	5,20	37,30	17,05	15,30
Mg ²⁺ (mg/L)	1,70	19,30	8,66	7,85
Na ⁺ (mg/L)	2,60	38,00	18,14	14,15
Ba ²⁺ (mg/L)	0,02	2,95	0,76	0,50
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	29,00	155,00	74,33	49,00
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	< 1	44,00	5,25	0,00
NO ₃ ⁻ (mg/L)	< 0,01	0,37	0,08	0,00
Fe ²⁺ (mg/L)	1,00	50,80	13,98	6,45
Mn ²⁺ (mg/L)	0,04	0,54	0,19	0,17
Cu ²⁺ (mg/L)	< 0,0005	0,04	0,02	0,01
CE (µS/cm)	108,00	271,00	187,25	180,50
pH	7,40	8,90	7,80	8,00
dpH	1,06	3,20	2,16	2,41

4.2.1.1 Le pH

Les valeurs de pH mesurées qui s'inscrivent dans l'intervalle de 7,40 à 8,90 montrent que les eaux souterraines de Marban sont généralement faiblement à fortement alcalines, avec un pH moyen de $8,00 \pm 0,18$, caractérisant les eaux qui ont circulé à travers de roches mafiques (basaltes) et ultramafiques (komatiites), avec des minéraux comme l'albite, la chlorite et le carbonate riches en fer, calcium et magnésium. La dissolution de ces minéraux dans les eaux tend à augmenter le pH malgré la dissolution des zones minéralisées en sulfures comme la pyrite, la pyrrhotite et la chalcopryrite présents dans les roches encaissantes à Marban. Les valeurs de pH mesurées des eaux souterraines autour du gisement Marban, ont été représentées à la Figure 4.20, en ayant recours au logiciel Surfer 10 (Golden Software). Les valeurs de pH les plus élevées sont situées au niveau de puits PZ 5, PZ 6, PZ 10 et PZ 14.

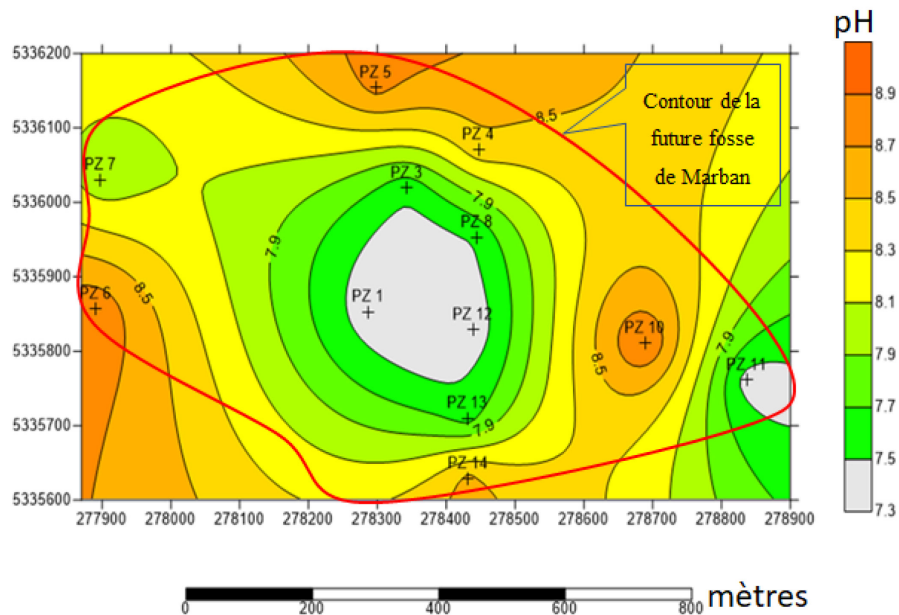


Figure 4.20 Variation spatiale de pH dans les eaux souterraines de Marban

4.2.1.2 La conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique (CE) mesurée dans les eaux souterraines varie de 108 à 271 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour une moyenne de $187,3 \pm 13,5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Les eaux souterraines de Marban ont une minéralisation légèrement supérieure à celles des eaux des eskers dont la conductivité électrique est autour de 120 à 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Castelli *et al.*, 2011). La Figure 4.21 présente la variation spatiale de CE des eaux souterraines à Marban.

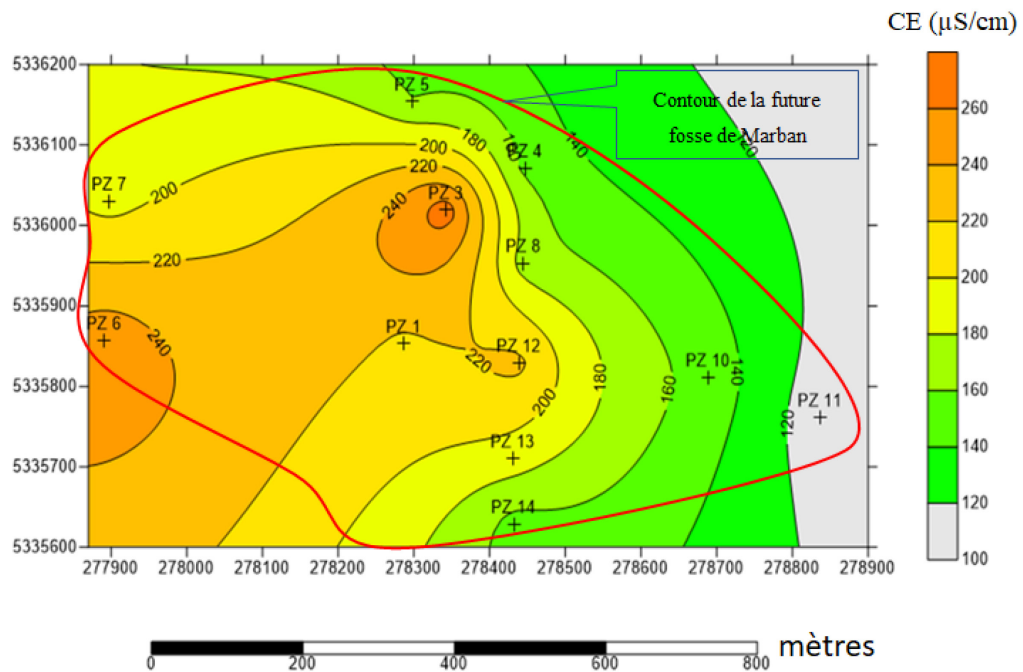


Figure 4.21 Variation spatiale de la conductivité électrique (CE) dans les eaux souterraines de Marban

4.2.2 Éléments mineurs et majeurs

Les concentrations moyennes en Ca^{2+} plus ou moins les erreurs standards sont de $17,05 \pm 3,27$ mg/L, Na^+ de $18,14 \pm 3,35$ mg/L, Mg^{2+} de $8,66 \pm 1,39$ mg/L), HCO_3^- de $74,30 \pm 13,44$ mg/L, SO_4^{2-} de $5,30 \pm 3,73$ mg/L et NO_3^- de $0,10 \pm 0,04$ mg/L. Les concentrations des ions majeurs sont classés dans l'ordre décroissant comme suit : $\text{HCO}_3^- \gg \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{Mn}^{2+} > \text{NO}_3^-$.

4.2.2.1 Les cations

Les eaux souterraines de Marban montrent de fortes concentrations en cations Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} . La minéralisation des eaux souterraines à Marban semble être contrôlée par les échanges ioniques et l'altération des minéraux primaires tels que les carbonates, les chlorites et les minéraux riches en calcium, fer et magnésium. Il est à noter que calcium et le magnésium peuvent être des bons indicateurs de l'interaction eaux-roches.

4.2.2.2 Les anions

Les bicarbonates semblent contribuer pour une large part à la minéralisation des eaux souterraines de Marban, avec des teneurs qui varient de 29 à 155 mg/L. On remarque que les teneurs élevées en bicarbonates se trouvent au centre du gisement Marban. La Figure 4.22 présente la variation spatiale des bicarbonates à Marban. Les puits ayant des concentrations élevées en bicarbonates sont marqués par la présence de carbonates. (Tableau 4.5).

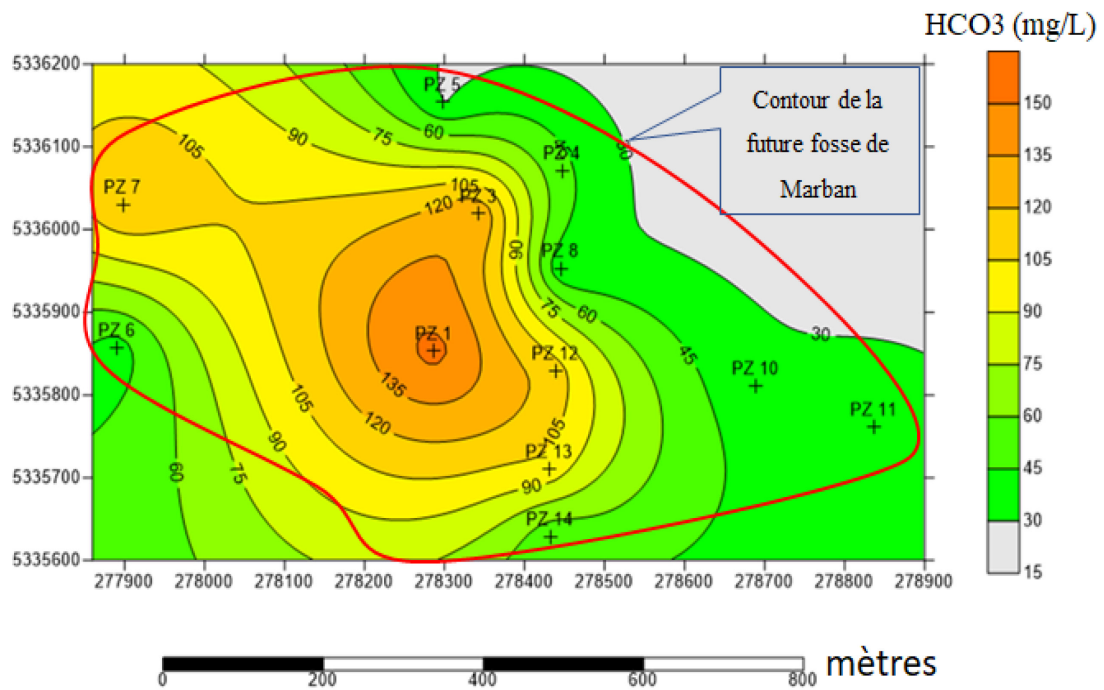


Figure 4.22 Variation spatiale des bicarbonates dans les eaux souterraines à Marban

À Marban, les sulfates sont également présents dans les eaux souterraines, avec des teneurs qui varient de 0 à 44 mg/L. Cela présente une grande amplitude de variation au niveau de puits de prélèvements; en dépit de la présence de sulfures (pyrite, pyrrhotite, chalcopryrite) (Tableau 4.6) dans les roches traversées par les puits, en plusieurs points de prélèvement, les concentrations en sulfates étaient en dessous de la limite de détection. La Figure 4.23 présente la variation spatiale des concentrations en sulfates des eaux souterraines. Les valeurs élevées sont localisées au niveau de deux puits (Pz 10 et 12).

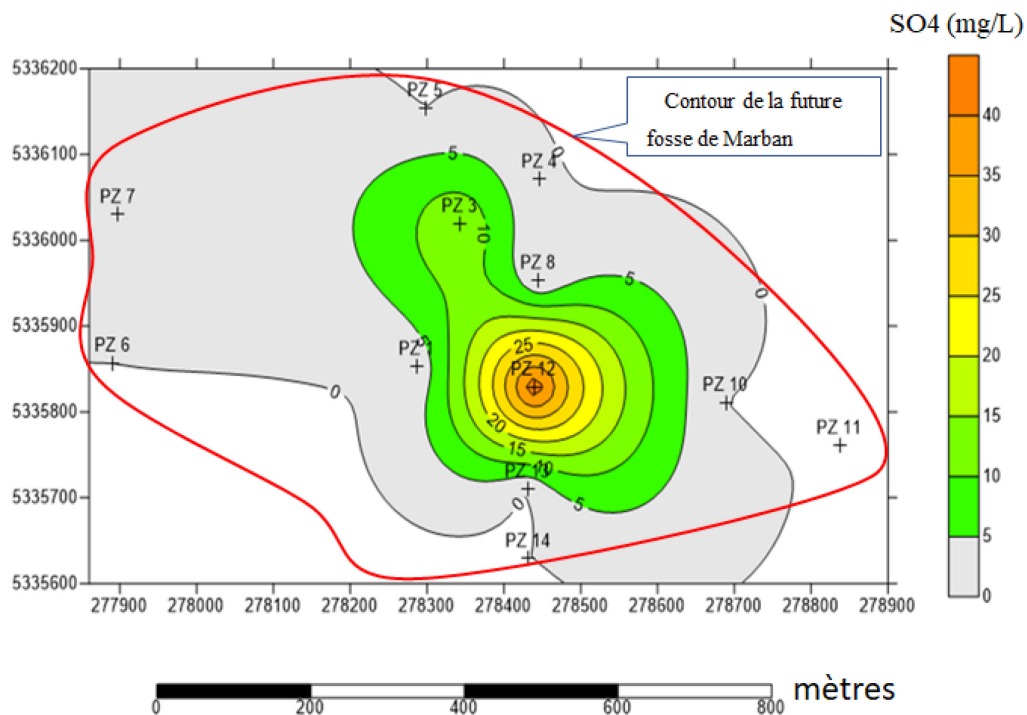


Figure 4.23 Variation spatiale de sulfates dans les eaux souterraines de Marban

4.2.3 Faciès hydrochimiques des eaux souterraines

Selon les classifications de Pfeifer (1977) et Derron *et al.*(2002), trois différents faciès hydrochimiques peuvent être présents dans les eaux souterraines à Marban : les eaux des roches mafiques de composition calco-hydrogénocarbonatée et sulfatée, avec un faciès hydrochimique $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$, les eaux des roches ultramafiques de concentration en magnésium supérieure au calcium, de composition magnésio-hydrogénocarbonatée, avec un faciès hydrochimique $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$; et les eaux des calcaires de composition calco-hydrogénocarbonatée de concentration en calcium supérieure au magnésium, avec un faciès hydrochimique $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$.

4.2.4 Origine de la minéralisation des eaux souterraines

La minéralogie des lithologies traversées par les puits de prélèvements des eaux souterraines est présentée dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 La minéralogie simplifiée des roches traversées par les puits

Puits	Roches traversées	Minéralogie simplifiée des roches
PZ 1	Basalte; Komatiite	Quartz; Carbonates; Talc; Pyrite; Pyrrhotite; Chalcopyrite
PZ 3	Basalte; Komatiite	Quartz; Carbonates; chlorite; Albite; Épidote; Séricite; Hématite; Tourmaline; pyrite; Pyrrhotite; Chalcopyrite
PZ 4	Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Talc; Séricite; Hématite; Tourmaline; Pyrite; Pyrrhotite; Magnétite
PZ 5	Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Talc; Séricite; Hématite; Tourmaline; Pyrite; Pyrrhotite; Chalcopyrite
PZ 6	Basalte; Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Hématite; Épidote; Biotite; Pyrite; Pyrrhotite; Chalcopyrite; Magnétite
PZ 7	Basalte; Diorite; Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Pyrite
PZ 8	Basalte; Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; chlorite; Albite; Pyrite; Pyrrhotite; Ankérite
PZ 10	Basalte; Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Talc; Épidote; Pyrite; Pyrrhotite
PZ 11	Basalte; Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Hématite; Pyrite
PZ 12	Basalte; Granodiorite; Komatiite	Quartz; Carbonates; Chlorite; Épidote; Pyrite; Pyrrhotite
PZ 13	Basalte; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Hématite; Tourmaline; Pyrite
PZ 14	Basalte; Komatiite	Quartz; Carbonates; Albite; Chlorite; Talc; Biotite; Tourmaline; Pyrite; Pyrrhotite; Chalcopyrite; Magnétite

Les résultats des calculs thermodynamiques sur les eaux échantillonnées ont suggéré qu'il peut y avoir la précipitation des carbonates de calcium et de fer, d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Parmi les minéraux susceptibles de précipiter dans les eaux souterraines de Marban, on trouve les carbonates : l'indice de saturation de la calcite (CaCO_3) varie de -0,29 à 1,83, de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) varie de -0,51 à 3,42 et la sidérite (FeCO_3) varie de 0,93 à 4,14; les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium : l'indice de saturation de la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) varie de 5,6 à 7,78, de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) varie de 0,53 à 2,67, de la diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$) varie de 1,4 à 3,5, de la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) varie de 6,43 à 9,97, de la lépidocrocite ($\text{FeO}(\text{OH})$) varie de 5,54 à 9,09, de l'hématite (Fe_2O_3) varie 15,26 à 22,35 et la magnétite (Fe_3O_4) varie de 19 à 29,85.

Les résultats des calculs thermodynamiques montrent que l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) sont très sursaturées. De plus, selon les résultats des calculs thermodynamiques, la calcite et la dolomite sont en solution dans le puits PZ 3, et proche de l'équilibre dans le puits PZ 11. Tel qu'il a été indiqué dans le Tableau 4.5, les eaux souterraines de Marban ont de pH qui varient de 7,4 à 8,9 et qui se trouvent dans l'intervalle de pH de 6 à 9, gamme dans laquelle les oxyhydroxydes de fer ou d'aluminium ont une solubilité faible (Derron, 1999). Cela montre que les résultats sont cohérents avec ceux des calculs d'équilibre thermodynamiques, qui ont suggéré la présence des phases minérales secondaires comme la gibbsite, la goethite, la ferrihydrite et la lépidocrocite dans les eaux de tous les puits, à l'exception du puits PZ 1. D'après Nordstrom (1982), les eaux qui coulent à travers les roches, ayant un pH supérieur à 5,7 tel est le cas des eaux souterraines du gisement Marban qui circulent dans les roches basiques (basaltes) et ultrabasiqes (komatiites) au Tableau 4.6, sont caractérisées par la présence de phases alumineuses de type gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Les métaux tels que le Ni, Cu et Zn n'ont pas précipité avec les phases minérales secondaires. Le pH alcalin qui caractérise les eaux souterraines du gisement Marban

peut s'expliquer par la présence de minéraux repris dans le Tableau 4.7 qui ont un pouvoir tampon élevé.

Tableau 4.7 Différents minéraux et leur pouvoir tampon (Haque, 1992 dans Collon, 2003)

Minéraux	Composition	Potentiel de consommation d'acide (kg/tonne)
Calcite	CaCO ₃	100
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	92
Goethite	FeO(OH)	89

4.2.5 Analyses statistiques multivariées

Les analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées pour aider à l'interprétation des données des résultats des analyses sur douze échantillons d'eaux souterraines et douze variables (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ba²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, CE et dpH) à l'aide du logiciel XLSTAT 2018. En plus des paramètres qui ont été mesurés, nous avons calculé la variation du pH (dpH) par rapport au pH d'équilibre à l'aide du logiciel V Minitaq (Felmy et al., 1984). L'analyse en composantes principales ACP a montré les tendances générales des différentes variables sur les trois premiers axes factoriels F1-F2-F3. L'axe F1 a une variance exprimée de 35,69 %, l'axe F2 avec 22,47 % de la variance, et l'axe F3 avec 15,49 % . Le cumul de la variance totale exprimée est de 73,66 % pour les trois axes tel que présenté dans le Tableau 4.8.

Le facteur F1 est corrélé (Tableau 4.8) positivement au HCO₃⁻, Ca⁺², Mg⁺², CE et dpH. Le facteur F2 est corrélé positivement au Mn, Fe et NO₃⁻. Quant au facteur F3, il est corrélé positivement au Na⁺, SO₄²⁻ et négativement au Ba⁺².

Tableau 4.8 Corrélations entre les axes et les variables

	F 1	F 2	F 3
Ca	0,96	-0,10	0,08
Mg	0,93	0,05	-0,17
Na	0,04	0,12	-0,57
Ba	-0,03	-0,04	0,80
HCO ₃	0,88	-0,21	-0,16
SO ₄	0,14	-0,21	0,00
NO ₃	-0,26	0,74	-0,33
Fe	-0,08	0,97	0,05
Mn	0,05	0,97	-0,01
Cu	-0,22	-0,06	0,93
CE	0,67	-0,14	-0,09
dpH	0,72	0,05	-0,08
Valeurs	4,28	2,70	1,86
% Variance	35,69	22,47	15,49
% Cumulé	35,69	58,16	73,66

Les coefficients de corrélation entre les variables prises deux à deux sont donnés par la matrice de corrélation (Tableau 4.9). Une forte corrélation entre Ca^{2+} et HCO_3^- (0,93), indique que la calcite est fort probablement la source de Ca^{2+} . Par contre, une forte corrélation entre Ca^{2+} et Mg^{2+} (0,84) indique que la dissolution des carbonates tels que la calcite et la dolomite est le processus qui contrôle les concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} dans les eaux souterraines du gisement Marban. La forte corrélation entre Fe et Mn (0,97) démontre de leur abondance et leur mobilité dans l'environnement sous forme d'oxydes et oxyhydroxydes (Horowitz et Elrick, 1987; Kumar *et al.*, 2010). Le NO_3^- présente une forte corrélation avec Fe (0,66) et Mn (0,62). La présence des nitrates peut être attribuée à la dégradation de la matière organique par l'activité biologique dans les couches superficielles des sols, avec la production de CO_2 , pour être ensuite entraînés en profondeur par les eaux d'infiltration avec le phénomène de pluvioléssivage des sols

(Amadou *et al.*, 2014). Le HCO_3^- présente une forte corrélation avec dpH (0,62) et CE (0,61). Le Mg^{2+} est fortement corrélé au HCO_3^- (0,77), au dpH (0,56) et à la CE (0,54).

Tableau 4.9 Matrice des coefficients de corrélation entre les paramètres physico-chimiques des eaux souterraines à Marban

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Ba^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	CE	dpH
Ca^{2+}	1,00											
Mg^{2+}	0,84	1,00										
Na^+	-0,06	0,04	1,00									
Ba^{2+}	-0,02	-0,10	-0,42	1,00								
HCO_3^-	0,93	0,75	0,14	-0,30	1,00							
SO_4^{2-}	0,24	-0,13	0,45	-0,31	0,42	1,00						
NO_3^-	-0,29	-0,16	0,08	-0,19	-0,33	-0,26	1,00					
Fe^{2+}	-0,18	-0,02	0,05	-0,08	-0,27	-0,22	0,66	1,00				
Mn^{2+}	-0,05	0,11	0,11	-0,10	-0,15	-0,25	0,62	0,97	1,00			
Cu^{2+}	-0,10	-0,38	-0,52	0,62	-0,25	0,11	-0,32	0,04	-0,07	1,00		
CE	0,55	0,54	0,35	-0,21	0,61	0,43	-0,43	-0,13	-0,12	-0,18	1,00	
dpH	0,66	0,56	0,44	0,06	0,62	0,44	-0,10	-0,10	0,00	-0,32	0,59	1,00

La représentation sur les deux premiers plans factoriels F1-F2 (Figure 4.24) illustre un regroupement de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CE et dpH autour de l'axe F1. Ces éléments semblent provenir de l'interaction eau-roche, avec la présence de Ca-Mg qui sont de bons indicateurs. En outre, avec l'association Ca-Mg, le facteur F1 peut être considéré comme étant le facteur caractérisant la dureté de l'eau (Cloutier *et al.*, 2008), et cela suggère également qu'il existe une opposition entre les eaux riches en éléments carbonatés et d'autres qui les sont moins. Avec la présence de calcium et de bicarbonate, l'apport de l'altération des minéraux riches en Ca^{2+} et la dissolution des minéraux carbonatés contribueraient également à la minéralisation des eaux souterraines à Marban. Le facteur F2 corrélé positivement par Mn^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- et négativement par le Cu, pourrait être expliqué par l'apport du processus de dissolution des minéraux dans la minéralisation des eaux souterraines, et d'origine anthropique avec la présence de

nitrates. Les sulfates ne présentent aucune corrélation avec les autres variables, cela semble montrer un autre processus d'acquisition de la minéralisation des eaux souterraines.

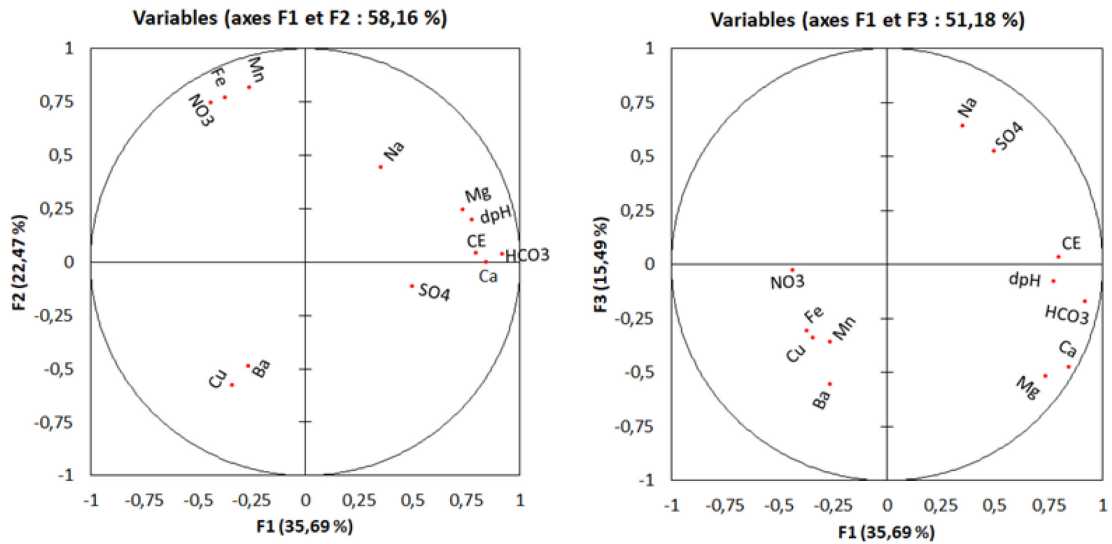


Figure 4.24 ACP des eaux souterraines de Marban : espace des variables des échantillons des plans factoriels F1-F2, F1-F3

4.2.6 ETM dans les eaux souterraines

Les concentrations des ETM des eaux souterraines qui ont été échantillonnées des douze sites de prélèvements dans le gisement Marban sont présentés dans le Tableau 4.10. Les concentrations d'aluminium (Al), d'arsenic (As), de chrome (Cr), de cuivre (Cu), de fer (Fe), de manganèse (Mn), de nickel (Ni) et de zinc (Zn) mesurées ont été comparées aux normes guides d'eau potable de WHO (2011), de l'USEPA (2009), de CCME (2006) et de CMME (2007).

Tableau 4.10 Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) des ETM avec les valeurs des lignes directrices de WHO (2011), USEPA (2009), CCME (2006) et CCME (2007)

Sites (n = 12)	Al	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Minimum	< 6	< 0,5	< 0,6	<0 ,5	1000	41	< 0,5	< 1
Maximum	601	46,5	21,7	43,1	50800	542,5	11	0,3
Moyenne	112,8	4,3	3,6	16,6	13975	188,4	3,1	0,1
Limite permise*	100	50	20	4	300	50	150	50
Limite acceptable*	5	-	2	-	-	-	25	-
CCME (2006)	200	10	50	1000	300	50	20	5000
WHO (2011)	200	50	10	2000	300	100	70	500
USEPA (2009)	50 - 200	10	100	1300	300	50	-	5000

*CCME (2007)

Les résultats d'analyses des ETM présentés dans le Tableau 4.10 montrent que les concentrations en Al se situent de 0 à 601 $\mu\text{g/L}$ (moyenne $112,8 \pm 49,99 \mu\text{g/L}$), Fe de 1000 à 50800 $\mu\text{g/L}$ (moyenne $13975 \pm 4287,26 \mu\text{g/L}$) et Mn de 41 à 542,5 $\mu\text{g/L}$ (moyenne $188,4 \pm 40,13 \mu\text{g/L}$) et dépassent les seuils pour l'eau potable par rapport aux normes guides de WHO (2011), de CCME (2007), de CCME (2006) et de l'USEPA(2009). La qualité des eaux souterraines dans le gisement Marban a été évaluée en utilisant l'indice de qualité de l'eau (HPI) (Tableau 4.11). Douze échantillons d'eaux souterraines ont été prélevés et les concentrations des éléments tels l'aluminium (Al), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni) et le zinc (Zn) ont été mesurées. Trois sites (S2, S7, S8) de prélèvements ont donné des valeurs de HPI supérieures à la valeur critique de 100, valeur au-dessus de laquelle les eaux sont considérées comme contaminées par les métaux (Mohan *et al.*, 1966). Ces valeurs élevées de HPI trouvées au niveau de ces trois sites, peuvent être attribuées à des fonds géochimiques de la zone d'étude qui est naturellement minéralisée avec des fortes concentrations en métaux, et à l'interaction eau-roche.

Tableau 4.11 Valeur de HPI pour l'ensemble des eaux souterraines du gisement Marban

Élément	Moyenne (M _i) (µg/L)	Valeur permise (S _i) (µg/L)	Valeur acceptable (I _i) (µg/L)	Facteur de pondération (W _i)	Sub-Indice (Q _i)	W _i x Q _i	HPI
Al	112,8	100	5	0,01	13,95	0,14	285,6
As	4,3	50	0	0,02	91,48	1,83	
Cr	3,6	20	2	0,05	91,16	4,56	
Cu	16,6	4	0	0,25	315,42	78,86	
Fe	13975	300	0	0,003	4558,3	15,04	
Mn	188,4	50	0	0,02	276,88	5,54	
Ni	3,1	150	25	0,01	117,52	0,79	
Zn	0,1	50	0	0,02	89,33	1,79	
				Σ W _i = 0,38		Σ W _i Q _i = 108,5	

4.3 Estimation de la contamination des sédiments de fond des rivières

Dans ce travail, différents outils comme le facteur d'enrichissement (FE), l'indice de géoaccumulation (I_{géo}), le facteur de contamination (FC) et l'indice de charge de pollution (Pollution Load Index = PLI), ont été calculés pour évaluer la qualité environnementale des sédiments (Acevedo-Figueroa *et al.*, 2006; Kouamé *et al.*, 2016; El-Amier *et al.*, 2017; Decena *et al.*, 2018; Bonsignore *et al.*, 2018). Les données statistiques des résultats d'analyses des métalloïdes (As) et métaux (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) sont présentées au Tableau 4.12. Il est important de noter également que les concentrations en métaux ont été mesurées sur les échantillons de sédiment total.

Les concentrations moyennes en métaux dans le sous-bassin de la rivière Milky suivent la tendance générale suivante : Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Co > Pb > As > Cd. Cependant, les concentrations moyennes en Cd, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni et Pb dépassent les teneurs de fond naturelles proposées dans les études de Turekian et Wedepohl

(1961), Wedepohl (1995) et Christophoridis *et al.*, (2009). En revanche, les concentrations de ces éléments susmentionnés ne dépassent pas les teneurs de fond de la province du Supérieur (Beaulieu, 2019); cela ne signifie pas que les sédiments sont nécessairement naturels, mais peuvent provenir d'un mélange de particules polluantes dissoutes dans des sédiments naturels à faibles concentrations en métaux (Herut *et al.*, 1993). En comparaison, on trouve que les concentrations moyennes en As, Cr, Cu, Mn et Ni (Tableau 4.12) dans le sous-bassin de la rivière Milky étaient au-dessus des critères du CCME (1999) et USEPA (1999) pour les sédiments dans les écosystèmes aquatiques.

Tableau 4.12 Données statistiques des ETM (en ppm) des sédiments de fond

Élément	Average shale ¹	USEPA ² SQG*	CCME ³ SQG*	Minimum	Maximum	Moyenne
Fe	47200	30	-	3731	42845,5	22934,8
As	13	6	5,9	0,03	158,5	10,8
Cd	0,3	0,6	0,6	0	0,46	0,1
Cr	90	25	37,3	6	260	99,1
Co	19	-	-	0,03	28,35	14,6
Cu	45	16	35,7	2,5	319,5	42,7
Mn	850	30	-	91,2	1767,5	616,7
Ni	68	16	-	0,03	161,5	50,5
Pb	20	40	35	0,03	71,9	13
Zn	95	110	123	0,03	276,35	100,7

¹Turekian et Wedepohl (1961); ²USEPA, 1999; ³CCME, 1999; *Sediment Quality Guidelines

4.3.1 Indices de quantification de la qualité des sédiments de fond

Le sous-bassin versant de la rivière Milky a connu par le passé, et connaît actuellement des activités minières. On admet que l'industrie minière est connue comme étant une source de polluants métalliques dans les écosystèmes aquatiques (Riba *et al.*, 2002 ; Ahn *et al.*, 2005; Benabdelkader, 2019). De ce fait, il a été indispensable d'évaluer les

niveaux de contamination des sédiments de fond de rivières du sous-bassin versant de la rivière Milky par les métaux, et de distinguer ceux qui sont d'une source naturelle de ceux provenant d'une source anthropogénique. Les valeurs de facteur d'enrichissement (FE), l'indice de géoaccumulation (I_{géo}), le degré de contamination (DC) et le facteur de contamination (FC) ont été calculés en utilisant le matériau de référence (average shale) (Turekian et Wedepohl, 1961). L'objectif était de discriminer les apports anthropiques des sources naturelles et d'évaluer le degré de contamination des sédiments de fond (Guerra-Garcia et Garcia-Gomez, 2005).

4.3.1.1 Facteur d'enrichissement (FE)

Les résultats de calcul des facteurs d'enrichissement des sédiments de fond du sous-bassin de la rivière Milky sont illustrés à la Figure 4.25. Les valeurs calculées indiquent que les FE pour le Cu (0,16 à 13,9), pour l'As (0,01 à 13,43) et pour le Pb (0,02 à 10,86), lesquels sont marqués par des fonds géochimiques à des enrichissements forts, respectivement aux points de prélèvement 13, 21 et 15. Les FE pour le Cr varie de 0,84 à 7,94, et de 0 à 5,8 pour le Zn, lesquels sont marqués par des fonds géochimiques à des enrichissements modérés à fort, respectivement aux points de prélèvement 20 et 9. Les FE pour le Co varie de 0,02 à 2,86, de 0,47 à 3,37 pour le Mn, de 0 à 4,04 pour le Ni, de 0,01 à 2,75 pour le Cd, lesquels sont marqués par les fonds géochimiques à des enrichissements modérés. Au vu des valeurs de FE pour l'ensemble du sous-bassin versant de la rivière Milky, on peut supposer deux différentes origines pour les sédiments de fond. D'après Zhang et Liu (2002), un FE compris entre 0,05 et 1,5 indique que l'élément trace métallique est entièrement cristallisé dans le sédiment alors qu'un FE > 5 suggère une origine anthropique. Acevedo-Figueroa *et al.* (2006) soutiennent qu'une valeur de FE < 1 indique un enrichissement naturel du substratum par un ETM. La tendance générale des valeurs moyennes de FE pour les métaux des sédiments de fond dans le sous-bassin versant de la rivière Milky suit cet ordre : Fe >

$Cr > Zn > Cu > Co > Ni > Pb > Mn > As > Cd$. Cela indique que le Fe est l'élément le plus abondant suivi de Cr par rapport aux autres métaux et par sa distribution spatiale. Cependant, le Cd est l'élément le moins abondant dans les sédiments de fond du sous-bassin versant de la rivière Milky. Les FE des trois stations de prélèvement 13, 15 et 21, respectivement avec des enrichissements forts pour le Cu, le Pb et l'As se trouvent à proximité des anciens sites miniers et parcs à rejets miniers (Figure 3.4 du chapitre 3 du présent travail). Cela peut suggérer une altération et une érosion de ces des rejets miniers.

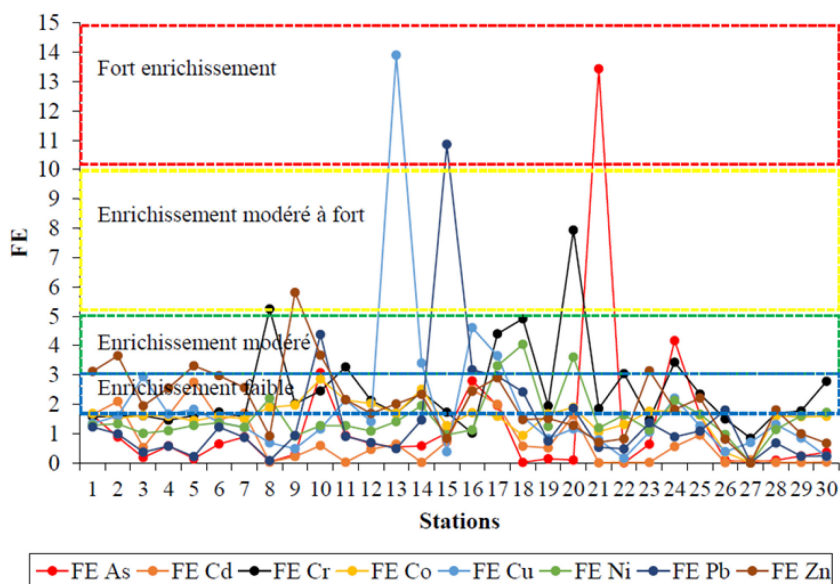


Figure 4.25 Facteurs d'enrichissement dans les sédiments des différentes stations

4.3.1.2 Indice de géoaccumulation (I_{géo})

Les résultats de l'indice de géoaccumulation (I_{géo}) sont illustrés à la Figure 4.26. La tendance générale d'I_{géo} pour les métaux des sédiments au niveau du sous-bassin de la rivière Milky suit cet ordre : $Cr > Zn > Cu > Co > Mn > Cu > Ni > Fe > Pb > Cd > As$. Les valeurs d'I_{géo} pour tous les points de prélèvement des sédiments dans le sous-

bassin de la rivière Milky sont négatives, et cela indique qu'il n'y a pas eu une pollution des sédiments de fond dans le sous-bassin versant de la rivière Milky par le Fe d'après la classification du degré de pollution de Müller (1969).

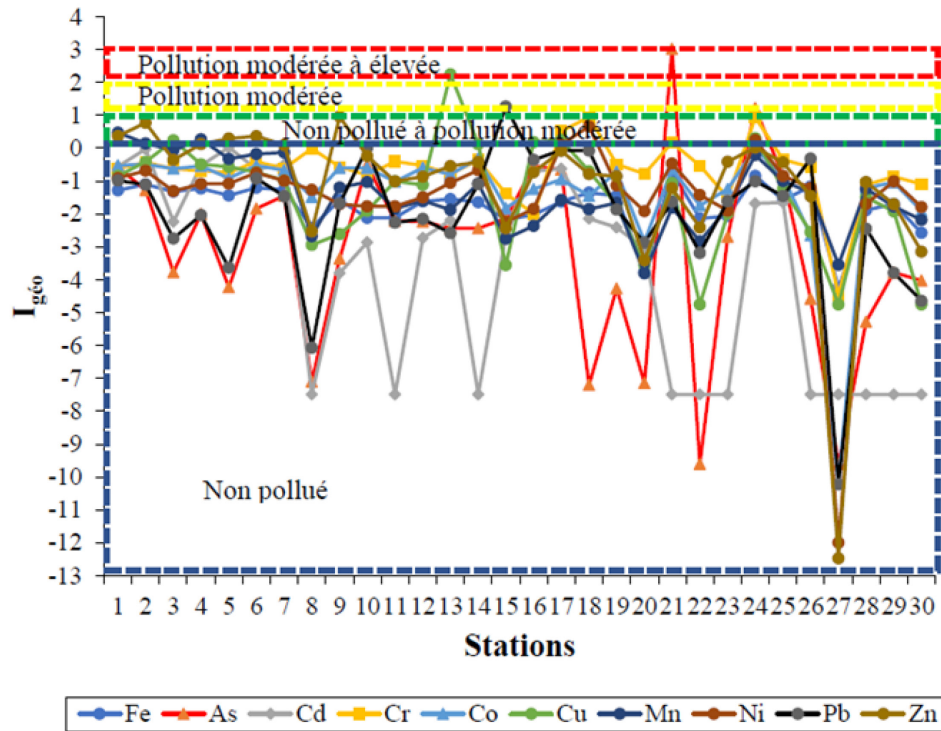


Figure 4.26 Indices de géoaccumulation (I_{geo}) dans les sédiments des différentes stations

Les valeurs d' I_{geo} du Cd, Co et Mn au niveau de toutes les stations tombent dans la classe non polluée. Pour le Cr, Ni et Zn, les valeurs de FE sont marquées par des stations non polluées à pollution modérée. Selon la classification de Müller (1969), l' I_{geo} du Cu (2,24) a indiqué une pollution modérée à la stations 13 située à proximité du parc à rejets miniers (Figure 3.4, Chapitre 3). L' I_{geo} d'As à la station 21 a montré la valeur la plus élevée (3,02), qui indique une pollution élevée à ce point de prélèvement localisé près d'anciens parcs à résidus miniers (Figure 3.4, Chapitre 3). Cependant, toutes les 29 stations restantes du sous-bassin de la rivière Milky ont

présenté des valeurs d'Igéo inférieures à 0 pour l'As indiquant que les stations étaient non polluées selon la classification de Müller (1969). Il est important de signaler que la station de lac Vassan n'a présenter aucune pollution en métaux avec l'Igéo.

4.3.1.3 Facteur de contamination (FC)

Les résultats de calcul des valeurs de FC sont illustrés à la Figure 4.27. Les valeurs de FC pour l'As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn sont dans l'intervalle de 0 à 12,2 (contamination faible à très élevée) dans le sédiments de fond du sous-bassin versant de la rivière Milky. La tendance générale de FC pour les éléments toxiques suit cet ordre : $Cr > Zn > Cu > As > Co > Ni > Pb > Cd$.

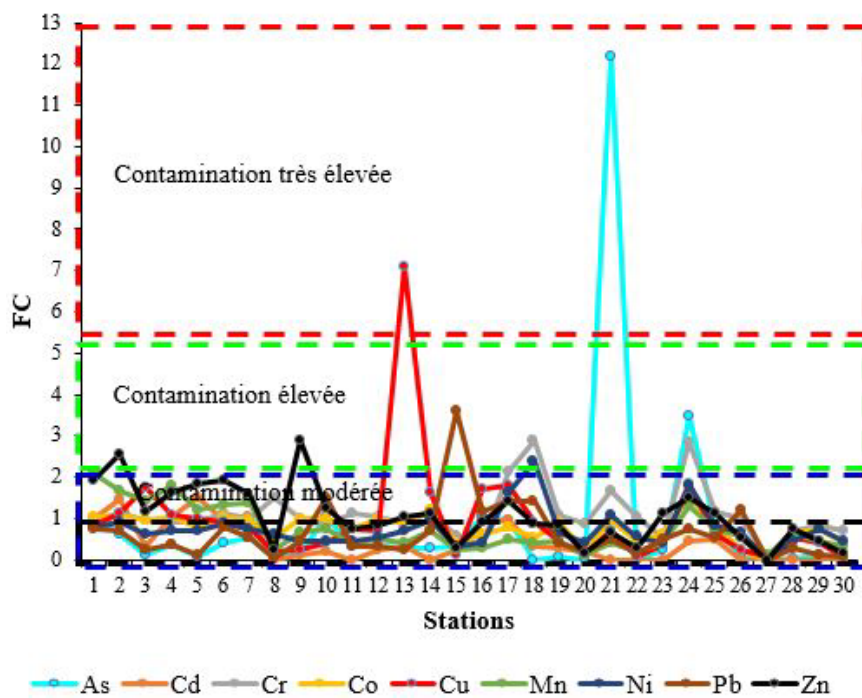


Figure 4.27 Facteur de contamination (FC) dans les sédiments des différentes stations

Selon le critère de Hakanson (1980), 26 stations échantillonnées sont marquées par une contamination faible à modérée avec des valeurs de FC entre 0 et 3. Les valeurs de FC pour le Cd, Co, Cr, Mn, Ni et Zn varient entre 0 et 3, ce qui traduit une contamination faible à modérée en ces éléments dans le sous-bassin versant de la rivière Milky. Les stations 24 et 21 avec des FC respectifs de 3,5 et de 12,2 indiquent respectivement une contamination élevée et une contamination très élevée en As. La station 13 est marquée par une contamination très élevée en Cu avec une valeur de FC de 7,1. La station 15 indique une contamination élevée avec une valeur de FC de 3,6 pour le Pb. Il est à noter que la station 15 se situe à proximité de deux parcs à résidus miniers (Figure 3.4, Chapitre 3).

4.3.1.4 Indice de la charge de pollution (PLI)

L'indice de la charge de pollution (PLI) a été utilisé pour l'évaluation de la qualité des sédiments de fond qui ont été échantillonnés dans trente stations réparties dans le sous-bassin versant de la rivière Milky. L'estimation de l'indice de la charge de pollution (PLI) se base sur les teneurs en métaux et métalloïdes (As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb et Zn). Pour chacun de ces éléments, le facteur de contamination (FC) est calculé selon la méthode qui a été développée au point 2.7.5 du chapitre 2 de ce travail. Les résultats de PLI pour l'As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn sont illustrés à la Figure 4.28. Les valeurs minimum, maximum, et moyenne de PLI sont respectivement de 0; 1,48 et 0,58. La tendance générale de PLI pour les éléments toxiques suit cet ordre : $Cr > Zn > Cu > As > Co > Ni > Pb > Cd$. La plupart des stations d'échantillonnage ont présenté des valeurs de PLI inférieures à 1 dans le sous-bassin versant de la Milky, lesquelles indiquent que les sédiments sont non pollués, à l'exception de stations 1, 2, 17 et 24 qui ont donné des valeurs de PLI respectives de 1,08; 1,14; 1,18 et 1,48 supérieures à 1, ce qui suggère une pollution des sédiments de fond selon la classification de Tomlinson *et al.* (1980). La distribution spatiale de PLI pour les métaux dans le sous-

bassin versant de la rivière Milky est illustrée à la Figure 4.29. Les sites d'échantillonnage 1, 2, 17 et 24 sont pollués.

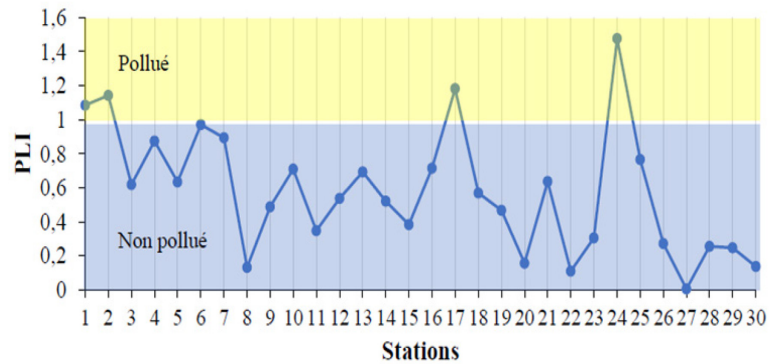


Figure 4.28 Indice de la charge de pollution (PLI) dans les sédiments de fond

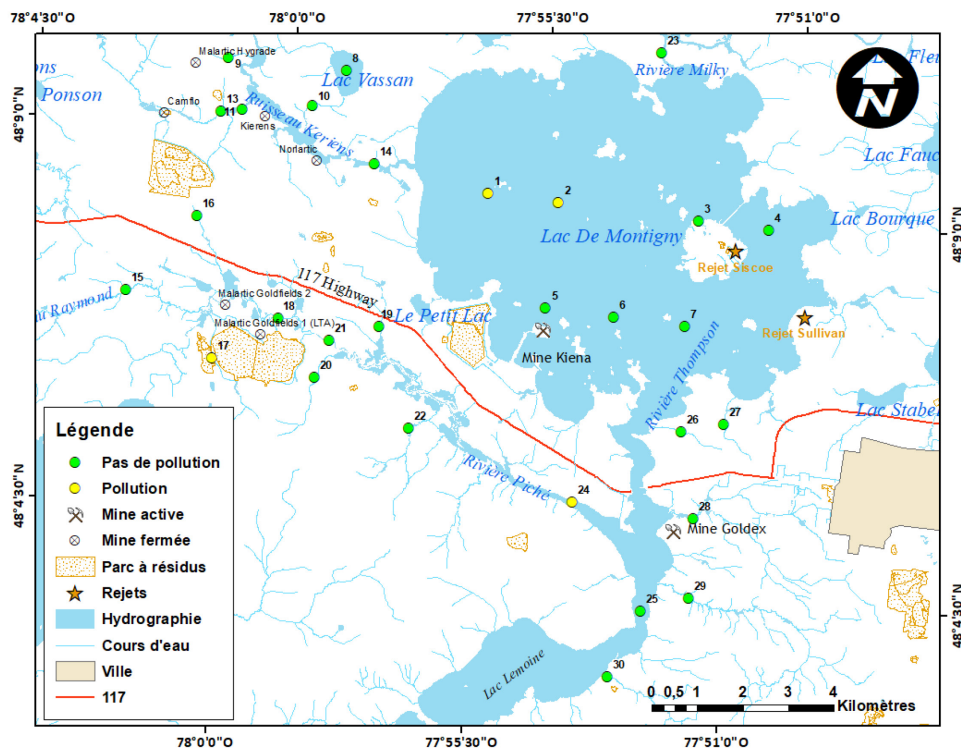


Figure 4.29 Distribution spatiale de PLI

4.3.2 Analyses statistiques multivariées

Les analyses statistiques multivariées comprenant la matrice des corrélations de Pearson, la classification ascendante hiérarchique (CAH) et l'analyse en composantes principales (ACP), ont été utilisées pour la détermination de la répartition des métaux selon leurs sources (Ren *et al.*, 2015). Attia et Ghrefat (2013) soutiennent que les analyses multivariées constituent un outil important pour comprendre la dynamique des polluants métalliques dans les écosystèmes aquatiques.

L'analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour aider à l'interprétation des données des résultats des analyses sur 30 échantillons et 13 variables (Fe, Ba, Pb, Zn, Mn, Mg, Cr, Ni, Co, Cu, As, Cd et Sb) à l'aide du logiciel XLSTAT 2018 et du logiciel Past version 3.25 (folk.uio.no/ohammer/past). La vérification de l'adéquation de l'échantillonnage et l'application de manière efficiente de l'ACP a été faite en appliquant respectivement l'indice KMO (Kaiser- Mayer - Olkin) et le test de sphéricité de Barlett sur les données des concentrations des métaux des sédiments. La valeur de l'indice KMO calculée était de 0,70 avec un niveau de signification de test de sphéricité de Barlett de 0 (inférieur à 0,05), a permis de considérer l'hypothèse selon laquelle les variables sont corrélées et d'utiliser l'ACP. Les résultats de l'analyse en composantes principales ACP montrent que les trois premiers axes factoriels F1-F2-F3. L'axe F1 a une variance exprimée de 37,71 %, l'axe F2 avec 20,53 % de la variance, et l'axe F3 avec 12,23 % . Le cumul de la variance totale exprimée est de 70,47 % pour les trois premiers axes (Tableau 4.13).

Tableau 4.13 Corrélations entre les axes et les variables

	Composante		
	F1	F2	F3
As	0,223	0,512	-0,331
Cd	0,698	-0,428	0,267
Cr	0,573	0,744	0,052
Co	0,837	-0,034	-0,249
Cu	0,354	0,028	-0,404
Mn	0,782	-0,451	0,027
Ni	0,656	0,656	0,126
Pb	0,075	0,243	0,820
Zn	0,810	-0,393	0,055
Valeurs propres	3,394	1,848	1,101
% variabilité	37,707	20,530	12,233
% cumulé	37,707	58,237	70,470

Le facteur F1 est corrélé (Tableau 4.13) positivement au Co, Zn, Mn, Cd, Ni et Cr. Le facteur F2 est corrélé positivement au Cr, Ni et As. Quant au facteur F3, il est corrélé positivement au Pb. La représentation sur les deux premiers axes factoriels illustre le nuage des points (Figure 4.30) et montre les regroupements de paramètres.

Dans le but de mieux comprendre les relations qui existent entre les métaux dans les sédiments de fond, les coefficients de corrélation entre les métaux et métalloïdes (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) et le PLI de sédiments de fond ont été calculés et les résultats sont présentés au Tableau 4.14. On observe que le Cd a une corrélation significative positive ($p < 0,01$) avec le Mn ($r = 0,699$) et le Zn ($r = 0,654$). Le Cr présente une forte corrélation et significative avec le Ni ($r = 0,932$, $p < 0,01$). Le Co est fortement corrélé avec le Zn ($r = 0,696$, $p < 0,01$) et le Mn ($r = 0,651$, $p < 0,01$). Le Mn a une corrélation significative et positive avec le Zn ($r = 0,729$, $p < 0,01$). En revanche, l'As, le Cu et le Pb n'ont présenté aucune corrélation avec d'autres variables. Les corrélations positives élevées entre ces métaux indiquent qu'ils proviendraient d'une

même source soit anthropogénique soit naturelle (Yang *et al.*, 2012; Zarei *et al.*, 2014) ou peuvent avoir un comportement similaire selon Pandey et Singh (2015).

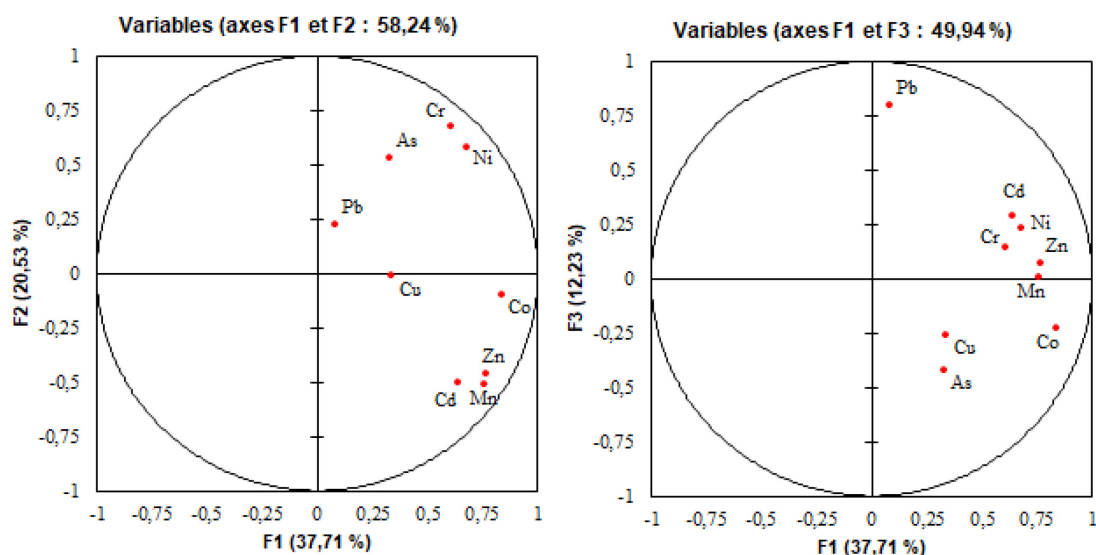


Figure 4.30 ACP des sédiments de fond du sous-bassin de la rivière Milky : espace des variables et échantillons des plans factoriels F1-F2, F1-F3

Les corrélations positives entre le PLI et plusieurs métaux (Tableau 4.14) indiquent lesquels contribuent à la pollution (Suresh *et al.*, 2012). Excepté l'As, le Cu et le Pb, il y a une corrélation positive et significative entre le PLI et le Ni ($r = 0,572$, $p < 0,01$), le Zn ($r = 0,708$, $p < 0,01$), Mn ($r = 0,712$, $p < 0,01$), Cd ($r = 0,715$, $p < 0,01$) et Co ($r = 0,769$, $p < 0,01$). Tel que mentionné ci-haut, le PLI indique la pollution anthropogénique dans le sous-bassin versant de la rivière Milky.

Tableau 4.14 Matrice de corrélation de Pearson des métaux dans les sédiments de fond

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	PLI
As	1,000									
Cd	-0,072	1,000								
Cr	0,315	0,086	1,000							
Co	0,280	0,382	0,399	1,000						
Cu	0,023	0,189	0,123	0,324	1,000					
Mn	0,004	0,699	0,124	0,651	0,105	1,000				
Ni	0,257	0,253	0,932	0,399	0,221	0,218	1,000			
Pb	0,021	0,102	0,129	-0,037	-0,061	-0,063	0,184	1,000		
Zn	-0,015	0,654	0,178	0,696	0,181	0,729	0,253	0,014	1,000	
PLI	0,247	0,715	0,495	0,769	0,369	0,712	0,572	0,229	0,708	1,000

4.3.3 Classification ascendante hiérarchique (CAH) des paramètres

L'analyse agglomérative cluster (Lebart *et al.*, 2006) et les coefficients de corrélation ont été utilisées pour déterminer la similarité des métaux et leur répartition en fonction de leurs sources dans les sédiments. Les métaux étaient répartis en trois groupes comme représentés et décrits dans le dendrogramme (Figure 4.31). Le cluster 1 englobe le Co, le Zn, le Mn et le Cd, indiquant leur source commune pouvant être soit anthropogénique soit naturelle. Le cluster 2 comprend le Cr, le Ni et l'As. Le cluster 3 renfermant le Cu. Enfin, le cluster 4 renferme le Pb, qui fait partie de trois éléments (Cu et Pb) n'étaient pas en corrélation avec les autres éléments (Tableau 4.14), cela suppose que le Pb et Cu pourraient avoir des sources et des comportements géochimiques différents (Decena *et al.*, 2018).

Les résultats de l'ACP corroborent avec ceux de la CAH (Figure 4.31). La CAH a donné au cluster 1 le Co, Zn, Mn et Cd correspondant aux éléments de l'axe F1 (Tableau 4.14) ayant des charges positives supérieures à 0,50 pourraient contribuer à la minéralisation des sédiments de fond. L'axe F1 suggère une source anthropogénique

pour le Zn dont le facteur d'enrichissement (FE) était supérieur à 5 en certains points d'échantillonnage dans les sédiments de fond. Le cluster 2 comprenait le Cr, Ni et As corrélés positivement à l'axe F2. Il faut relever que parmi les trois métaux dans les sédiments, seul le Cr a montré un facteur d'enrichissement supérieur à 5 à certaines stations échantillonnées, ce qui suggère une source anthropogénique. Les clusters 3 et 4 sont constitués respectivement de Cu et Pb.

Le manque de corrélation de Cu et Pb aux autres métaux, indique une origine différente ou un comportement géochimique différent. Signalons aussi que le Pb et le Cu indiquent une source qui pourrait être due aux activités anthropiques en tenant compte de leurs facteurs d'enrichissement qui étaient supérieures à 5, certains points d'échantillonnage à proximité de parcs des résidus.

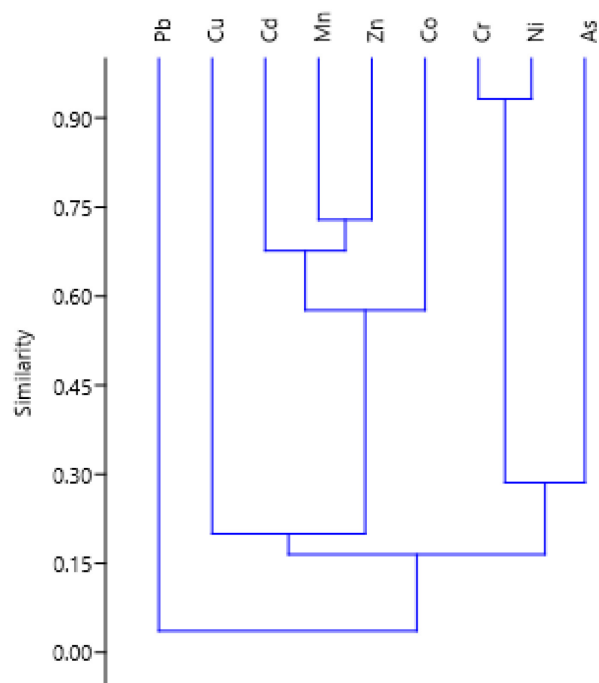


Figure 4.31 Dendrogramme hiérarchique des métaux (la méthode de lien unique et la corrélation de Pearson)

4.4 Évaluation du comportement géochimique des rejets de Siscoe et de Sullivan

Ce point présente les résultats des différentes techniques de caractérisation physico-chimique qui ont été appliquées sur les rejets miniers des parcs à résidus miniers de Siscoe et Sullivan. Les essais cinétiques effectués au laboratoire avec les deux colonnes ont été décrits au point 3.3.3.3 du chapitre 3 du présent travail. Les données des paramètres hydrogéotechniques (le diamètre des particules, la porosité et la densité relative des grains solides) des matériaux initiaux sont présentés au Tableau 4.15. Dans les lignes qui suivent, on retrouve les données des analyses réalisées sur les eaux de lixiviation récoltées mensuellement après les cycles de mouillage et de drainage ainsi que les mesures en teneurs en eau volumiques. Les résultats ont été interprétés pour la lixiviation et la détermination du potentiel de génération d'acide à long terme de ces différents matériaux. La précipitation des minéraux secondaires a été évaluée en ayant recours aux calculs d'équilibre thermodynamiques à l'aide du logiciel VMinteq. Enfin, les essais cinétiques en colonne avaient comme objectif de vérifier l'impact des rejets de Siscoe et Sullivan sur la minéralisation des eaux de surface et des sédiments dans le sous-bassin versant de la rivière Milky.

4.4.1 Analyses granulométriques et densité relative des grains

La Figure 4.32 présente les courbes granulométriques de rejets miniers de Siscoe et Sullivan. On peut remarquer que les rejets de Siscoe présentent une granulométrie plus fine que les rejets de Sullivan.

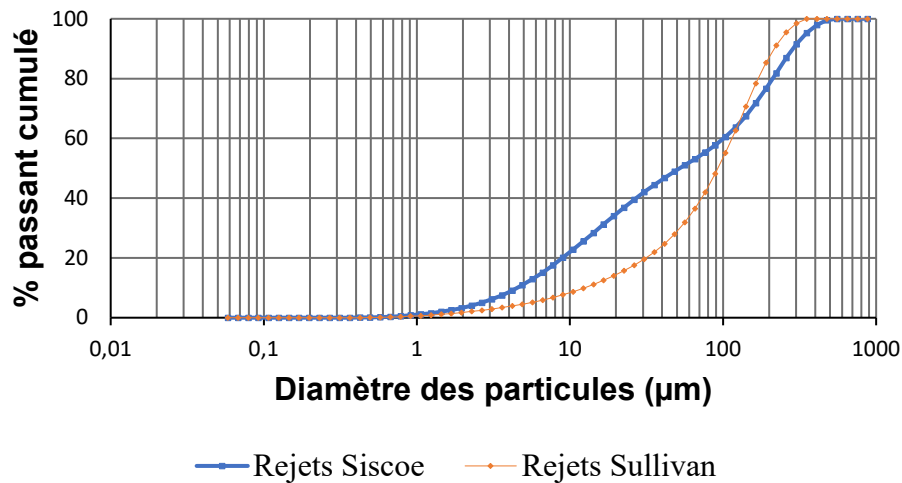


Figure 4.32 Courbes granulométriques pour les rejets de Siscoe et Sullivan (granulomètre laser)

Le Tableau 4.15 présente les résultats des mesures des paramètres physiques qui ont été réalisées sur les matériaux étudiés. Les rejets de Siscoe présentent des pourcentages plus élevés aussi bien pour les particules de diamètre de taille inférieure à 2 µm que celles de 80 µm par rapport aux rejets de Sullivan.

Tableau 4.15 Caractéristiques physiques (granulométrie et densité relative) des résidus miniers des parcs Siscoe et de Sullivan

Rejet	% < 2µm	% < 80 µm	D ₁₀ (µm)	D ₆₀ (µm)	C _u	D _r (g/cm ³)
Siscoe	3,23	55,3	4,50	12,5	22,2	2,79
Sullivan	0,32	41,9	101	115	9,17	2,73

Les rejets de Sullivan présentent un D₁₀ et un D₆₀ plus grands que ceux des rejets de Siscoe. Les coefficients d'uniformité (C_u) des rejets de Siscoe et de Sullivan présentent des valeurs élevées respectives de 22,2 et 9,17 correspondant à une granulométrie étalée. Les valeurs respectives de 2,79 et 2,73 des densités relatives des grains solides des rejets de Siscoe et Sullivan étaient comprises entre 2,6 et 2,9 correspondant aux

valeurs trouvées pour les rejets miniers de traitement de minerais aurifères en veines de quartz (Bussière, 2007); ce qui est le cas de rejets de Siscoe et Sullivan à l'étude.

4.4.2 Caractérisation chimique des rejets de Siscoe et Sullivan

Le Tableau 4.16 présente les résultats d'analyse chimique qui a été effectuée sur les rejets de Siscoe et Sullivan.

Tableau 4.16 Composition chimique des rejets de Siscoe et Sullivan

Élément	Unité	Rejet Siscoe	Rejet Sullivan	Critères A (teneurs de fond) Province du Supérieur (mg/kg)
Ag	mg/kg	< 2	< 2	0,5
As	mg/kg	2,45 (< A)	1,49 (< A)	5
Ba	mg/kg	2,30 (< A)	16,67 (< A)	240
Cd	mg/kg	0,03 (< A)	1,64 (> A)	0,9
Co	mg/kg	36,50 (>A)	11,02 (< A)	30
Cr	mg/kg	101,66 (>A)	26,43 (< A)	100
Cu	mg/kg	313,2 (>A)	34,85 (< A)	65
Mn	mg/kg	1147,9 (>A)	612,75 (< A)	1000
Ni	mg/kg	37,55 (< A)	7,89 (< A)	50
Pb	mg/kg	8 (< A)	< 0,05	40
Zn	mg/kg	60,46 (< A)	87,89 (< A)	150
Sb	mg/kg	1,31	< 0,1	
Be	mg/kg	2,09	< 0,1	
Al	%	3,7	1,49	
Ca	%	4,51	4,48	
Fe	%	6,09	2,34	
S	%	0,28	0,38	
Mg	%	3,50	1,12	
SO4	%	0,83	1,13	

Les résultats présentés dans le Tableau 4.16 montrent que les matériaux utilisés pour les essais en colonne ne contiennent pas de teneurs élevées en soufre (0,3 à 0,4 %). D'après la minéralogie du secteur (Beaucamp, 2010), il est supposé que le soufre contenu dans les matériaux à l'étude, proviendrait essentiellement des sulfures. Les teneurs en fer varient de 2 à 7 %. Les rejets de Siscoe et Sullivan sont caractérisés par des teneurs élevées en éléments provenant de minéraux neutralisants, soient le calcium (environ 4 %) et le magnésium (1 à 4 %). Les résultats d'analyse des rejets de Siscoe et Sullivan ont été comparés aux critères génériques A (teneurs de fond) de la Province du Supérieur de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés (Beaulieu, 2016). Les rejets de Siscoe ont présenté des dépassements des critères A respectivement pour le Co, Cr, Cu et Mn. Cependant, les rejets de Sullivan ont présenté un dépassement du critère A pour le Cd.

4.4.3 Caractérisation minéralogique par DRX des rejets de concentrateur

Le Tableau 4.17 présente la composition minéralogique qui a été déterminée par DRX. Cette analyse par DRX a permis l'identification qualitative des minéraux majeurs cristallisés (> 1 %).

Tableau 4.17 Analyses minéralogiques au DRX (état initial)

Famille	Minéral	Formule chimique	Composition chimique (% en poids)	
			Siscoe	Sullivan
Silicates	Quartz	SiO ₂	28,10	33,55
	Albite	NaAlSi ₃ O ₈	13,80	25,73
	Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	< LDM	6,25
	Chlorite	(Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	46,30	27,85
	Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	3,10	< LDM
Carbonates	Calcite	CaCO ₃	7,50	5,23
Sulfures	Pyrite	FeS ₂	1,20	1,38

Les deux matériaux étudiés sont constitués de silicates qui forment la fraction minérale la plus abondante (quartz, albite, muscovite, chlorite, talc) avec respectivement 91,3 % et 93,4 % (en poids) dans les rejets de Siscoe et de Sullivan. La calcite est la seule phase carbonatée identifiée, avec respectivement 7,5 % et 5,23 % (en poids) dans les rejets de Siscoe et Sullivan. Les sulfures sont représentés essentiellement par la pyrite, avec respectivement 1,2 % et 1,38 % (en poids).

4.4.4 Carbone et soufre totaux par fournaise à induction

Les données des concentrations en carbone et en soufre des rejets de Siscoe et de Sullivan, sont présentées au Tableau 4.18 pour évaluer le potentiel de génération d'acide (PGA) de ces matériaux en utilisant les tests statiques chimiques.

Tableau 4.18 Résultats d'analyses de soufre et carbone sur les rejets de Siscoe et de Sullivan

Échantillons	Mesures	Carbone total (%)	Soufre total (%)
Rejet Siscoe	1	0,85	0,26
	2	0,87	0,29
	3	0,86	0,26
	4	0,86	0,28
	5	0,85	0,28
	Moyenne	0,86	0,28
Rejet Sullivan	1	1,28	0,38
	2	1,27	0,37
	3	1,25	0,36
	4	1,25	0,37
	5	1,26	0,37
	Moyenne	1,26	0,37

4.4.5 Tests statiques

La méthode ABA modifiée (Lawrence et Wang, 1997) développée au point 3.3.3.1 au chapitre 3, a été utilisée dans cette étude pour le calcul du potentiel d'acidité (PA) et du potentiel de neutralisation des carbonates (PNC) des rejets de Siscoe et Sullivan. Les calculs ont été effectués à partir de résultats d'analyses de soufre et de carbone au four à induction (Tableau 4.18). Les résultats des PA, PNC, PNN et du rapport PNC/PA calculés à partir d'analyses sont présentés dans le Tableau 4.19.

Tableau 4.19 Résultats des essais statiques à partir de teneurs en soufre et en carbone par analyse au four à induction

Rejet	S _{total} (%)	S _{sulfures} (%)	C _{total} (%)	PA Kg CaCO ₃ /t	PNC Kg CaCO ₃ /t	PNN Kg CaCO ₃ /t	PNC/PA
Siscoe	0,28	0,28	0,86	8,80	19,5	10,8	2,20
Sullivan	0,37	0,37	1,26	11,6	28,6	17,1	2,50

Les valeurs de concentrations en soufre obtenues par analyse au four à induction des rejets de Siscoe et de Sullivan représentent les moitiés de celles qui ont été déduites au DRX. On note que les teneurs en carbone inorganique total des rejets de Siscoe et de Sullivan déduites des analyses au DRX et au four à induction sont presque identiques. Par contre, la teneur en carbone inorganique total obtenue au four à induction pour les rejets de Sullivan est deux fois plus élevée que celle des rejets de Siscoe déduite au DRX. En considérant que l'analyse au DRX ait été peu précise du fait que cette technique ne détecte que les minéraux bien cristallisés et de concentrations supérieures à environ 0,5 % massique. La DRX semi-quantitative comporte aussi une incertitude absolue d'environ $\pm 0,5$ % massique. Ainsi, pour le calcul du PA, du PNC et du PNN, on s'est appuyé sur les résultats du four à induction dans le calcul.

Sur la base de critères de détermination du potentiel de génération d'acide des rejets tels que décrits au point 3.3.3.1 du chapitre 3, et dans Ferguson et Morin (1991), Aubertin *et al.*(2002), Plante (2004), et Bouzahzah (2013), les rejets de Siscoe et de Sullivan se trouvent dans la zone d'incertitude avec les rapports PNC/PA respectifs de 2,23 et 2,48. De même, les PNN obtenus montrent que les rejets de Siscoe et de Sullivan se trouvent dans la zone d'incertitude (entre -20 et 20 kg CaCO₃/t) avec des valeurs respectives de 10,8 et 17,1 kg CaCO₃/t. On note que ces matériaux se trouvent dans la zone d'incertitude; ce qui justifie la réalisation des essais cinétiques en colonne.

4.4.6 Essais en colonnes des rejets : résultats, interprétation et discussion

La réalisation des essais cinétiques en colonne ont servi à l'évaluation du potentiel de génération d'acide à long terme. De façon générale, les essais cinétiques en colonne sont réalisés pour connaître le comportement géochimique des matériaux, et obtenir plus d'informations sur les taux de réaction des minéraux acidivores et acidogènes (Benzaazoua et al., 2004). Dans cette partie du travail, les résultats des essais cinétiques en colonne au laboratoire avec les deux colonnes décrites au point 3.3.3.3 du chapitre 3, sont présentés en deux étapes. Premièrement, les résultats du suivi des essais en colonne pour les 15 cycles d'un mois, qui ont permis d'acquérir des données sur le comportement géochimique des rejets de Siscoe et de Sullivan, sont présentés et comparés aux critères de *RESIE* (Beaulieu, 2019), de la *Directive 019* et du *REMM* (Règlement sur les effluents des mines de métaux). Enfin, la section présente l'interprétation des résultats, et la discussion sur les principaux phénomènes géochimiques qui se sont déroulés dans les colonnes.

4.4.6.1 Paramètres géochimiques

L'évaluation du comportement géochimique des rejets de Siscoe et de Sullivan dans les colonnes a été réalisée à partir de résultats d'analyses physico-chimiques des eaux de lixiviation et des mesures de teneurs en eau volumiques. L'évolution des principaux

éléments chimiques et paramètres qui entrent en jeu dans les processus d'oxydation et de réduction sont présentés (pH, Eh, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+}).

Les mesures de pH, de la conductivité électrique, du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et de l'alcalinité et de l'acidité des lixiviats des colonnes sont présentées à la Figure 4.33. On observe que les valeurs de pH se situent entre 7,3 et 8,7; elles sont restées au-dessus de la neutralité tout au long des essais en colonne. Les pH supérieurs à 8 ont été mesurés entre 253 à 335 jours et entre 253 à 282 jours respectivement dans les eaux de rinçage des colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan. Ces valeurs élevées de pH peuvent être attribuables à la présence de minéraux neutralisants dans les matériaux.

Les mesures de Eh (Figure 4.33) dans les lixiviats ont donné des valeurs qui varient d'une manière générale entre 420 et 615 mV pour les colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan. Après les 56 premiers jours, les valeurs Eh pour les colonnes de Siscoe et de Sullivan ont dépassé 600 mV ensuite, elles se situaient entre 400 et 500 mV pour la suite des essais en colonne. Ces intervalles des valeurs indiquent les conditions favorables à l'oxydation des sulfures.

Les mesures de conductivité électrique (Figure 4.33) des eaux de lixiviation présentent des valeurs élevées qui varient entre 882 et 3300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la colonne de rejets de Siscoe, et entre 1850 et 3400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les lixiviats de la colonne de rejets de Sullivan. La conductivité électrique des lixiviats de la colonnes de rejets de Siscoe s'est stabilisée après environ 143 jours avec des valeurs autour de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cependant, pour la colonne de rejets de Sullivan, la conductivité électrique est restée très élevée à des valeurs proches de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ces valeurs de conductivité électrique très élevée peuvent être attribuées à la présence d'ions métalliques dans les lixiviats causée par la dissolution des minéraux.

Les mesures d'acidité avec des valeurs faibles (0 à 45 mg CaCO₃/L) n'ont pas été présentées à la Figure 4.34. Quant à l'alcalinité (Figure 4.33) des lixiviats, les valeurs mesurées se situent entre 63 et 210 mg CaCO₃/L pour les rejets de Siscoe et, entre 62 et 246 mg CaCO₃/L pour les rejets de Sullivan. L'alcalinité mesurée dans les lixiviats des deux rejets présente des intervalles de valeurs presque identiques. Ces valeurs élevées peuvent être attribuables à la présence de minéraux neutralisants qui produisent de l'alcalinité.

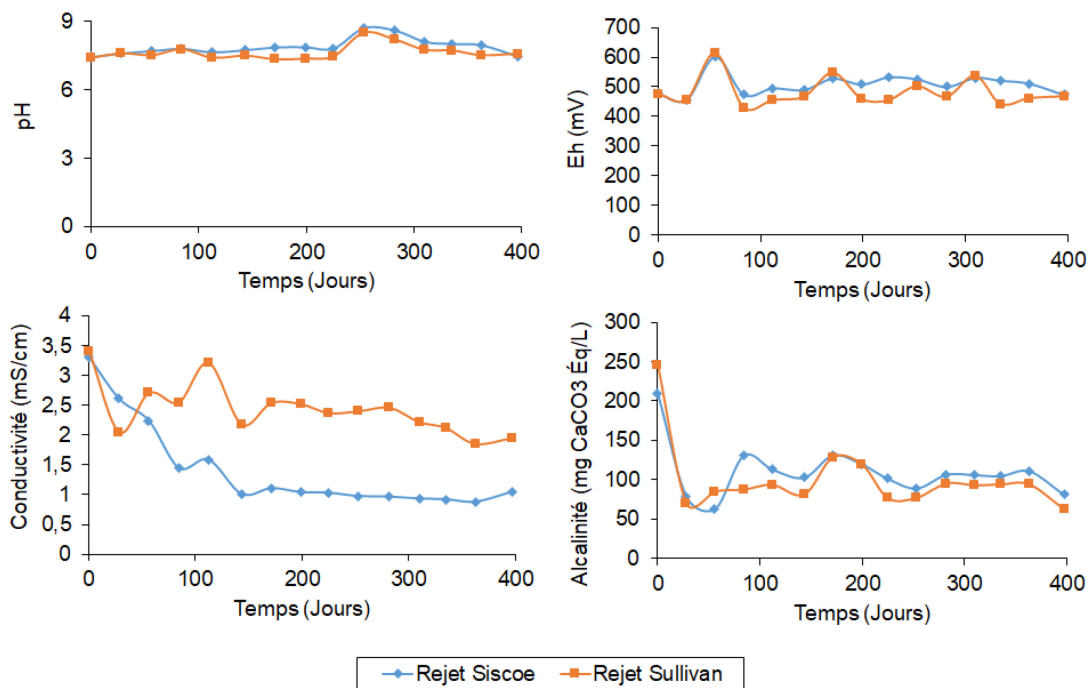


Figure 4.33 Évolution du pH, CE, Eh et alcalinité dans les eaux de rinçage des essais en colonnes

Les concentrations en Ca²⁺, Mg²⁺ et SO₄²⁻ des lixiviats tels qu'illustrés à la Figure 4.34 démontrent une certaine stabilité du point de vue comportement géochimique, et elles suivent pratiquement les mêmes tendances dans les colonnes de rejets de Siscoe et de Sullivan. Les concentrations en sulfates se situent entre 282 et 2239 mg/L pour les

rejets de Siscoe, et entre 1219 et 2001 mg/L pour les rejets de Sullivan. On observe également les mêmes tendances pour les concentrations en Ca (de 136 à 541 mg/L pour les rejets de Siscoe, et de 527 à 740 mg/L pour les rejets de Sullivan), et celles de Mg qui varient respectivement de 41,1 à 208 mg/L, et de 15,3 à 111 mg/L pour les rejets de Siscoe et de Sullivan. Dans le cas du Mn, tous les lixiviats sont inférieurs à la *RESIE* (0,05 mg/L pour fins de consommation), pour les lixiviats de rejets de Siscoe et de Sullivan, avec des concentrations en Mn entre 0,001 et 0,005 mg/L.

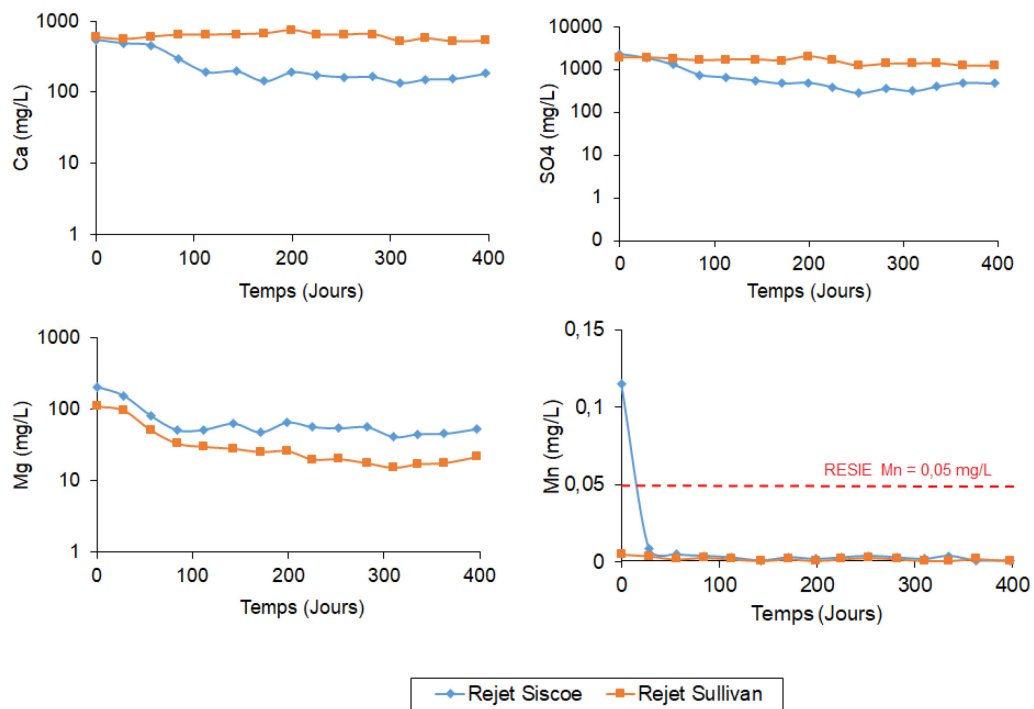


Figure 4.34 Évolution des concentrations ponctuelles en sulfate, calcium, magnésium et manganèse dans les eaux de rinçage des essais en colonnes des rejets de Siscoe et Sullivan

Les sulfates dans les eaux de rinçage proviennent de l'oxydation des sulfures qui a généré des sulfates tout au long des essais en colonne. La libération de Ca et Mg est associée aux carbonates qui se dissolvent en réponse à l'oxydation des sulfures comme la pyrite présents dans les rejets de Siscoe et de Sullivan. Tout au long des essais, les valeurs de pH des eaux de rinçage sont restées supérieures à 7, en raison du potentiel de neutralisation important de ces carbonates dans les rejets. Le calcium provient de la calcite comme principal minéral neutralisant confirmé par DRX (Tableau 4.17) dans les colonnes de Siscoe et de Sullivan, et le magnésium de la dissolution de la chlorite. Quant au manganèse, les faibles concentrations obtenues peuvent être dues à sa faible libération par les minéraux primaires, ou à la précipitation de minéraux secondaires dans les deux colonnes des rejets. Ceci pourra être confirmé dans les paragraphes qui suivent avec les calculs d'équilibre thermodynamiques.

Les concentrations en fer sont présentées à la Figure 4.35. On observe que les concentrations en fer montrent une certaine stabilité pour les rejets de Sullivan (0,001 à 0,01 mg/l); contrairement aux rejets Siscoe, avec des valeurs plus élevées (0,09 à 2,97 mg/l) et une tendance à la hausse. Les concentrations en fer retrouvées dans les eaux de rinçage récoltées de deux colonnes des rejets Siscoe et de Sullivan étaient faibles, même en présence d'une oxydation des sulfures démontrée par la présence des sulfates solubles (Figure 4.34). Cela suggère une précipitation du fer sous forme d'hydroxydes de fer dans les matériaux étudiés. Pour mieux comprendre l'évolution des concentrations en fer, les valeurs de Eh et pH mesurées des lixiviats ont permis de tracer le diagramme Eh-pH (Figure 4.36) à l'aide du logiciel Geochemist's workbench (GWB) database (student edition, v12.0.1). Toutes les projections se situent dans le domaine de stabilité des (oxy)hydroxydes de fer, ce qui suggère que le fer a précipité sous forme d'oxydes ou hydroxydes de fer dans les matériaux testés.

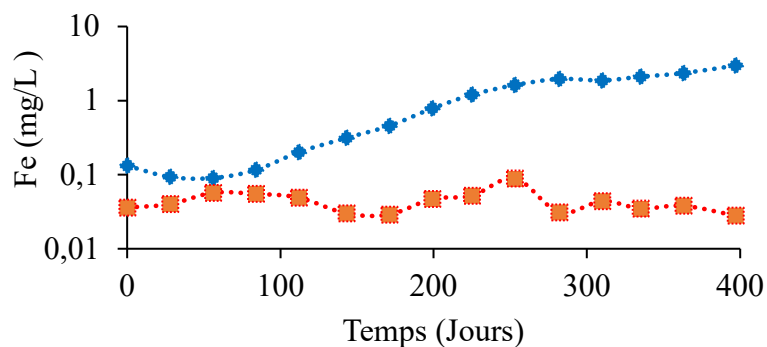


Figure 4.35 Évolution des concentrations ponctuelles en fer dans les eaux de rinçage des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan

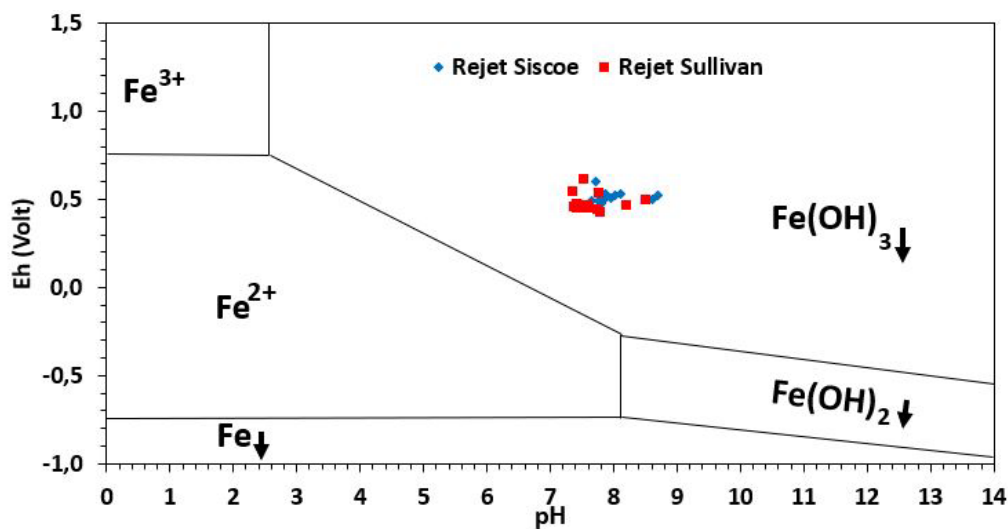


Figure 4.36 Diagramme Eh-pH de fer

La Figure 4.37 illustre les concentrations en cuivre et en zinc dans les lixiviats des essais en colonne. On peut observer que les toutes valeurs de Cu et de Zn pour les deux matériaux sont en-dessous des limites permises (0,3 mg/L pour le Cu et de 0,5 mg/L pour le Zn) par la *Directive 019* pour l'effluent final. En revanche, les valeurs de ces deux métaux sont au-dessus des critères de résurgence des eaux de surface ou infiltration dans les égouts (*RESIE*) de la Politique de protection des sols et protection

des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, qui sont de 0,0073 mg/L pour le Cu et de 0,067 mg/L pour le Zn. Les dépassements des limites pour le Cu et le Zn sont observés dans les 28 premiers jours jusqu'à la fin des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan.

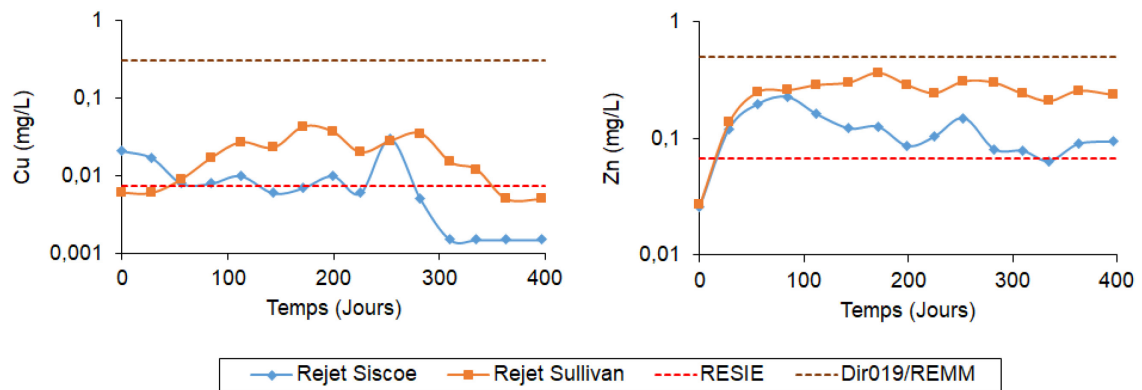


Figure 4.37 Évolution des concentrations ponctuelles en cuivre et zinc dans les eaux de rinçage des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan

La Figure 4.38 présente l'évolution des concentrations en Al, Si, K et Na. En observant les graphiques de ces quatre éléments, on constate que les valeurs des concentrations en Al des eaux de rinçage sont entre 0,005 et 0,065 mg/L dans la colonne de Siscoe et entre 0,005 et 0,032 mg/L dans la colonne de Sullivan. Les concentrations en Si (2,6 et 5,5 mg/L), K (0,52 à 17,3 mg/L) et Na (0,71 à 47,1 mg/L) présentent des valeurs plus élevées dans les lixiviats des deux colonnes.

En général, ces quatre éléments proviennent de la dissolution des silicates, et leur contribution est faible au potentiel de neutralisation d'acide dans les matériaux. En se basant sur les résultats des analyses au DRX (Tableau 4.17), le potassium (K) provient essentiellement de la muscovite (rejet Sullivan), et le sodium (Na) de l'albite.

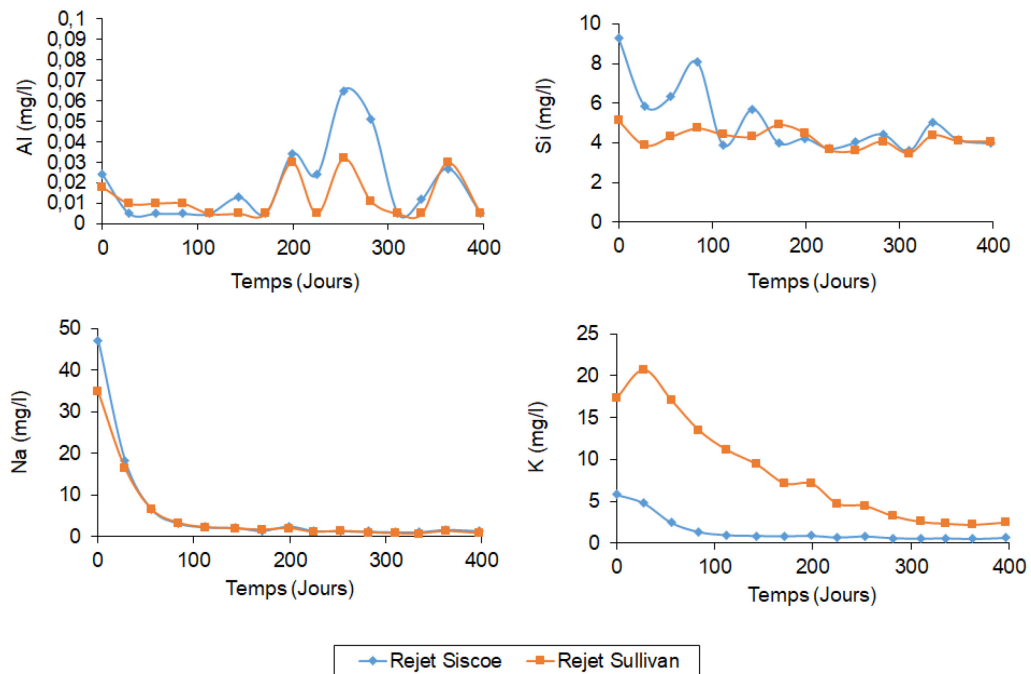


Figure 4.38 Évolution des concentrations ponctuelles en Al, Si, K et Na dans les eaux de rinçage des essais en colonnes de rejets Siscoe et Sullivan

4.4.6.2 Paramètres hydrogéologiques

Les résidus miniers tout comme les sols sont composés de trois phases : la phase solide constituée par les particules des différents minéraux, la phase liquide est composée essentiellement de l'eau, et la phase gazeuse représentée par l'air. Dans cette étude, le comportement hydrogéologique a été suivi à l'aide de mesures de teneur en eau volumique (θ_w) constituant un des facteurs qui jouent un rôle prépondérant sur la réactivité des résidus miniers. De plus, la porosité (n) qui caractérise les espaces occupés par les pores et généralement remplis par l'eau et le gaz. Les valeurs mesurées de teneurs en eau volumiques (TEV) dans les deux colonnes de rejets, à des profondeurs de 10 cm (sonde 1) et de 20 cm (sonde 2) de la surface des matériaux sont illustrées à la Figure 4.39 (colonne Siscoe), et à la Figure 4.40 (colonne Sullivan). Les teneurs en eau volumiques, ont été enregistrées toutes les 6 heures. Les valeurs des

teneurs en eau volumiques (θ_w) obtenues à 10 cm à partir de la surface (Sonde 1), sont présentées à la Figure 4.39. La colonne de rejets Siscoe ont des teneurs en eau volumiques qui varient entre 8,1 à 38,5 %, ce qui correspond à des degrés de saturation qui varient entre 20,7 à 98,7 %, en comparaison avec celles mesurées à la profondeur de 20 cm (Sonde 2) qui varient entre 12,8 à 47,4 % (Sr entre 32,7 et 100 %). La teneur en eau volumique diminue progressivement pour ensuite remonter lors des rinçages (une fois par mois). Il est important de noter que les valeurs de degrés de saturation (Figure 4.39) sont restées en grande partie du temps entre 20 % et 80 %, facilitant la diffusion de l'oxygène, ce qui favorise la réaction d'oxydation des sulfures et augmente la réactivité des matériaux (Bouzahzah *et al.*, 2012).

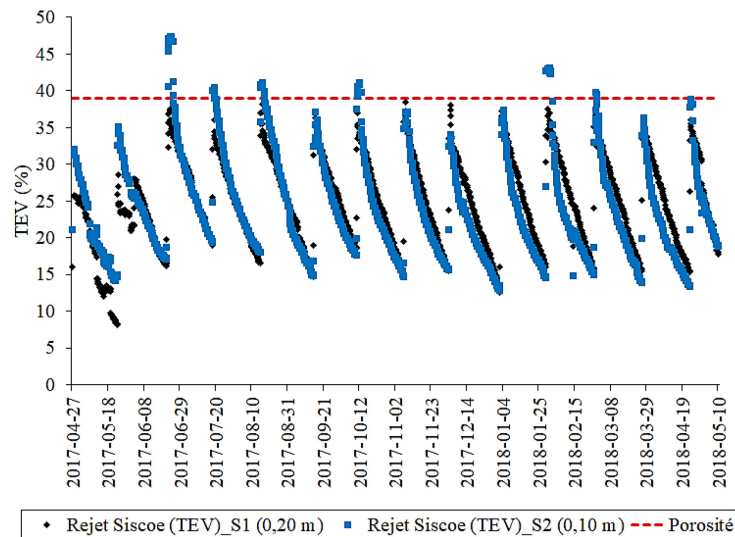


Figure 4.39 Teneurs en eau volumiques (TEV) mesurées dans la colonne de rejets Siscoe

Quant aux teneurs en eau volumiques mesurées dans la colonne des rejets de Sullivan, à la profondeur de 10 cm à partir de la surface (Sonde 1), les valeurs oscillent entre 8,07 et 30,47 % (Sr entre 17,56 % et 66,31 %), et elles peuvent être observées à la Figure 4.40. Au vu de valeurs de teneurs en eau volumiques obtenues à partir de la

sonde 1, on constate que les valeurs de degrés de saturation sont comprises dans l'intervalle de 20 et 80 % qui favorise ainsi la réactivité des sulfures (Bouzahzah *et al.*, 2012).

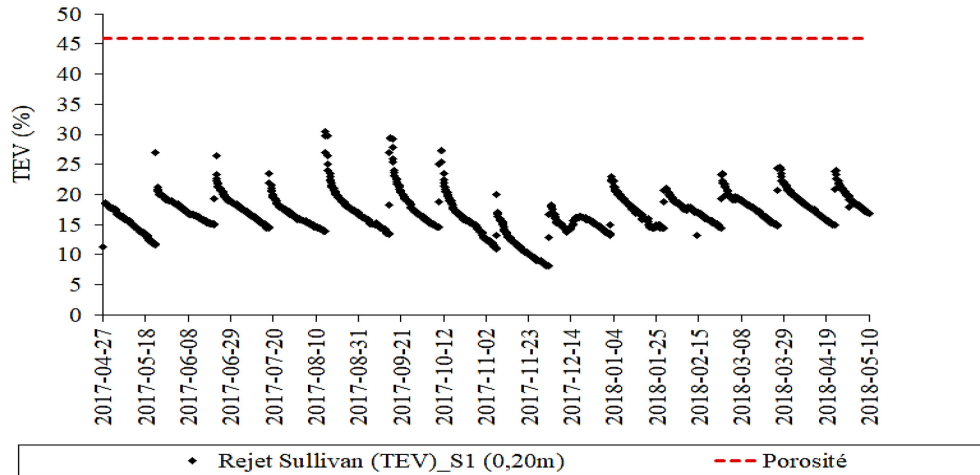


Figure 4.40 Teneurs en eau volumiques (TEV) mesurées dans la colonne de rejets Sullivan

4.4.7 Précipitation des minéraux secondaires

Les processus géochimiques tels que l'altération, la dissolution, l'oxydation et la précipitation de minéraux secondaires, peuvent apporter des changements dans la composition chimique des matériaux. Ces processus peuvent favoriser ou atténuer la contamination des métaux/métalloïdes dans les eaux de lixiviation (Carbone *et al.*, 2013). Les calculs d'équilibre thermodynamiques avec le logiciel Visual Minteq (Felmy *et al.*, 1984) ont permis d'évaluer les indices de saturation, qui déterminent les conditions de précipitation et de dissolution des phases secondaires. Les cations tels que Al, Ba, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn et Si libérés lors de la dissolution des minéraux primaires pourraient précipiter sous diverses formes des minéraux secondaires. Le Tableau 4.13 présente les résultats des calculs d'équilibre thermodynamique selon les conditions de température, pH, potentiel redox (Eh) et des concentrations en ions des

lixiviats. Les résultats présentés au Tableau 4.20 des calculs d'équilibre thermodynamique pour les rejets Siscoe et Sullivan suggèrent que l'Al, Co, Cu, Fe et Mn sont susceptibles de précipiter sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. De plus, le Ca et Mg peuvent précipiter sous forme de carbonates comme la calcite et la dolomite, dans la colonne de rejets Siscoe.

Tableau 4.20 Minéraux secondaires selon le calcul des conditions d'équilibre thermodynamique avec le logiciel Visual Minteq

Familles	Cations précipités	Minéraux secondaires	Colonne Siscoe	Colonne Sullivan
Oxydes et hydroxydes	Fe	Ferrihydrite	x	x
		Goethite	x	x
		Hématite	x	x
		Lépidocrocite	x	x
		Maghémite	x	x
		Magnétite	x	x
	Cu	Ténorite	x	x
	Al	Boehmite	x	x
Gibbsite		x	x	
Silicates	Al, Si	Halloysite	x	*
		Kaolinite	x	x
	Si	Quartz	x	x
Carbonates	Ca	Calcite	x	x
	Ca, Mg	Dolomite	x	*
	Cu	Azurite	x	*
		Malachite	x	x
Sulfates	Ba	Barite	x	x
	Cu	Brochantite	x	*
		Langite	x	*
	Fe, K	Jarosite	x	*

* Indice de saturation < 0

Le Ba, le Cu, le Fe et le K pourraient aussi précipiter sous forme de sulfates tels que la barite, la brochantite, la jarosite et la langite pour la colonne des rejets de Siscoe, et seule la barite pour la colonne des rejets de Sullivan. On observe la présence des silicates susceptibles de précipiter dans les deux colonnes. Ceci indique la possibilité de précipitation des carbonates et des sulfates de Cu dans les colonnes de rejets Siscoe et Sullivan respectivement au dixième cycle et au douzième cycle de rinçage; cela à des pH de 8,1 et 8,2. Cependant les calculs d'équilibre thermodynamique avec le logiciel V Minteq ne suggèrent pas la formation des minéraux secondaires de Zn dans les lixiviats de deux colonnes.

4.4.8 Interprétations

Cette section présente des interprétations des résultats des essais cinétiques en colonne. Les résultats des essais en colonne ont montré que les rejets de Siscoe et de Sullivan ne sont pas potentiellement générateurs d'acide à long terme, ceci confirme les résultats des essais statiques. Les échantillons de rejets Siscoe et Sullivan présentent un dépassement du critère RESIE pour le zinc à partir du deuxième cycle de l'essai jusqu'à la fin dans les eaux de rinçage. Quant au cuivre, un dépassement du critère RESIE est observé dans les 3ème à 5ème premiers cycles pour les rejets de Siscoe, et par la suite aux huitième et dixième cycles d'essais. Les rejets de Sullivan présentent un dépassement du critère RESIE pour le cuivre du troisième au treizième cycle; la concentration en cuivre passe en dessous du critère dans les deux derniers cycles.

Potentiel de génération d'acide à long terme

Les résultats des essais en colonne ont permis d'évaluer le potentiel de génération à long terme des rejets de Siscoe et de Sullivan selon la méthode des courbes d'oxydation/neutralisation (Benzaazzoua *et al.*, 2004; Villeneuve *et al.*, 2009; Plante, 2010; Bouzhazha, 2013).

La Figure 4.41 présente les courbes d'oxydation/neutralisation tracées à partir de résultats des essais en colonne des rejets, selon un graphique en abscisse, avec les charges cumulées normalisées en sulfates (espèce indicatrice d'acidification), et en ordonnées, les charges cumulées normalisées en Ca+Mg+Mn (éléments indicateurs de neutralisation). Cela revient à normaliser le total à la masse en kilogramme de l'échantillon initial sec. Les calculs de charges cumulées en sulfates et en Ca, Mg et Mn additionnés permettent de réduire l'impact du rapport solide/liquide lors de l'interprétation des résultats (Morin et Hutt, 1977). La comparaison des concentrations en sulfates (SO₄) et calcium, magnésium et manganèse (Ca+Mg+Mn) indiquent que les carbonates (principalement la calcite) se sont dissout et neutralisent l'acidité générée par le processus d'oxydation des sulfures. Ceci explique le fait que le pH puisse rester supérieur à 7 du début à la fin de l'essai cinétique en colonne.

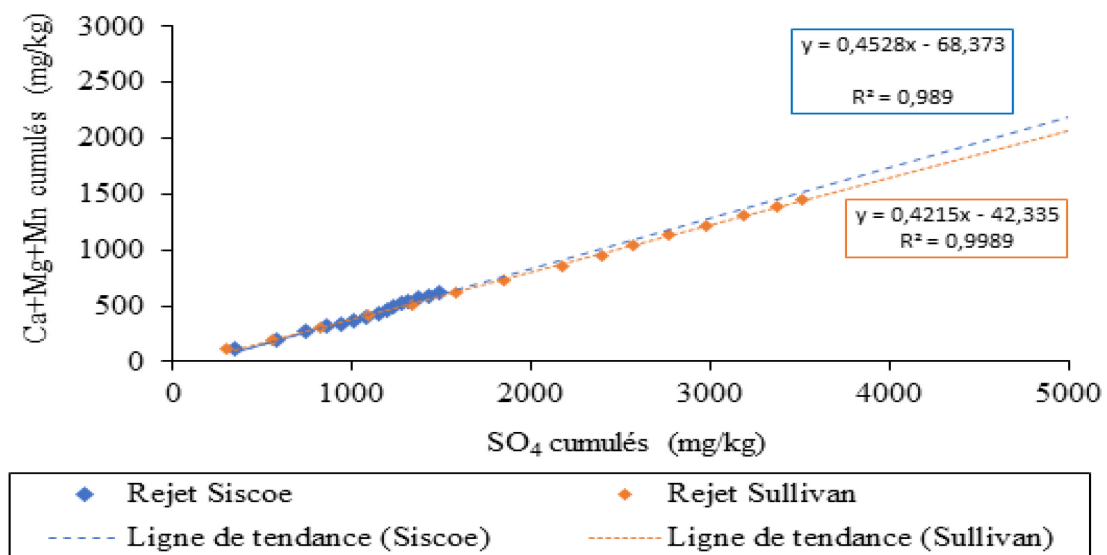


Figure 4.41 Évolution des charges cumulées normalisées en sulfates en fonction des charges cumulées en Ca, Mg et Mn des lixiviats de l'essai en colonne

La Figure 4.42 représente une extrapolation des courbes d'oxydation/neutralisation qui montre la comparaison des quantités cumulées de Ca+Mg+Mn par rapport à la quantité cumulée de sulfates en supposant que tous les sulfates proviennent de l'oxydation des sulfures dans les colonnes de rejets Siscoe et Sullivan. La composition initiale (mg/kg) en sulfates et en la somme de Ca+Mg+Mn de rejets Siscoe et Sullivan tombent dans la zone non génératrice d'acide de leurs courbes respectives; ceci suggère que ces matériaux vont épuiser leur contenu en soufre avant d'épuiser son contenu en minéraux neutralisants, si et seulement les cinétiques de réaction restent constantes. C'est le cas de rejets Siscoe et Sullivan.

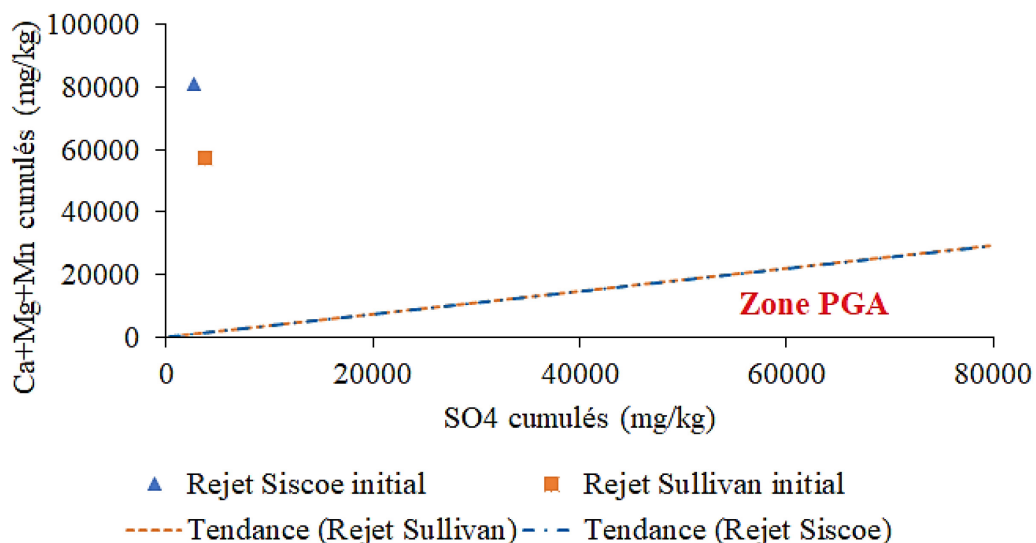


Figure 4.42 Projection de la courbe d'oxydation/neutralisation selon la comparaison des taux de lixiviation des éléments d'oxydation et de neutralisation et la composition initiale de rejets de Siscoe et de Sullivan

4.4.8.1 Épuisements des éléments métalliques

Les épuisements en pourcentage de Ca, Co, Cu, Mg, Ni, S et Zn dans les essais en colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan sont illustrés respectivement aux Figures 4.43, 4.43, 4.43, 4.43, 4.43 et 4.43. On considère les épuisements comme les

pourcentages des éléments chimiques contenus dans la phase solide qui ont été dissouts pendant les essais cinétiques. L'épuisement en Ca montre que 98,9 % et 97 % est encore présent respectivement dans les colonnes de rejets de Siscoe et de Sullivan, ce qui sous-entend que les minéraux neutralisants étaient encore présents dans les deux colonnes à la fin des essais. L'épuisement en Co est très faible, avec respectivement 99,9 % et 99,67 % de Co présent dans les colonnes de rejets de Siscoe et de Sullivan à la fin des essais. De même, l'épuisement en Cu présente des pourcentages très faibles avec respectivement 99,99 % et 99,87 % de Cu encore présent dans les colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan à la fin des essais. Ceci peut s'expliquer par le fait que le Cu est peu soluble au pH des lixiviats qui était supérieur à la neutralité tout au long de l'essai en colonne. Il se pourrait que le Cu soit produit par l'oxydation des sulfures, et qu'il y aurait peut être la précipitation de minéraux secondaires de Cu trouvés au point 4.2.6 du présent chapitre 4 après les calculs thermodynamiques, comme la ténorite (CuO), la malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et la brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) dans les deux colonnes à la fin des essais. Comme pour le Co et le Cu, l'épuisement en Ni est très faible, et on a respectivement 99,97 % et 99,68 % de Ni restant dans les colonnes de rejets de Siscoe et de Sullivan.

L'épuisement en Mg est un peu plus élevé que pour le Co, Cu et Ni, avec respectivement 99,59 % et 99,33 % de Mg présent dans les colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan à la fin des essais. Comme pour le Mg, l'épuisement en Zn présente des pourcentages un peu plus élevés, avec respectivement 99,63 % et 99,37 % de zinc présent dans les colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan à la fin des essais. Ceci s'explique par le fait que la solubilité du Zn est plus élevée dans les conditions de pH supérieur à 7 mesuré dans les lixiviats lors des essais en colonne.

Les épuisements en S sont plus élevés, avec respectivement 79 % et 64,1 % de S restant dans les colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan à la fin des essais. On remarque

que l'évolution des épuisements en S dans les lixiviats dans la colonne de rejet de Siscoe n'était pas linéaire tout au long de l'essai cinétique en colonne.

Après 4 cycles, on observe un changement du point de vue du comportement géochimique même pour le Fe avec une augmentation. Ce qui peut être influencé par la réactivité des matériaux par l'existence d'un point d'inflexion pour l'essai cinétique en colonne des rejets de Siscoe. Ce point d'inflexion se traduit par une variation de taux de réactivité du soufre (indicateur d'oxydation), phénomène appelé communément la passivation des sulfures. Cela peut être dû à une combinaison de plusieurs processus tels que la passivation des sulfures, l'épuisement des particules les fines de sulfures qui ont réagi plus rapidement au début, et la libération de sulfates déjà présents dans les solides suite à une réaction d'oxydation préalable à l'installation des colonnes (Evangelou, 1996; Villeneuve *et al.*, 2003; Hammarstrom et Smith, 2000; Benzaazoua *et al.* (2004); Sorrenti, 2007; Éthier, 2009). Cette passivation des sulfures pourrait être provoquée par la précipitation des minéraux secondaires qui recouvrent les surfaces des grains solides (coating), empêchant ainsi l'oxydation d'un minéral par un agents externe (Lalvani *et al.*, 1990; Villeneuve *et al.*, 2003).

Les résultats des épuisements de Ca, Co, Cu, Mg, Ni, S et Zn montrent que la colonne des rejets de Sullivan génère des concentrations élevées en ces éléments par rapport à la colonne des rejets de Siscoe, et on suggère que les rejets de Siscoe pourraient continuer de générer de faibles concentrations en ces éléments pendant encore longtemps dans les mêmes conditions.

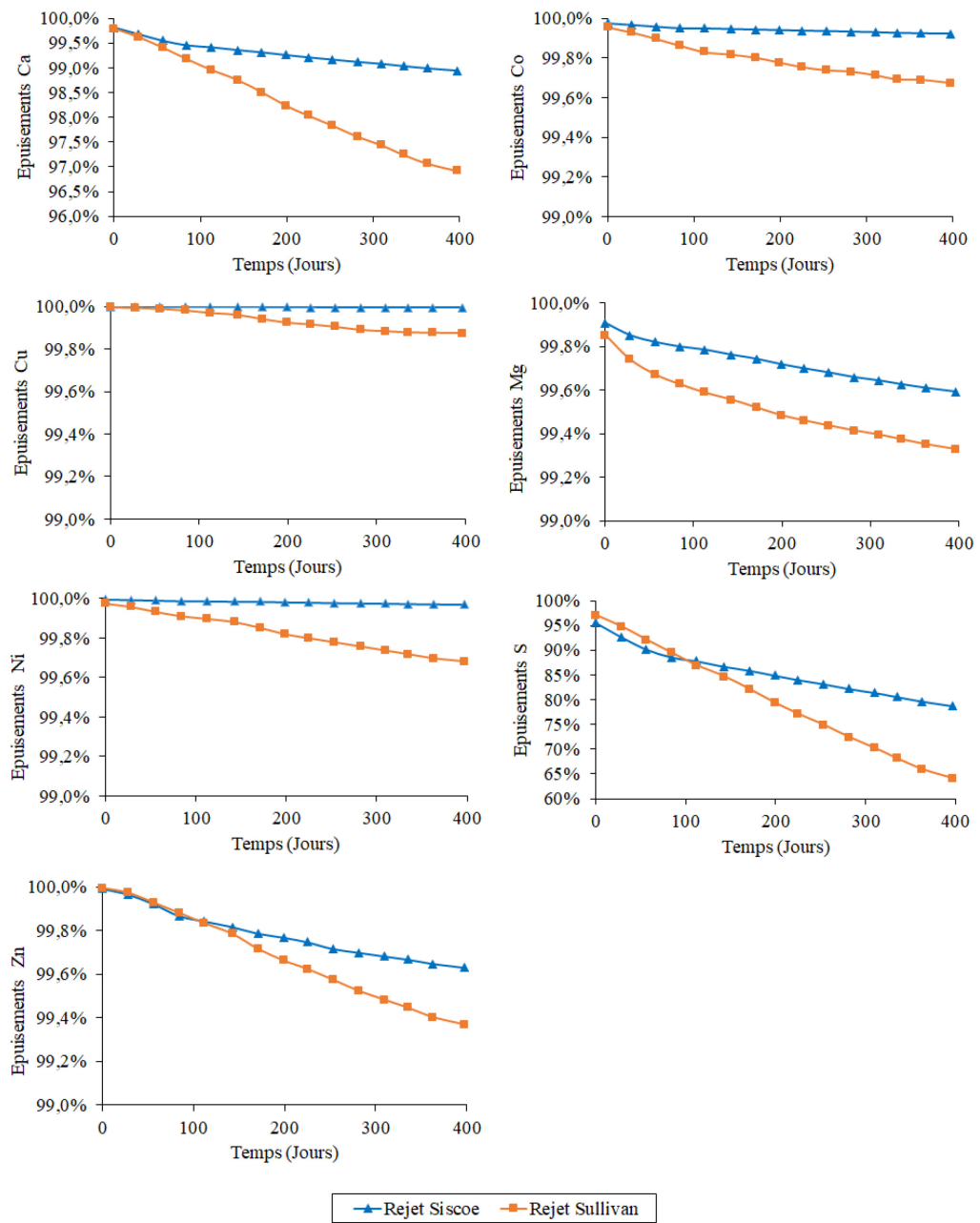


Figure 4.43 Évolution de l'épuisement en Ca, Co, Cu, Mg, Ni, S et Zn dans les essais en colonnes

4.4.8.2 Drainage neutre contaminé

Les résultats de l'interprétation des essais statiques classent les rejets de Siscoe et de Sullivan comme étant non générateur d'acide à incertain. Ceci expliquera la nécessité de clarifier les verdicts générateurs de DMA incertains et le potentiel de génération du drainage neutre contaminé (DNC). La Figure 2.4 du chapitre 2 du présent travail donne les solubilités des principaux hydroxydes des métaux en fonction du pH (Figure tirée de Cravotta III, 2008 dans Plante, 2010).

La zone de DNC se situe à un pH entre 6 et 9,5. D'après les résultats d'analyses, les mesures de pH des eaux de rinçage des essais en colonne, ont donné des valeurs (7,34 à 8,7) au-dessus de la neutralité pour les deux colonnes. Les concentrations des lixiviats présentent des dépassements en Cu et Zn des critères *RESIE*. On peut noter que le zinc figure parmi les métaux solubles à pH proche de la neutralité (Nicholson, 2004; Éthier, 2011; Plante, 2010; Pétel, 2017); ce qui laisse supposer que les matériaux risquent de générer un drainage neutre contaminé à long terme.

4.4.9 Démantèlement des colonnes Siscoe et Sullivan

Le démantèlement des essais en colonnes qui ont duré environ 14 mois (du 25/04/2017 au 28/05/2018) a été fait 32 jours suivant le dernier rinçage. Les rejets ont été échantillonnés par tranche de 5 cm pour les premiers 20 cm, et par une tranche de 10 cm au bas de la colonne. Dans les deux colonnes, on n'a pas observé des couches des rejets oxydés à la surface (Figure 4.44).

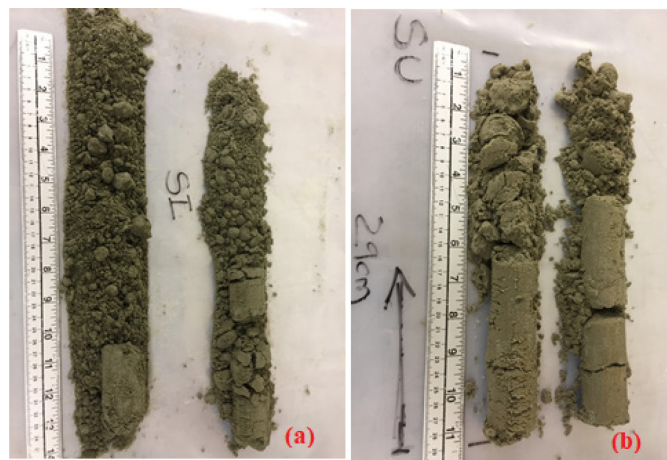


Figure 4.44 Image des rejets de Siscoe (a) et de Sullivan (b) après démantèlement

De ce fait, aucune couche plus mince des rejets n'a été échantillonnée à la surface. Les échantillons des rejets ont ensuite été placés à l'étuve afin de déterminer la teneur en eau massique (% w) par séchage. Les mesures de teneurs en eau massiques ont servi à corriger les écarts de mesures faites à l'aide de sondes ECHO-5, et au traçage des profils des teneurs en eau volumique (θ_w). Les corrections ont été faites en soustrayant des mesures des teneurs en eau la différence entre la teneur en eau au démantèlement et la teneur en eau à la fin des essais en colonne. Les analyses chimiques et minéralogiques finales (DRX, MEB) ont été effectuées sur chaque tranche.

4.4.9.1 Profils des teneurs en eau volumiques (après démantèlement)

Pour la détermination de la teneur en eau volumique (TEV) de chaque tranche, la teneur en eau massique, le volume des rejets (V) ainsi que la densité relative (D_r) ont été utilisés dans le calcul. Les profils de TEV mesurées après démantèlement sont présentés à la Figure 4.19. Les valeurs de TEV sont indiquées avec des barres d'erreurs pour les écarts de mesure des hauteurs des tranches de matériaux au démantèlement de $\pm 5\%$. Les profils verticaux des TEV montrent qu'elles sont relativement stables entre 18 et 19 % pour la colonne Siscoe, alors qu'elle se situent entre 27 % à 37 % pour la

colonne Sullivan; pour cette dernière colonne les valeurs plus élevées se situent à sa base (Figure 4.45).

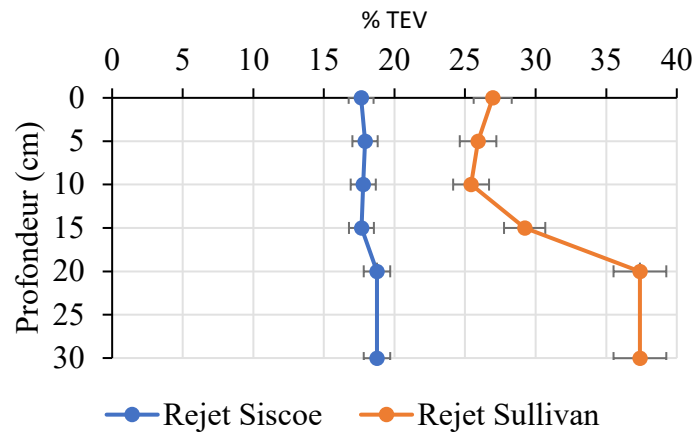


Figure 4.45 Profils de concentrations chimiques en Fe, S, Ca et Mg dans les colonnes de rejets de Siscoe et Sullivan

4.4.9.2 Identification des minéraux secondaires après démantèlement

Les analyses minéralogiques des rejets des colonnes de Siscoe et Sullivan après démantèlement ont été réalisées par la diffraction de rayons X (DRX) et de microscopie électronique à balayage (MEB), dans le but de déterminer les minéraux secondaires et l'état d'altération des minéraux primaires. Les minéraux primaires trouvés sont en accord avec ceux évoqués précédemment (pyrite, chalcopirite, albite, chlorite et quartz). Cependant, il est important de signaler que les minéraux faiblement cristallisés ou amorphes, tels que les (oxy)hydroxydes de fer et de Mn, ne sont pas détectés par l'analyse au DRX (Jamieson *et al.*, 2015; Salvarredy, 2008; Godbout, 2012). Ces (oxy)hydroxydes de fer mal cristallisés souvent laissent penser à la présence de goéthite, ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou encore de lépidocrocite ($\text{FeO}(\text{OH})$). De plus, le soufre contenu dans les échantillons laisse supposer la présence des sulfates hydratés de fer comme la jarosite ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) ou encore la schwertmannite

($\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$), mais difficile à confirmer avec les techniques qui ont été utilisées lors de la caractérisation minéralogique pour ce travail. Les images du MEB ont permis l'observation de micro textures typiques de rejets miniers sulfureux réactifs tels que des bordures altérées, des fissures, des phénomènes de dissolution des minéraux et de précipitation des (oxy)hydroxydes de fer dans les colonnes des rejets de Siscoe (Figures 4.46, 4.47 et 4.48) et des rejets de Sullivan (Figure 4.49).

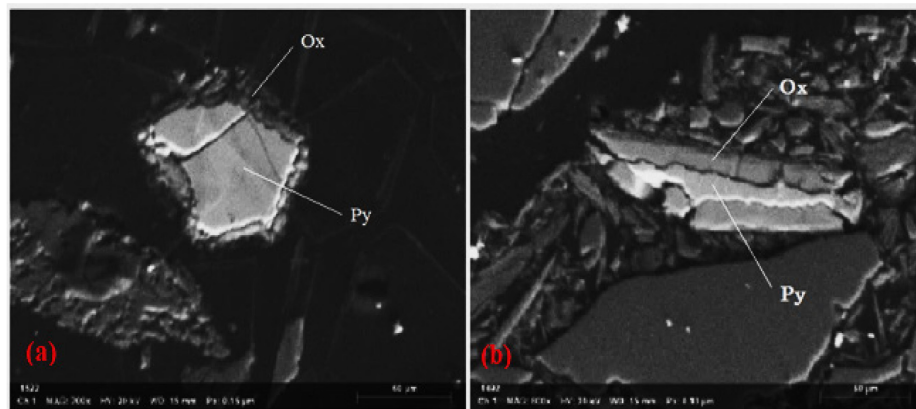


Figure 4.46 Images MEB (a) et (b) montrant la formation d'(oxy)hydroxydes de fer autour des grains de pyrite (Py) et dans les fractures dans les rejets de Siscoe

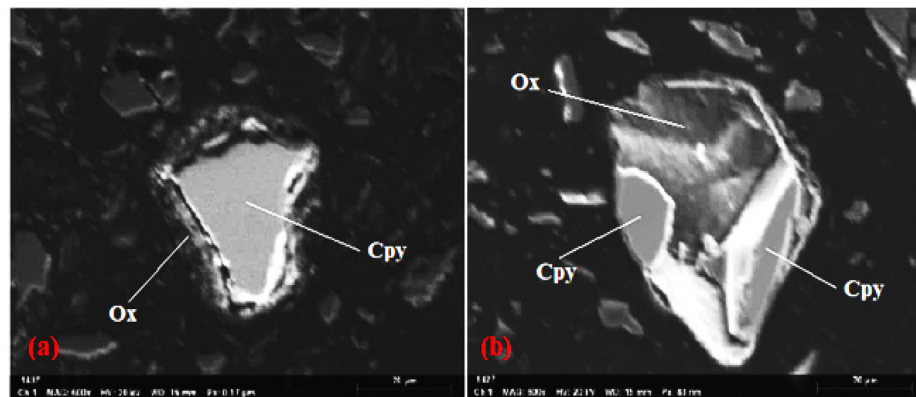


Figure 4.47 Images MEB (a) de la formation d'un contour d'(oxy)hydroxydes de fer autour d'un grain de chalcopyrite (Cpy); et image MEB (b) de la formation d'un contour d'oxydes de Fe et de Cu autour de grains de chalcopyrite dans les rejets de Siscoe

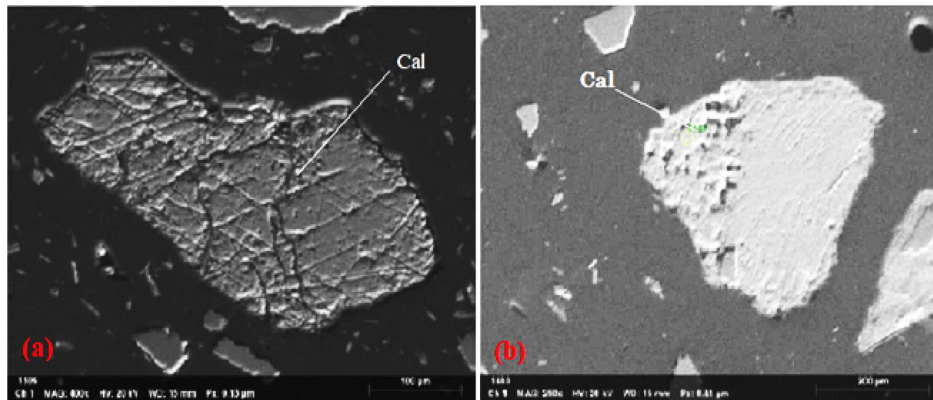


Figure 4.48 Image MEB (a) et (b) des grains de calcite après dissolution dans les rejets de Siscoe

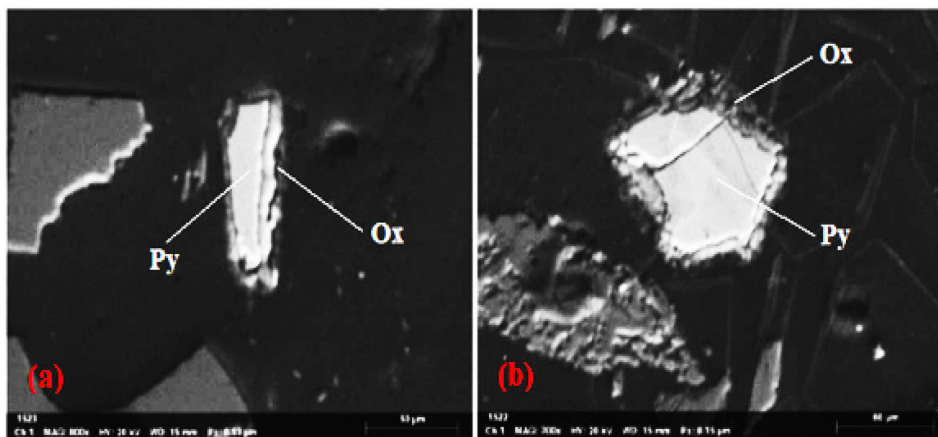


Figure 4.49 Images MEB (a) et (b) montrant la formation d'oxydes de Fe (contours et fractures) des grains de pyrite (Py) dans les rejets de Sullivan

D'après Jamieson *et al.* (2015), la surface des grains influence directement la réactivité, en particulier le taux d'oxydation et la capacité d'adsorption des matériaux. Les images obtenues au MEB (Figures 4.46, 4.47 et 4.49) montrent les textures associées à l'altération d'(oxy)hydroxydes de fer autour de grains des sulfures, ce qui entraîne la perturbation du réseau cristallin qui augmente la vitesse d'altération, et de facto la réactivité du minéral (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013). Bien que des grains de pyrite bien conservés (non altérés) aient été observés, ces minéraux ont également subi des

altérations, tout comme les grains de chalcopirite dans les rejets. En outre, les grains de calcite présentent des traces de dissolution (Figure 4.48). Les rejets lixivés sont riches en (oxy)hydroxydes de fer de type $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 détectables par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) (Mustin *et al.*, 1992; Tonazzio *et al.*, 1998), et non par DRX à cause de leur faible concentration et/ou leur mauvaise cristallinité. Cependant, les oxydes tels que la chromite (FeCr_2O_4), l'ilménite (FeTiO_3), le rutile (TiO_2) et le zircon (ZrSiO_4) sont les minéraux des rejets à s'être réellement bien conservés pendant les essais en colonne.

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, il a été question d'abord de d'évaluer le niveau de contamination des eaux de surface et des sédiments de fond résultant des exploitations passées (mines inactives) et présentes (mines actives) localisées dans le sous-bassin de la rivière Milky. L'analyse des métaux dans les eaux de surface ont donné des concentrations moyennes élevées (Tableau 4.4) en Al, Fe, Mn et Cu par rapport aux normes pour l'eau potable de WHO (2011) et de Santé Canada (2019) et aux normes pour la vie aquatique du CCME (2007), ce qui pouvait amener à conclure que globalement les eaux de surface du sous-bassin versant de la rivière Milky ne sont pas de bonne qualité pour l'eau potable et la vie aquatique. Cette contamination métallique a également été remarquée à l'exutoire (rivière Milky) du sous-bassin versant de la rivière Milky, où on observe des dépassement des normes pour le Cu (CCME, 2007), pour le Fe (CCME, 2007; Santé Canada, 2019; WHO, 2011), pour le Mn (Santé Canada, 2019), et pour l'Al (CCME, 2007; Santé Canada, 2019; WHO, 2011). Toutefois, il est important de mentionner une certaine décroissance des concentrations en Al, Cu, Fe et Mn dans les eaux de surface du sous-bassin versant de la rivière Milky. De plus, on a observé une valeur de l'indice métallique (MI) supérieure à 1 (Station 23, Figure 4.19), qui classe ces eaux de surface à la sortie du sous-bassin de la rivière Milky comme non potable.

Cette dégradation des eaux peut être attribuée aux altérations météoriques des rejets miniers des activités minières passées et présentes dans le sous-bassin de la rivière Milky, car bien des points d'échantillonnage sont à proximité d'anciens parcs à résidus miniers ou encore d'anciennes mines inactives, ont donné des concentrations élevées (Al, Cu, Fe, Mn) et des valeurs élevées d'indices de quantification de la contamination métallique. L'analyse en composantes principales des eaux de surface a révélé que les métaux tels que le Ca et le Mg ont été introduits dans les eaux par les processus de dissolution des carbonates et des silicates. En revanche, les métaux tels que le Pb, Cu, Zn et As trouvés dans les eaux proviendraient en majorité des activités anthropiques.

Les analyses des eaux souterraines du gisement Marban, ont donné des concentrations moyennes en Al, As, Cr, Fe et Mn (Tableau 4.10), qui sont en dépassements des critères de l'une ou l'autre de quatre normes suivantes : WHO (2011), CCME (2006), CCME (2007) et USEPA (2009). Cependant, le Ni et le Zn n'ont présenté aucun dépassement pour les lignes directrices des normes guides susmentionnées pour les eaux souterraines. L'indice HPI calculé sur la base de concentrations moyennes en Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans les eaux souterraines a donné une valeur moyenne de HPI de 285,6, ce qui est au-dessus de la valeur critique de 100, et indique que les eaux souterraines du gisement Marban et ses environs sont contaminées en métaux. Les résultats des analyses physico-chimiques des eaux souterraines montrent de concentrations élevées en Ca et Mg (Tableau 4.5). Le Ca et le Mg sont considérés comme de bons indicateurs de l'interaction eaux et roches; cela suppose que la minéralisation des eaux souterraines peut être attribuée aux échanges ioniques et l'altération des minéraux primaires des roches du gisement Marban. L'analyse en composantes principales des eaux souterraines a permis de montrer l'existence de deux pôles d'acquisition de la minéralisation des eaux souterraines à Marban. D'une part, l'altération et la dissolution des minéraux carbonatés riches en Ca, et d'autre part, l'apport des activités

anthropiques dans la minéralisation des eaux avec la présence de Mn^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- et du Cu^{2+} .

Dans les sédiments de fond, l'As, le Cr, le Cu, le Mn, le Ni et le Zn ont présenté des concentrations élevées par rapport aux normes USEPA (1999), et l'As, le Cr et le Cu pour les normes CCME (1999). Les valeurs de FE présentent un enrichissement très faible à modéré pour le Cd, le Co, le Mn et le Ni, et un enrichissement très faible à fort pour le Cr et le Zn. Par contre, l'As, le Cu et le Pb varient entre un enrichissement très faible à un enrichissement fort. Quant à l'évaluation de la contamination des sédiments par l'Igéo, les valeurs obtenues ne montrent pas de contamination pour le Cd, le Co et le Mn pour l'ensemble du sous-bassin de la rivière Milky, et un niveau de contamination nulle à une pollution modérée pour le Cr, le Cu, le Ni, le Pb et le Zn. L'As oscille entre une pollution nulle à une pollution élevée pour l'ensemble de points d'échantillonnage. Les niveaux de contamination évalués par le FC suggèrent une contamination faible à modérée pour l'ensemble des métaux, à l'exception du Pb et du Cu qui varient respectivement entre une contamination faible à élevée, et entre une contamination faible à très élevée. Eu égard à ce qui précède, ce travail a montré que les sédiments de fond sont pollués surtout par le Cr, le Cu et le Zn. Les rejets des parcs à résidus miniers de Siscoe et de Sullivan peuvent constituer une source de Cu et de Zn, suite aux dépassements observés du critère *RESIE* pour ces éléments dans les lixiviats des colonnes de Siscoe et de Sullivan du début jusqu'à la fin des essais en colonne. Les valeurs élevées de FC pour le Cr ont généralement été rencontrées à proximité d'anciens parcs à résidus miniers; ce qui suggère également une origine anthropique. Dans cette étude, les analyses multivariées incluant l'analyse des corrélations, l'analyse en composantes principales et la classification ascendante hiérarchique ont été réalisées pour déterminer la source des métaux dans les sédiments. Les métaux tels que le Fe, Co, Ni, Cr, Mg, Mn et Zn ont montré une même origine et

des sources anthropiques. Cependant, le Cu, Pb et Sb ont indiqué des sources différentes, suggérant des comportements géochimiques différents.

Les rejets de Siscoe ont présenté des dépassements du critère A de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés (Beaulieu, 2019) pour le Co et le Cr; et du critère B pour le Cu et le Mn. Les rejets de Sullivan qui n'ont présenté pas de dépassement du critère A à l'exception du Cd. Selon les résultats des essais statiques, les rejets de Siscoe et de Sullivan sont classés comme incertains en considérant les teneurs en soufre total et carbone total analysés au four à induction. Les résultats des essais statiques obtenus à partir de concentrations calculées des analyses au DRX classent les rejets de Siscoe et de Sullivan respectivement comme incertains et générateurs d'acide.

Les courbes d'oxydation/neutralisation des essais en colonne indiquent que les rejets de Siscoe et de Sullivan sont non générateurs de DMA à long terme. Le pH des lixiviats est resté au-dessus de la neutralité ($\text{pH} > 7$) pendant toute la durée des essais en colonne. De plus, les concentrations d'Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn obtenues dans les lixiviats des colonnes sont faibles et n'ont pas présenté de dépassements des critères à l'effluent final de la *Directive 019*. Cela suggère que les processus de neutralisation sont essentiellement contrôlés par la dissolution des carbonates, compte tenu de faibles concentrations en métaux des silicates tels que Al, Na, Si et K dans les eaux de rinçage des colonnes. Cependant, le Cu et le Zn ont présenté des dépassements des limites permises du critère *RESIE*. Selon les mesures de pH et les dépassements observés du critère *RESIE* pour le Zn des lixiviats de deux colonnes, du deuxième cycle de rinçage jusqu'à la fin d'essais en colonnes, on peut craindre une génération de DNC à long terme, s'il n'y a pas un changement dans les conditions. Les concentrations en Ca (moyenne de 615,5 mg/l pour Sullivan et 241,8 mg/l pour Siscoe) et en sulfates (moyenne de 1570,2 mg/l pour Sullivan et 729,3 mg/l pour Siscoe) sont plus élevées

dans les lixiviats de la colonne de rejets de Sullivan que ceux de la colonne des rejets de Siscoe. Par contre, les lixiviats des rejets de Siscoe (72 mg/l) comportent plus de Mg que les rejets de Sullivan (35,6 mg/l).

Du point de vue minéralogique au démantèlement, les analyses au DRX ont montré que les rejets de Siscoe et de Sullivan sont principalement composés de quartz, albite, calcite, chlorite, muscovite, et dans les rejets de Sullivan s'ajoute le talc. Les analyses au MEB ont indiqué la présence de pyrite, calcite, chlorite, albite, quartz dans les deux rejets de Siscoe et de Sullivan. La chalcopryrite a été principalement observée dans les rejets de Sullivan. La précipitation des minéraux secondaires a été marquée par la présence d'oxyhydroxydes autour et dans les fractures de grains de sulfures. De plus, les grains étaient caractérisés par le processus de dissolution. Des traces de calcite ont été observées au DRX et au MEB dans les rejets, ce qui démontre que le pouvoir de neutralisation provient en grande partie de la calcite.

CHAPITRE V

ÉSSAIS EN MINI-CELLULE D'ALTÉRATION POUR LA PRÉDICTION DU POTENTIEL DE GÉNÉRATION D'ACIDE DES LITHOLOGIES ET CALCUL DES TENEURS DE FOND (BARYUM, COBALT, CHROME, CUIVRE, NICKEL) DU GISEMENT MARBAN : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

Les échantillons de roches de la lithologie primaire (basalte, komatiite, granodiorite), et des lithologies secondaires (roches intrusives représentées par le granite et le gneiss) et (roches intrusives felsiques représentées par la diorite, le gabbro et la péridotite) du gisement de Marban, ont fait l'objet de caractérisations chimiques et minéralogiques, et ont été soumis à des essais cinétiques en mini-cellules d'altération afin de prédire leur comportement géochimique. Dans cette partie de l'étude, les tests statiques chimiques et minéralogiques ont été également réalisés en utilisant respectivement les résultats obtenus au laboratoire par analyse de soufre total et de carbone total au four à induction, et les résultats d'analyses de roches de Marban au DRX. De plus, l'évaluation du comportement géochimique de lithologies du gisement de Marban a été complétée par le biais d'essais cinétiques en mini-cellules d'altération au laboratoire. Les différentes méthodes susmentionnées sont décrites au point 3.3.3.1 du chapitre III du présent travail.

5.1 Mise en contexte et problématique

Le Tableau 5.1 présente les résultats des analyses chimiques des métalloïdes et des métaux contenus dans les différentes lithologies définies préalablement dans le gisement Marban. Les concentrations en As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb et Zn ont été comparées aux *critères A, B et C* de la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* tel que mentionné au point 2.4 du chapitre 2. Cette dernière présente quatre niveaux de dépassement suivants : < critère A, plage A – B, B – C, > critère C (Beaulieu, 2019).

On observe que le Cr excède le critère B pour la komatiite, et le critère A pour les roches intrusives (granite, gneiss). Les échantillons de basaltes et de roches intrusives felsiques (diorite, gabbro, péridotite) présentent un dépassement du critère B pour le Ba et le Mn. Les échantillons de granodiorite présentent des dépassements du critère B respectivement pour le Cr et le Cu.

Les concentrations en métaux (Ba, Cr, Cu, Mn, Zn) qui ont présenté des dépassements pour l'une ou l'autre des lithologies du gisement Marban, suivent les ordres de grandeur suivants : pour le Ba (Roche intrusive felsique > Granodiorite > Roche intrusive > Komatiite > Basalte); pour le Cr (Komatiite > Roche intrusive > Roche intrusive felsique > Basalte > Granodiorite); pour le Cu (Granodiorite > Basalte = Komatiite = Roche intrusive = Roche intrusive felsique); pour le Mn (Basalte > Roche intrusive felsique > Komatiite > Roche intrusive > Granodiorite); et pour le Zn (Basalte > Granodiorite = Komatiite = Roche intrusive = Roche intrusive felsique).

Il est important de signaler que certains métaux tels que le K, Li, Na, Be, Ca, Mg, Al, Bi, Fe et Ti analysés et présentés dans le Tableau 5.1 ne font pas l'objet des critères A, B et C de la grille des critères génériques pour les sols (Beaulieu, 2019), et donc n'ont pas été commentés.

Tableau 5.1 Résultats des analyses chimiques des matériaux initiaux; les critères A, B et C en ppm

Éléments	BS	KO	R. I	R. I. F	GR	Critère A	Critère B	Critère C
As (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	6	30	50
K (%)	0,03	0,40	0,88	0,09	0,85			
Li (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5			
Na (%)	1,87	1,62	2,53	2,88	3,46			
Ba (ppm)	<5	63,7	262,8	1065	328,8	340	500	2000
Be (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5			
Ca (%)	4,84	3,91	1,70	4,72	2,18			
Mg (%)	2,29	6,01	3,07	2,59	0,57			
Co (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	25	50	300
Cr (ppm)	34,38	714,5	241	53,81	<5	100	250	800
Cu (ppm)	<10	<10	<10	<10	144,1	50	100	500
Mn (ppm)	1142	881,8	426,4	1068	155,6	1000	1000	2200
Mo (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	2	10	40
Ni (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	50	100	500
Al (%)	4,92	4,50	6,34	6,09	7,81			
Bi (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5			
Cd (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	1,5	5	20
Fe (%)	7,00	5,57	4,78	6,86	1,55			
Pb (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	50	500	1000
Zn (ppm)	78,2	<55	<55	<55	<55	140	500	1500
Ti (%)	0,37	0,17	0,26	0,34	0,16			
S (%)	0,66	0,85	0,66	0,98	0,04			
C _{total} (F.I) (%)	1,35	2,18	0,81	1,22	0,66			
S _{total} (F.I) (%)	0,56	0,70	0,59	0,69	0,01			

La caractérisation minéralogique par analyse DRX suggère la présence des sulfures (pyrite essentiellement) dans les lithologies du gisement Marban (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 Analyse minéralogique au DRX des échantillons des 5 lithologies du gisement Marban

Minéral	Composition (% massique) des lithologies				
	BS	GR	KO	R.I	R.I.F
Quartz	16,91	23,48	16,96	71,36	31,34
Albite	27,03	50,21	1,88	12,11	-
Augite Px	-	-	-	-	-
Muscovite	-	9,36	-	-	-
Hornblende	-	-	4,88	-	-
Orthoclase	0,88	-	-	-	-
Chamosite	25,25	6,60	-	-	6,13
Actinolite	15,8	-	-	-	-
Anorthite	-	-	4,84	-	-
Chlorite	-	-	19,08	14,84	10,60
Talc	-	-	27,92	-	-
Calcite	7,10	5,60	-	1,68	-
Dolomite	2,84	2,54	22,40	-	51,92
Sidérite	0,85	0,88	-	-	-
Pyrite	0,83	0,38	-	-	-
Rutile	1,12	0,94	-	-	-
Ilménite	-	-	2,04	-	-
Titanite	1,37	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100

L'échantillon de basalte est composé d'environ 86 % de silicates (albite, chamosite, quartz, actinolite), de calcite (7,1 %), et de dolomite (2,8 %), avec des pourcentages minimales approximativement égaux de pyrite (0,8 %) et de sidérite (0,9 %). L'échantillon de granodiorite est essentiellement composé d'albite et de quartz pour

plus de 70 %, avec des traces de pyrite (0,4 %), et des faibles quantités de calcite (5,6 %), de dolomite (2,5 %) et de sidérite (0,9 %). Près de 64 % de l'échantillon de komatiite est composé de talc, de chlorite et de quartz, avec une abondance de dolomite (22,4 %). L'échantillon de roche intrusive est composé principalement d'environ 70 % d'albite, de la chlorite et du quartz, avec des traces de calcite (2,4 %) et de pyrite (1,4 %). Approximativement 93 % de l'échantillon de roche intrusive felsique est composé d'albite et de quartz.

5.2 Détermination des teneurs de fond des métaux des différentes lithologies du gisement Marban

L'objectif principal de ce point consiste à déterminer les teneurs de fond naturelles avec des approches disponibles dans la littérature (Lepeltier, 1969; Tukey, 1977; Reimann *et al.*, 2005) des éléments métalliques tels que le baryum (Ba), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn) et le nickel (Ni) des différentes lithologies du gisement Marban telles que les basaltes, les diorites, les gabbros, les gneiss, les granites, les granodiorites, les komatiites et les péridotites. En effet, dans le gisement Marban, les éléments Ba, Co, Cr, Cu et Ni sont présents dans les roches avec des teneurs naturelles qui dépassent les critères génériques de la Province géologique du Supérieur du Tableau 1 de l'annexe 2 de la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* (la Politique), qui indique ce qui suit : « *Pour les métaux ou les métalloïdes, il peut arriver que la teneur de fond naturelle d'un sol excède le critère générique utilisé. Cette teneur de fond, en autant qu'elle est adéquatement évaluée et documentée, se substituera au critère générique pour l'évaluation de la contamination à moins qu'un impact manifeste ou un risque pour la santé ne soit constaté* ».

5.2.1 Calculs statistiques

Les données des 4445 résultats d'analyses chimiques des roches de 273 forages du gisement Marban provenant de Hecla Québec Lté et Niogold Mining (Oban Mining) ont été utilisées dans cette étude (Tableau 5.3). Ces données sur les roches sont issues de huit lithogies présentes à Marban. Pour la vérification de l'hypothèse d'une distribution normale des données, un minimum d'environ 30 échantillons est requis pour connaître l'écart type de la population (MELLC, 2012). Les analyses statistiques ont été appliquées sur les données. Toutes les valeurs inférieures aux limites de détection ont été remplacées par la moitié de la valeur de la limite de détection (Uh, Hae-Won *et al.*, 2008).

Tableau 5.3 Paramètres statistiques de 4445 échantillons de carottes de forage de Marban

Élément	Unité	N	Min	Max	Moyenne	Médiane	Écart-type
Al	%	4445	0,186	13,833	6,553	7,293	2,32
Ca	%	4445	0,021	21,061	4,372	4,445	1,94
Fe	%	4445	0,560	17,36	6,661	7,105	2,57
K	%	4445	0,005	6,208	0,074	0,00	0,34
Mg	%	4445	0,005	19,05	6,054	4,39	4,65
Na	%	4445	0,005	16,66	2,258	2,161	1,79
P	%	887	0,005	0,384	0,042	0,035	0,04
S	%	887	0,0005	2,98	0,13	0,05	0,26
Ti	%	4445	0,004	2,112	0,34	0,288	0,17
Ag	ppm	4445	0,5	2,00	0,04	0,00	0,26
As	ppm	887	1	559	10,9	2	36,95
Ba	ppm	4445	0,25	4150	142,85	18,4	286,4
Co	ppm	4445	0,25	160,5	47,39	45,1	29,2
Cr	ppm	4445	5	4220	688,43	200	869,65
Cu	ppm	4445	2,5	2020	64,76	54	71,63
Mn	ppm	4445	77	5313	1113,76	1232	490,52
Ni	ppm	4445	2,5	2180	376,19	119	478,58
Pb	ppm	4445	2,5	882	1,93	0,00	19,75

Tableau 5.3 Suite

Élément	Unité	N	Min	Max	Moyenne	Médiane	Écart-type
Si	ppm	887	4888	421600	227378,18	227715	45564,98
Sr	ppm	4445	0,05	1448	142,28	87	156,96
V	ppm	4445	2,5	747	170,74	159	103,67
Zn	ppm	4445	2,5	1595	73,38	70	36,14
Zr	ppm	4445	1	300	62,91	58	46,25

Les analyses statistiques multivariées ont été utilisées pour la description des paramètres de distribution géochimique d'un élément et d'association de plusieurs éléments. L'analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée afin de mieux comprendre les différents groupes d'éléments chimiques qui présentent des propriétés géochimiques semblables. La rotation varimax a été appliquée sur les axes, afin de faciliter l'interprétation des résultats, car il s'agit d'une rotation orthogonale qui minimise le nombre de variables à un facteur donné. Dans le cas d'une analyse factorielle des données, la rotation varimax demeure la méthode la plus utilisée (Pohlmann, 2004). Les tests statistiques ont été réalisés pour justifier l'utilisation de l'ACP. Par application du test de sphéricité de Barlett, une valeur de 19933,23 a été obtenue pour le Khi-deux (pour un degré de liberté de 231 et un seuil de signification de 0,000), ce qui confirme que les variables sont corrélées d'une manière significative permettant une réduction des données en dimension afin de reproduire de manière pertinente la réalité statistique des variables considérées.

De plus, la mesure de l'adéquation de l'échantillonnage avec la faisabilité de l'ACP a été réalisée par la méthode de Kaiser-Meyer-Olkin (indice KMO). La valeur obtenue de 0,82 tendant vers 1, confirme une adéquation satisfaisante. Pour la détermination du nombre des composantes à extraire, le test d'accumulation de variance appelé «scree test» a été réalisé. Vega *et al.* (1998) ont suggéré de limiter l'extraction des composantes à l'endroit où la pente change dans le graphique des valeurs propres

(Figure 5.1). Dans notre cas, trois composantes ont été retenues pour l'interprétation. La Figure 4.1 présente le graphique des valeurs propres obtenues dans cette étude.

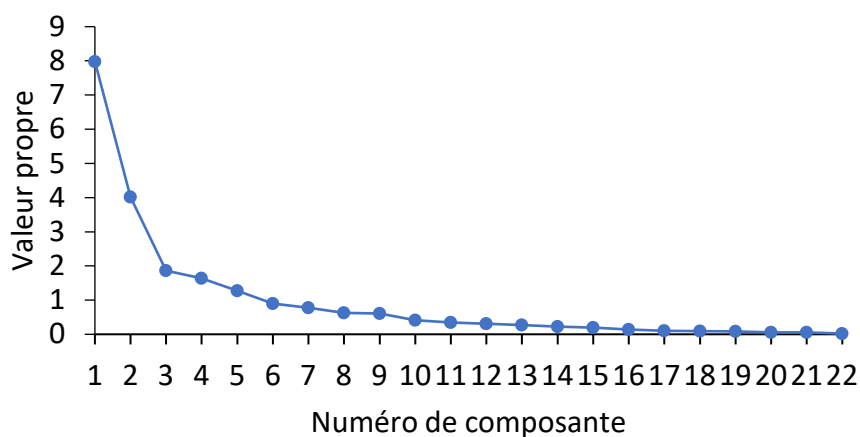


Figure 5.1 Graphique des valeurs propres pour l'analyse en composante principale

De la Figure 5.2, les trois premières composantes ont été extraites et utilisées pour les analyses. La variation totale expliquée de 63,01 % est répartie en trois valeurs propres (Tableau 5.4) dont le premier axe F1 est celui qui exprime à lui seul 36,28 % de la variabilité totale. Le deuxième axe F2 est celui qui exprime la variance de 18,25 %. Le troisième axe F3 est celui qui exprime 8,49 % de la variance. En pourcentage cumulé, les trois premiers axes expliquent 63,01 % de la variabilité des paramètres étudiés.

Tableau 5.4 Variance totale expliquée des variables

Composante	Valeurs propres initiales		
	Total	% de la variance	% cumulés
1	7,98	36,28	36,28
2	4,02	18,25	54,53
3	1,87	8,49	63,01

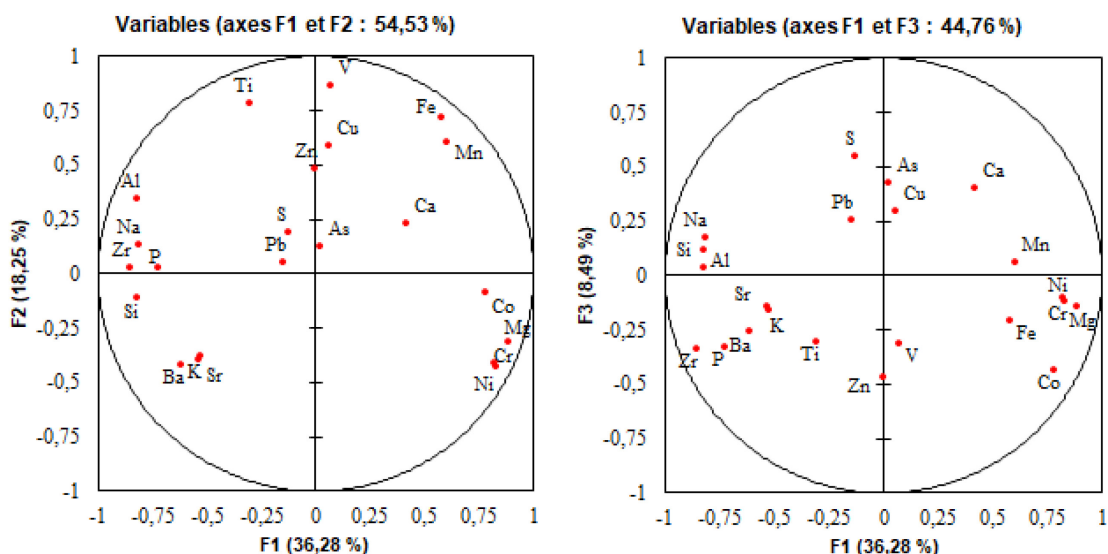


Figure 5.2 Représentation graphique des axes factoriels

Dans le Tableau 5.5 sont présentées les valeurs des coefficients de corrélations entre les variables et les trois composantes. Les corrélations les plus significatives sont en gras, celles des variables qui expliquent le mieux chacune de ces trois composantes. L'analyse en composantes principales appliquée sur 22 variables mesurées sur 887 échantillons des roches avec analyse de soufre du gisement Marban a permis d'obtenir trois composantes. La composante F1 qui représente 36,3 % des variances est corrélé au Mg, Co, Cr, Ni, Fe et Mn (les coefficients sont globalement supérieurs à 0,7).

La partie négative de la composante F1 est composée des variables Ba, K, Sr, Al, Si, Na, P et Zr. En effet, l'association géochimique de la composante F1 qui représente 36,3 % de l'ensemble de données, est fortement contrôlée à Marban par la présence des roches ignées ultramafiques (komatiites et péridotites), et elle est confirmée par les associations géochimiques définies par Selinus et al.(2005) dans le Tableau 2.2 du chapitre 2 du présent travail. La composante F2 (18,3 % de la variance) est caractérisée par les variables V, Fe, Ti, Mn et Cu, une association géochimique marquée à Marban

par des roches mafiques (basaltes et gabbros). Enfin, la composante F3 (8,48 % de la variance) est constituée de soufre (S) contrôlé par la présence de sulfures à Marban.

Tableau 5.5 Coefficients de corrélation entre les variables et les 3 premières composantes pour 887 échantillons du gisement Marban

Variable	F1	F2	F3
Al	-0,822	0,345	0,035
As	0,023	0,127	0,427
Ba	-0,616	-0,420	-0,260
Ca	0,419	0,228	0,402
Co	0,778	-0,090	-0,435
Cr	0,822	-0,414	-0,107
Cu	0,060	0,590	0,293
Fe	0,581	0,721	-0,206
K	-0,534	-0,396	-0,140
Mg	0,888	-0,317	-0,147
Mn	0,604	0,607	0,060
Na	-0,814	0,130	0,176
Ni	0,827	-0,427	-0,118
P	-0,722	0,030	-0,327
Pb	-0,149	0,052	0,258
Si	-0,819	-0,115	0,115
Sr	-0,527	-0,381	-0,162
Ti	-0,304	0,780	-0,304
V	0,072	0,861	-0,310
Zn	-0,003	0,483	-0,471
Zr	-0,857	0,024	-0,335
S	-0,127	0,186	0,548

5.2.2 Distribution des métaux

Le Tableau 5.3 présente les teneurs moyennes en Co, Cr, Cu et Ni pour l'ensemble du gisement Marban. Ces teneurs moyennes sont dans les mêmes gammes de valeurs que celles trouvées pour les roches mafiques, les roches felsiques et les roches intermédiaires des études consultées et présentées au Tableau 2.5 du chapitre 2 de ce travail.

5.2.2.1 Baryum (Ba)

Dans le gisement Marban, les concentrations en baryum varient pour les basaltes (0 à 1535 ppm), diorites (0 à 3750 ppm), feldspaths (10 à 437 ppm), gabbros (0 à 1565 ppm), gneiss (22 à 738 ppm), granodiorites (3 à 4150 ppm), granites (3 à 1180 ppm), komatiites (0 à 2750 ppm) et péridotites (0 à 2360 ppm). À Marban, les teneurs en baryum les plus élevées ont été trouvées dans les granodiorites dans la gamme de 4125 à 4250 ppm; suivies des diorites (3600 à 3800 ppm), komatiites (2700 à 2800 ppm), péridotites (2333 à 2500 ppm), gabbros (1500 à 1625 ppm), basaltes (1500 à 1539 ppm), granites (1100 à 1200 ppm), gneiss (700 à 800 ppm), et enfin les roches feldspathiques (400 à 500 ppm).

Les valeurs moyennes de teneurs en baryum de toutes les lithologies dépassent la teneur de fond de baryum (200 ppm) fixée pour la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019).

5.2.2.2 Cobalt (Co)

Dans le gisement Marban, les teneurs en cobalt varient pour les basaltes (8 à 161 ppm), diorites (3 à 87 ppm), feldspaths (5 à 30 ppm), gabbros (17 à 89 ppm), gneiss (6 à 58 ppm), granodiorites (0 à 113 ppm), granites (3 à 23 ppm), komatiites (6 à 138 ppm) et péridotites (18 à 102 ppm). À Marban, les teneurs en cobalt les plus élevées ont été trouvées dans les basaltes dans l'intervalle de 158 à 162 ppm; suivies des komatiites (135 à 140 ppm), granodiorites (112 à 116 ppm), péridotites (100 à 105 ppm), gabbros

(87 à 93 ppm), diorites (84 à 88 ppm), gneiss (50 à 60 ppm), feldspaths (30 à 35 ppm), et enfin les granites (22 à 23 ppm).

Les valeurs moyennes de teneurs en cobalt de toutes les lithologies dépassent la teneur de fond de cobalt (20 ppm) fixée pour la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019).

5.2.2.3 Chrome (Cr)

Dans le gisement Marban, les teneurs en chrome varient pour les basaltes (0 à 3480 ppm), diorites (0 à 2040 ppm), feldspaths (10 à 144 ppm), gabbros (19 à 2080 ppm), gneiss (10 à 260 ppm), granodiorites (0 à 2570 ppm), granites (10 à 50 ppm), komatiites (10 à 4220 ppm) et péridotites (22 à 3210 ppm). À Marban, les teneurs en chrome les plus élevées ont été trouvées dans les komatiites dans l'intervalle de 4125 à 4250 ppm; suivies des basaltes (3462 à 3539 ppm), péridotites (3200 à 3400 ppm), granodiorites (2500 à 2583 ppm), gabbro (2000 à 2167 ppm), diorites (2000 à 2040 ppm), gneiss (260 à 280 ppm), feldspaths (125 à 144 ppm), et enfin les granites (50 à 53 ppm). Sauf pour les granites, les valeurs moyennes de teneurs en chrome des différentes lithologies de Marban dépassent la teneur de fond de chrome (85 ppm) fixée pour la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019).

5.2.2.4 Cuivre (Cu)

Dans le gisement Marban, les teneurs en cuivre varient pour les basaltes (0 à 1020 ppm), diorites (0 à 343 ppm), feldspaths (9 à 79 ppm), gabbros (0 à 369 ppm), gneiss (5 à 106 ppm), granodiorites (0 à 2020 ppm), granites (0 à 252 ppm), komatiites (0 à 1660 ppm) et péridotites (0 à 201 ppm). À Marban, les granodiorites renferment les teneurs les plus élevées en cuivre dans la gamme de 2000 à 2071 ppm; suivies des komatiites (1636 à 1682 ppm), basaltes (1000 à 1029 ppm), gabbros (367 à 400), diorites (343 à 357 ppm), granites (250 à 275 ppm), péridotites (200 à 213 ppm), gneiss (100 à 120 ppm), et enfin les roches feldspathiques (60 à 80 ppm).

Les valeurs moyennes de teneurs en cuivre de toutes les lithologies dépassent la teneur de fond de cuivre (50 ppm) fixée pour la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019).

5.2.2.5 Nickel (Ni)

Dans le gisement Marban, les concentrations en nickel varient pour les basaltes (6 à 1510 ppm), diorites (0 à 1380 ppm), feldspaths (6 à 96 ppm), gabbros (16 à 1220 ppm), gneiss (5 à 85 ppm), granodiorites (0 à 1735 ppm), granites (0 à 67 ppm), komatiites (12 à 2180 ppm) et péridotites (40 à 1710 ppm). À Marban, les komatiites renferment les teneurs les plus élevées en nickel dans l'intervalle de 2125 à 2188 ppm; suivies des péridotites (1700 à 1800 ppm), granodiorites (1700 à 1750 ppm), basaltes (1500 à 1539 ppm), diorites (1333 à 1417 ppm), gabbros (1110 à 1220 ppm), gneiss (80 à 90 ppm), et enfin les roches granitiques (63 à 68 ppm).

Les valeurs moyennes de teneurs en nickel de toutes les lithologies dépassent la teneur de fond de nickel (50 ppm) fixée pour la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019).

5.3 Évaluation des teneurs de fond

Dans le Tableau 5.3 sont présentés les paramètres statistiques des données de Ba, Co, Cr, Cu et Ni de 4445 échantillons du gisement Marban. Les teneurs moyennes en Ba, Co, Cr, Cu et Ni des différentes lithologies du gisement Marban corroborent avec les résultats qui ont été trouvés dans les études antérieures (Turekian et Wedepohl, 1961; Faust et Aly, 1981 dans Selinus *et al.*, 2005); comme par exemple la prédominance de chrome-nickel dans les roches ultramafiques (Komatiites, péridotites) et mafiques (basaltes, gabbros) et la prédominance de baryum, chrome, nickel-cuivre et/ou cuivre-nickel dans les roches intermédiaires et felsiques (diorites, granodiorites, granites) qui sont considérées comme des lithologies secondaires à Marban. Les teneurs élevées en Ba, Co, Cr, Cu et Ni semblent être contrôlées par la géologie de Marban, et le voisinage

de la faille Cadillac qui est un secteur naturellement minéralisé en ces éléments. Pour le traitement statistique des données des huit lithologies du gisement Marban, il a fallu d'abord s'assurer que les variables (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) étaient distribuées selon la loi normale. Pour ce faire, la vérification de l'adéquation à la loi normale de données pour les 4445 échantillons a été réalisée par des tests graphiques (Boîte à moustaches) et statistiques.

Les boîtes à moustaches (Boxplots) construites à l'aide du logiciel R qui est disponible gratuitement (<http://cran.r-project.org/>) avec le package StatDA (Figure 5.3a,b,c,d,e) permettent d'observer les valeurs extrêmes (outliers) pour se faire une idée sur la symétrie de la distribution, qui malheureusement n'affirme pas forcément que les données suivent la distribution normale, mais qu'une distribution symétrique est toujours normale.

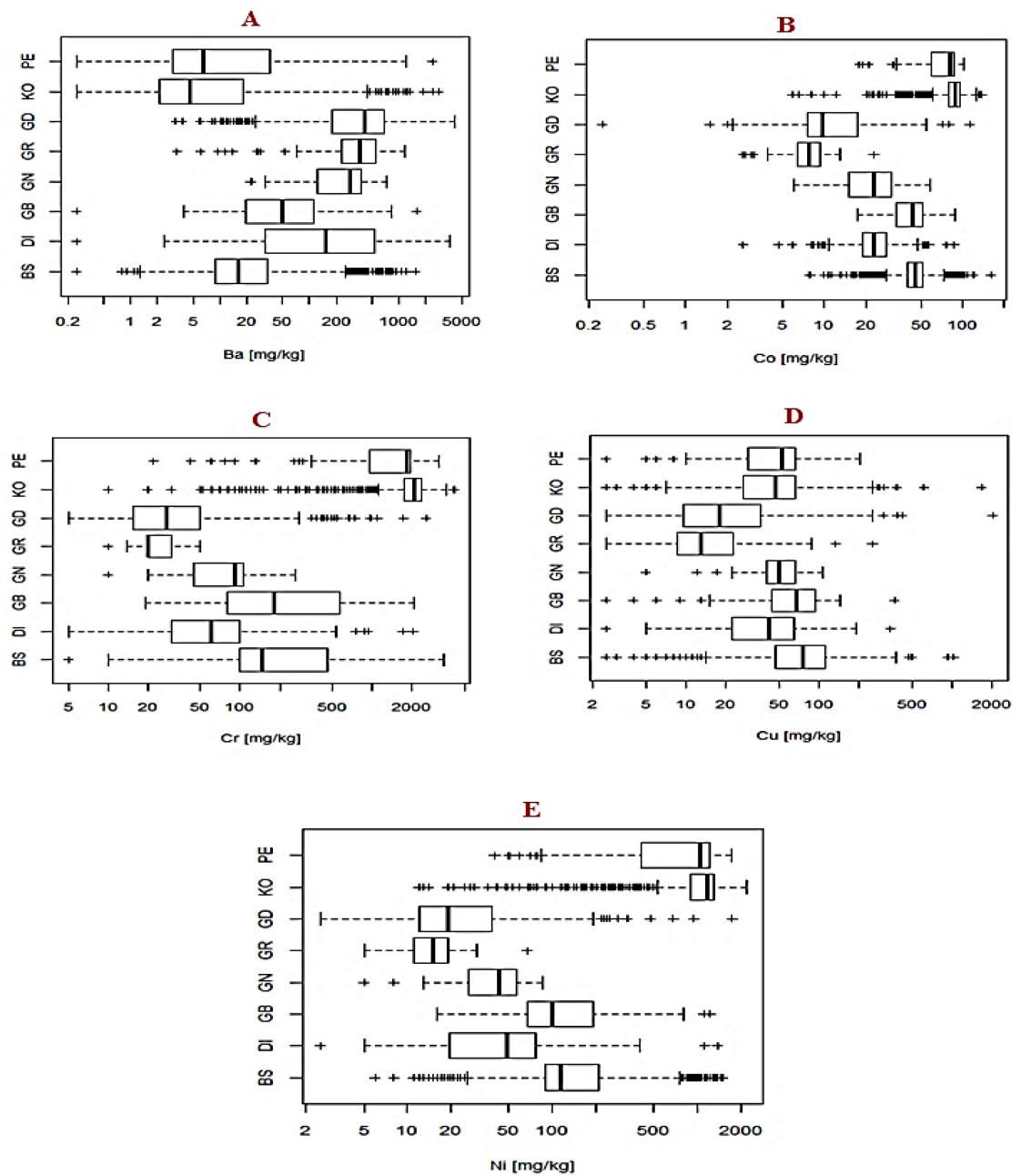


Figure 5.3 Boîtes à moustache pour cinq éléments (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) regroupés par lithologie. Abréviations pour les diagrammes de Ba (a); Co (b); Cr (c); Cu (d); Ni (e) sont BS = Basalte, DI = Diorite, GB = Gabbro, GN = Gneiss, GR = Granite, GD = Granodiorite, KO = Komatiite, et PE = Péridotite

Pour les tests statistiques, le test de normalité de Shapiro et Wilk a été utilisé pour des effectifs de taille n inférieure ou égale à 50 (Saporta, 2006). En revanche, pour les effectifs de taille n supérieure à 50, le test de Kolmogorov-Smirnov a été réalisé puisqu'il permet de tester l'ajustement des données x à la loi normale. Dans le cas de gros effectifs, le test de Kolmogorov-Smirnov est préférable plutôt que celui de Shapiro et Wilk.

Le logiciel R avec le package Stats a été utilisé pour le calcul de la probabilité de dépassement (p -value) respectivement pour les tests de Shapiro-Wilk et de Kolmogorov-Smirnov pour un niveau de confiance de 95 %. La majorité de valeurs de p -value trouvées pour Ba, Co, Cr, Cu et Ni des différentes lithologies du gisement Marban étaient inférieures à 0,05, ce qui démontre que la plupart des données ne sont pas distribuées normalement, à l'exception des données de Ba, Co, Cu et Ni dans le gneiss qui sont distribuées normalement.

Reimann *et al.* (2018) ont fait remarquer que les données géochimiques suivent rarement la distribution de la loi normale. La vérification de la normalité par les deux tests susmentionnés a été une étape cruciale avant le calcul des teneurs de fond. Ainsi, les données ont été transformées en utilisant la base de log 10 dans le but d'ajuster les données à des distributions normales, et de se débarrasser des valeurs extrêmes, qui peuvent avoir une très grande influence sur les résultats.

Le Tableau 5.6 présente les paramètres statistiques qui ont été calculés à partir des données originales non transformées, et les Tableaux 5.7 et 5.8 présentent respectivement les teneurs de fond calculées par les différentes méthodes (MED + 2MAD, TIF et PC PLOT) par lithologie et pour l'ensemble du gisement Marban à partir des données transformées.

Tableau 5.6 Données statistiques des métaux (Ba, Co, Cr, Cu, Ni) en mg/kg du gisement Marban par lithologie

Roche	Élément	LD	N	MIN	Q25	MED	Q75	MAX	MAD
BS	Ba	0,5	2081	0,25	9	15,9	34,3	1535	0,3
	Co	0,5	2081	7,8	40,3	45,9	51,25	160,5	0,1
	Cr	10	2081	5	98,5	146	460	3480	0,2
	Cu	5	2081	2,5	47	76	110	1020	0,3
	Ni	5	2081	6	90	113	211	1510	0,2
DI	Ba	0,5	243	0,25	31,5	153,5	540	3750	0,3
	Co	0,5	243	2,6	18,8	22,7	28,2	87,4	0,2
	Cr	10	243	5	30	60	100	2040	0,3
	Cu	5	243	2,5	22	42	66	343	0,3
	Ni	5	243	2,5	19	49	76	1380	0,4
GB	Ba	0,5	48	0,25	18,8	49,8	113,4	1565	0,0
	Co	0,5	48	17,3	32	43,2	51,15	89	0,1
	Cr	10	48	19	79,3	181	577,5	2080	2,9
	Cu	5	48	2,5	44,3	68	94	369	0,5
	Ni	5	48	16	67,5	99,5	194,8	1220	0,2
GN	Ba	0,5	27	21,9	120	284	394	738	23,1
	Co	0,5	27	6,1	14,6	23,1	31,4	58	1,2
	Cr	10	27	10	40	90	110	260	0,2
	Cu	5	27	5	40	50	67	106	1,8
	Ni	5	27	5	24	43	57	85	2,1
GR	Ba	0,5	59	3,3	225	362	548	1180	22,8
	Co	0,5	59	2,6	6,4	7,8	9,5	22,9	0,2
	Cr	10	59	10	20	20	30	50	0,3
	Cu	5	59	2,5	8	13	23	252	0,3
	Ni	5	59	5	11	15	19	67	0,6
GD	Ba	0,5	747	3,2	179	414	684	4150	0,4
	Co	0,5	747	0,25	7,5	9,7	17,5	113	0,2
	Cr	10	747	5	15	28	50	2570	0,0
	Cu	5	747	2,5	9	18	37	2020	0,27
	Ni	5	747	2,5	12	19	38	1735	0,2

Tableau 5.6 Suite

Roche	Élément	LD	N	MIN	Q25	MED	Q75	MAX	MAD
KO	Ba	0,5	1108	0,25	2,1	4,6	18,2	2750	0,2
	Co	0,5	1108	5,9	79,8	88,5	96	138	0,1
	Cr	10	1108	10	1740	2090	2360	4220	0,1
	Cu	5	1108	2,5	27	47	67	1660	0,3
	Ni	5	1108	12	904	1165	1310	2180	0,1
PE	Ba	0,5	132	0,25	3	6,5	36,78	2360	0,2
	Co	0,5	132	18	58,5	80,5	87	102	0,1
	Cr	10	132	22	952,5	1825	1967,5	3210	0,2
	Cu	5	132	< 5	29	52,5	67,25	201	2,7
	Ni	5	132	40	402	1035	1217,5	1710	0,213

Tableau 5.7 Teneurs de fond calculées (TFC) en de cinq éléments (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) en mg/kg de huit lithologies du gisement Marban

Élément	Lithologie	TFPS	Teneurs de fond calculées (TFC) en mg/kg					
			MED +2MAD	90° centile	95° centile	98° centile	TIF	PC PLOT
Ba	Basalte	240	16	102,5	245	423,4	72	291
	Diorite	240	154	834,7	1278,8	2798	1279	2140
	Gabbro	240	50	462,8	753	868,5	240	796
	Gneiss	240	747	568,6	596,8	668,3	765	700
	Granite	240	819	831,8	875,6	909,9	1020	1000
	Granodiorite	240	415	973,4	1098,3	1301,2	1429	1220
	Komatiite	240	5	92,5	221,7	580,7	42	430
	Péridotite	240	7	203	382,2	744	83	650
Co	Basalte	30	46	57,7	69,5	86	116	74,3
	Diorite	30	23	39,8	53,9	56,8	42	57,1
	Gabbro	30	43	64,0	79,2	88,1	77	80
	Gneiss	30	48	47,6	50	54,1	54	55
	Granite	30	13	11,0	12,2	13,1	14	18
	Granodiorite	30	10	24,3	31	38,1	32	34
	Komatiite	30	89	103	107,3	112,5	120	122
	Péridotite	30	81	91,9	96,4	101,4	128	120

Tableau 5.7 Suite

Élément	Lithologie	TFPS	Teneurs de fond calculées (TFC) en mg/kg					
			MED +2MAD	90° centile	95° centile	98° centile	TIF	PC PLOT
Cr	Basalte	100	146	580	950	1658	1002	1170
	Diorite	100	61	191	532,5	915	205	750
	Gabbro	100	182	1257	1778	2004,8	1312	1940
	Gneiss	100	90	164	170	213,2	195	250
	Granite	100	21	40	40,5	50	45	45
	Granodiorite	100	29	91,2	140	450,6	102	380
	Komatiite	100	2090	2610	2780	3078,6	3290	3290
	Péridotite	100	1825	2188	2383,5	2609	3340	3210
Cu	Basalte	65	77	142	175	218,4	205	218
	Diorite	65	43	106,1	148,8	174	131	173
	Gabbro	65	69	121,3	137,2	157,5	168	198
	Gneiss	65	86	88,6	96,1	101,3	106	105
	Granite	65	14	53,4	58,6	124,9	44	100
	Granodiorite	65	19	59,4	84	128,4	77	200
	Komatiite	65	48	94,3	119,3	186,6	127	190
	Péridotite	65	106	83,7	92,5	133,9	121	116
Ni	Basalte	65	113	249	435	916,8	393	567
	Diorite	65	50	107,1	326,3	387,3	161	600
	Gabbro	65	100	371,5	753,9	1116,6	378	750
	Gneiss	65	85	78	84	84,5	100	90
	Granite	65	27	23,2	28,1	30	31	52
	Granodiorite	65	19	74	100	177,6	77	216
	Komatiite	65	1165	1440	1536,5	1660	1919	1850
	Péridotite	65	1035	1328	1429	1572,8	2416	1800

Les critères génériques A (teneurs de fond) de Ba, Co, Cr, Cu et Ni définis dans Beaulieu (2019) pour la Province du Supérieur sont souvent inférieurs aux teneurs de fond calculées par les méthodes de MED + 2 MAD, TIF et PC PLOT. Cependant, il y a quatre éléments, à savoir le cobalt, le chrome, le cuivre et le nickel (Figure 4.4), pour lesquels les TFPS sont très élevées par rapport aux teneurs de fond calculées pour les granites et les granodiorites. Les résultats présentés dans le Tableau 5.7 démontrent que

les différentes valeurs de teneurs de fond dépendent de la méthode utilisée. Le Tableau 5.7 et la Figure 4.4 démontrent que les valeurs de 98^{ème} centile sont souvent proches de celles des diagrammes de distribution des probabilité cumulative (Figure 4.5) au niveau du point d'inflexion de la courbe à la hauteur de 98 % de probabilité cumulative, qui dépend surtout de la dextérité de l'expert pour évaluer la distribution des teneurs et nécessite une certaine subjectivité. Bien que, toutes les méthodes utilisées donnent des valeurs, idéalement le choix de la teneur de fond doit aussi tenir compte du contexte géologique du site à l'étude (Reimann et Caritat, 2017).

Tableau 5.8 Teneurs de fond calculées (TFC) de cinq éléments (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) pour l'ensemble du gisement Marban

Élément	TFPS (mg/kg) Beaulieu (2019)	Teneurs de fond calculées (TFC) en mg/kg (4445 échantillons)					
		MED + 2MAD	90 ^e centile	95 ^e centile	98 ^e centile	TIF	PC PLOT
Ba	240	66,4	489	764	1010	279,2	723
Co	30	107,5	92,4	98,6	104	140,6	107,4
Cr	100	763,4	2210	2431,5	2670	3145	2450
Cu	65	144,9	124	149	201	179	191
Ni	65	409,1	1250	1355	1479,3	1493,4	1340

Les Figures 4.4 et 4.5 montrent les courbes des probabilités cumulatives des données transformées en logarithme 10 des teneurs en Ba, Co, Cr, Cu et Ni du gisement Marban. Les diagrammes des courbes des probabilités cumulatives tracés par la méthode PC Plot (Probability Cumulative Plot) ont servi à la détermination des teneurs de fond. Pour chaque élément, la teneur de fond est donnée par l'intersection de la verticale avec l'abscisse correspondant à 98 % de probabilité de l'élément considéré sur l'axe des ordonnées. Les valeurs de teneurs de fond de Ba, Co, Cr, Cu et Ni qui ont été trouvées par les méthodes MED + 2 MAD (ligne verticale grise), TIF (ligne verticale bleue) et TFPS (ligne verticale rouge) sont représentées à la Figure 5.4.

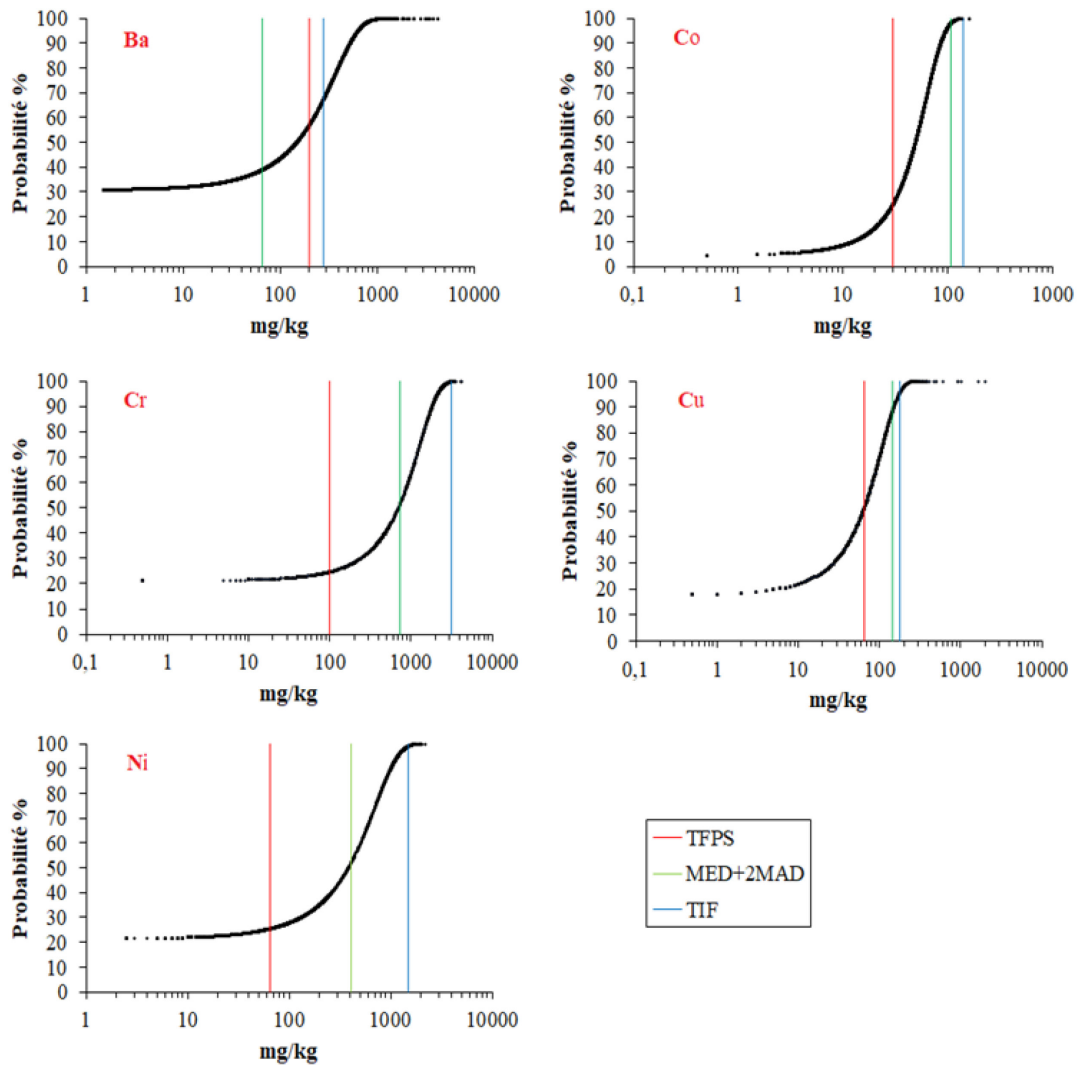


Figure 5.4 Diagrammes de distribution des probabilités cumulatives de cinq éléments Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans le gisement Marban. Les valeurs des teneurs de fond de la Province du Supérieur (TF), MED + 2MAD et TIF sont représentées par les lignes verticales rouge (TFPS), grise (MED + 2MAD) et bleue (TIF)

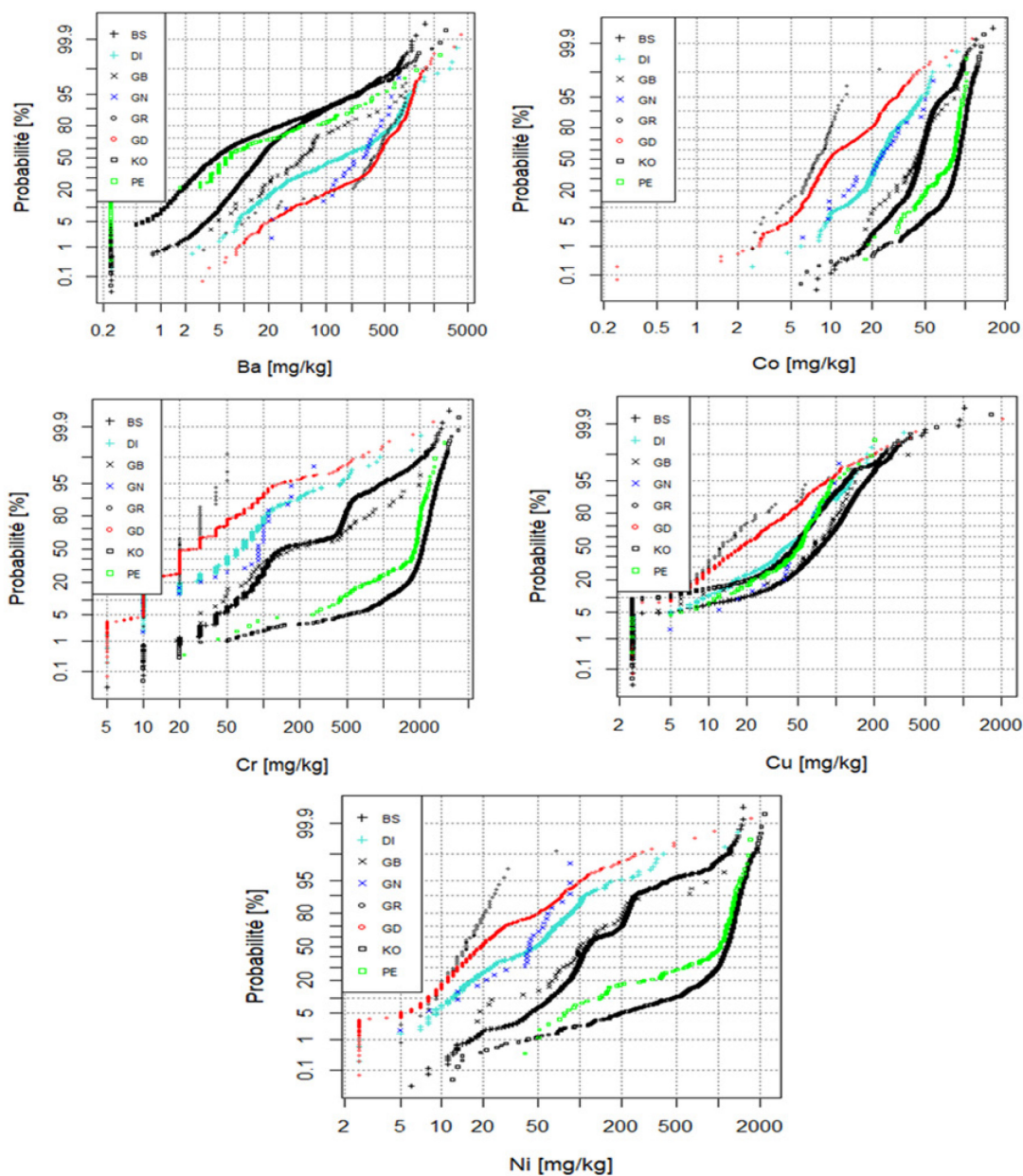


Figure 5.5 Diagrammes de distribution des probabilités cumulatives de cinq éléments Ba, Co, Cr, Cu et Ni de huit lithologies

Graphiquement, on peut constater que les TFPS (Beaulieu, 2019) de Co, Cr, Cu et Ni sont inférieures par rapport aux teneurs de fond calculées respectivement par les trois

méthodes MED + 2 MAD, PC PLOT et TIF pour l'ensemble du gisement Marban. Par contre, la TFPS de Ba a une valeur supérieure par rapport à celle trouvée par la méthode TIF.

Reimann *et al.*(2005) ont démontré que les fonds géochimiques varient souvent d'un site à un autre dans une même province, d'où la nécessité de déterminer les fonds géochimiques des éléments des zones d'étude pour mieux discriminer les zones naturellement minéralisées de celles qui ont été influencées par des activités anthropiques. Le gisement Marban est caractérisé par la présence de roches ultramafiques comme les komatiites et les péridotites qui renferment naturellement des teneurs en Ba qui varient de 0 à 4150 ppm pour le Ba, de 0 à 160,5 ppm pour le Co, de 0 à 4220 ppm pour le Cr, de 0 à 2020 ppm pour le Cu, et de 0 à 2180 ppm pour le Ni, (voir Tableau 5.3).

5.4 Répartition spatiale des dépassements du critère A de la Province du Supérieur

La vue en plan tel qu'illustré à la Figure 5.6 a, b, c, d, e, f présente les teneurs moyennes en Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans les forages. Il est important de signaler qu'un grand nombre d'échantillons avec des teneurs en Co, Cr et Ni ont dépassé les teneurs de fond de la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019). En effet, cette distribution spatiale des teneurs moyennes élevées en ces éléments précités est liée au contexte géologique du site à l'étude, avec la présence de roches mafiques (basaltes, gabbros) et ultramafiques (komatiites, péridotites) qui sont naturellement minéralisées en Co, Cr et Ni (Figure 5.6 b,c,e).

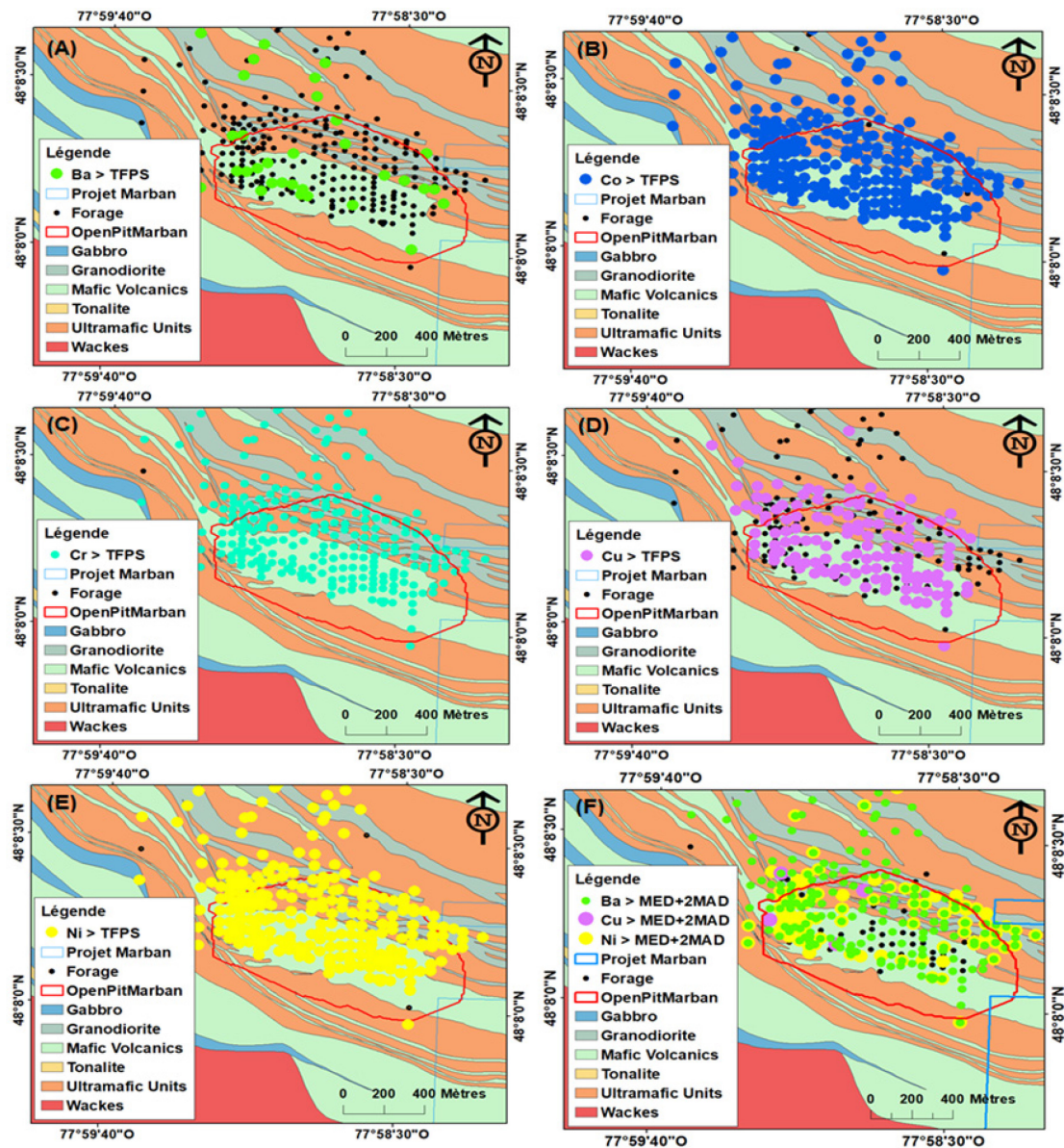


Figure 5.6 Distribution spatiale des teneurs en Ba (a), Co (b), Cr (c), Cu (d), Ni (e) supérieures aux critères génériques (teneurs de fond) de la province du Supérieur et aux teneurs de fond de Ba,Cu, Ni (f) calculées par la méthode « MED + 2 MAD »

Le nombre élevé de dépassements a été trouvé dans le cas de critères génériques de la Province du Supérieur, soit 74 % d'échantillons avec Ni, 73 % d'échantillons avec Co, 63 % d'échantillons avec Cr; suivi par la méthode MED + 2 MAD pour Ba, Cr et Ni

respectivement avec 31 %, 30 % et 28 % d'échantillons avec dépassements des concentrations en ces éléments pour les teneurs de fond calculées (Tableau 5.8). Les concentrations en Ba, Co, Cr, Cu et Ni supérieures aux teneurs de fond déterminées en considérant 95^e centile, 98^e centile, TIF et PC PLOT n'ont pas été prises en compte pour la simple raison que les pourcentages étaient inférieurs à 10 %. La Figure 5.6 f présente la distribution spatiale des forages à Marban où les concentrations en Ba, Cu et Ni dépassent les teneurs de fond de la méthode « MED + 2 MAD »; ces dépassements montrent clairement qu'ils sont liés à la géologie de la zone d'étude située le long de la faille Cadillac. Toutes les occurrences de Cr, Cu et Ni se retrouvent dans les zones des roches mafiques et ultramafiques. Cependant, le Ba se retrouve dans les zones intermédiaires ou felsiques.

L'étude de distribution des échantillons dont les concentrations en Ba, Co, Cr, Cu et Ni sont supérieures aux critères génériques établis pour la Province géologique du Supérieur (Beaulieu, 2019), montre que :

- les teneurs de fond calculées sont relativement faibles pour Co, Cr et Ni, pour lesquelles une forte proportion d'échantillons dépasse (73 % pour Co, 63 % pour Cr et 74 % pour Ni) les teneurs de fond fixées pour la Province du Supérieur, et que la distribution spatiale de ces échantillons est fortement liée à la géologie du secteur naturellement minéralisé en éléments précités (Figure 5.6 b,c,d);
- les teneurs de fond calculées pour le Ba et le Cu dépassent les critères génériques de Province du Supérieur à l'échelle du gisement Marban et ses environs pour un petit nombre d'échantillons. Le Ba et le Cu présentent des dépassements respectifs de 20 % et 39 %.

Dans le cas de la Province du Supérieur, le présent travail pourrait constituer un outil utile pour aider à approfondir les connaissances sur le calcul des teneurs de fond des

secteurs où l'on doit travailler afin de peaufiner les méthodes d'évaluation de la contamination des sites. Cependant, il y a lieu de considérer également les données géochimiques des sols à l'échelle locale et régionale dans le calcul de teneurs de fond. Les teneurs de fond des éléments tels que le cobalt, le chrome, le cuivre et le nickel dans les 2 lithologies principales (basaltes et komatiites) et les 6 lithologies secondaires (diorites, gabbro, gneiss, granites, granodiorites et péridotites) à Marban (Tableau 5.8, 5.9 et 5.10, Figure 5.6 a,b,c,d et e), dépassent largement les teneurs de fond fixées pour la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019). Le baryum présente des teneurs de fond élevées par rapport aux teneurs de fond de la Province du Supérieur dans les diorites et les gneiss. Par contre, de faibles teneurs de fond en baryum ont été trouvées dans les roches basiques (basaltes, diorites) et les roches ultrabasiqes (komatiites, péridotites).

Tableau 5.9 Gammes de valeurs des teneurs de fond calculées de Ba, Co, Cr, Cu et Ni pour l'ensemble du gisement Marban

Élément	Teneur de fond (mg/kg)	Critère A (province du Supérieur)
Ba	66 - 279	240
Co	30 - 99	30
Cr	100 - 763	100
Cu	65 - 145	65
Ni	65 - 409	65

Les intervalles de valeurs de TF en Ba, Co, Cr, Cu et Ni sont présentés au Tableau 5.10. La méthode « MED + 2MAD » donne de façon systématique les valeurs les plus fiables alors que les méthodes telles que TIF, PC PLOT, 90ème, 95ème et 98ème percentile donnent des valeurs soit plus élevées soit plus faibles. En effet, l'utilisation du paramètre de mesure MAD avec la constante 1,48 tel que décrit au point 2.6.1 du chapitre 2 du présent travail est un estimateur cohérent plus robuste contre l'effet des données aberrantes, courantes dans les ensembles de données géochimiques.

Tableau 5.10 Gammes de valeurs des teneurs de fond calculées de Ba, Co, Cr, Cu et Ni du gisement Marban par lithologie

Lithologie	Ba	Co	Cr	Cu	Ni
Basalte	42 - 76	62 - 70	430 - 950	65 - 168	100 - 250
Diorite	240 - 600	25 - 35	100 - 300	65 - 70	65 - 150
Gabbro	100 - 300	36 - 46	250 - 550	70 - 95	65 - 140
Gneiss	240 - 480	36 - 46	100 - 149	35 - 45	65 - 70
Granite	300 - 550	4 - 20	18 - 36	31 - 44	34 - 70
Granodiorite	300 - 600	8 - 16	10 - 40	20 - 40	10 - 30
Komatiite	5 - 50	75 - 95	1700 - 2200	30 - 60	1100 - 1300
Péridotite	62 - 100	44 - 64	400 - 700	25 - 35	350 - 550

5.5 Essais statiques réalisés sur les lithologies du gisement de Marban

Dans le cadre de cette étude, la détermination du Potentiel de Neutralisation (PN) a été réalisée par la méthode PNC. Les résultats des essais statiques chimiques présentés dans le Tableau 5.11 pour la détermination du PNNC et PNC/PA indiquent que les échantillons de basaltes, de komatiites, de roches intrusives, de roches intrusives felsiques et de granodiorites peuvent être classés comme non générateurs d'acide. D'après les travaux de Bouzahzah (2013) et Plante *et al.* (2011), d'une part, le potentiel de neutralisation (PN) pour le basalte et la granodiorite pourrait être surestimé avec la présence de la sidérite, et d'autre part, être sous-estimé pour la komatiite, les roches intrusives et roches intrusives felsiques avec la présence des minéraux neutralisants silicatés tels que la chlorite (Tableau 5.2).

Tableau 5.11 Résultats des essais statiques chimiques sur les échantillons les lithologies de Marban

Paramètre	Basalte	Granodiorite	Komatiite	R. I.	R. I. F.
Soufre total (%)	0,56	0,01	0,70	0,59	0,69
Carbone total (%)	1,35	0,66	2,18	0,81	1,22
PA (kg CaCO ₃ /t)	17,50	0,41	21,88	18,44	21,56
PNC (kg CaCO ₃ /t)	112,46	54,98	181,59	67,47	101,63
PNNC (kg CaCO ₃ /t)	94,96	54,57	159,72	49,04	80,06
Ratio PNC/PA	6,43	135,33	8,30	3,66	4,71

5.6 Résultats des essais en mini-cellules d'altération

5.6.1 Comportement géochimique des lithologies de Marban

L'évaluation du comportement géochimique de cinq lithologies du gisement Marban a été réalisée à partir de résultats d'analyses physico-chimiques des lixiviats des essais en mini-cellules d'altération. Le choix des échantillons de stériles testés se fait sur base de leur représentativité dans le gisement Marban. En effet, la réalisation des essais en mini-cellules d'altération avait pour but d'évaluer la réactivité de ces cinq matériaux par le processus d'altération (Benzaazoua *et al.*, 2004; Plante *et al.*, 2015). Les résultats des analyses des eaux de rinçage recueillies lors des essais cinétiques en mini-cellules d'altération sont présentés dans cette section. L'évolution des principaux éléments chimiques et paramètres qui entrent en jeu dans les processus d'oxydation et de neutralisation sont présentés (pH, Eh, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ et Fe²⁺). Les mesures de pH, de la conductivité électrique (CE), du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et de l'alcalinité des lixiviats des mini-cellules d'altération sont illustrées à la Figure 5.1.

Analyses électrochimiques

Les mesures de pH, Eh, conductivité et alcalinité sont présentées à la Figure 5.7. On observe que les valeurs moyennes des pH des lixiviats des lithologies étudiées qui ont été soumises aux essais en mini-cellules d'altération varient entre 7,91 à 8,03; elles sont restées au-dessus de la neutralité tout au long des essais en mini-cellules d'altération. Ces valeurs élevées de pH peuvent être expliquées par la présence de minéraux neutralisants dans les matériaux et peu de minéraux sulfureux. Cette activité serait favorisée par les réactions d'oxydation et de neutralisation; les minéraux carbonatés consomment l'acide produit par l'oxydation des sulfures pour maintenir les valeurs de pH au-dessus de la neutralité. Les mesures de Eh des lixiviats ont donné des valeurs moyennes qui varient entre 457 et 488 mV pour les cinq matériaux de Marban. Cet intervalle des valeurs indique des conditions oxydantes favorables à l'oxydation des sulfures. Les mesures des conductivités électriques des eaux de lixiviation présentent des valeurs moyennes qui varient entre 154 à 183 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On constate une augmentation de la conductivité électrique (Figure 5.7) au-dessus de 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ après les 35 à 42 premiers jours pour l'ensemble des échantillons, avec une stabilisation après environ 50 jours avec des valeurs qui oscillent entre 100 et 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Les valeurs des conductivités électriques (Figure 5.7) plus élevées observées dans les lixiviats des mini-cellules d'altération témoignent d'une importante dissolution des minéraux dissous. Quant à l'alcalinité des lixiviats, les valeurs mesurées se situent entre 0 et 365 mg CaCO_3/L , avec une moyenne entre 73,08 et 98,69 mg CaCO_3/L pour les cinq lithologies de Marban. Les mesures d'alcalinités de basalte (53 à 348 mg CaCO_3/L), de komatiite (49 à 365 mg CaCO_3/L), de roche intrusive (57 à 237 mg CaCO_3/L), de roche intrusive felsique (66 à 202 mg CaCO_3/L) et de granodiorite (0 à 161 mg CaCO_3/L). On observe également une augmentation de l'alcalinité au 35^{ème} jour des essais pour les cinq matériaux. Ces valeurs élevées peuvent être attribuées à la

présence de minéraux neutralisants qui produisent plus d'alcalinité. Les mesures d'acidité se maintiennent à des valeurs faibles, avec une plage qui varie entre 0 et 30 mg CaCO₃/L (non présentées).

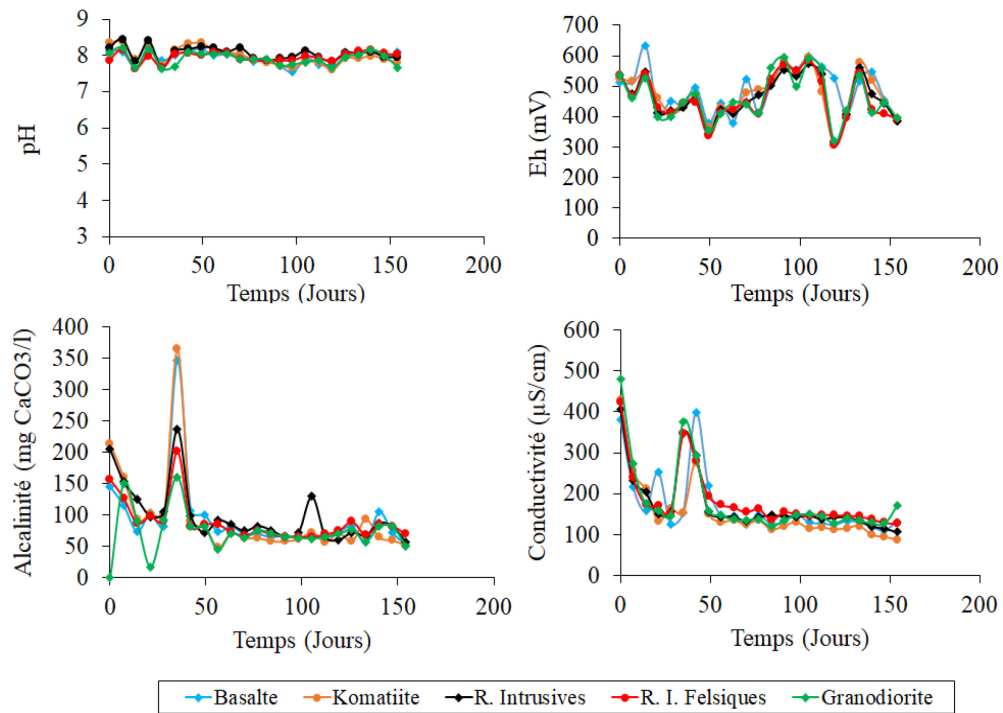


Figure 5.7 Évolution de pH, Eh, CE et Alcalinité dans les eaux de rinçage des essais en mini-cellules d'altération

Soufre

La Figure 5.8 illustre l'évolution des sulfates dans les lixiviats issus des essais en mini-cellules d'altération sur les cinq lithologies de Marban. Les résultats obtenus renseignent sur les taux de réactivité des sulfures (SO₄²⁻) en se basant sur l'hypothèse que le soufre s'est oxydé en sulfates ne reprécipitant pas aux pH neutres durant les essais (Bussière *et al.*, 1997). Selon Loizeau (1994), les conditions oxydantes sont définies par un Eh compris entre 300 et 600 mV, et un pH entre 5,0 et 8,5. Les lixiviats

des essais en mini-cellules d'altération de ces cinq matériaux ont donné des valeurs de pH qui varient entre 6,91 et 8,45, et de Eh entre 308 et 596 mV; cela présente des conditions favorables à l'oxydation des sulfures. De plus, les conditions physico-chimiques de ces essais en mini-cellules d'altération permettraient l'oxydation des sulfures en sulfates, et non leur précipitation (Benzaazoua *et al.*, 2004). Quant aux concentrations ponctuelles en soufre sous la forme de sulfates SO_4^{2-} (Figure 5.8), on observe un comportement similaire en terme de cinétique de production d'acidité pour les échantillons de basalte, komatiite, roche intrusive et roche intrusive felsique, contrairement à l'échantillon de granodiorite, qui a montré un comportement différent; à savoir un taux de relargage inférieur par un ordre de grandeur environ de 52,03 mg S/kg/an tout au long des essais en mini-cellules d'altération. Cela étant normal, cette lithologie ne renferme presque pas de sulfures.

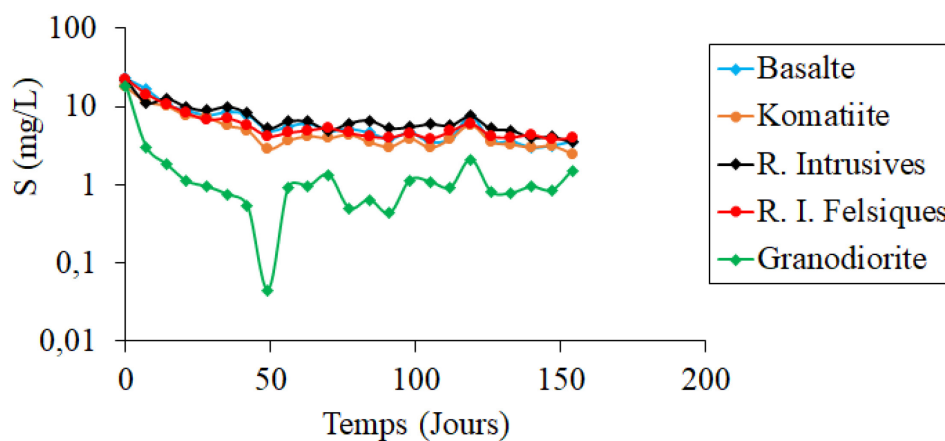


Figure 5.8 Variation des concentrations ponctuelles en S dans les eaux de rinçage des essais en mini-cellules d'altération

Fer

Les concentrations en Fe retrouvées dans les eaux de rinçage récoltées de ces cinq matériaux étaient inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse ICP-AES

utilisée pour l'ensemble des essais en mini-cellules d'altération, même en présence d'une oxydation des sulfures démontrée par la présence des sulfates solubles (Figure 5.8). Cela suggère une précipitation du fer sous forme d'hydroxydes de fer dans les matériaux étudiés (cf. point 2.4.1 chapitre II). Pour mieux comprendre le comportement géochimique du fer dont les concentrations étaient sous la limite de détection, les valeurs de Eh et pH mesurées des lixiviats des essais en mini-cellule d'altération ont été utilisés pour tracer le diagramme Eh-pH (Figure 5.9) à l'aide du logiciel Geochemist's workbench (GWB) database (student edition, v12.0.1).

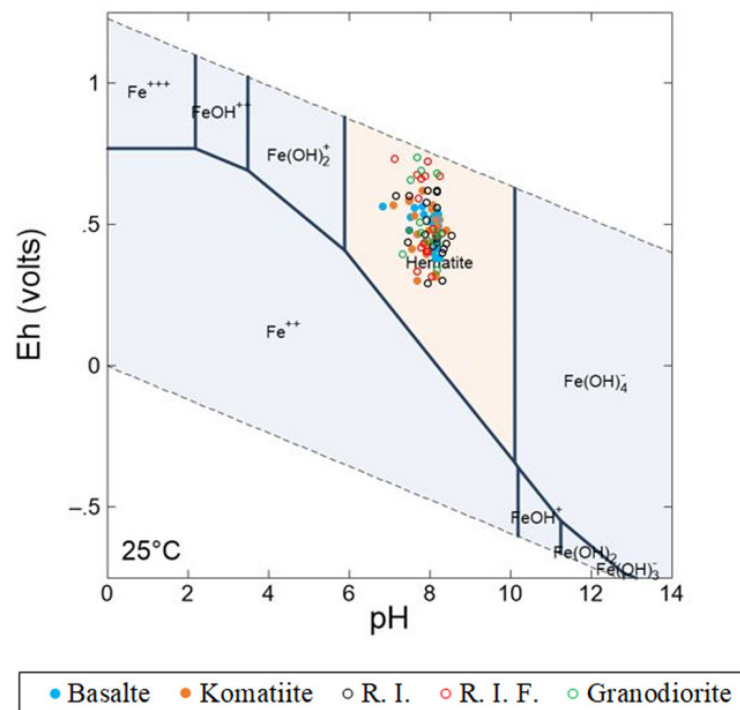


Figure 5.9 Diagramme Eh - pH du fer pour les cinq matériaux étudiés

Toutes les projections dans le diagramme Eh-pH sont tombées dans la zone de stabilité des hydroxydes de fer insolubles en phase aqueuse pour les cinq matériaux étudiés. Cela démontre la rétention du fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer, à l'état de précipité dans les mini-cellules où le pH est supérieur à 7.

Silicium, aluminium, sodium et potassium

Les résultats de l'évolution des concentrations ponctuelles des éléments (Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Mn) qui participent à la neutralisation de l'acidité produite par l'oxydation des sulfures, sont présentés à la Figure 5.10.

Les concentrations en Si ont évolué à la hausse à partir du deuxième cycle de rinçage de 4,39 à 97,2 mg/L pour l'échantillon de basalte, de 5,29 à 55,1 mg/L pour la komatiite, de 5,22 à 92,6 mg/L pour la granodiorite, de 5,24 à 72,3 mg/L pour la roche intrusive, et de 3,63 à 107 mg/L pour la roche intrusive felsique. Après, les concentrations en Si se sont stabilisées à partir du 21^{ème} jour jusqu'à la fin des essais. Les concentrations en Si sont essentiellement contrôlées par la dissolution des silicates (e.g., l'albite).

Les lixiviats de ces cinq échantillons ont présenté des concentrations faibles en Al variant entre 0,046 et 0,679 mg/L. En se basant sur les résultats des analyses minéralogiques présentés précédemment dans le Tableau 5.2, Al pourrait provenir essentiellement de la dissolution des aluminosilicates tels que l'albite, la chamosite et la muscovite pour le basalte et la granodiorite; plus spécifiquement de l'albite et la chlorite pour les échantillons de komatiite, de roche intrusive et de roche intrusive felsique.

Les concentrations en Na se situent entre 0,6 et 30,2 mg/L pour l'échantillon de basalte, entre 1,4 et 70,5 mg/L pour l'échantillon de komatiite, entre 2,5 et 98,8 mg/L pour l'échantillon de granodiorite, entre 1,5 et 70,3 mg/L pour l'échantillon de roche intrusive, et entre 1,2 et 50,8 mg/L pour l'échantillon de roche intrusive felsique. La tendance globale des concentrations de Na est à la diminution lors des essais en mini-cellules d'altération pour les cinq échantillons. Na proviendrait essentiellement de l'albite pour les cinq échantillons.

Quant au K présent dans les lixiviats recueillis de ces cinq matériaux, les concentrations se situent entre 0 et 8,9 mg/L. K pourrait être essentiellement produit par la dissolution de la muscovite présente dans les cinq échantillons.

Globalement, les analyses élémentaires des lixiviats des mini-cellules d'altération ont montré de faibles teneurs en Si, Al, Na et K et témoignent du phénomène de dissolution des aluminosilicates. Cela démontre que la contribution non négligeable des aluminosilicates à la neutralisation de l'acidité est due à l'oxydation des sulfures. Ce comportement géochimique a été aussi observé tout au long de travaux de Hakkou *et al.* (2008).

Calcium, magnésium et manganèse

La concentration en Ca varie entre 19,4 et 36,6 mg/L pour le basalte, entre 8,2 et 16,1 mg/L pour la komatiite, entre 7,6 et 23,5 mg/L pour la granodiorite, entre 8,5 et 21,2 mg/L pour la roche intrusive, et entre 18,6 et 26,9 mg/L pour la roche intrusive felsique. Les carbonates ont été détectés dans les échantillons de basalte, de komatiite, de granodiorite, et de roche intrusive au DRX (Tableau 5.2). Cela suggère que le Ca proviendrait essentiellement de la dissolution des carbonates tels que la calcite et la dolomite pour les échantillons de basalte, de granodiorite, de komatiite et de roche intrusive, en réponse notamment à l'acidification du milieu.

Le Mg dans le cas de l'échantillon de komatiite proviendrait essentiellement de la dissolution de la dolomite. Les concentrations en Mg sont plus faibles dans les lixiviats de l'échantillon de granodiorite, avec des valeurs de 1,3 à 5,5 mg/L, tandis que les lixiviats des échantillons de basalte, de komatiite, de roche intrusive et de roche intrusive felsique présentent des valeurs entre 2,0 et 13,5 mg/L.

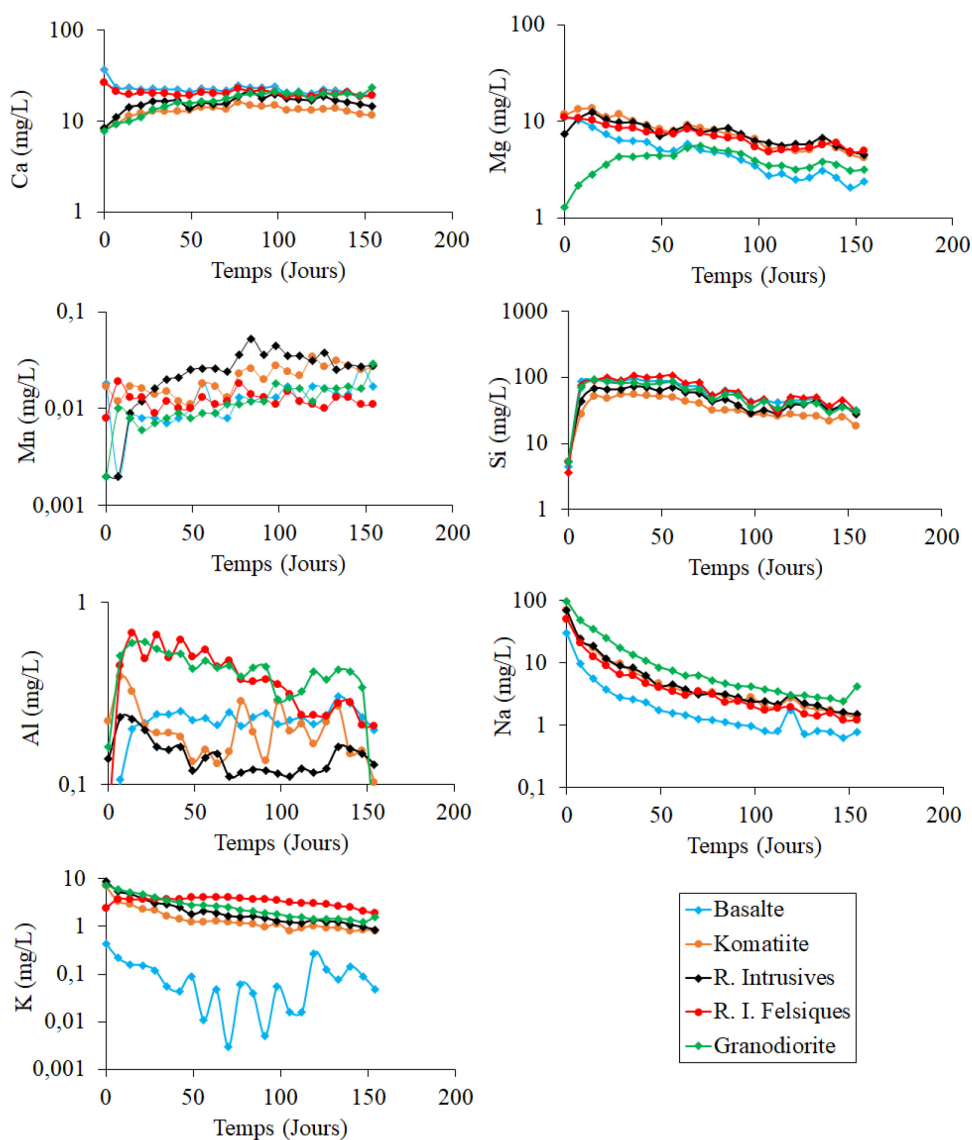


Figure 5.10 Évolution des concentrations ponctuelles en Ca, Mg, Mn, Al, K, Na et Si dans les eaux de rinçage des essais en mini-cellules d'altération

En se basant sur les analyses minéralogiques au DRX (Tableau 5.2), le Mg pourrait provenir de la dissolution de la dolomite, de la chlorite et du talc pour la komatiite. Cependant, pour le basalte, le Mg proviendrait de la dissolution de la dolomite, de la chamosite, et de l'actinolite. Les cinq échantillons ont présenté des concentrations plus

faibles en Mn variant entre 0,002 et 0,052 mg/L. Les essais en mini-cellules d'altération ont permis de connaître l'évolution de la mobilité des métaux dans les eaux de rinçage, et, de ce fait, les taux moyens de lixiviation de certains éléments comme le Ca, Mg, Mn, S, Al, K, Na et Si dont les concentrations sont supérieures à la limite de détection par la méthode d'analyse utilisée. Les taux de lixiviation ont été déterminés à partir de charges cumulées normalisées, et l'évaluation des pentes des droites de régressions linéaires des courbes d'évolution des concentrations normalisées (mg/kg) en fonction du temps (jours), et les résultats sont présentés au Tableau 5.12. Il est important de noter que les droites de régression linéaire étaient tracées à partir de points bien alignés sur les courbes d'évolution. Les droites de régression linéaire peuvent se représenter sous la forme $y = mx + b$, où b est l'ordonnée à l'origine (une constante), et le coefficient m est la pente de valeur égale au taux de lixiviation (mg/kg/j). Quant aux matériaux qui ont montré différents comportements géochimiques lors de l'essai en mini-cellule d'altération, plusieurs pentes ont été déterminées comme on peut le voir sur la Figure 5.11. De plus, la moyenne des pentes était égale au taux moyen de lixiviation pour l'élément chimique considéré.

Tableau 5.12 Taux moyens de lixiviation (mg/kg/an) de Ca, Mg, Mn, S, Al, K, Si et Na des lixiviats des essais en mini-cellules

Lithologie	Ca	Mg	Mn	S	Al	K	Si	Na
Basalte	1121	201	0,6	315	11,6	4,7	3395	91,3
Komatiite	683	420	1,1	309	9,3	83,2	1973	527
Granodiorite	746	212	0,6	52	21,8	106	3077	1031
R.I.	791	334	1,4	349	7,1	127	2436	515
R.I.F.	916	292	0,5	252	17,9	156	3343	352

Les taux de lixiviation de Si présentés au Tableau 5.12 sont les plus élevés parmi tous les éléments lixiviés lors d'essais en mini-cellules d'altération. Cela peut être attribué aux phénomènes de précipitation/dissolution. Les valeurs des taux de lixiviation de Si calculées sont de 2321 à 4468 mg/kg/an pour le basalte, de 1358 à 2588 mg/kg/an pour

la komatiite, de 2084 à 4070 mg/kg/an pour la granodiorite, de 1814 à 3059 mg/kg/an pour la roche intrusive, et de 2219 à 4468 mg/kg/an pour la roche intrusive felsique. Les taux de lixiviation de Na est de 54,8 à 128 mg/kg/an pour le basalte, de 124 à 931 mg/kg/an pour la komatiite, de 146 à 1916 mg/kg/an pour la granodiorite, de 131 à 898 mg/kg/an pour la roche intrusive, et de 91,3 à 613 mg/kg/an pour la roche intrusive felsique. Le comportement de Na pourrait s'expliquer par la dissolution de l'albite. En outre, les taux de lixiviation de K ont présenté des valeurs peu élevées de 1,9 à 7,6 mg/kg/an pour le basalte, de 0 à 117 mg/kg/an pour la komatiite, de 0 à 138 mg/kg/an pour la granodiorite, de 0 à 191 mg/kg/an pour la roche intrusive, et de 129 à 179 mg/kg/an pour la roche intrusive felsique. La présence de K dans les lixiviats proviendrait de la dissolution de la muscovite et de l'orthoclase. De plus, on observe des faibles taux de lixiviation d'Al (0 à 22 mg/kg/an) pour les cinq matériaux.

Les taux de lixiviation de Ca ont évolué d'une manière constante pour atteindre 1121 mg/kg/an pour le basalte, 683 mg/kg/an pour la komatiite, 791 mg/kg/an pour la roche intrusive, et 916 mg/kg/an pour la roche intrusive felsique. En revanche, le taux de lixiviation de Ca varie de 448 à 1045 mg/kg/an pour la granodiorite. La présence de Ca suggère la dissolution de la calcite et de la dolomite, et cela a été interprété à la section précédente. Les taux de lixiviation de Mg sont de 132 à 269 mg/kg/an pour le basalte, de 270 à 571 mg/kg/an pour komatiite, de 181 à 242 mg/kg/an pour la granodiorite, de 286 à 383 mg/kg/an pour la roche intrusive, et de 245 à 338 mg/kg/an. La présence de Mg dans les lixiviats pourrait être expliquée par la dissolution de la chlorite, de l'actinolite, la chamosite et le talc, en plus de la dolomite. En outre, les relargages de Ca et Mg indiquent une réponse à l'acidité produite par l'oxydation des sulfures en sulfates. Par ailleurs, on observe des faibles taux de lixiviation de Mn (0,4 à 1,7 mg/kg/an) pour les cinq matériaux.

Pour mieux évaluer la cinétique d'oxydation et de neutralisation de ces cinq lithologies, les taux de lixiviation ont été déterminés pour le S et la somme (Ca + Mg + Mn) des lixiviats tout au long d'essais en mini-cellules d'altération, et cela à partir de courbes de l'évolution des charges cumulées représentées à la Figure 5.11.

Les concentrations en S d'une part et celles en Ca, Mg et Mn d'autre part, ont été cumulées, et par la suite le total a été normalisé à partir de la masse en kilogramme de chaque échantillon initial sec. Les différentes pentes ont été déterminées en tenant compte du changement de comportement géochimique de chaque échantillon au cours de l'essai; ce qui permet également de connaître d'une part la vitesse de production de l'acidité, et d'autre part, celle de la neutralisation (Sorrenti, 2007). Les pentes initiales (m_1) et finale (m_2) des droites de régression linéaire représentent les taux de lixiviation (mg/kg/j); les valeurs des paramètres des droites de régression linéaire de même que leurs coefficients de corrélation (R^2) sont donnés par les équations présentées à la Figure 5.11 ci-dessous.

La Figure 5.11 montre l'évolution des charges cumulées en S et Σ (Ca + Mg + Mn) au cours d'essais en mini-cellules d'altération. Les pentes ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites de régression linéaires initiales et finales sont présentées au Tableau 5.13.

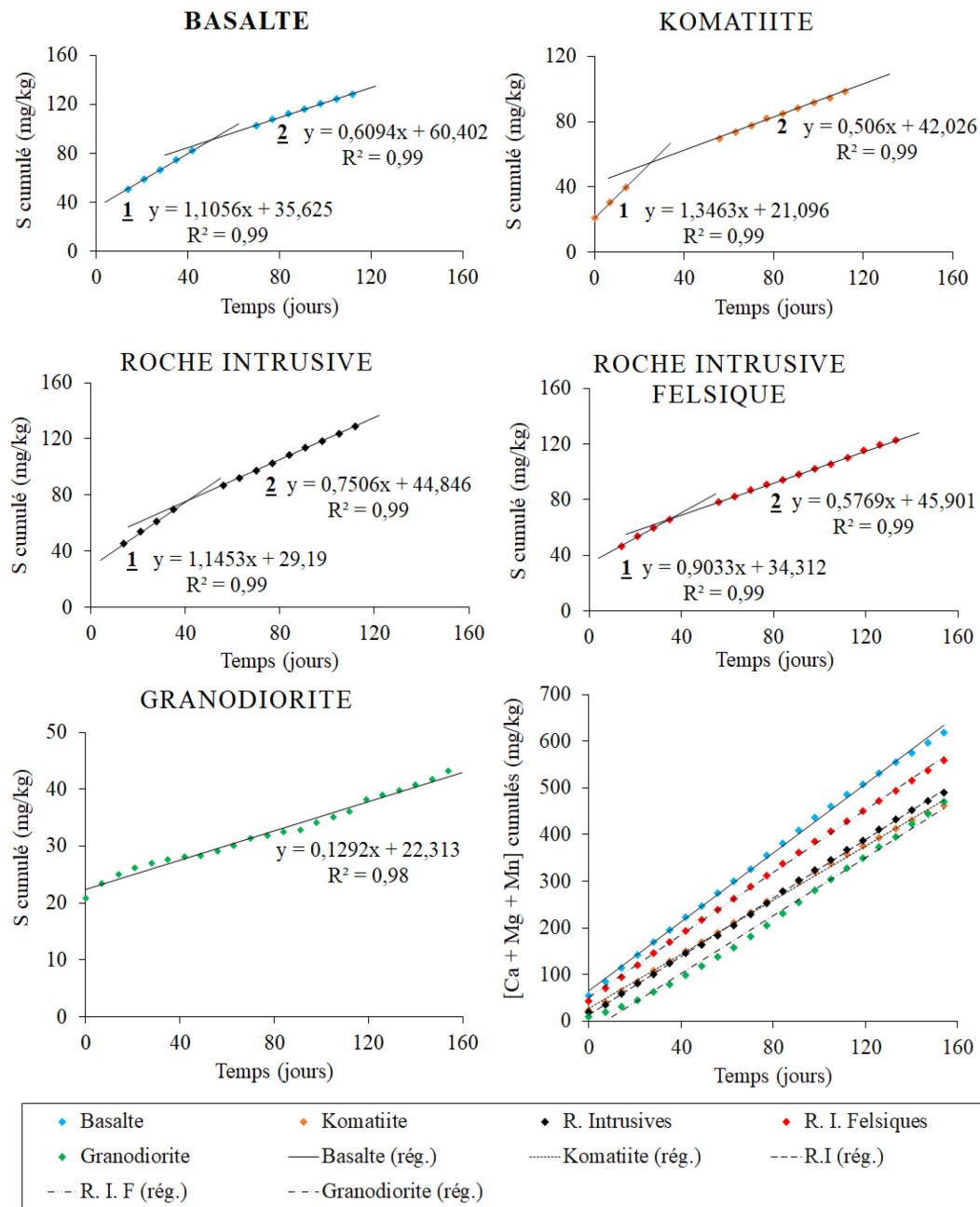


Figure 5.11 Évolution des concentrations cumulées normalisées en S et en Σ (Ca + Mg + Mn) des essais mini-cellules d'altération

Tableau 5.13 Valeurs des pentes de l'évolution des charges cumulées en S et Σ (Ca + Mg + Mn) des mini-cellules d'altération

Mini-cellules d'altération	Soufre						Σ (Ca + Mg + Mn)		
	Droite de régression 1			Droite de régression 2			Droite de régression		
	m ₁	b	R ²	m ₂	b	R ²	m	b	R ²
Basalte	1,11	35,63	0,99	0,61	60,40	0,99	3,69	65,58	0,99
Komatiite	1,35	21,10	0,99	0,51	42,03	0,99	2,90	27,30	0,99
R. I	1,15	29,19	0,99	0,75	44,85	0,99	3,13	13,71	0,99
R. I. F	0,90	34,31	0,99	0,58	45,90	0,99	3,35	50,79	0,99
Granodiorite	0,13	22,31	0,98	0,13	22,31	0,98	3,10	-21,25	0,99

Au-delà de 4 à 5 cycles, on observe un changement de comportement géochimique qui se traduit par une diminution des valeurs des pentes de S pour les échantillons de basalte, komatiite, roche intrusive et roche intrusive felsique. Ces valeurs sont passées de 1,11 à 0,61 mg/kg/j pour le basalte, de 1,35 à 0,51 mg/kg/j pour la komatiite, de 1,15 à 0,75 mg/kg/j pour la roche intrusive, et de 0,90 à 0,58 mg/kg/j pour la roche intrusive felsique. Ce changement de comportement géochimique peut être dû à une combinaison de plusieurs processus tels que la précipitation de minéraux secondaires qui recouvrent les surfaces des grains solides empêchant ainsi l'oxydation des sulfures (passivation), l'épuisement des particules les plus fines des sulfures qui ont réagi plus rapidement au début, et la libération des sulfates déjà présents dans les solides suite à une réaction d'oxydation préalable à l'installation des mini-cellules d'altération (e.g., Villeneuve *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004; Sorrenti, 2007; Éthier, 2009). Cependant, on remarque une faible réactivité avec une pente de S de 0,13 mg/kg/j du début à la fin de l'essai en mini-cellule d'altération pour l'échantillon de granodiorite, qui s'expliquerait par le fait que l'échantillon initial renfermait une faible teneur en sulfures (S = 130 mg/kg). Quant à la production d'éléments de neutralisation de l'acidité, les charges cumulées Σ (Ca + Mg + Mn) pour les cinq échantillons n'ont pas montré une diminution des quantités du début à la fin des essais en mini-cellules d'altération. De manière générale, on note des pentes constantes (Tableau 5.5) avec des

valeurs de 3,69 mg/kg/j pour le basalte, de 2,90 mg/kg/j pour la komatiite, de 3,13 mg/kg/j pour la roche intrusive, de 3,35 mg/kg/j pour la roche intrusive felsique, et de 3,10 mg/kg/j pour la granodiorite. Cela suggère une dissolution des minéraux neutralisants tels que les carbonates avec une libération de Σ (Ca + Mg + Mn) partiellement en réponse à l'oxydation des sulfures pendant les essais en mini-cellules d'altération.

5.6.2 Relations entre l'oxydation et la neutralisation

La Figure 5.12 présente les courbes d'oxydation/neutralisation tracées à partir de résultats des essais mini-cellules d'altération, selon un graphique en abscisse, avec les charges cumulées en sulfates (espèce indicatrice d'acidification), et en ordonnée, les charges cumulées en Σ (Ca + Mg + Mn) (éléments indicateurs de neutralisation).

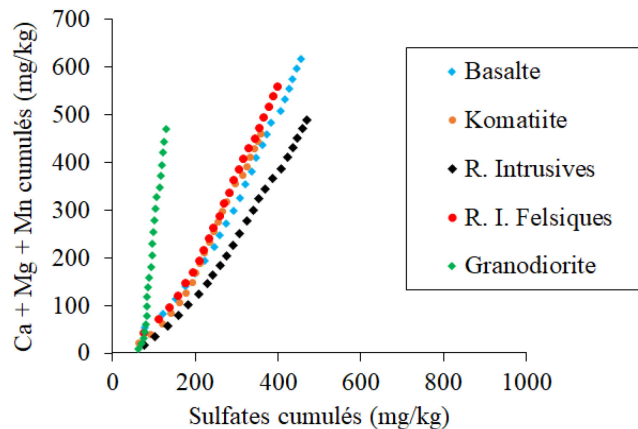


Figure 5.12 Évolution des charges cumulées normalisées en Ca, Mg et Mn en fonction de charges cumulées normalisées en soufre des lixiviats des essais en mini-cellules d'altération

Les résultats des essais en mini-cellules d'altération ont permis d'évaluer le potentiel de génération à long terme des échantillons de basalte, de komatiite, de granodiorite, de roche intrusive et de roche intrusive felsique selon la méthode des courbes

d'oxydation et de neutralisation (Benzaazoua *et al.*, 2004; Villeneuve *et al.*, 2009; Plante, 2010; Bouzahzah, 2013; Erguler et Kalyoncu, 2015).

La Figure 5.13 présente l'extrapolation des droites d'oxydation/réduction ainsi que les teneurs initiales en S et Σ (Ca+Mg+Mn), en supposant que tout le soufre présent s'oxydera en totalité en sulfates et qu'il n'y a pas de changement dans les réactions. Toutes les compositions initiales de ces cinq échantillons indiquent que les échantillons sont non générateurs d'acide à long terme.

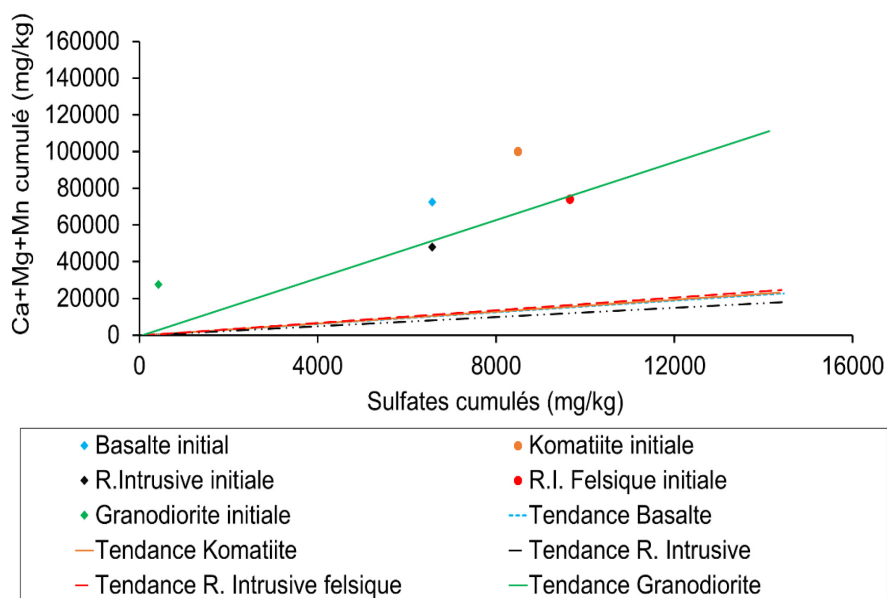


Figure 5.13 Projection de la droite d'oxydation/neutralisation et composition chimique initiale des échantillons

5.6.3 Épuisements des éléments

L'épuisement est considéré comme le pourcentage des éléments chimiques contenus dans la phase solide qui ont été lixivés pendant les essais en mini-cellules d'altération.

L'épuisement des métaux de chaque lithologie a été calculé, et un sommaire des résultats des pourcentages restants de ces éléments est présenté au Tableau 5.14.

Tableau 5.14 Les pourcentages restants de Ca, Mg, Mn et S lixiviés dans les mini-cellules d'altération

Échantillon	Pourcentages restants des éléments lixiviés			
	S	Ca	Mg	Mn
Basalte	97,67	98,95	97,79	99,98
Komatiite	98,18	99,41	98,75	99,96
Granodiorite	97,34	99,21	98,32	99,98
Roche intrusive	97,97	99,14	98,19	99,95
Roche intrusive felsique	98,07	99,14	99,45	99,98

Les résultats des calculs des épuisements de Ca, Mg, Mn et S au Tableau 5.14 ci-dessus montrent que les mini-cellules d'altération pourraient continuer de générer de faibles concentrations en ces éléments si on garde les mêmes conditions. Les analyses chimiques et minéralogiques (DRX et MEB) des échantillons post-démantèlement qui seront traitées dans les prochaines sections viendront peut-être appuyer ces résultats. La Figure 5.14 présente les courbes d'épuisements de Ca, Mg, Mn (représentant les minéraux neutralisants) et le S (représentant les sulfures) pour les essais en mini-cellules d'altération réalisés respectivement sur les échantillons de basalte, de komatiite, des roches intrusives, des roches intrusives felsiques, et de granodiorite. Après 22 semaines d'essais en mini-cellules d'altération, on observe des épuisements calculés supérieurs à 2 % pour le soufre dans les mini-cellules de basalte, des roches intrusives, des roches intrusives felsiques, et de près de 2 % pour la mini-cellule de komatiite. Cependant, l'échantillon de granodiorite a présenté l'épuisements en soufre le moins élevé de 0,66 % avec plus de 99 % de soufre restant. De même, l'épuisement en Mn est très faible avec des valeurs allant de 0,02 à 0,04 %. De plus, on remarque que l'épuisement en Mg lixivié (1,25 à 2,21 %) est plus élevé que celui pour le Ca lixivié (0,69 à 1,05 %) dans les mini-cellules d'altération des cinq échantillons. Ceci sous-

entend que les minéraux neutralisants tels que les carbonates et certains silicates ont réagi à l'oxydation de soufre pour produire du Ca, du Mg et du Mn présents dans les lixiviats (Benzaazoua *et al.*, 2004) lors des essais en mini-cellules d'altération. Les concentrations en As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni et Pb mesurées par ICP-AES dans les lixiviats étaient inférieures aux limites de détection.

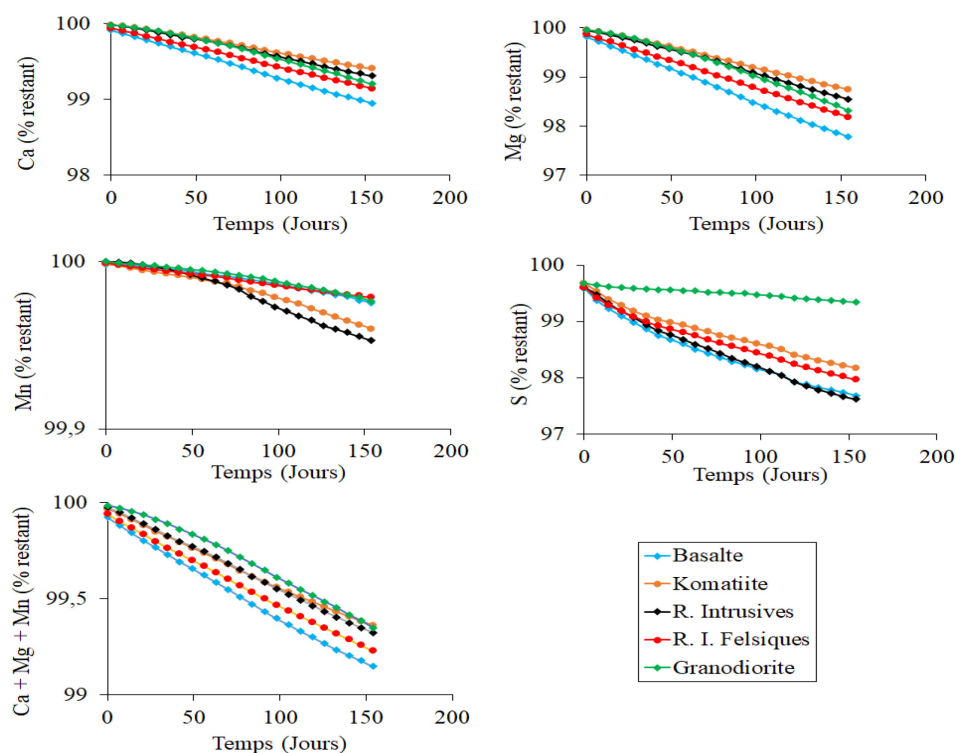


Figure 5.14 Évolution des épuisements du Ca, Mg, Mn, et S dans les essais en mini-cellules d'altération

5.7 Précipitations des phases secondaires

Le comportement géochimique des métaux et des métalloïdes a été vérifié à l'aide de calculs d'équilibre thermodynamiques par le logiciel Visual Minteq (Felmy *et al.*, 1984), selon les conditions de température, pH, potentiel redox (Eh) et des concentrations d'ions des eaux de rinçage des mini-cellules d'altération. Pour ce faire,

les résultats d'analyses chimiques des lixiviats qui ont été récoltés tout au long des essais en mini-cellules d'altération ont été modélisés afin de déterminer les indices de saturation par rapport à des phases susceptibles de précipiter ou les phases stables. Le Tableau 5.15 récapitule les phases minérales susceptibles de précipiter sous forme d'oxydes et hydroxydes d'Al, Fe, Cu, Mg, Mn, et des silicates d'Al, le Mg et/ou le Si. Aucune phase minérale avec le S ne semble pouvoir précipiter tout au long des essais en mini-cellules d'altération. Du fait de l'absence de minéraux secondaires de S, il serait donc fort probable que les sulfates produits par l'oxydation des sulfures correspondraient à la quantité des sulfates mesurés dans les lixiviats.

Tableau 5.15 Minéraux secondaires avec indice de saturation positif

Famille	Minéraux secondaires		Cations précipités	Mini-cellules d'altération				
	Minéraux	Code		BS	KO	GR	R.I	R.I.F
Oxydes et hydroxydes	Al(OH) ₃	X1	Al	X1	X1	X1	X1	X1
	Bohemite	X3	Al	X3	X3	X3	X3	X3
	CoFeO ₄	X4	Co, Fe			X4		
	Diaspore	X5	Al	X5	X5	X5	X5	X5
	Gibbsite	X6	Al	X6	X6	X6	X6	X6
	Goethite	X7	Fe	X7	X7	X7	X7	X7
	Hercynite	X8	Al, Fe	X8	X8	X8	X8	X8
	Ferrite cuivrique	X9	Fe, Cu	X9				
	Ferrihydrite	X10	Fe	X10	X10	X10	X10	X10
	Lepidocrocite	X11	Fe	X11	X11	X11	X11	X11
	Maghémite	X12	Fe	X12	X12	X12	X12	X12
	Magnésioferrite	X13	Fe, Mg	X13	X13		X13	X13
	Magnétite	X14	Fe	X14	X14	X14		X14
	Hématite	X15	Fe	X15	X15	X15		X15
	Pyrolusite	X16	Mn	X16	X16		X16	
Manganite	X17	Mn		X17		X17		

N.B. : BS : basalte; KO : komatiite; GR : granodiorite; R.I : Roche intrusive; R.I.F : roche intrusive felsique

5.8 Démantèlement des mini-cellules d'altération

Après le démantèlement des mini-cellules d'altération, les analyses chimiques à l'ICP-AES ont été réalisées, celles-ci ont été complétées uniquement par l'analyse minéralogique au MEB des matériaux étudiés.

5.8.1 Composition chimique post-démantèlement

Les échantillons de cinq lithologies ont été caractérisés après le démantèlement des tests en mini-cellules d'altération. Les analyses chimiques élémentaires de ces cinq matériaux ont permis de connaître les concentrations chimiques finales des éléments. Les résultats des analyses chimiques sont présentés au Tableau 5.16.

Tableau 5.16 Résultats des analyses chimiques des matériaux (post-démantèlement)

Éléments	BS	KO	R. I	R. I. F	GR
As (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
K (%)	0,01	0,25	0,84	0,21	0,74
Li (ppm)	12	30	21	<5	14
Na (%)	1,8	0,1	2,4	4,5	3,4
Ba (ppm)	<5	36	285	91	308
Ca (%)	4,6	4,3	1,6	0,8	2,2
Mg (%)	2,49	11,14	3,34	0,53	0,59
Co (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
Cr (ppm)	61	1802	238	<5	<5
Cu (ppm)	<10	<10	<10	<10	<10
Mn (%)	0,11	0,10	0,04	0,01	0,02
Mo (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
Ni (ppm)	<5	252	<5	<5	<5
Al (%)	4,61	2,50	6,10	5,46	6,51

Tableau 5.16 Suite

Éléments	BS	KO	R. I	R. I. F	GR
Cd (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
Fe (%)	6,54	6,47	4,49	0,92	1,46
Pb (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
Ti (%)	0,26	0,02	0,19	<25	0,05
Zn (ppm)	103	<55	<55	<55	<55
S (%)	0,55	0,17	0,49	0,36	< 0,02

Les résultats des analyses chimiques élémentaires des matériaux initiaux étaient présentés au Tableau 5.1. Dans cette section, on s'intéressera aux concentrations finales des éléments neutralisants (Ca et Mg) et des produits de l'oxydation de la pyrite (Fe et S) qui figurent au Tableau 5.16. Les résultats des concentrations en S (sulfures) semblent avoir diminué dans toutes les cinq mini-cellules d'altération des matériaux étudiés. Cette diminution de soufre peut être attribuable au processus d'oxydation des sulfures, et à une lixiviation du soufre. Les concentrations en Ca et Fe montrent une diminution dans quatre mini-cellules d'altération (basalte, granodiorite, roches intrusives et roches intrusives felsiques). Cela est attribué à une lixiviation de Ca et de Fe dans ces matériaux. En revanche, le Ca et le Fe démontrent un enrichissement dans la mini-cellule d'altération de komatiite, ceci pourrait suggérer une précipitation des minéraux secondaires sous forme d'oxy(hydroxydes). Le Mg a démontré un enrichissement dans les mini-cellules d'altération de basalte, komatiite, granodiorite, et roches intrusives. Ce qui confirme sa précipitation sous forme des minéraux secondaires des silicates qui peuvent immobiliser cet élément dans les mini-cellules d'altération. Cependant, le Mg montre une diminution dans la mini-cellule d'altération des roches intrusives felsiques. Ce qui pourrait s'expliquer par une lixiviation de cet élément tout au long de l'essai en mini-cellule d'altération.

5.8.2 Composition minéralogique post-démantèlement

Les caractérisations minéralogiques des échantillons de basalte, de komatiite, de granodiorite, de roche intrusive et de roche intrusive felsique après démantèlement des mini-cellules d'altération ont été réalisées au microscope optique et au MEB, dans le but d'identifier les minéraux secondaires et l'état d'altération des minéraux secondaires. Les images MEB de l'échantillon de roche intrusive à la Figure 5.15 illustrent la précipitation d'oxydes de fer (a), le phénomène de coating (Evangelou, 1996) avec l'apparition d'un contour des dissolutions des minéraux et d'(oxy)hydroxydes de fer amorphes autour des grains de pyrite (b). Les résultats des précipitations d'(oxy)hydroxydes de fer sont en accord avec les résultats des calculs thermodynamiques présentés au Tableau 5.15. Ceux-ci montraient la saturation des oxy(hydroxydes) d'Al, Fe, Co, Cu, Mg et Mn.

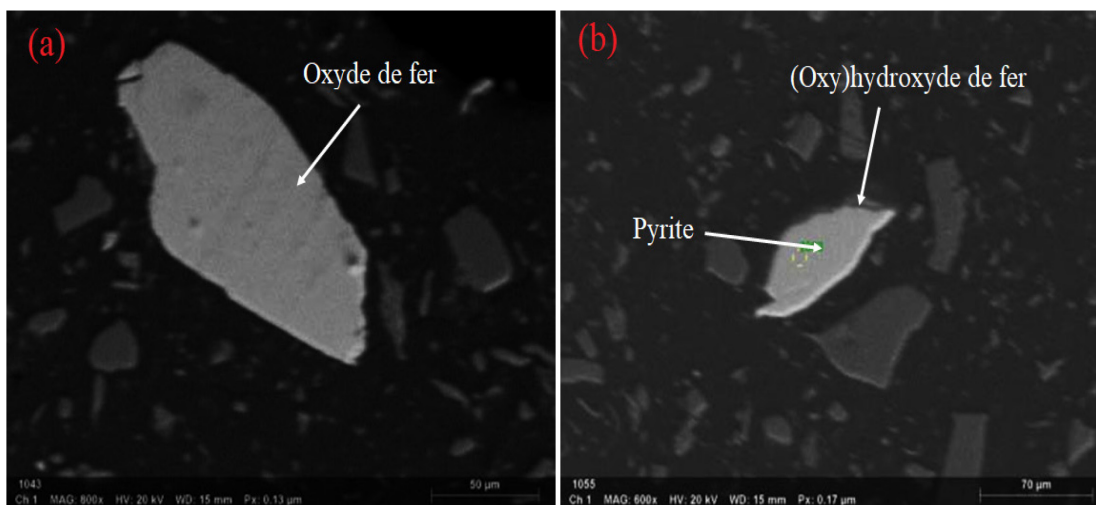


Figure 5.15 Photos MEB illustrant la formation d'oxyde de fer (a), d'(oxy)hydroxyde de fer autour d'un grain de pyrite (b) de l'échantillon de roche intrusive après démantèlement

5.9 Conclusions

Dans ce chapitre, il a été question d'abord de d'évaluer les teneurs de fond notamment des métaux de Ba, Co, Cr, Cu et Ni trouvés dans le gisement Marban avec des concentrations dépassant les valeurs de seuil (teneur de fond ou critère A) de la Province du Supérieur dans laquelle se situe le gisement Marban. Ces valeurs de seuil sont utilisées généralement aux fins de la réglementation environnementale pour discriminer les zones contaminées et les zones non contaminées. Plusieurs méthodes décrites à la section 2.6 du chapitre 2 (telles que MED + 2MAD, 90^{ème} centile, 95^{ème} centile, 98^{ème} centile, TIF et PC Plot) ont été utilisées dans les calculs. Les résultats des teneurs de fond de Ba, Co, Cr, Cu et Ni ont présenté des valeurs supérieures aux teneurs de fond de la Province du Supérieur (Beaulieu, 2019). En effet, les teneurs de fond de Ba, Co, Cr, Cu et Cr peuvent paraître des fois peu réalistes. Par exemple, la teneur de fond du Cr qui varie de 100 à 763,4 mg/kg (ppm) contre 100 mg/kg pour l'ensemble de la Province géologique du Supérieur. Cela met en évidence les problèmes de généralisation de la teneur de fond d'un élément au niveau régional sans tenir compte de zones à fortes concentrations en métaux (cas de zones situées le long de la faille Cadillac dans la Province du Supérieur).

Selon les résultats des essais statiques, les échantillons de basalte, de komatiite, de granodiorite, de roche intrusive et de roche intrusive felsique sont tous classés comme non générateurs d'acide en considérant les teneurs en S_{tot} et C_{tot} selon le critère PNN et le ratio PN/PA. De plus, les essais cinétiques en mini-cellules d'altération réalisés sur les cinq matériaux, afin d'en évaluer le comportement géochimique, montrent à l'aide de courbes d'oxydation/neutralisation que ces matériaux se classent dans la catégorie des matériaux non générateurs d'acide à long terme (en assumant le maintien des mêmes conditions durant le temps). D'ailleurs, le pH des lixiviats est resté au-dessus de la neutralité ($pH > 7$) pendant toute la durée des essais en mini-cellules

d'altération. Le maintien du pH près de la neutralité peut être relié à la présence des carbonates tels que la calcite et la dolomite, et peu de sulfures (Tableau 5.2). Par ailleurs, les métaux et métalloïdes d'intérêts (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, P, Pb, Se, Zn) mentionnés dans la *Directive 019* et les critères *RESIE*, sont sous la limite de détection de la méthode d'analyse dans les lixiviats des cinq matériaux. Les mêmes éléments chimiques pourraient être lixiviés et donner des concentrations plus élevées si ces cinq matériaux seraient soumis à des essais cinétiques à une autre échelle (colonne). C'est le cas des essais en colonne qui ont été réalisés sur les matériaux de Siscoe et Sullivan provenant d'un même environnement géologique que les cinq échantillons du gisement Marban. En comparant les résultats de ces deux échelles des essais (colonne et mini-cellule d'altération), on peut constater que le Co, le Cu, le Fe et le Ni étaient lixiviés dans les colonnes à des concentrations au-dessus de leurs limites de détection.

Les éléments alcalino-terreux des silicates tels que l'Al, K et Na sont peu présents dans les lixiviats des matériaux étudiés, à l'exception du Si qui est plus présent que les autres, que le Ca et le Mg. Cela peut suggérer que les processus de neutralisation sont contrôlés majoritairement par la dissolution des carbonates, avec une faible contribution des minéraux silicatés. Les concentrations en sulfates (produits principalement par l'oxydation des sulfures) sont faibles avec des moyennes de 9,28 mg/L pour le basalte, de 6,62 mg/L pour la komatiite, de 2,25 mg/L pour la granodiorite, de 11,41 mg/L pour la roche intrusive, et de 10,05 mg/L pour la roche intrusive felsique. Du point de vue minéralogique, les analyses au MEB ont indiqué la présence des sulfures (pyrite, pyrrhotite) et des carbonates (calcite, dolomite) dans les cinq matériaux étudiés. Des évidences de calcite et de dolomite ont été retrouvées au MEB dans les cinq échantillons étudiés, suggérant que le pouvoir de neutralisation proviendrait en grande partie des carbonates tels que la calcite et la dolomite.

CHAPITRE VI

MODELES GÉO-ENVIRONNEMENTAUX 3D DU GISEMENT MARBAN

L'exploitation minière, qui a pour but l'extraction des substances minérales ayant une valeur économique, produit près de 90 % des matériaux (mort-terrain, stériles, rejets de traitement) qui sont généralement placés en surface. Les rejets miniers inadéquatement caractérisés et par conséquent non bien gérés peuvent présenter des risques environnementaux, dépendamment des caractéristiques minérales des différentes lithologies, à la nature du minerai et des stériles et aux propriétés hydro-géotechniques des dépôts envisagés. De plus, la présence de métaux (e.g., Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, ...), et de métalloïdes (e.g., As, Sb, Se, ...) peuvent présenter un risque environnemental lors de travaux d'exploitation (Wang *et al.*, 2001; Solgi *et al.*, 2012; Baum, 2014; Dominy *et al.*, 2018; Parbhakar-Fox *et al.*, 2018).

Des études récentes ont montré l'importance de la géométallurgie dans l'évaluation des projets miniers de la phase de l'exploration à la production (Chopard, 2017; Ehrig, 2018; Dominy *et al.*, 2018; Vermette, 2018). En effet, la géométallurgie est considérée comme une approche multidisciplinaire qui intègre les informations sur les lithologies, la géologie, la minéralogie, les concentration en métaux économiques et en métaux potentiellement délétères, le traitement du minerai et les réactifs qui y sont utilisés et les divers paramètres géo-environnementaux tels que le potentiel de génération de DMA et les teneurs des métaux plus ou moins nocifs (Lund et Lamberg, 2014; Leon et

Westhuizen, 2015; Dominy *et al.*, 2018). Sur le même principe d'établissement des modèles 3D en géoméallurgie au sens stricte (modélisation de la distribution des teneurs), les scientifiques s'accordent de nos jours sur l'importance de l'intégration des données lithologiques, les résultats et les interprétations des données des caractérisations géochimiques et minéralogiques, et des tests de prédiction environnementale sous forme de modèles géo-environnementaux 3D prédictifs (Bye, 2011; Bernier, 2017; Vermette, 2018).

Dans le cadre de ce travail sur le projet Marban, les paramètres géo-environnementaux qui ont été pris en compte sont les suivants : i) les données relatives aux lithologies qui ont été identifiées à partir des forages réalisés à Marban; ii) les données concernant les principaux assemblages minéralogiques des différentes lithologies à Marban; iii) les analyses des minéraux sulfureux tels la pyrite et la pyrrhotite; iv) les concentrations de huit éléments chimiques (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, S, Zn) qui ont été identifiés comme des contaminants potentiels (Beaulieu, 2019); v) les résultats des essais statiques chimiques (PN, PA, PNN, et RPN) qui ont été déterminés à partir des analyses en soufre et en carbone.

6.1 Application du modèle géo-environnemental 3D au gisement Marban

La présente étude a pour but l'évaluation des risques environnementaux que peuvent représenter les stériles et les résidus miniers relatifs aux unités lithologiques produits par l'éventuelle future exploitation du gisement Marban. La méthode d'étude adoptée s'est appuyée sur la caractérisation chimique, la détermination des phases minérales et le comportement géochimique des différentes unités lithologiques considérées comme des domaines géo-environnementaux (Figure 6.1). Tel que mentionné au point 3.1.2 du chapitre III, dans le gisement Marban, il existe deux grandes unités volcaniques (basalte et komatiite). De plus, on note la présence d'une série de plutons

granodioritiques et plusieurs familles de dykes dioritiques (Beaucamp, 2010). Dans la suite de ce chapitre, on s'intéresse aux sept unités lithologiques suivantes : basalte, diorite, gabbro, granite, granodiorite, komatiite et péridotite, qui sont bien représentées à Marban. En général, la modélisation peut être utilisée pour interpoler spatialement les résultats et les interprétations des données géochimiques, lithologiques, minéralogiques, métallurgiques et des essais de prédiction (essais statiques et cinétiques) pour définir les champs scalaires dans des blocs modèles (Caumon *et al.*, 2009; Coward et Dowd., 2015; Dominy *et al.*, 2018). La modélisation prédictive en 3D est souhaitable en raison des avantages qu'elle présente par rapport à la méthode traditionnelle de représentation 2D (Carranza, 2011; Mejia-Herrera *et al.*, 2015). Pour la caractérisation géo-environnementale du gisement Marban, la construction des modèles géo-environnementaux 3D a été faite à partir des paramètres illustrés à la Figure 6.1.

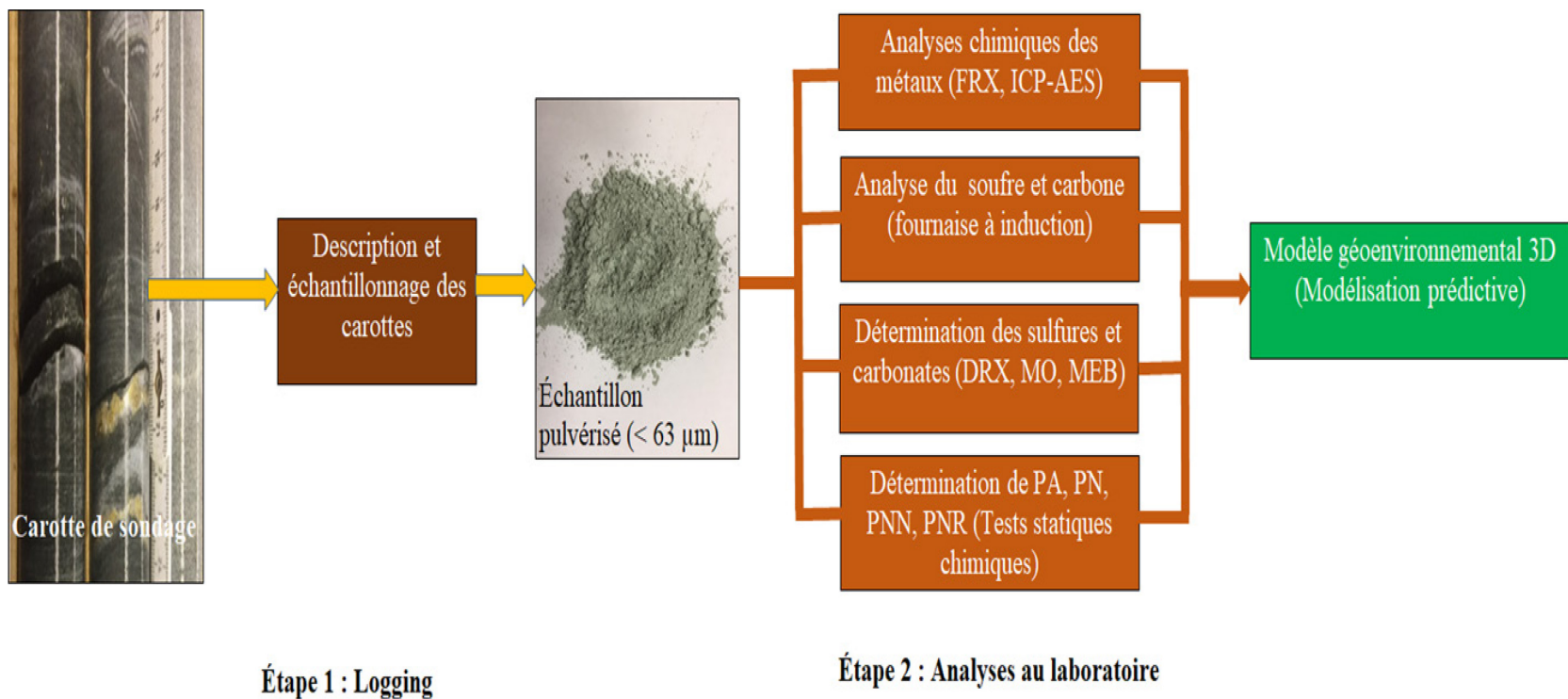


Figure 6.1 Schéma illustrant la méthodologie suivie pour la construction de modèle géo-environnemental 3D

Plusieurs logiciels de modélisation 3D dans les domaines miniers tels que Surpac (Geovia, 2014), GeoModeller (Intrepid Geophysics, 2014), et Leapfrog Mining 2.6 (ARANZ Geo, 2014) ont mis en place des outils de modélisation implicite. Pour cette étude, le logiciel Voxler 4 (Golden Software, 2019) a été choisi pour créer les blocs modèles du fait qu'il soit capable de traiter des grandes quantités des données (plusieurs centaines de forages et des milliers d'échantillons). Les données pour la modélisation implicite ont été tirées de la base des données de travaux de forage fournie par Hecla Québec en 2013 et Osisko Mining en 2016. Elles comprennent les données d'analyses lithogéochimiques des forages réalisés entre 2006 et 2012. Pour la construction des blocs modèles 3D, les données suivantes ont été utilisées : le numéro de forage, les coordonnées X (en UTM) et Y (en UTM) du trou de forage, la cote Z (en mètre) au sommet du trou de forage, la profondeur à la fin du trou de forage (en mètre), le pendage ($^{\circ}$) du forage, l'azimut du forage, les intervalles de profondeurs du forage en fonction du changement de lithologie, la teneur de l'élément chimique considéré (en ppm) des intervalles de profondeurs du trou de forage, et les lithologies. De plus, la modélisation implicite proposée par Vollger *et al.* (2015) a été utilisée pour interpoler spatialement les données numériques (e.g., les concentrations des métaux) et les données non numériques (e.g., les lithologies) pour définir les champs scalaires (Figure 6.2). Il est à noter que pour la modélisation implicite, une fonction implicite (format générique $f(x, y, z) = 0$) est calculée et ajustée à un ensemble de données spatiales (points, lignes, données structurales) (Figure 6.2a). Cette fonction implicite décrit un champ scalaire volumétrique qui assigne une valeur scalaire à chaque point de l'espace (Figure 6.2b). Les iso-valeurs de ce champ scalaire peuvent être extraites et utilisées pour définir les iso-surfaces 3D ouvertes ou fermées, et des lignes contours 2D (Figure 6.2c).

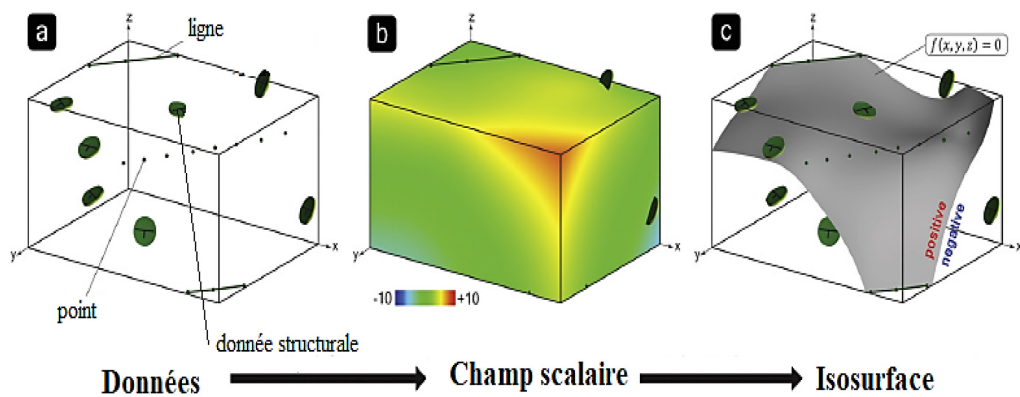


Figure 6.2 Les différentes étapes et caractérisations géo-environnementales qui ont servi à la construction des modèles géo-environnementaux 3D (d'après Vollger *et al.*, 2015)

La Figure 6.3 montre la localisation des trous de forages réalisés à Marban dont les données lithogéochimiques ont servi à la construction des différents blocs modèles 3D du gisement Marban.

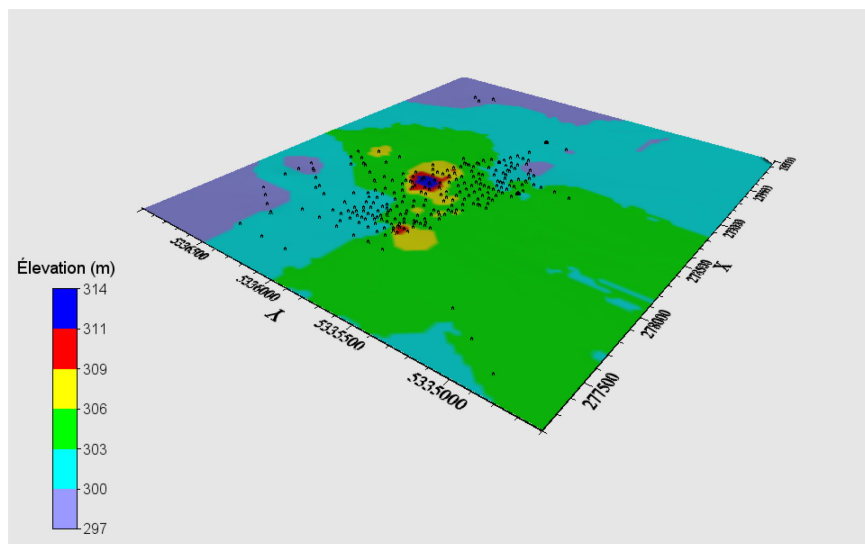


Figure 6.3 Carte topographique avec distribution des 273 forages (points noirs)

6.2 Modèle lithologique 3D du gisement Marban

À Marban, on retrouve deux grandes unités volcaniques : basalte (mafique) et komatiite (ultramafique). Ces unités volcaniques sont recoupées par des dykes dioritiques et gabbroïques ainsi que des intrusions granodioritiques (Beaucamp, 2010). Les données des campagnes de forage effectuées successivement par Niogold Mining Corporation et Mines Aurizon Lté (actuellement Hecla Québec) de 2006 à 2012 ont été utilisées dans ce travail. La lithologie principale (basalte, komatiite, granodiorite) et la lithologie secondaire (diorite, gabbro, péridotite, granite, gneiss) qui composent les roches encaissantes et qui dominent la géologie du gisement Marban ont été utilisées pour générer le modèle lithologique 3D ci-dessous (Figure 6.4).

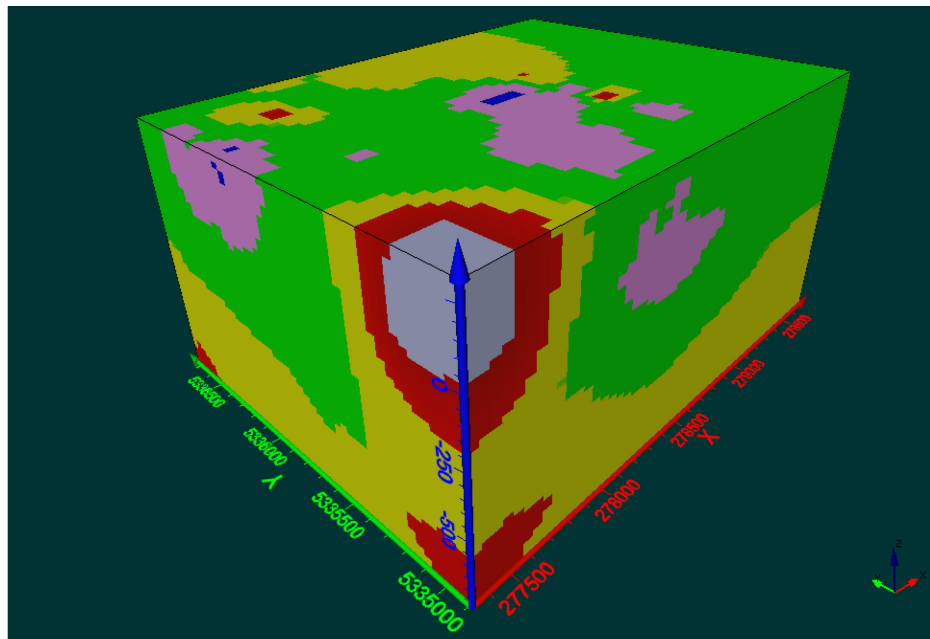


Figure 6.4 Modèle géologique implicite 3D basé sur les lithologies du gisement Marban. Basalte (bleu), komatiite (mauve), granodiorite (vert), diorite (jaune), péridotite (rouge) et granite (gris)

Le modèle lithologique 3D est exclusivement basé sur les données lithologiques des forages, sans procéder par une numérisation manuelle ou un ajustement pouvant donner lieu à une interprétation subjective. Pour la réalisation du modèle lithologique 3D, l'interpolation isotropique a été appliquée en lieu et place de l'interpolation anisotropique pour minimiser les déformations (Vollgger *et al.*, 2015). La Figure 6.5 montre la délimitation du gisement Marban, et ses formations géologiques encaissantes de la minéralisation.

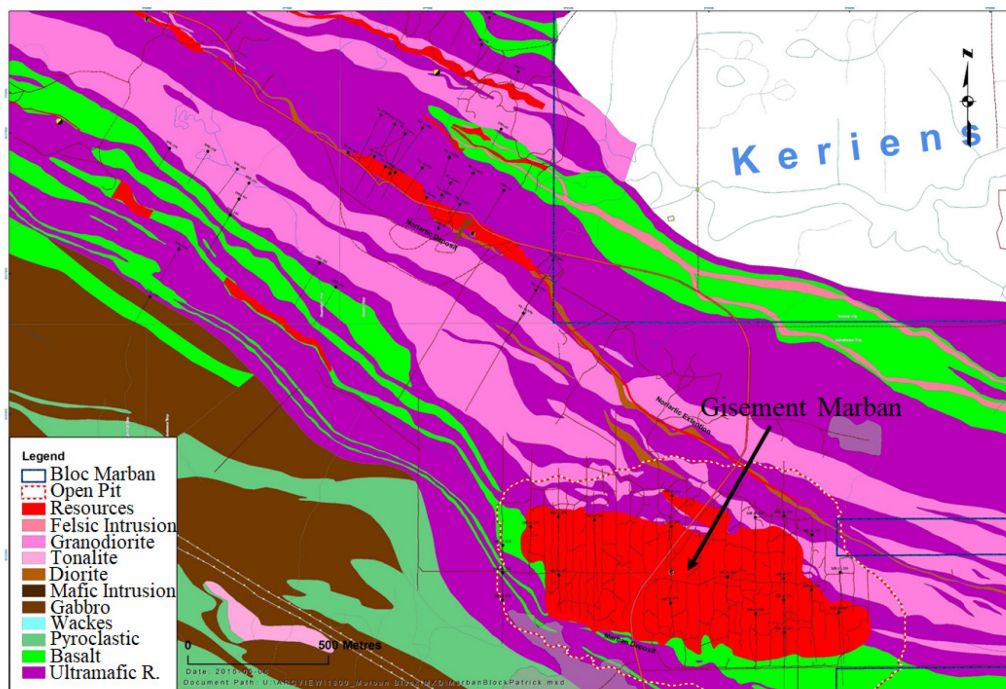


Figure 6.5 Vue en plan du gisement Marban (Niogold, 2015)

6.3 Modèles 3D des paramètres géo-environnementaux du gisement Marban

Un total de huit cent trois (803) échantillons représentatifs du gisement Marban ont principalement servi à la caractérisation des roches contenant des minéraux sulfureux tels que la pyrite et la pyrrhotite. En effet, le nombre d'échantillons reflète l'ensemble

des hétérogénéités lithologiques. De plus, la sélection des échantillons se base sur les paramètres observés tels que la variabilité lithologique, minéralogique (altération), la présence de sulfures, de carbonates ainsi que leur distribution spatiale sur l'ensemble du projet Marban (minéral et stériles). Dans le cas du gisement Marban, on note d'un côté la présence de sulfures à des teneurs variables (e.g., pyrite, pyrrhotite), et de l'autre celle de carbonates de calcium (calcite) pouvant contenir du fer comme impuretés (ankérite, dolomite). Ces carbonates sont les résultats d'altération des roches mafiques (basaltes) et ultramafiques (komatiites) (Beaucamp, 2010). Pour l'évaluation géo-environnementale des différentes lithologies du gisement Marban en terme de potentiel de génération d'acide (PGA), un total de 803 échantillons provenant de 80 forages bien répartis dans le gisement Marban ont été soumis à la fois aux tests statiques chimiques (soufre et carbone déterminés par four à induction) et aux essais cinétiques en mini-cellules d'altération sur des échantillons composites correspondant aux lithologies suivantes : le basalte, la komatiite, la granodiorite, les roches intrusives (diorite, gabbro, péridotite) et les roches intrusives felsiques (granite, gneiss). De plus, il est important de signaler que les essais cinétiques en mini-cellules d'altération ont été réalisés pour élucider les zones d'incertitudes trouvées d'après les résultats des essais statiques selon les critères PNN et RPN.

6.3.1 Modèles géo-environnementaux 3D de pyrite et pyrrhotite, carbonates

Une étude des contenus en minéraux acidogènes (sulfures) et acidivores (carbonates) a été menée sur les données lithogéochimiques des forages réalisés par la compagnie Mines Aurizon Lté actuellement Hecla Québec. Pour la détermination des pourcentages des sulfures tels que la pyrite et la pyrrhotite, on utilise des graphiques conventionnels sous forme de cercles avec des concentrations des minéraux de 0.5 %, 1 %, 3 %, jusqu'à 50 %. Avec cette méthode visuelle, on délimite d'abord la zone où la minéralisation est identifiée, ensuite on observe la distribution spatiale des minéraux dans la carotte de sondage, et enfin on passe à l'estimation des concentrations des

minéraux en pourcentage. La Figure 6.6 présente la répartition des sulfures en fonction de leurs teneurs dans les lithologies suivantes : le basalte, la komatiite, la granodiorite, la diorite et la le gabbro (roches intrusives), le granite (roches intrusives felsiques) de Marban. On observe que le plus grand nombre d'échantillons contenant une teneur de 1 à 5 % de pyrite proviennent des basaltes et des komatiïtes, et de 1 % de pyrrhotite des basaltes. D'après Beaucamp (2010), la pyrite constitue le sulfure dominant pour le gisement Marban; elle est abondante dans les deux principales unités lithologiques mafiques (basaltes) et ultramafiques (komatiïtes), qui sont fortement altérées en chlorite (20 à 50 %), et en carbonates (10 à 50 %) (Modèlaur, 2007). À Marban, les roches encaissantes contenant de la pyrite et de la pyrrhotite ne pourront dans une certaine mesure présenter un risque de génération du drainage minier acide du fait qu'elles renferment des minéraux neutralisants comme les carbonates et la chlorite ayant une réactivité relative plus faible (Sverdrup, 1990; Dold, 2017).

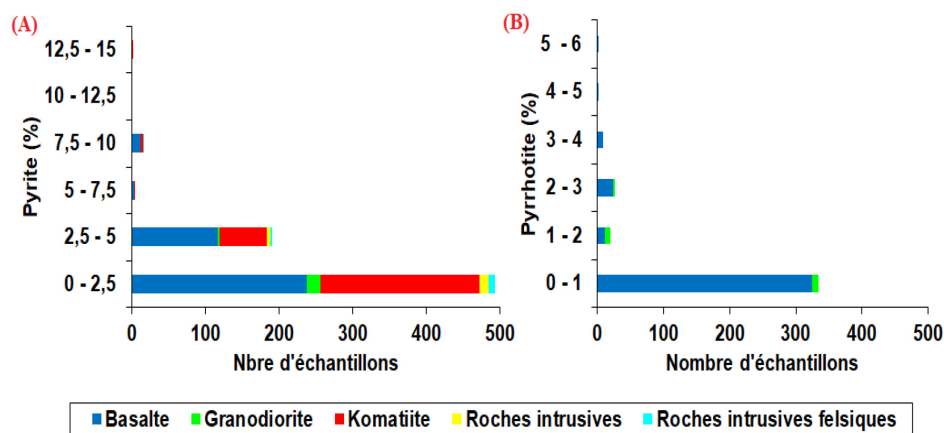


Figure 6.6 Proportion d'échantillons par lithologie en fonction de teneurs en pyrite (A) et en pyrrhotite (B)

Un total de 708 échantillons provenant de 28 forages réalisés à Marban a été étudié pour caractériser les différentes profondeurs des forages en fonction de changements lithologiques et de la présence des sulfures. Les Figures 6.7 et 6.8 permettent de

visualiser la distribution spatiale de la présence des sulfures (pyrite, pyrrhotite) et les différents intervalles de leurs concentrations dans le modèle géo-environnemental. Les représentations des distributions spatiales des pourcentages en pyrite et pyrrhotite pour les carottes de forage du gisement Marban sont présentées aux Figures 6.7 et 6.8. Ces résultats des pourcentages en pyrite et en pyrrhotite proviennent de la base des données de Niogold Mining Corporation (actuellement Oban Mining). On peut observer que les pourcentages élevés en pyrite et pyrrhotite sont principalement regroupés dans le basalte et la komatiite. Cependant, la granodiorite, la diorite, le gabbro et le granite n'ont pas présenté des pourcentages élevés en pyrite et en pyrrhotite. (Figure 6.6). La modélisation géo-environnementale 3D est une méthode d'évaluation environnementale. Les paramètres géo-environnementaux tels que les pourcentages de sulfures (pyrite, pyrrhotite), les teneurs en C et S totales, PNN et RPN sont intégrés dans les modèles 3D pour permettre à l'éventuelle future exploitation du gisement Marban, l'optimisation de la gestion efficace et adéquate des rejets miniers, tout en minimisant les risques environnementaux.

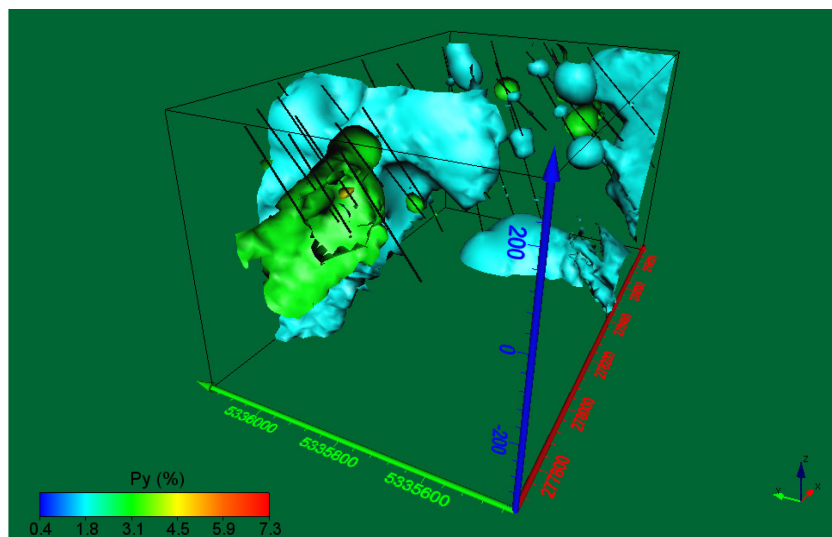


Figure 6.7 Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de pyrite dans le gisement Marban

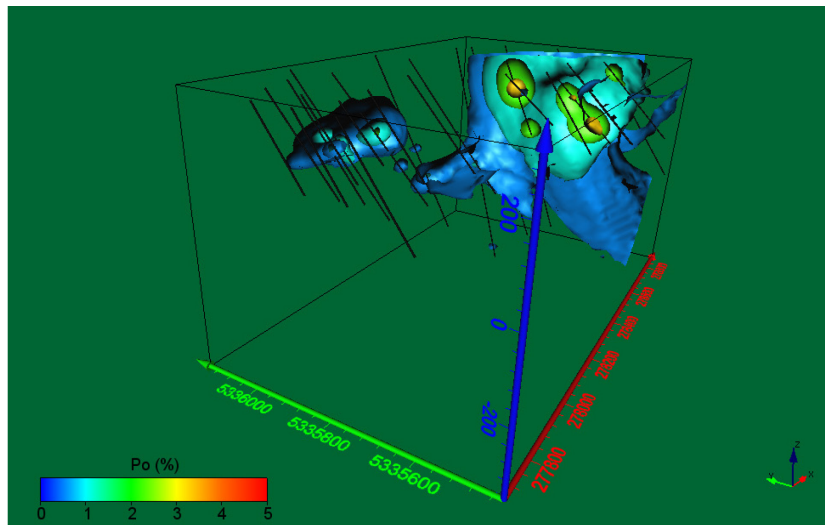


Figure 6.8 Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de pyrrhotite dans le gisement Marban

6.3.2 Modèles géo-environnementaux 3D de soufre, carbone, PNN et RPN

Les distributions spatiales des analyses au four à induction du carbone total inorganique (C_{Total}) et du soufre total (S_{Total}) sont représentées respectivement aux Figures 6.9, 6.10 et 6.11. Pour l'ensemble des 803 échantillons de lithologies du gisement Marban, les concentrations de C_{tot} varient entre 0,05 à 8,20 %, entre 0,005 à 2,98 % pour le S_{tot} . En se basant sur les résultats d'analyses au four à induction de carbone et soufre que nous avons couplé avec les données lithologiques, les concentrations en C_{tot} supérieures à 3 % sont contenues dans le basalte (0,05 à 7,04 %) et la komatiite (0,98 à 8,20 %). À Marban, l'unité mafique (basalte) est fortement altérée en chlorite avec des veines de quartz-carbonates. Par contre, l'unité ultramafique (komatiite) est intensément altérée en talc-carbonates et en chlorite, avec des veines de quartz-carbonates (Beaucamp, 2010). Les concentrations en S_{tot} supérieures à 0,3 % se retrouvent dans toutes les lithologies du gisement Marban.

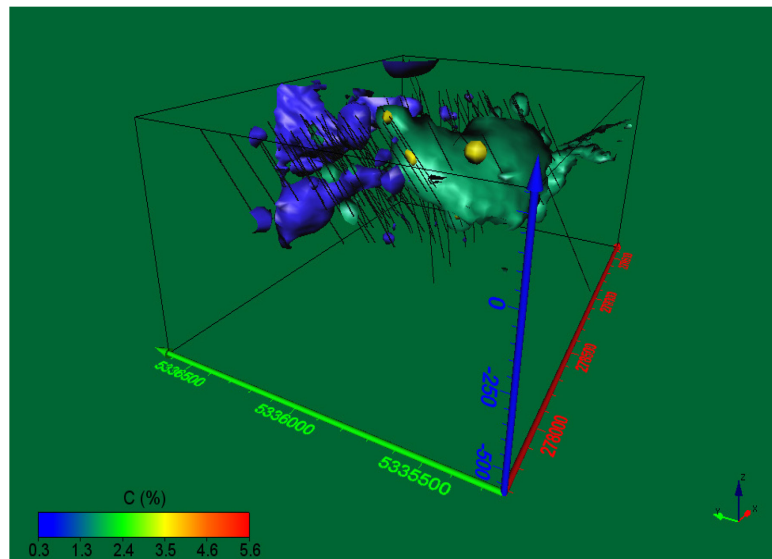


Figure 6.9 Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de carbone dans le gisement Marban

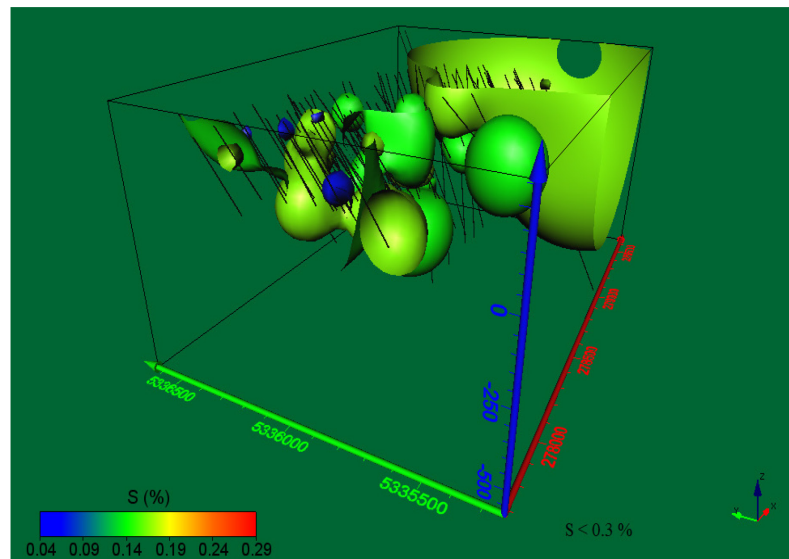


Figure 6.10 Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de soufre ($S < 0,3 \%$) dans le gisement Marban

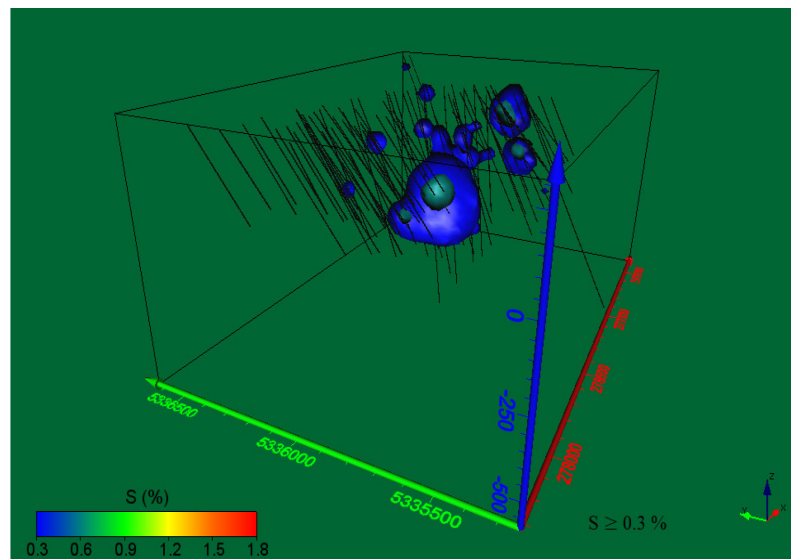


Figure 6.11 Bloc modèle 3D avec distribution spatiale de soufre ($S \geq 0,3 \%$) dans le gisement Marban

Pour estimer le potentiel de génération d'acide (PGA), les valeurs de potentiel d'acidité (PA) et de potentiel de neutralisation (PN) ont été calculés en termes d'équivalent kg CaCO_3/t à partir des concentrations en C_{tot} et S_{tot} , et les résultats sont interprétés selon le critère de potentiel net de neutralisation ($\text{PNN} = \text{PN} - \text{PA}$; Miller *et al.*, 1991) et le critère du ratio PN/PA (Adam *et al.*, 1997). En utilisant les critères de PNN et RPN, les échantillons ont été alors classés en trois catégories comme suit : générateur d'acide (GA), non générateur d'acide (NGA), ou incertain (e.g., Benzaazoua *et al.*, 2004; Parbhakar-Fox et Lottermoser, 2015; Elghali *et al.*, 2019). Les résultats des essais statiques chimiques ont donné des valeurs de PNN qui varient de -8,85 kg CaCO_3/t (zone d'incertitude) à 679,26 kg CaCO_3/t (non PGA), et elles sont illustrées à la Figure 6.12.

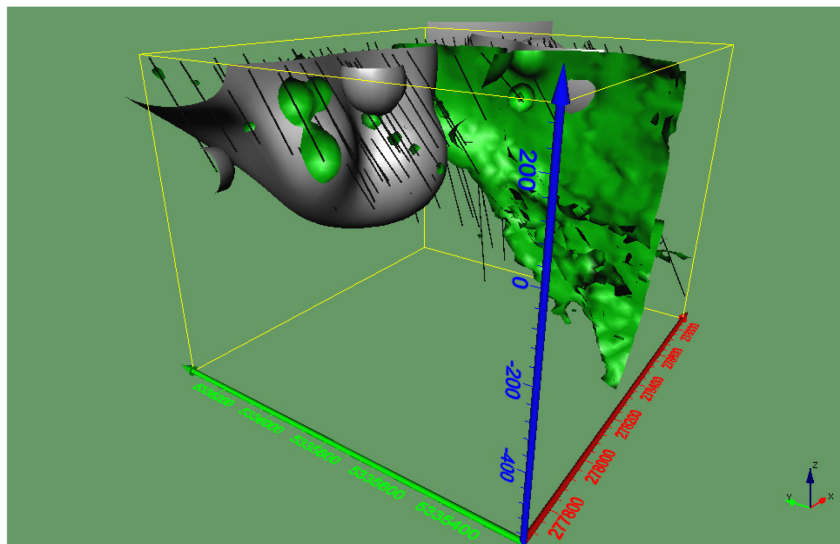


Figure 6.12 Bloc modèle 3D des enveloppes des différents intervalles des valeurs de PNN

On observe que 96,53 % d'échantillons ont présenté des valeurs de PNN supérieures à 20 kg CaCO₃/t (non PGA) représentées par l'enveloppe verte déterminée en fonction de valeurs de PNN, et l'enveloppe grise des valeurs de PNN entre -20 et 20 kg CaCO₃/t soit 3,47 % d'échantillons illustre la zone incertaine en termes de PGA. La majorité des échantillons de roches du gisement Marban dont les teneurs en S_{total} supérieures à 0,3 % présentent des valeurs de PNN supérieures à 20 kg CaCO₃/t, ce qui suggère une bonne capacité de neutralisation par les carbonates.

Les valeurs de RPN de 803 échantillons des roches de 80 forages réalisés à Marban varient de 0,89 à 3508,82; et elles sont illustrées à la Figure 6.13. On remarque que trois échantillons ont présenté des valeurs de RPN inférieures à 1 soit 0,37 % (PGA) représentées par l'enveloppe rouge déterminée en fonction de valeurs de RPN, et l'enveloppe grise des valeurs de RPN supérieures ou égales à 1 et inférieures à 3 de cinq échantillons qui les classent la zone d'incertitude. Par contre, l'enveloppe verte

des valeurs de RPN supérieures ou égales à 2 (non PGA) soit 99 % d'échantillons du gisement Marban peuvent être classés comme non générateurs d'acide.

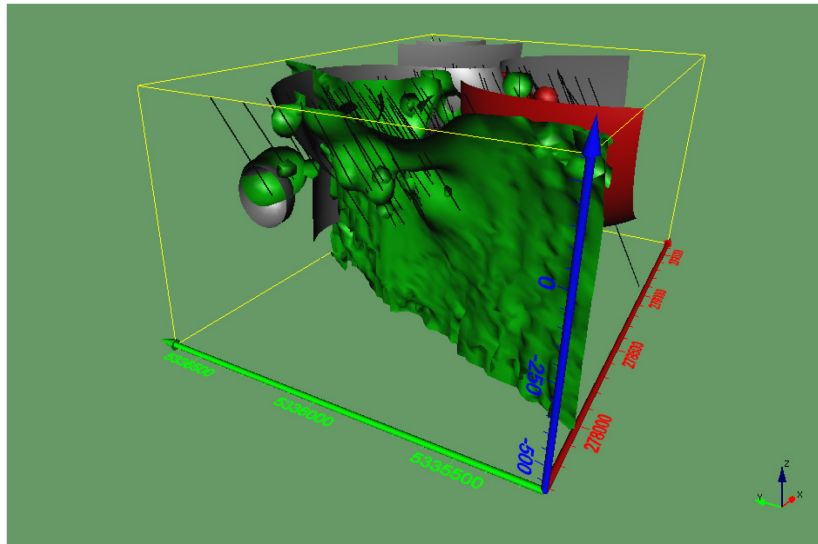


Figure 6.13 Bloc modèle 3D de l'enveloppe de l'aire non génératrice en fonction de valeurs de RPN

6.3.3 Évaluation des paramètres géo-environnementaux de 2 forages de Marban

Deux forages ont été étudiés plus en profondeur en termes de prédiction du potentiel de génération d'acide pour avoir traversé toutes les lithologies présentes dans le gisement Marban, à savoir les lithologies principales (basalte, komatiite, granodiorite), les lithologies secondaires (diorite, gabbro, péridotite, granite, gneiss).

Les résultats présentés ici sont basés sur les lithologies, les teneurs en soufre, les pourcentages en sulfures (pyrite, pyrrhotite), et les paramètres d'évaluation du potentiel de génération d'acide tels que le PNN et le RPN (Figures 6.12 et 6.13). De plus, les résultats sont présentés graphiquement si on se réfère aux Figures 6.14 et 6.15 en mettant l'accent sur la description des caractéristiques lithologiques et minéralogiques des carottes de forage étudiées en termes de potentiel de génération d'acide.

Dans le trou de forage MB-11-236, on a huit unités géologiques différentes, avec du basalte (103,54 m), et une importante unité de komatiite (252,12 m) entrecoupée par des roches intrusives (dykes dioritiques et gabbroïques) et de roches intrusives felsiques (plutons granitiques). Les échantillons ont des teneurs en S_{total} qui varient entre 0,35 et 1,48 % (Figure 6.14B). Globalement, les valeurs de PNN du sommet au fond du trou de forage étaient supérieures à 200 kg CaCO_3/t (Figure 6.14A), ce qui classe les échantillons comme non générateurs d'acide selon le critère du potentiel net de neutralisation (Miller *et al.*, 1991) suggérant la présence de carbonates dans les lithologies du trou de forage.

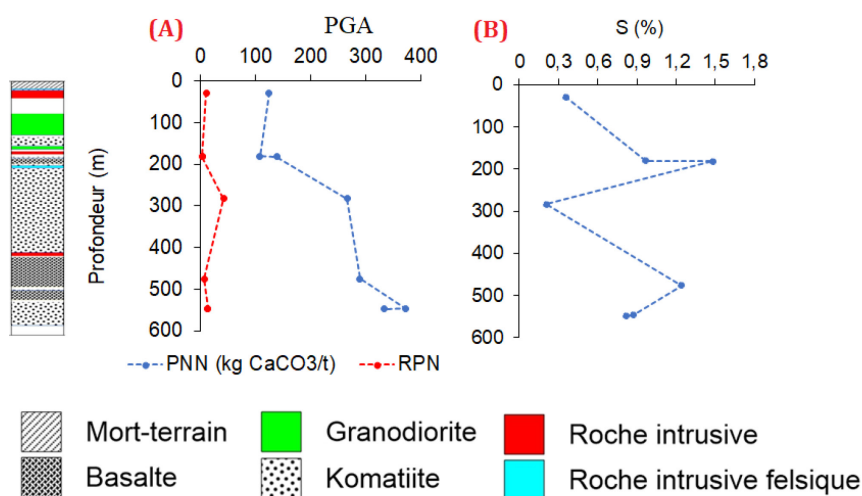


Figure 6.14 Paramètres environnementaux du forage MB-11-236 : (A) Potentiel net de neutralisation (PNN) et Rapport du potentiel de neutralisation (RPN); (B) Concentration du soufre total (%)

Tout comme le trou de forage précédent, on trouve dans le trou MB-11-246 cinq unités géologiques différentes, avec des roches intrusives felsiques (47,56 m de long), du basalte (96,33 m de long), et une importante unité de komatiite (238,24 m) avec des intrusions de granite et de granodiorite. Près de 50 % des échantillons montrent des teneurs en S_{total} variant entre 0,04 et 0,93 % (Figure 6.15B). Cependant, tous les

échantillons ont donné des valeurs de PNN (28,95 à 152,03 kg CaCO₃/t) supérieures à 20 kg CaCO₃/t (Figure 6.15), ce qui les classe comme non générateurs d'acide selon le critère du potentiel net de neutralisation (Miller *et al.*, 1991). Ce qui peut suggérer tel pour le forage précédent, la présence des carbonates dans les lithologies.

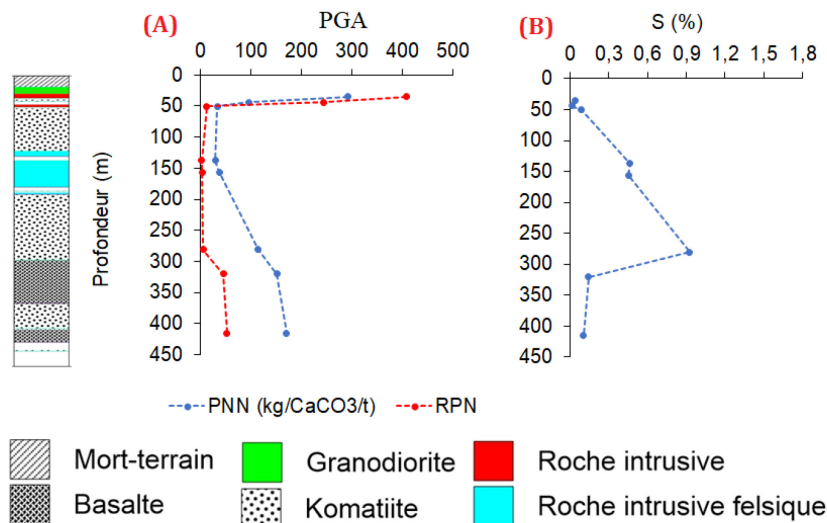


Figure 6.15 Données géochimiques du forage MB-11-246 : (A) Potentiel net de neutralisation (PNN) et Rapport du potentiel de neutralisation (RPN); (B) Concentration du soufre total (%)

La présence de ces deux sulfures de fer (pyrite et pyrrhotite) dans les échantillons n'a pas d'incidence sur le potentiel de génération d'acide, d'autant plus que tous les échantillons des forages possèdent des pourcentages élevés en carbonates par rapport aux sulfures. Ce qui peut suggérer tel que pour le forage précédent, la présence des carbonates dans les lithologies. De plus, les essais cinétiques en mini-cellules d'altération réalisés sur les cinq matériaux provenant des carottes de forage, afin d'évaluer le comportement géochimique, montrent à l'aide de courbes d'oxydation/neutralisation que ces matériaux se classent dans la catégorie des matériaux non générateurs d'acide à long terme (dans le cas du maintien des mêmes conditions durant le temps).

6.4 Modèles géo-environnementaux 3D de Ba, Co, Cr, Cu et Ni

Dans cette section, nous allons utiliser les connaissances lithologiques du gisement Marban et nous allons les associer avec les résultats des analyses chimiques d'un total de 4445 échantillons provenant des carottes de 273 forages pour le Ba, le Co, le Cr, le Cu et le Ni, dont les teneurs sont comparées aux critères A génériques de la sous-province géologique du Supérieur (Beaulieu, 2019).

Tableau 6.1 Résumé des échantillons des carottes de forage par lithologie

Lithologie	Nombre d'échantillons	%
Basalte (BA)	2081	46,8
Diorite (DI)	243	5,5
Gabbro (GB)	48	1,1
Gneiss (GS)	27	0,6
Granite (GN)	59	1,3
Granodiorite (GR)	747	16,8
Komatiite (KO)	1108	24,9
Péridotite (PE)	132	3,0
Total	4445	100

Les résultats d'analyse de métaux par ICP-AES/ FRX des échantillons des roches des forages ont été utilisés pour la construction des diagrammes en boîtes à moustaches (Figure 6.16) et des modèles géo-environnementaux en 3D (Figures 6.17 à 6.21).

Les diagrammes en boîtes à moustaches (Figure 6.16) permettent de d'identifier les lithologies à risque de Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans le gisement Marban. Pour une bonne visualisation des résultats, les teneurs de fond calculées pour le Ba (66,4 à 279,2 ppm), le Co (30 à 98,6 ppm), le Cr (100 à 763,4 ppm), le Cu (65 à 144,9 ppm) et le Ni (100 à

409,1 ppm) ont été confrontées aux modèles géo-environnementaux en 3D. Les volumes de teneurs en Ba, Co, Cr, Cu et Ni supérieures aux critères génériques A de la province géologique du Supérieur et aux teneurs de fond calculées correspondant aux iso-surfaces de Ba, Co, Cr, Cu et Ni sont illustrées aux Figures 6.17a et b; 6.18a et b; 6.19a et b; 6.20a et b et 6.21a et b pour voir la variation des volumes de métaux susmentionnés.

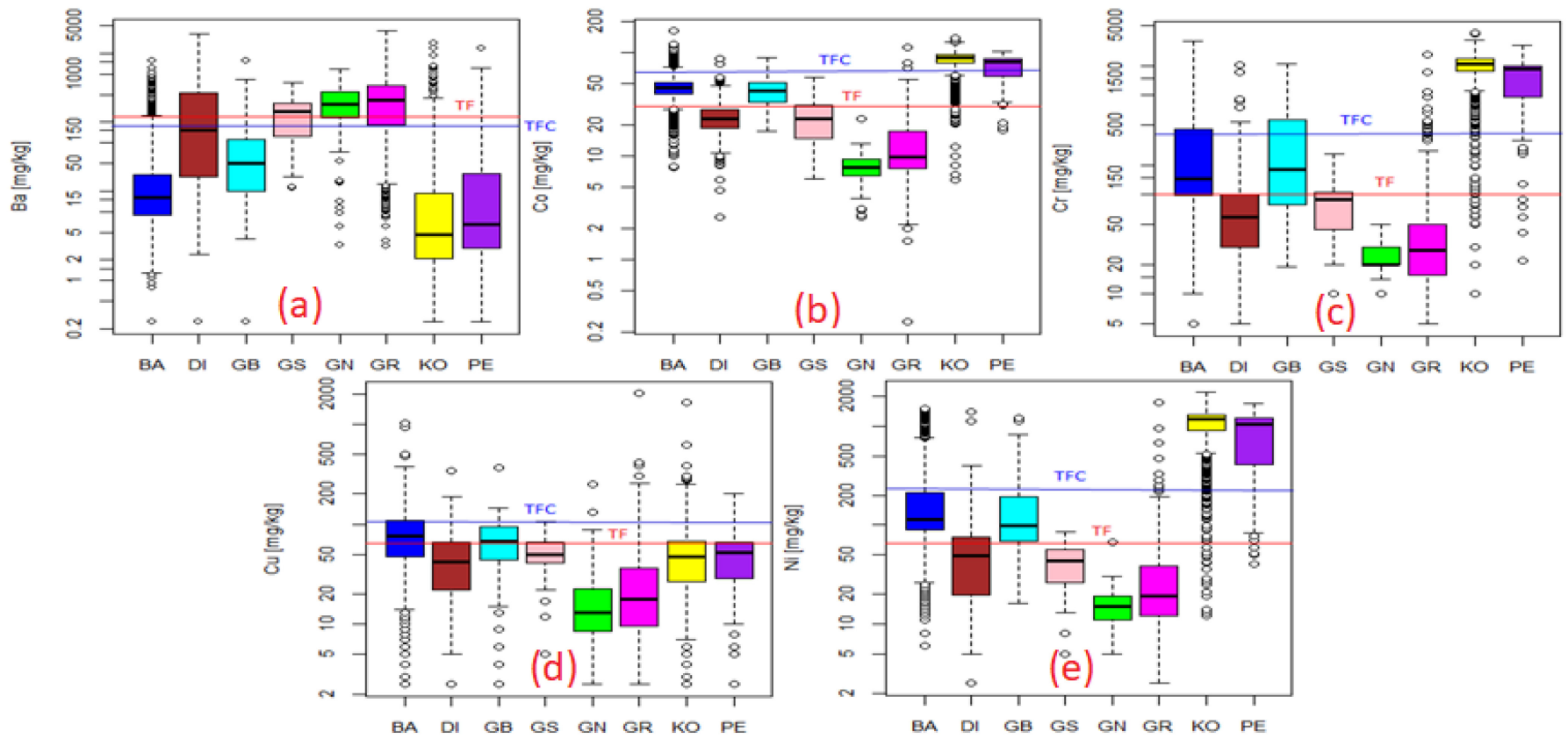
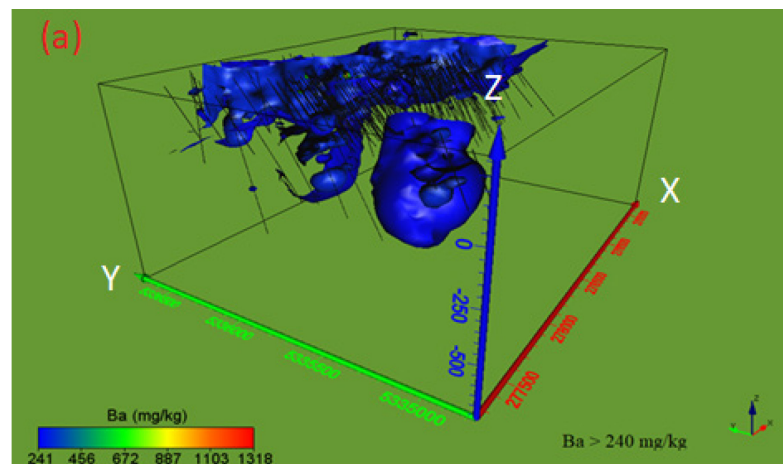


Figure 6.16 Boîtes à moustaches montrant des teneurs en Ba (a), Co (b), Cr (c), Cu (d) et Ni (e) dans des lithologies du gisement Marban. TF (critère A de la Province du Supérieur : Ba = 240 mg/kg, Co = 30 mg/kg, Cr = 100 mg/kg, Cu = 65 mg/kg, Ni = 65 mg/kg). TFC (teneur de fond calculée : Ba = 173 mg/kg, Co = 65 mg/kg, Cr = 432 mg/kg, Cu = 105 mg/kg, Ni = 237 mg/kg)

6.4.1 Bloc modèle 3D de baryum (Ba)

Les boîtes à moustaches représentées graphiquement à la Figure 6.16a montrent les médianes de teneurs en Ba de 8 lithologies du gisement Marban. En se basant sur le critère A (teneur de fond) de 240 ppm pour le Ba de la province du Supérieur, on constate que les lithologies telles que la granodiorite, le granite, le gneiss pourraient présenter un risque de lixiviation du baryum à considérer lors de l'exploitation du gisement Marban. Les trois lithologies susmentionnées contiennent respectivement 71,1 %; 71,7 % et 51,9 % des teneurs en Ba supérieures à la teneur de fond. Par contre, les lithologies telles que le basalte, la komatiite, la péridotite, le gabbro et gneiss ont présenté moins de 16 % des teneurs en Ba supérieures au critère A, ce qui indique que ces lithologies comme rejets peuvent être à faible risque environnemental. Les teneurs en Ba supérieures à la teneur de fond calculée de 173 mg/kg indiquent également les mêmes lithologies (granodiorite, granite, gneiss) à risque pour le Ba dans le gisement Marban.



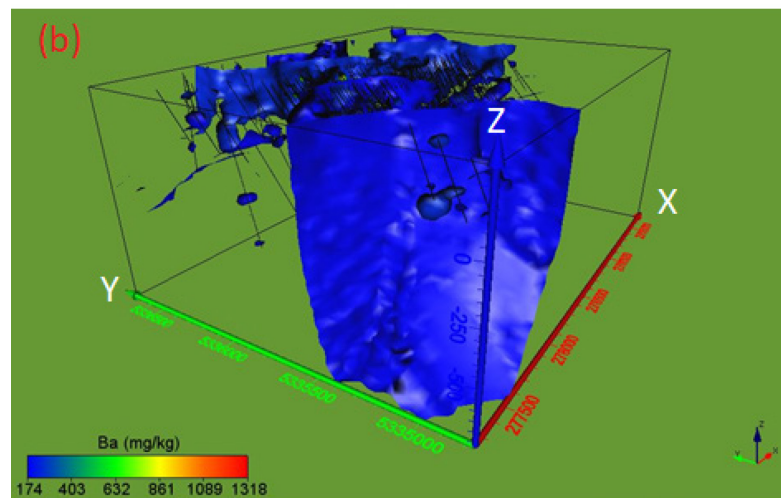


Figure 6.17 Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Ba supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (240 mg/kg) (a) et à la teneur de fond calculé (173 mg/kg) de Ba du gisement Marban (b)

Les Figure 6.17a et 6.17b représentant respectivement les blocs modèles de volumes de teneurs en Ba supérieures au critère A (teneur de fond) de la province du Supérieur et à la teneur de fond calculée, montrent une diminution de volume à risque au Ba par rapport au critère A (teneur de fond) de 240 mg/kg de la province du Supérieur.

6.4.2 Bloc modèle 3D de cobalt (Co)

Les boîtes à moustaches (voir Figure 6.16b) montrent les médianes de teneurs en Co de 8 lithologies du gisement Marban. Sur la base du critère A (teneur de fond) de 30 ppm pour le Co de la province du Supérieur, on constate que les lithologies telles que la komatiite, la péridotite, le gabbro et le basalte pourraient présenter un risque de lixiviation du Co à considérer. La komatiite, la péridotite, le gabbro et le basalte contiennent respectivement 98,7 %; 97,7 %; 81,3 % et 52,9 % des teneurs supérieures en Co à la teneur de fond de la province du Supérieur. Les teneurs en Co supérieures à

la teneur de fond calculée (65 mg/kg) indiquent la disparition des lithologies telles que la komatiite et la péridotite considérées comme à risque par rapport au Co.

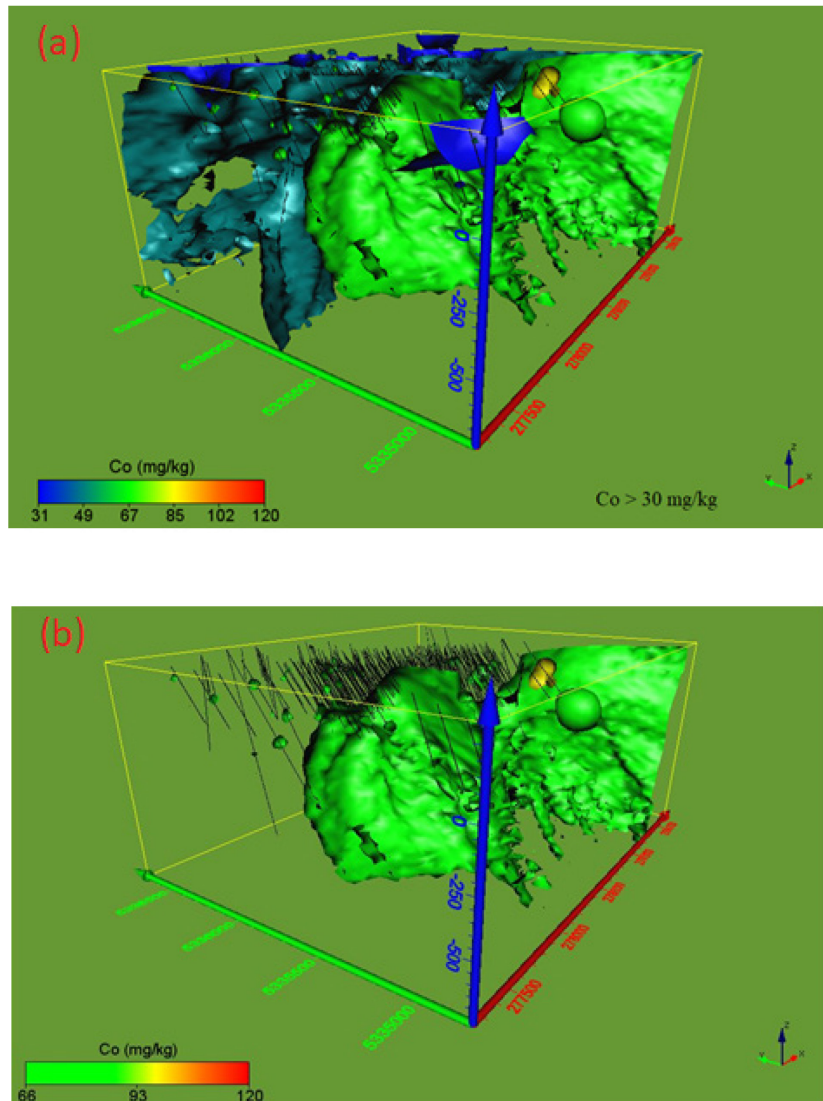


Figure 6.18 Blocs modèles implicites 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Co supérieures au critère A du Ba de la province du Supérieur (30 mg/kg) (a), et à la teneur de fond calculé (65 mg/kg) (b)

Les Figure 6.18a et 6.18b respectives des blocs modèles 3D de volumes de teneurs en Co supérieures au critère A (teneur de fond) de la province du Supérieur et à la teneur de fond calculée, montrent une diminution de volume à risque au Co par rapport à la teneur de fond calculée de 65 mg/kg.

6.4.3 Bloc modèle 3D de chrome (Cr)

Les boîtes à moustaches (voir Figure 6.16c) montrent les médianes de teneurs en Cr de 8 lithologies du gisement Marban. En se basant sur le critère A (teneur de fond) de 100 ppm pour le Cr de la province du Supérieur, on constate que les lithologies telles que la komatiite, la péridotite, le basalte, et le gabbro qui pourraient présenter un risque de lixiviation du chrome à considérer lors de l'exploitation du gisement Marban. Les quatre lithologies susmentionnées contiennent respectivement 98,1 %; 96,2 %; 68,4 % et 62,5 % des teneurs supérieures en Cr à la teneur de fond. Cependant, les lithologies telles que le gneiss et la diorite ont présenté moins de 30 % des teneurs en Cr supérieures à la teneur de fond; la granodiorite et le granite avec moins de 10 %, ce qui indique que ces lithologies comme rejets peuvent être à faible risque par rapport au Cr.

Les teneurs en Cr supérieures à la teneur de fond calculée (432 mg/kg) indiquent la disparition des lithologies telles que la komatiite et la péridotite considérées comme à risque par rapport au Cr.

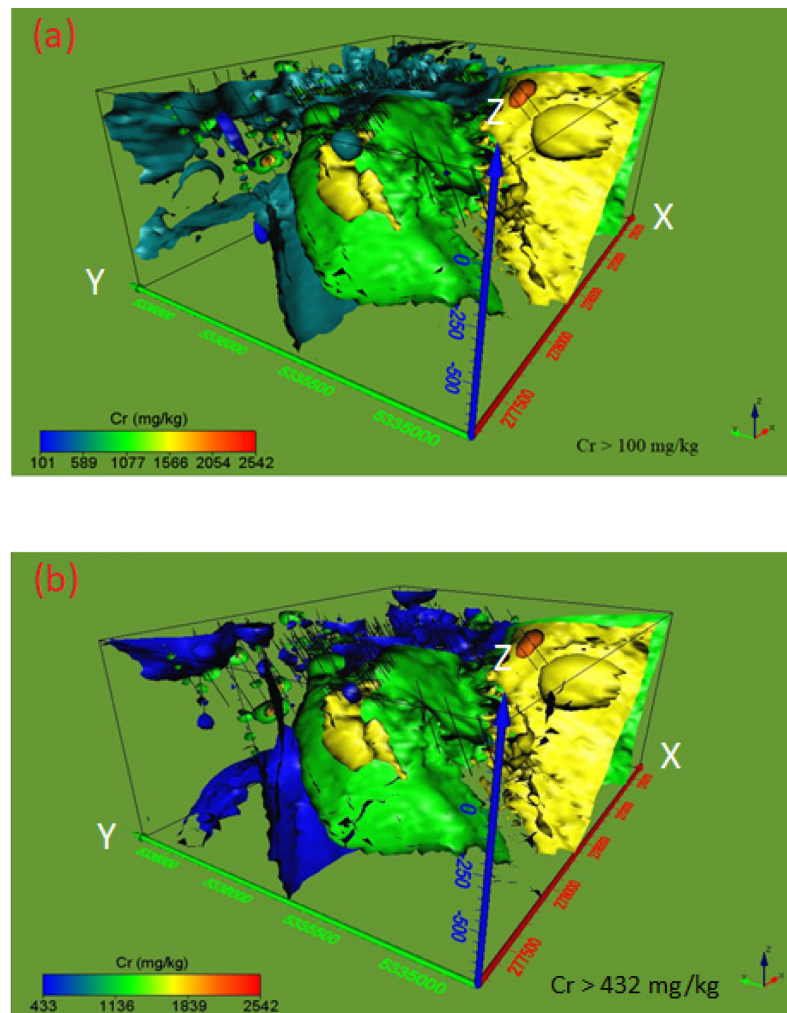


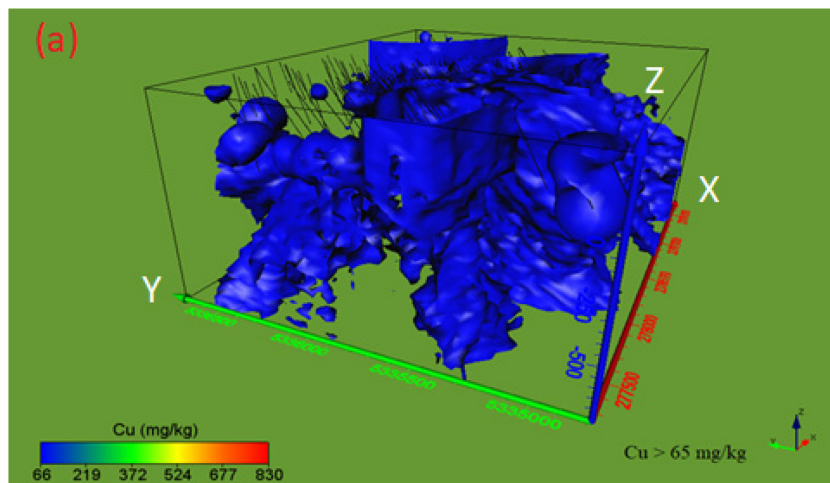
Figure 6.19 Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Cr supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (100 mg/kg) (a); et à la teneur de fond calculé (432 mg/kg) de Cr du gisement Marban (b)

Les Figure 6.19a et 6.19b illustrant respectivement les blocs modèles 3D de volumes de teneurs en Cr supérieures au critère A (teneur de fond) de la province du Supérieur et à la teneur de fond calculée, montrent une diminution de volume à risque au Cr par rapport à la teneur de fond calculée de 432 mg/kg.

6.4.4 Bloc modèle 3D de cuivre (Cu)

Les boîtes à moustaches (Figure 6.16d) indiquent les médianes de teneurs en Cu des lithologies du gisement Marban. En se basant sur le critère A (teneur de fond) de 30 ppm pour le Cu de la province du Supérieur, on constate que les lithologies telles que le basalte et le gabbro pourraient présenter un risque de lixiviation du Cu à considérer. Le basalte et le gabbro contiennent respectivement 59,3 % et 56,3 % des concentrations supérieures en Cu à la teneur de fond. Cependant, les lithologies telles que la komatiite, la granodiorite, la diorite, la péridotite, le granite et le gneiss ont présenté moins de 30 pourcents des teneurs en Cu supérieures à la teneur de fond, ce qui indique que ces lithologies comme rejets peuvent présenter un faible risque par rapport au Cu.

Les teneurs en Cu supérieures à la teneur de fond calculée (105 mg/kg) indiquent la disparition de deux lithologies (basalte et gabbro) considérées comme à risque par rapport au Cu.



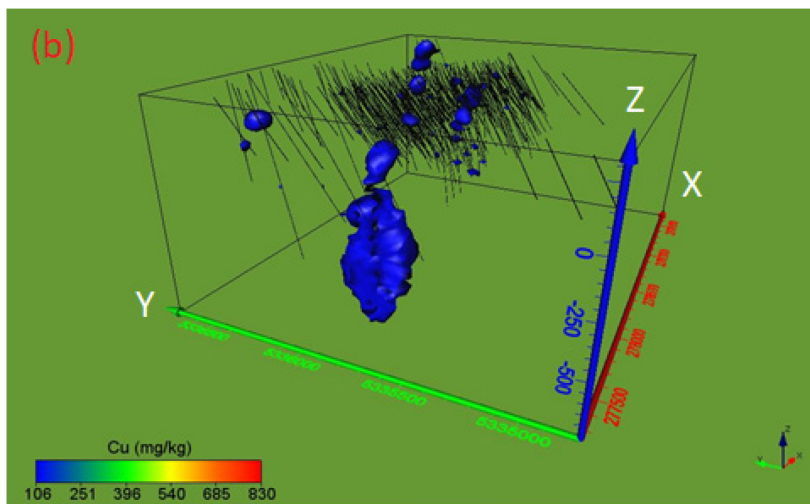


Figure 6.20 Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Cu supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (30 mg/kg) (a); et à la teneur de fond calculé (105 mg/kg) de Cu du gisement Marban (b)

Les Figure 6.20a et 6.20b représentant respectivement les blocs modèles 3D de volumes de teneurs en Cu supérieures au critère A (teneur de fond) de la province du Supérieur et à la teneur de fond calculée, montrent une diminution de volume à risque au Cu par rapport à la teneur de fond calculée de 105 mg/kg.

6.4.5 Bloc modèle 3D de nickel (Ni)

Les boîtes à moustaches (Figure 6.16e) indiquent les médianes de teneurs en Ni des lithologies du gisement Marban. En se basant sur le critère A (teneur de fond) de 65 ppm pour le Ni de la province du Supérieur, on constate que les lithologies telles que la komatiite, la péridotite, le basalte, et le gabbro qui pourraient présenter un risque de lixiviation du chrome à considérer lors de l'exploitation du gisement Marban. Les quatre lithologies contiennent respectivement 98,6 %; 96,9 %; 88,4 % et 79,2 % des teneurs supérieures en Ni à la teneur de fond. Par contre, le granodiorite, la diorite, le granite et le gneiss ont présenté moins de 15 % des teneurs supérieures en Ni à la teneur

de fond, suggérant que ces trois lithologies comme rejets peuvent être à faible risque par rapport au Ni. Les teneurs en Ni supérieures à la teneur de fond calculée (237 mg/kg) indiquent la disparition des lithologies telles que la komatiite et la péridotite considérées comme à risque par rapport au Ni.

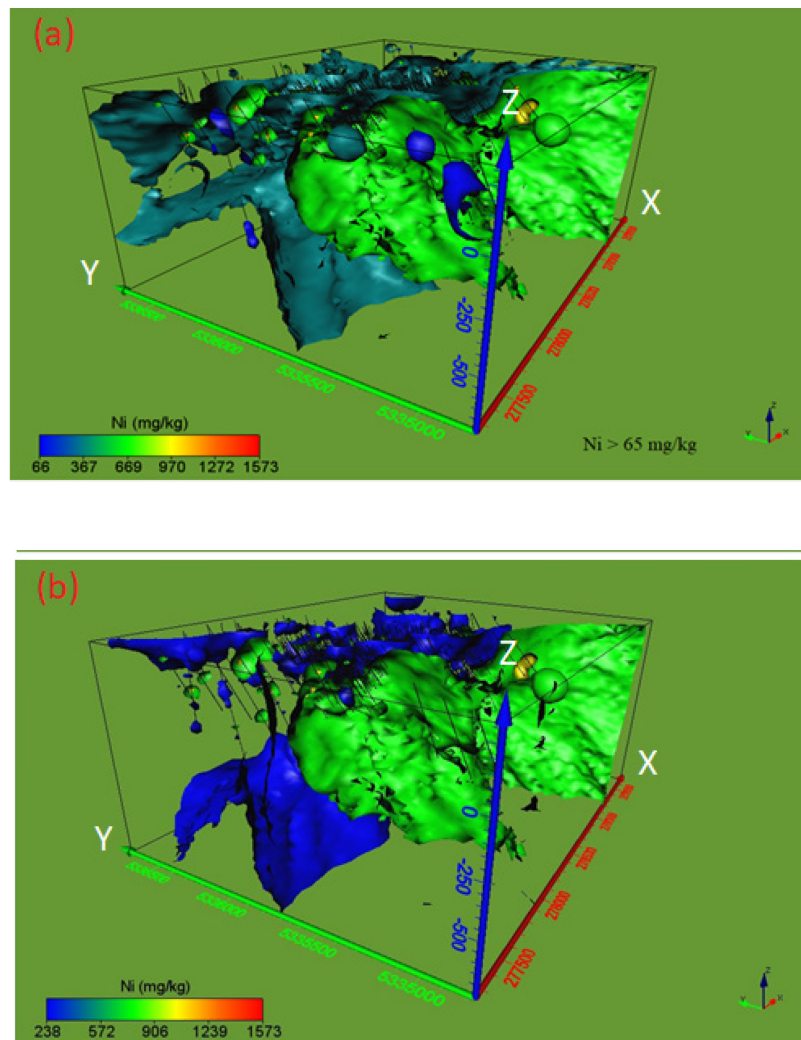


Figure 6.21 Bloc modèle implicite 3D avec les iso-valeurs des teneurs en Ni supérieures au critère A du baryum de la province du Supérieur (65 mg/kg) (a); et à la teneur de fond calculé (237 mg/kg) de Ni du gisement Marban (b)

Les Figure 6.21a et 6.21b représentant respectivement les blocs modèles 3D de volumes de teneurs en Ni supérieures au critère A (teneur de fond) de la province du Supérieur et à la teneur de fond calculée, montrent une diminution de volume à risque au Ni par rapport à la teneur de fond calculée de 237 mg/kg.

6.5 Gestion des rejets miniers

Généralement, les investissements dans le domaine minier sont garantis par l'existence des réserves minières exploitables, et les dépenses liées au projet qui prennent en compte les coûts de gestion des stériles qui sont des roches sans valeur économique (Charbonneau, 2014). Vu que les impacts négatifs liés aux activités minières peuvent causer des effets néfastes aux écosystèmes naturels (Aubertin *et al.*, 2002; Pashkevich et Petrova, 2017), il importe premièrement de bien étudier les caractéristiques géochimiques et minéralogiques d'un gisement, ce qui permet de mieux identifier les problèmes potentiels de gestion des stériles et des résidus (Vriens *et al.*, 2019), et les stratégies à mettre en place pour une gestion environnementale responsable des stériles et des résidus miniers avant de procéder aux travaux d'exploitation afin de protéger l'environnement. Les tests statiques peuvent constituer une première étape pour une évaluation préliminaire du DMA (Aubertin *et al.*, 2002).

Dans le cas du gisement Marban dont la géologie comprend la basalte, la komatiite, la granodiorite, la diorite, le gabbro, la péridotite, le granite et le gneiss. Ces roches renferment des minéraux sulfureux tels que la pyrite, la pyrrhotite, la chalcopirite et la sphalérite et des paramètres d'intérêts (As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Fe, Ni, Se et Zn) identifiés respectivement par les caractérisations minéralogiques (DRX, MO et MEB) et les analyses chimiques (ICP-AES) vont constituer les rejets miniers l'éventuelle future exploitation du gisement Marban. Ces paramètres peuvent être nocifs pour la santé et l'environnement selon leur spéciation et leur concentration.

À Marban, les unités mafiques constituées essentiellement de roches basaltiques encaissantes renferme en grande partie la minéralisation aurifère. Les stériles et les résidus miniers issus de cette lithologie après les étapes d'extraction et de traitement de minerai seront entreposés en surface (halde à stériles et parcs à résidus miniers). Il est important de noter que les basaltes comme roches encaissantes de la minéralisation présentent des altérations en chlorite et des recoupements par de veines des carbonates (calcite, dolomite et ankérite), ce qui présente un avantage en termes de capacité de neutralisation d'acide (Sverdrup, 1990; Dold, 2017). Les résultats obtenus des essais statiques (PNN et RPN) réalisés sur les échantillons de basaltes démontrent qu'ils peuvent être classés globalement comme non générateurs d'acide à incertains. Cependant, les échantillons de basaltes dans la partie Est du gisement Marban sur la base du critère RPN (Figure 6.13), ont été classés comme générateurs d'acide. De plus, les résultats des analyses chimiques des basaltes comparés aux critères A de la province du Supérieur (Beaulieu, 2019), ont montré des dépassements pour le Co, Cr, Cu et Ni (Figures 6.18, 6.19, 6.20 et 6.21); ce qui pourrait présenter un risque géo-environnemental pour les stériles, et pour les résidus miniers. Eu égard à ce qui précède, les matériaux qui proviendront de l'unité basaltique devraient être entreposés dans des halde à stériles séparé (les roches à PGA séparées des roches à NGA) et dans le parc à résidus de manière à contrôler la pollution environnementale par les mesures visant à empêcher la réaction d'oxydation des sulfures pour prévenir la production du DMA qui par voie de conséquence pourrait favoriser la lixiviation des métaux (Aubertin *et al.*, 2002).

L'unité ultramafique constituée de roches communément appelées komatiite produiront également des stériles et des résidus miniers qui seront entreposés en surface. Les komatiites comme roches encaissantes présentent des altérations en chlorite et en talc et des recoupements par des veines de carbonates (calcite et dolomite), des minéraux ayant un potentiel de neutralisation d'acide (Sverdrup, 1990; Dold, 2017).

Les échantillons de komatiites sur la base des paramètres géo-environnementaux (PNN, RPN) ne présentent pas un risque de potentiel de génération d'acide (Figures 6.12 et 6.13). Cependant, les résultats des analyses chimiques des échantillons des komatiites ont montré des dépassements pour le Co, Cr et Ni (Figures 6.18, 6.19 et 6.21) sur la base des critères A de la province du Supérieur (Beaulieu, 2019), indiquant un risque environnemental qui pourra être lié à la lixiviation des métaux. N'importe quel matériau dont la provenance sera liée à l'unité ultramafique (komatiite) devrait être entreposé de manière à éviter l'oxydation des sulfures favorisant la production du DMA et la lixiviation des métaux.

Les lithologies secondaires correspondant aux dykes dioritiques et gabbroïques ainsi qu'aux intrusions granodioritiques recourent les unités mafiques (basaltes) et les unités ultramafiques (komatiites) à Marban (Figure 6.5; Niogold, 2015). De plus, elles sont altérées en chlorite et elles sont recoupées par des veines de quartz-carbonates considérées comme de minéraux ayant une bonne capacité de neutralisation d'acide. Ces formations géologique après l'étape d'extraction et de traitement de minerai seront entreposées en surface sous forme des stériles miniers et résidus miniers. Selon les paramètres géo-environnementaux (PNN, RPN), ces lithologies secondaires ne présentent pas un risque géo-environnemental du point de vue du potentiel de génération d'acide. Les stériles et les résidus miniers qui seront issus des lithologies secondaires devraient être entreposés de façon à empêcher l'oxydation des sulfures. Les résultats des analyses chimiques des échantillons de granodiorite ont montré un dépassement pour le Ba, et les échantillons de gabbro et la péridotite pour le Co, le Cr et le Ni sur base des critères A de la province du Supérieur (Beaulieu, 2019). Cela suggère un risque environnemental lors de leur entreposage en surface (halde à stériles et parcs à résidus miniers).

Bien que les unités mafiques (basaltes), les unités ultramafiques (komatiites) et les lithologies secondaires (e.g., diorite, gabbro, granodiorite, granite, gneiss et péridotite) ont montré un potentiel de génération d'acide de nul à partir des résultats des essais statiques; il est important d'évaluer leur potentiel à générer le drainage neutre contaminé (DNC) en métaux. Pour rappel, certains métaux tels que le Ni est soluble à pH neutre, et peut se retrouver à des concentrations dépassant les normes pour la qualité des eaux de surface et souterraines. À partir des mesures de pH des lixiviats lors des essais en mini-cellules d'altération qui ont été réalisés sur les échantillons des lithologies, on a constaté que les valeurs de pH sont demeurées neutres ou au-dessus de la neutralité. Certaines lithologies telles que le basalte, la komatiite et le gabbro contiennent du Ni, qui pourrait être solubilisé à pH neutre. Cependant, les essais en mini-cellules d'altération ont donné des concentrations en Ni sous la limite de détection par analyse à l'ICP-AES. Donc, le potentiel de génération du DNC est faible à l'état actuel.

6.6 Conclusions sur les modèles géo-environnementaux 3D

Le principal travail de ce chapitre a été de représenter en modèle géo-environnemental 3D des lithologies, des distributions spatiales des concentrations et des teneurs de fond des métaux tels que le baryum, le cobalt, le chrome, le cuivre et le nickel au niveau du gisement Marban. De plus, des paramètres (e.g., S_{total} , sulfures, PNN, RPN) ont été utilisés pour la construction des modèles géo-environnementaux 3D. L'objectif de toutes ces représentations était de permettre la visualisation de la distribution spatiale des paramètres géo-environnementaux dans les blocs modèles du gisement Marban, ce qui permettra de minimiser d'améliorer la gestion des rejets à long terme. Afin de réduire les risques géo-environnementaux, il serait nécessaire d'introduire la gestion intégrée de l'environnement, et ce, à toutes les étapes des activités ou opérations

minières, de procéder au tri des stériles et à la désulfuration environnementale des résidus de la fraction sulfurée contaminée pour la réduction de leur potentiel acidogène.

Les Figures 6.12 et 6.13 présentent les distributions spatiales des valeurs de PNN et de RPN pour les échantillons des basaltes, komatiites, granodiorites, roches intrusives (diorite, gabbro) et roches intrusives felsiques (granite). La Figure 6.12 montre que les échantillons peuvent être classés selon le critère PNN en deux catégories suivantes : non générateur d'acide (dominant), et zone d'incertitude. Les résultats de RPN présentés à la Figure 6.13 indique que les échantillons considérés comme non générateurs sont majoritaires à près de 99 %. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en mini-cellules d'altération réalisés sur les cinq lithologies, qui ont donné des courbes d'oxydo/neutralisation suggérant que ces matériaux pouvaient être considérés comme non générateurs d'acide à long terme.

La comparaison des résultats des teneurs de fond de Ba, Co, Cr, Cu et Ni calculées et les teneurs de fond des métaux susmentionnés de la province géologique du Supérieur a montré qu'il existe une inadéquation entre les deux. Les modèles géo-environnementaux 3D (Figures 6.16, 6.17, 6.19, 6.20) ont permis d'identifier clairement des iso-surfaces de Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans les intervalles des valeurs des teneurs de fond calculées. En effet, on a remarqué que les iso-surfaces des cinq éléments dans les modèles 3D avaient tendance à disparaître en dehors de ces intervalles.

Eu égard à ce qui précède, de nos jours, la connaissance des paramètres géo-environnementaux d'un gisement de minerai peut aider à acquérir une compréhension de ses caractéristiques, ce qui permet d'identifier les risques environnementaux potentiels liés à la fois à l'exploitation minière et à la gestion des déchets miniers, et de planifier la réhabilitation (Vriens *et al.*, 2019). Les modèles 3D construits dans le cadre de cette étude peuvent être intégrés avec succès dans les étapes de planification des

opérations de minage afin de développer les méthodes de gestion des rejets ou d'adapter la gestion des rejets selon leurs caractéristiques dans le temps. Cela contribuera à la réduction des impacts potentiels, et à une bonne gestion des rejets miniers.

CHAPITRE VII

SCHÉMAS DE CARACTÉRISATION ENVIRONNEMENTALE

Dans le cadre de la présente étude, les données de caractérisation physico-chimique des eaux de surface et souterraines, des sédiments des rivières et d'exploration du projet minier Marban ont été utilisées pour l'acquisition de connaissances sur les teneurs du fond géochimique du sous-bassin hydrographique de la rivière Milky, en lien avec le développement du projet Marban et à la mise en production de celui-ci. L'objectif du présent chapitre est de proposer des organigrammes décisionnels en lien avec les travaux de caractérisation environnementale, appuyés sur l'expérience acquise lors du présent projet, propice au développement de projets miniers en contexte de fond géochimique naturellement élevé et/ou anthropisé. Les Figures 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 et 7.5 présentent les organigrammes des étapes proposées pour la caractérisation respectivement des roches (stériles et minerais), des rejets de concentrateur, des eaux de surface et souterraines, ainsi que de sédiments des rivières. Ces protocoles découlent de ce projet, mais pourraient être utilisés moyennant des adaptations à d'autres secteurs miniers.

7.1 Stériles et rejets de concentrateur

Les Figures 7.1 et 7.2 présentent les étapes à suivre respectivement pour les stériles et les rejets de concentrateur. Basé sur les résultats des analyses litho-géochimiques et des teneurs des éléments traces métalliques, les roches encaissantes du gisement Marban

renferment des teneurs non négligeables en Ba, Co, Cr, Cu et Ni. Les concentrations de ces métaux sont généralement supérieures au Critère A (teneur de fond) de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés (PPSRTC) (Beaulieu, 2019). Selon la *Directive 019*, pour être considérés comme des rejets miniers à faible risque, les roches encaissantes ne devraient pas contenir des métaux avec des concentrations supérieures aux Critères A de PPSRTC. Cette première étape permet de d'identifier les paramètres, s'il y en a, il faut faire des essais de lixiviation. Selon la PPSRTC : « [...] il peut arriver que la teneur de fond naturelle d'un sol excède le critère générique utilisé. Cette teneur de fond [...] se substituera au critère générique pour l'évaluation de la contamination à moins qu'un impact manifeste ou un risque pour la santé ne soit constaté ». Pour cette raison, un calcul des teneurs de fond du Ba, Co, Cr, Cu et Ni a été fait sur la base des méthodes proposées par Reimann *et al.* (2005), Lepeltier (1969) et Tukey (1977) et décrites aux sections 2.6.1 à 2.6.3 du chapitre 2 de la présente thèse. La méthode proposée par Reimann *et al.* (2005) est basée sur la médiane et la déviation absolue médiane (en anglais « median absolute deviation » MAD). MAD est considéré comme un estimateur statistique robuste qui prend en compte la distribution normale ou anormale des données (Rousseeuw et Croux, 1993; Leys *et al.*, 2013). En effet, le calcul de teneur de fond avait pour but de démontrer l'adéquation ou l'inadéquation qui peut exister entre les critères A de la PPSRTC pour la Province du Supérieur et les teneurs de fond calculées du site d'étude.

Pour l'évaluation des impacts des roches encaissantes sur l'environnement, roches qui constitueraient les stériles d'exploitation de cet éventuel gisement minier, les essais cinétiques à petite échelle en l'occurrence les essais en mini-cellules d'altération (cfr le point 3.3.3.2 du chapitre 3) ont été réalisés sur les échantillons de carottes de forages broyées (63 µm). Le choix de ce type d'essai est privilégié en raison de la quantité insuffisante de matériau en notre possession pour la réalisation d'essai d'échelle moyenne (e.g. essai en colonne). Ces essais devraient permettre d'évaluer la lixiviation

et la mobilité des métaux et le PGA. Le potentiel de génération d'acide est également évalué à l'aide des essais statiques de prédiction du DMA qui permettent de faire le bilan entre le PA et le PN (décrit au point 3.3.3.1 du chapitre 3 du présent travail). De plus, les essais statiques peuvent être réalisés sur les échantillons des carottes de forage dès la découverte des zones minéralisées. Les concentrations en métaux et les paramètres environnementaux (S, PNN, RPN) ont servi à la construction des modèles environnementaux 3D.

Quant aux rejets de concentrateur, le choix des essais en colonne au laboratoire (décrit au point 3.3.3.3 du chapitre 3) réalisés sur les deux échantillons composites respectifs des rejets de concentrateur de Siscoe et de Sullivan, de fraction inférieure à 2 mm s'est fait sur la base des recommandations de Price et Kwong (1997) qui considèrent cette fraction comme étant la plus réactive. Du fait que ces rejets miniers aient subi des altérations météoriques, des caractérisation détaillées étaient nécessaires. Ces essais ont permis de prédire la réactivité des minéraux contenus dans ces matériaux, les métaux disponibles, les qualités de l'eau de lixiviation, leur comportement géochimique, et le potentiel de génération d'acidité à long terme. Les essais statiques sur les rejets de l'usine de traitement pour l'or ont permis également d'estimer le PGA en fonction de pourcentage de soufre et carbone. Il est à noter que les essais en colonne peuvent également être réalisés sur le terrain. Enfin, dans le cas de la présence dans les roches ou les rejets de concentrateur des métaux tels que le cobalt, le chrome et le nickel sujets à la mobilisation sous un DNC, la réalisation des essais en colonne peut indiquer si ces métaux peuvent être lessivés et mobilisés.

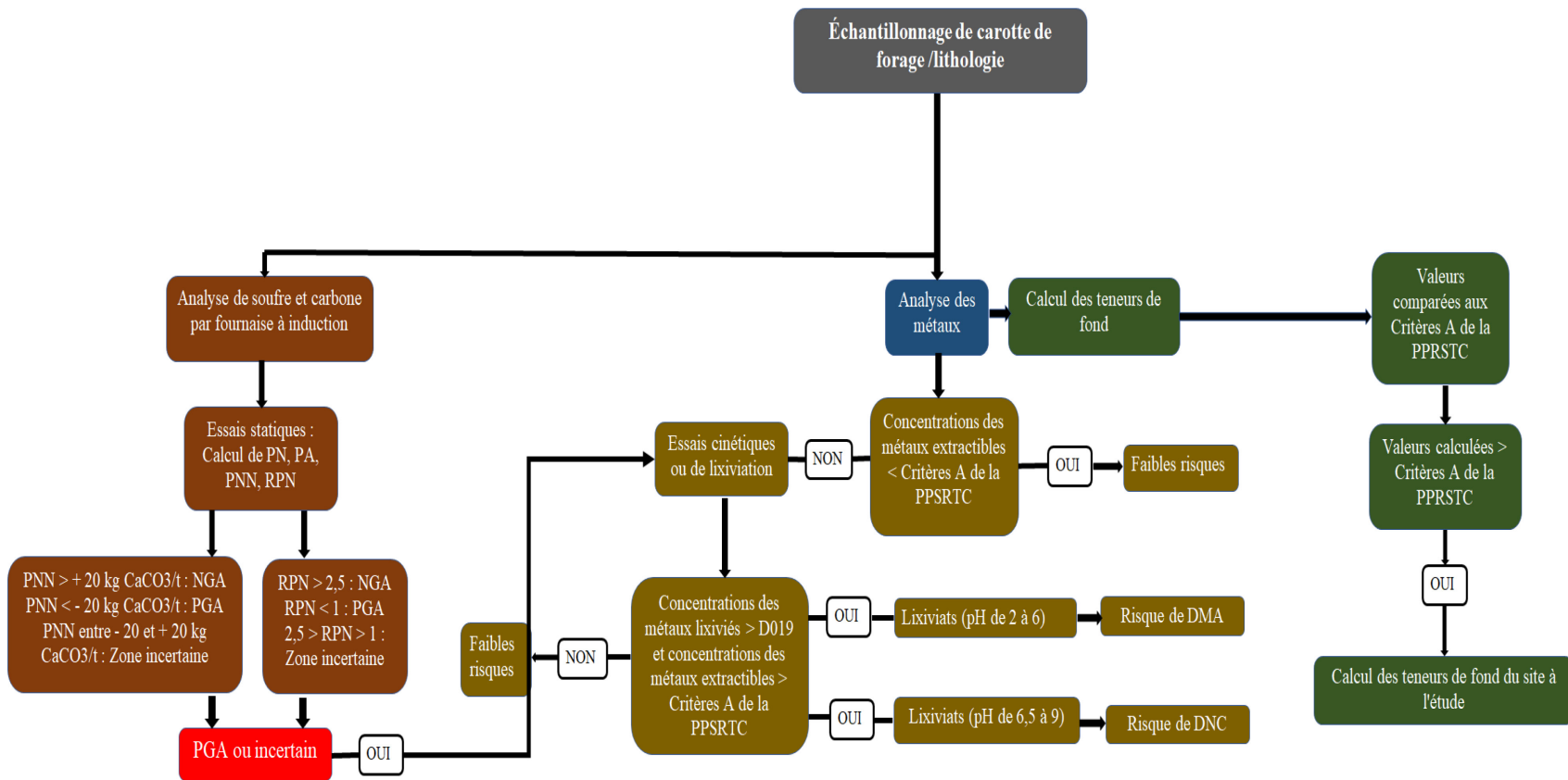


Figure 7.1 Organigramme présentant les étapes requises pour la caractérisation des roches

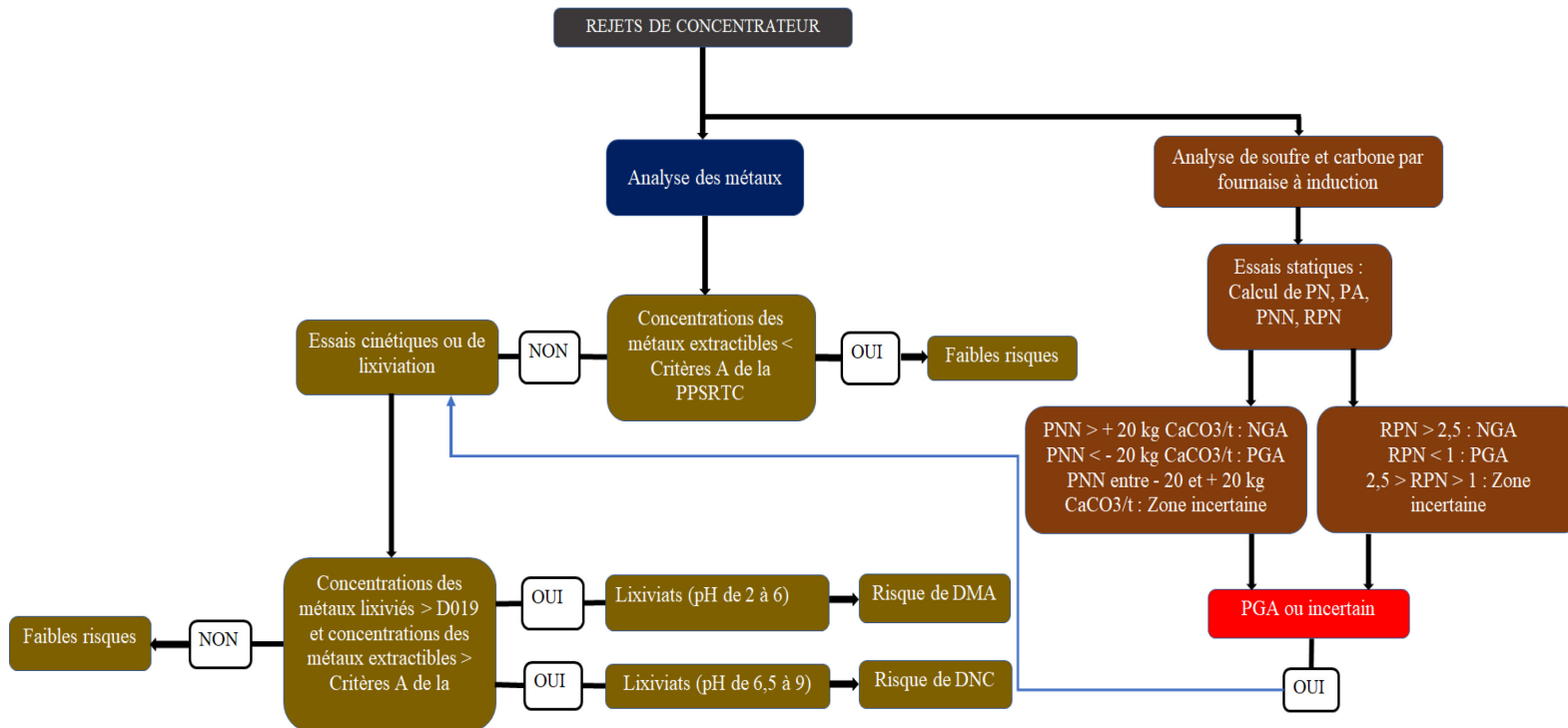


Figure 7.2 Organigramme présentant les étapes permettant la caractérisation des rejets de concentrateur

7.2 Eaux de surface et souterraines

Dans le but de connaître les caractéristiques géochimiques des eaux du sous-bassin hydrographique de la rivière Milky ayant un historique minier, des prélèvements des eaux de surface ont été faits à l'échelle du sous-bassin dont les points d'échantillonnage sont présentés à la Figure 3.4 du chapitre 3 du présent travail, et des eaux souterraines dans les environs du gisement Marban (Figure 3.5). En effet, l'objectif de cette étude consistait à évaluer les impacts négatifs potentiels des mines actives et inactives sur l'environnement. Considérant le fait que les eaux provenant des zones des activités minières sont associées à diverses conditions géologiques et hydrogéologiques, les analyses statistiques multivariées ont été appliquées pour mieux comprendre les processus qui influencent la minéralisation de ces eaux.

Les concentrations des métaux des eaux de surface sont comparées aux critères de Santé Canada (2019) et WHO (2011) pour l'eau potable, CCME (2007) pour la vie aquatique particulièrement utilisés au Québec. Cependant, ces critères ne donnent pas d'indication sur la nature et l'intensité de la contamination. Les concentrations des métaux des eaux de surface sont encore comparées aux indices suivants : l'indice Heavy metal pollution index (HPI) (Mohan *et al.*, 1966) et l'indice métallique (MI) (Tamasi et Cini, 2004) pour évaluer respectivement le degré de contamination et la contamination métallique. Concernant l'état naturel ou la variabilité naturelle de l'ETM, ou encore l'origine anthropique de l'ETM dans les eaux de surface, le facteur d'enrichissement (FE) est utilisé pour discriminer les sources naturelles des apports anthropiques des ETM dans les eaux de surface (Hernandez *et al.*, 2003; Franco *et al.*, 2009). Les étapes d'évaluation de la contamination et leur intensité sont présentées sur les Figures 7.3 et 7.4 respectivement pour les eaux de surface et les eaux souterraines.

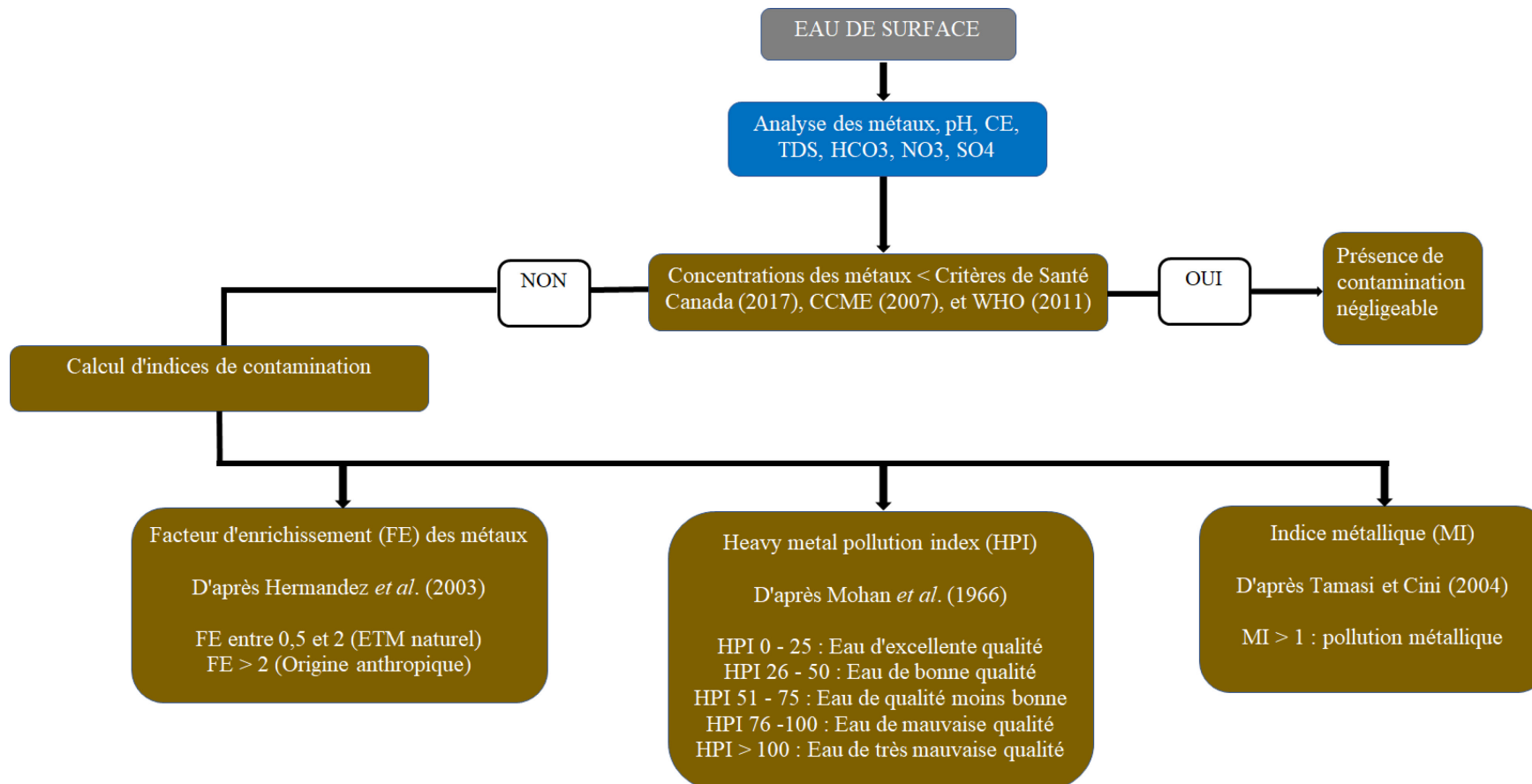


Figure 7.3 Organigramme présentant les étapes requises pour la caractérisation des eaux de surface

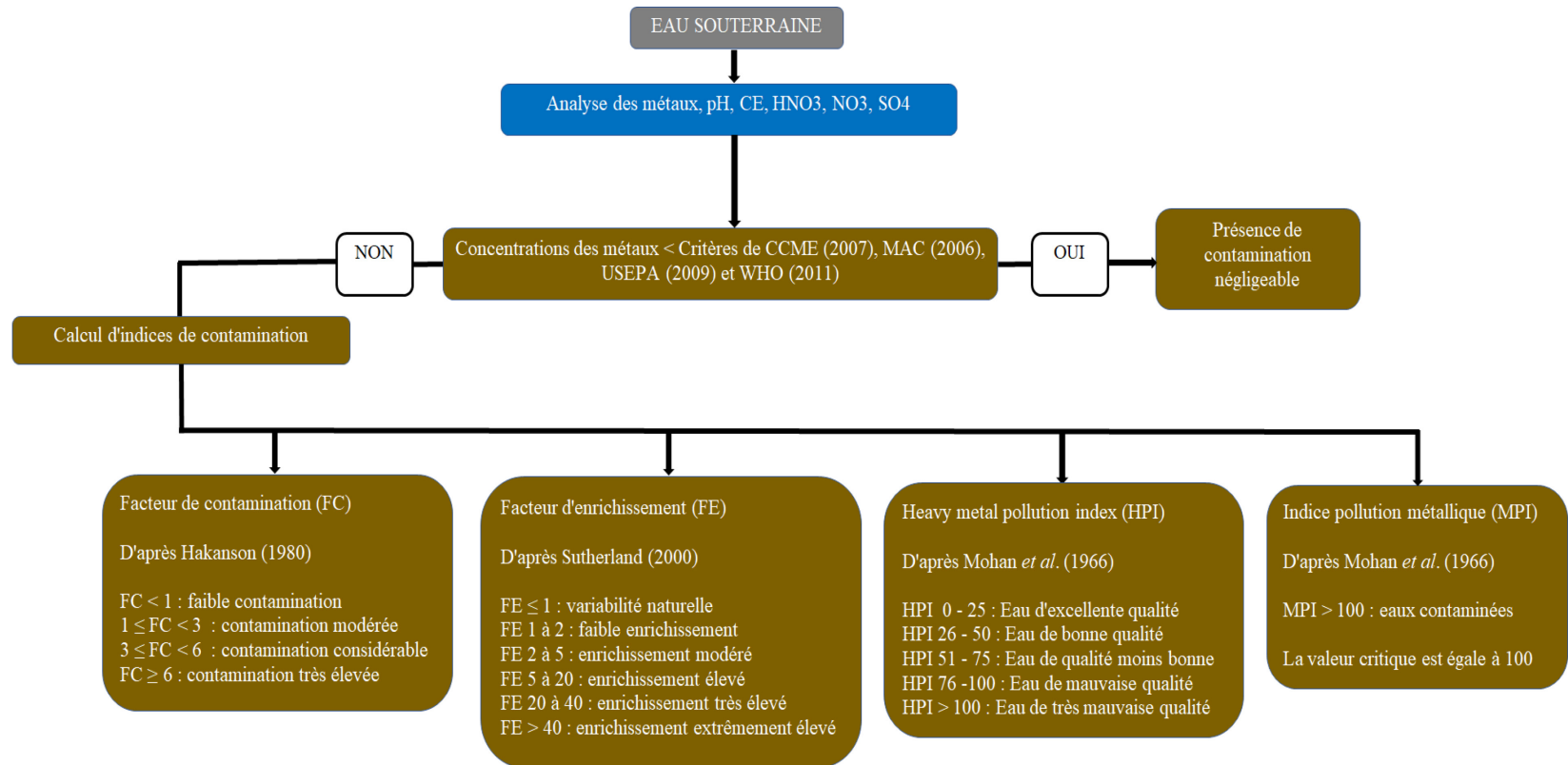


Figure 7.4 Organigramme présentant les étapes requises pour la caractérisation les eaux souterraines

7.3 Sédiments de rivière

L'étude de la distribution spatiale des concentrations des contaminants métalliques dans les sédiments dans le secteur à l'étude constitue une étape importante dans la compréhension et la réglementation du devenir et du transport de ces contaminants dans les systèmes aquatiques. En effet, la présence de contaminants dans les sédiments de rivières représente le mieux l'ampleur de la contamination métallique historique par rapport à celle qu'on peut détecter de façon instantanée dans une colonne d'eau (Chapman, 1992).

La discrimination des sédiments contenant des niveaux d'ETM normaux et polluants et leurs sources de contamination peuvent être faits au moyen de mesures des concentrations en ETM, de calcul d'indices et de leur comparaison aux critères établis, dépendamment de l'élément considéré. Ainsi, pour les indices, le facteur d'enrichissement (FE) permet d'évaluer le degré d'enrichissement (Feng *et al.*, 2004), et distinguer l'origine naturelle ou anthropique d'un élément donné (Zhang et Lui, 2002; Choi *et al.*, 2012); l'indice de géoaccumulation ($I_{géo}$) peut être utilisé pour déterminer et établir la contamination métallique en comparant les concentrations en ETM avec les fonds géochimiques (Franco-Uria *et al.*, 2009); le facteur de contamination (FC) peut être utilisé pour évaluer le degré de contamination par élément en particulier (Tomlinson *et al.*, 1980); le degré de contamination (DC) est utilisé pour évaluer la contamination en faisant la somme de tous les facteurs de contamination (Hakanson, 1980); l'indice de charge de pollution (PLI) permet d'informer le public sur la quantité d'un contaminant dans l'environnement (Tomlinson *et al.*, 1980). Les étapes d'évaluation de la contamination et leur intensité sont présentées sur la Figures 7.5 pour les sédiments de rivières.

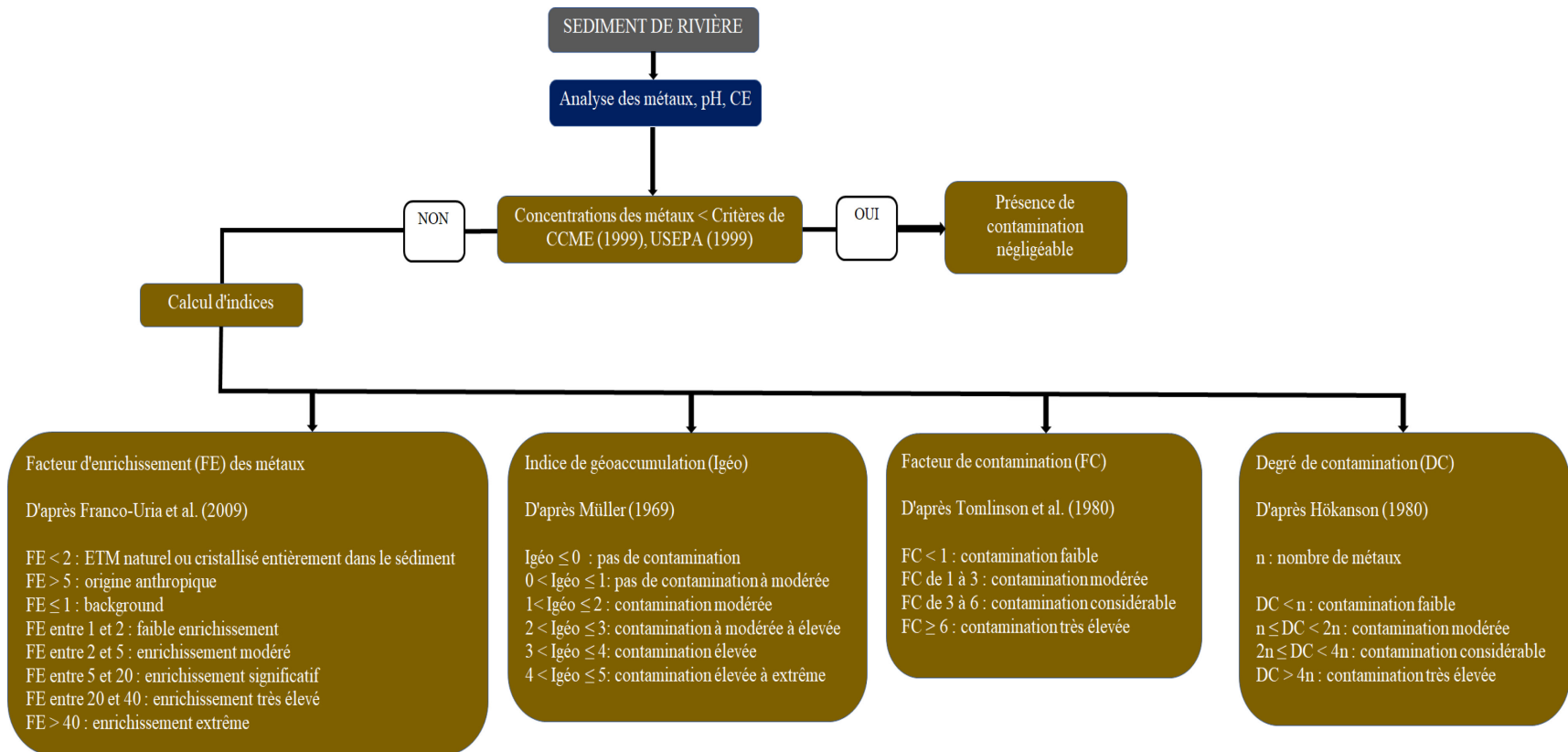


Figure 7.5 Organigramme pour les travaux à effectuer pour les sédiments de rivières

7.4 Conclusion

Les signatures géochimiques naturelles autour des gisements dépendent de la composition des roches associées. En effet, les sols, les sédiments et les eaux à proximité des gisements peuvent être naturellement enrichis en certains éléments traces métalliques avant le début de l'opération minière. La connaissance de ces anomalies géochimiques devrait être utilisée à titre d'outil exploratoire ainsi que pour fixer des objectifs de remédiation réalistes après l'opération minière. Pour cette raison, il s'avère nécessaire de déterminer les teneurs de fond du secteur d'étude pour les contaminants potentiels.

Les organigrammes ci-hauts proposent des approches structurées qui permettraient de déterminer ou d'établir l'état des lieux et évaluer si le milieu est impacté. Ces organigrammes peuvent être intégrés à la démarche ou procédure au Québec. Cependant, ces organigrammes peuvent présenter des limites comme dans le cas d'une faible densité des forages recoupant toutes les lithologies qui peut avoir des incidences sur la représentativité des données, et par voie de conséquence fausser les résultats des calculs des teneurs de fond représentatives d'un site donné. Les indices (FE, $I_{géo}$, FC, DC, etc.) et les critères d'évaluation de la contamination (e.g. WHO, 2011; CCME, 2007; USEPA, 2009 etc.) repris dans les organigrammes des eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments des rivières sont certainement utiles pour évaluer la contamination et différencier les sources naturelles et les sources anthropiques. Cependant, ils présentent des limites dans l'évaluation des impacts réels de la contamination par les métaux et métalloïdes potentiellement toxiques (As, Cd, Cr) lorsqu'il s'agit des écosystèmes aquatiques. L'arsenic (As) et le cadmium (Cd) sont rejetés à faible teneur dans l'environnement, mais ils peuvent prendre des formes toxiques, dépendamment du pH, du potentiel redox (Eh) et des réactions chimiques (précipitation, adsorption/désorption). McNear *et al.* (2005) montrent que la mobilité,

la biodisponibilité et la toxicité des polluants métalliques dépendent de leurs formes chimiques (spéciations) plutôt que de leur concentration totale. Il est donc impératif d'évaluer la toxicité des métaux concernés dans les études à venir.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

8.1 Bilan du travail

Cette étude a eu pour objectif d'étudier l'intensité de la contamination, d'en évaluer la dispersion potentielle; de caractériser la distribution des éléments traces métalliques dans les différents compartiments (eaux de surface, eaux souterraines, sédiments de fond de rivières et rejets miniers) au niveau du sous-bassin versant de la rivière Milky à l'intérieur duquel se trouve le gisement Marban, et de comprendre le comportement géochimique des roches dudit gisement. Le travail réalisé dans ce contexte a donc porté sur la qualité des eaux de surface, des eaux souterraines du gisement Marban, des sédiments de fond des rivières, et la réalisation des essais en colonne sur les résidus miniers, des tests statiques chimiques et des essais en mini-cellules d'altération des différents échantillons représentatifs des lithologies du gisement Marban notamment le basalte, la komatiite, la granodiorite, les roches intrusives (granite, gneiss) et les roches intrusives felsiques (diorite, gabbro, péridotite). De plus, le calcul des teneurs de fond en Ba, Co, Cr, Cu et Ni des lithologies du gisement Marban a été fait pour les comparer aux critères génériques A (teneurs de fond) pour les métaux de la province géologique du Supérieur (Beaulieu, 2019). Enfin, les représentations des blocs modèles en 3D ont été réalisées avec les résultats des teneurs en métaux et les paramètres géo-environnementaux.

Au chapitre 4, la première étape a consisté en la détermination des teneurs de fond naturelles de Ba, Co, Cr, Cu et Ni via des méthodes statistiques, en réponse à la problématique de l'existence de Ba, Co, Cr, Cu et Ni dans le gisement Marban à des teneurs dépassant les critères A de fond de ces métaux pour la province du Supérieur. Les méthodes de box-plot ou box-and-whiskers (boîte à moustaches), [médiane \pm 2 MAD (median absolute deviation)], et la méthode empirique des probabilités cumulées (PC Plot) ont été utilisées pour la détermination des valeurs des teneurs de fond de Ba, Co, Cr, Cu et Ni. Ces méthodes ont permis de résoudre le problème de normalité des données. De plus, l'utilisation de la méthode de médiane et de MAD (la médiane des écarts absolus entre une variable X et sa médiane) ont également réduit l'influence des valeurs extrêmes des données sur les résultats. Il est à noter que la médiane et le MAD sont peu influencés par les valeurs extrêmes (outliers), alors que la moyenne est très sensible à ces valeurs. Selon nos calculs, nous avons trouvé les intervalles des teneurs de fond suivantes : 66,4 à 279,2 ppm pour le Ba, de 30 à 98,6 ppm pour le Co, de 100 à 763,4 ppm pour le Cr, de 65 à 144,9 ppm pour le Cu, et de 65 à 409,1 ppm pour le Ni. En se basant sur les critères A (Beaulieu, 2019) pour le baryum de 240 ppm, le cobalt de 30 ppm, le chrome de 100 ppm, et le nickel de 65 ppm, on démontre qu'il existe une inadéquation entre les teneurs de fond naturelles fixées pour la Province du Supérieur, et celles qui sont réellement représentatives du gisement Marban, qu'on peut considérer comme une zone géologique naturellement minéralisée. D'ailleurs, les figures 6.6, 6.8, 6.10, 6.12 et 6.14 du chapitre 6 de ce travail montrent les distributions spatiales (isosurfaces) des teneurs de fond des métaux susmentionnés dans le gisement Marban. Cela démontre que le secteur de Marban appartient à une zone naturellement minéralisée due au contexte géologique; et ce qui doit attirer notre attention en particulier sur les critères réglementaires usuels au Québec, qui généralisent les critères génériques A (teneurs de fond) pour une province géologique entière au lieu de le faire par secteur d'étude. La réalisation des calculs des teneurs de fond secteur du secteur à l'étude devrait offrir aux scientifiques œuvrant dans le domaine de l'évaluation

environnementale, des connaissances plus approfondies au niveau de la contamination des sites. De plus, le calcul de ces teneurs de fond notamment Ba, Co, Cr, Cu et Ni pourrait constituer une contribution de cette thèse dans le domaine environnemental.

La deuxième étape a porté sur les essais cinétiques en colonne qui ont permis l'évaluation de la réactivité des minéraux constituant les rejets de concentrateur des parcs à résidus miniers de Siscoe et de Sullivan et, ainsi d'en étudier le comportement géochimique. Ces résidus miniers issus du traitement du minerai des anciennes mines de Siscoe et de Sullivan provenaient de sites dont l'environnement géologique est identique à celui du gisement Marban. Les résultats obtenus des essais en colonnes montrent que les résidus miniers libèrent de faibles quantités d'Al, Ba, Co, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn qui ne présentent pas de dépassements des critères du Tableau 2.2 de la *Directive 019*. Les valeurs de pH des lixiviats sont restées au-dessus de la neutralité (7 à 9), ce qui ne favorise pas la mobilité des métaux. Cependant, le Cu et le Zn dans les eaux de lixiviation montrent des dépassements des critères *RESIE* pour ces éléments qui représentent des risques non négligeables pour l'environnement aquatique. Du point de vue minéralogique, les résidus de concentrateur sont composés à plus de 90 % de silicates (quartz, albite, muscovite, chlorite) à plus 90 %, suivis de carbonates (principalement la calcite), et la pyrite comme principal sulfure. L'observation des images obtenues au MEB montrent le phénomène de passivation naturelle des surfaces des grains des sulfures (pyrite, pyrrhotite, chalcopirite) considéré comme un facteur influençant l'oxydation. On remarque la précipitation d'(oxy)hydroxydes de fer autour des grains de sulfures altérés ; ce qui augmente la réactivité des sulfures (Parbhakar-Fox *et al.*, 2013; Yin *et al.*, 2018). Notons que les travaux de Cai *et al.* (2005), Lisa *et al.* (2019) indiquent que la passivation de la surface des grains de la pyrrhotite réduit sa réactivité. La calcite et les silicates (chlorite) sont les principaux minéraux neutralisants de l'acidité produite par les sulfures dans les colonnes des rejets de Siscoe et de Sullivan. Les résultats des essais statiques et les essais cinétiques (en colonne)

réalisés sur les rejets de Siscoe et de Sullivan les classent comme matériaux non générateurs d'acide.

La troisième étape a concerné l'estimation de la contamination des eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments de fond. Il est important de signaler qu'il a été démontré que les eaux de surface et les sédiments de fond du sous-bassin versant de la rivière Milky semble être influencé par la contamination d'origine anthropique. D'ailleurs, l'utilisation d'outils de quantification de la contamination (e.g. FE, MPI, MI, I_{géo}, FC, DC et PLI) et des méthodes statistiques (e.g. ACP) montre que la source anthropique paraît prédominante pour les eaux de surface et les sédiments de fond.

Les résultats des analyses physico-chimiques des eaux souterraines du gisement Marban démontrent que les eaux souterraines présentent des dépassements en Al, As, Cr, Fe, Mn des lignes directrices du Canada et de WHO (2011) pour la qualité de l'eau. De plus, les niveaux de contamination évalués à l'aide d'outils de quantification énumérés ci-hauts indiquent que les eaux souterraines du site Marban sont globalement contaminées par les métaux. Du point de vue des signatures géochimiques des eaux souterraines, on a pu identifier deux faciès à Marban, l'un bicarbonaté et l'autre sulfaté. Enfin, les fortes concentrations en Ca et Mg dans les eaux souterraines du gisement Marban, considérées comme des bons indicateurs de l'interaction eaux et roches, conduisent à conclure que la minéralisation des eaux souterraines autour du gisement Marban peut être due aux échanges ioniques et à l'altération des minéraux primaires des roches.

Pour les eaux de surface, on remarque un flux d'Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, et Zn apportés dans le sous-bassin versant de la rivière Milky. Une caractérisation des ETM des eaux de surface, leurs sources, ainsi que les mécanismes de leurs minéralisations des eaux ont été déterminés. On remarque des enrichissements des concentrations des métaux par rapport aux fonds géochimiques. En conséquence,

la contamination métallique est présente dans les eaux de surface du sous-bassin versant de la rivière Milky, comme l'indiquent les dépassements des limites des facteurs d'enrichissement (FE), de l'indice de pollution de l'eau (HPI), de l'indice métallique (MI), et de la qualité des eaux au Canada. L'altération des silicates comme les plagioclases calciques, les olivines et les pyroxènes a été identifiée comme la source de minéralisation des eaux de surface; à la suite des concentrations élevées en Ca et Mg sur celle de Na (Subramani *et al.*, 2009). Les facteurs d'enrichissement des eaux suivent cet ordre de grandeur : Pb >> Zn > Cd > As > Mg > Cu > Mn > Co > Ba > Ni >> Cr. Cette étude a montré que les concentrations en métaux dans les sédiments de fond sont fortement influencées par les phénomènes d'altération et de dissolution des minéraux des parcs à résidus miniers. L'arsenic, le chrome, le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc trouvés dans le sous-bassin de la rivière Milky caractérisent la contamination métallique des sédiments de fond. Les facteurs des outils de quantification de la contamination ont donné des valeurs dépassant les limites aux points d'échantillonnage à proximité de parcs à résidus et des anciens sites miniers. Ces résultats montreraient l'origine anthropique de cette pollution. Enfin, ce travail a établi un état des lieux de la contamination métallique des eaux de surface, des eaux souterraines et des sédiments de fond des rivières dans le sous-bassin de la rivière Milky.

Au chapitre 5, premièrement, il a été question de faire une caractérisation chimique et minéralogique de cinq lithologies (basaltes, komatiites, granodiorites, roches intrusives et roches intrusives felsiques) du gisement Marban pour mieux expliquer le comportement géochimique lors des essais en mini-cellules d'altération. Deuxièmement, on a réalisé des tests statiques chimiques et minéralogiques, suivis des essais en mini-cellules d'altération sur les cinq lithologies pour évaluer leurs comportements géochimiques. L'analyse minéralogique au MEB montre que les échantillons de Marban sont constitués majoritairement de pyrite et de pyrrhotite

comme sulfures présents. Les principaux minéraux neutralisants dans les cinq lithologies sont les carbonates (calcite, dolomite), et du côté des silicates, on a la chlorite comme le seul minéral neutralisant. Les résultats des tests statiques par la méthode appelée Potentiel de neutralisation des carbonates ou PNC (Frostad *et al.*, 2003; Plante *et al.*, 2012; Bouzahzah, 2013) basée sur les teneurs totales respectives en carbone inorganique et en soufre obtenues par analyse chimique par une combustion dans un four à induction, montrent que les échantillons de ces cinq lithologies sont non générateurs d'acide selon le critère PNN et le ratio PN/PA.

Quant aux essais en mini-cellule d'altération réalisés sur les cinq lithologies, les résultats interprétés à l'aide de courbes d'oxydation/neutralisation montrent que les cinq échantillons peuvent être considérés comme non générateurs d'acide à long terme. Le phénomène de passivation, tel que mentionné précédemment, a été observé avec les droites de régressions linéaires d'oxydation et de neutralisation. D'ailleurs, on remarque un ralentissement pouvant être attribuable à la passivation des grains de pyrrhotite (Cai *et al.*, 2005; Bessho *et al.*, 2011; Elghali *et al.*, 2019) des taux de lixiviation de sulfures marqué par des points d'inflexion des courbes. Les paramètres (As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Fe, Ni, Se et Zn) mentionnés dans la *Directives 019* et le critère *RESIE* étaient sous les limites de détection par la méthode d'analyse utilisée. Les valeurs de pH des lixiviats sont restées au-dessus de 7; ce qui ne favorise pas la mobilité des métaux, et peut s'expliquer par la présence de carbonates présents dans les matériaux. Cependant, à partir de résultats d'analyses chimiques des eaux de rinçage des mini-cellules, on ne peut pas conclure de façon absolue sur la non disponibilité de ces métaux en soumettant ces mêmes matériaux à des essais en colonne. Cela nous pousse à tenir compte de l'effet d'échelle, et de nombreuses similitudes qui existent entre le contexte géologique de provenance des résidus miniers (Siscoe et Sullivan) et celui du gisement Marban. Il est important de noter que les essais en colonne réalisés sur ces résidus miniers ont présenté des dépassements en Cu et Zn. Ceci pourrait

également donner les mêmes résultats pour les échantillons de lithologies du gisement Marban s'ils étaient soumis à des essais en colonne.

Au chapitre 6, on s'est intéressé à la construction de modèles 3D afin de faciliter la visualisation et la délimitation plus en détail des différents paramètres géo-environnementaux au travers du gisement Marban. Les modèles géo-environnementaux 3D intègrent les données géologiques, chimiques, minéralogiques et environnementales (e.g., concentrations des métaux polluants, minéraux oxydants et neutralisants, et potentiel de génération d'acidité et neutralisation).

La représentation des modèles 3D des paramètres géo-environnementaux susmentionnés constitue une autre contribution importante de cette étude. Cette approche a permis non seulement de visualiser les secteurs des métaux à risque (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, etc.), et de potentiel de génération d'acidité du gisement Marban, mais elle pourra en plus être intégrée dans les travaux de minage, permettre de prendre en compte ces paramètres lors de l'éventuelle future exploitation du gisement Marban et la gestion des rejets. Les teneurs de fond calculées des métaux (Ba, Co, Cr, Cu et Ni) par des méthodes statistiques ont été intégrées dans des modèles 3D. Les modèles 3D montrent la distribution spatiale de ces métaux, et les isosurfaces illustrent les inadéquations existantes entre les teneurs de fond calculées et les critères génériques A (teneurs de fond) pour les métaux de la province géologique du Supérieur.

Les résultats des calculs de PNN et RPN des tests statiques représentés dans les modèles 3D, indiquent que près de 80 % des échantillons (cas des stériles et du minerai pour cette étude) de toutes les lithologies du gisement Marban, selon le critère PNN, peuvent être considérés comme non générateurs d'acidité. Selon le critère RPN, plus de 99 % des échantillons peuvent être considérés comme non générateur d'acidité.

La représentation des modèles 3D montre que la distribution spatiale du plus grand nombre d'échantillons de toutes les lithologies contenant la pyrite de 1 à 5 %, se trouve dans les basaltes et les komatiites dans le gisement Marban. De plus, cela est confirmé dans les travaux de Beaucamp (2010). Concernant la pyrrhotite, la majorité des échantillons contiennent 1 % de pyrrhotite dans le gisement Marban. Bien qu'on trouve les minéraux sulfureux tels que la pyrite et la pyrrhotite dans les basaltes, les komatiites, les granodiorites, les roches intrusives et les roches intrusives felsiques, cela n'influence pas leur potentiel de génération d'acidité. À cet effet, les résultats des essais statiques et cinétiques réalisés sur les matériaux de Marban ont permis de conclure que les carbonates, ont les proportions vont de 10 à 50 % participent activement à la neutralisation de l'acidité produite par les sulfures (pyrite, pyrrhotite).

8.2 Perspectives

Ce travail s'est concentré sur une méthodologie d'évaluation environnementale (eaux de surface et souterraines, sédiments de fond de rivières) dans le sous-bassin de la rivière Milky. Pour les résidus miniers des parcs à résidus, et les cinq lithologies du gisement Marban, plusieurs aspects ont été étudiés, allant de leur composition chimique, leur composition minéralogique, de la réactivité de leurs minéraux, de leur comportement géochimique, jusqu'à la prédiction du drainage minier acide. Cette étude offre, au travers des résultats obtenus, des perspectives qui peuvent être envisagées à la suite de ce travail.

La réalisation des calculs des teneurs de fond secteur par secteur devrait offrir aux scientifiques œuvrant dans le domaine de l'évaluation environnementale, des connaissances plus approfondies au niveau de la contamination des sites. Cependant, les connaissances sur le calcul des teneurs en métaux du secteur à l'étude où l'on doit travailler sont encore à approfondir afin de peaufiner les méthodes d'évaluation de la

contamination des sites. Signalons que chaque partie de la région terrestre au monde a une concentration en ETM propre, correspondant au fond géochimique. En outre, le fond géochimique varie d'une région à l'autre, en fonction du matériau parental ou de l'existence d'une zone naturellement minéralisée (Oursel, 2013). Il serait intéressant de faire les calculs des teneurs de fond du secteur à l'étude.

Concernant les essais cinétiques en mini-cellules d'altération sur les lithologies du gisement Marban, il serait intéressant dans un premier temps de pouvoir poursuivre les études en recourant à des essais de plus grande envergure tels que les essais en colonne ou des barils de terrain qui offrent des conditions plus représentatives et des lixiviats plus réalistes. Nous recommandons également des travaux en soumettant ces matériaux à d'autres tests de lixiviation pour une meilleure connaissance du comportement géochimique des polluants tels que le Cr, Co, Cu et Ni qui n'étaient pas disponibles tout au long des essais en mini-cellules d'altération. De plus, il serait souhaitable de caractériser davantage les minéraux secondaires qui contrôlent la libération des métaux par analyse avec QEMSCAN, microsonde, ou encore avec LIBS (spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser).

Enfin, même si les représentations des modèles 3D des paramètres géo-environnementaux sont originales, beaucoup reste à faire pour la prédiction de drainage minier acide de cinq lithologies contenant du soufre sulfure. La détermination de carbone et de soufre d'un plus grand nombre d'échantillons pourrait aider à construire des modèles géo-environnementaux 3D avec des isosurfaces de PNN et RPN plus représentatives des secteurs à risque de potentiel de génération d'acidité dans le gisement Marban.

ANNEXE A

RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS DES ROCHES DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)

Tableau A.1 Liste des forages (coordonnées géographiques en UTM de position des forages, azimuth, plongée, départ et fin, et lithologie)

Tableau A.2 Résultats des analyses chimiques des roches du gisement Marban

ANNEXE B

RÉSULTATS DES CALCULS DES TENEURS DE FOND POUR LE BARYUM, COBALT, CHROME, CUIVRE ET NICKEL DU GISEMENT MARBAN (CD- ROM)

Tableau B.1 Résultats des calculs des teneurs de fond pour Ba, Co, Cr, Cr et Ni du gisement Marban

ANNEXE C

RÉSULTATS DES ESSAIS EN COLONNE SUR LES REJETS DE CONCENTRATEUR DE SISCOE ET DE SULLIVAN

Cette annexe présente tous les résultats d'analyses des lixiviats recueillis lors des essais cinétiques en colonne sur les rejets de concentrateur des parcs à résidus miniers de Siscoe (SI) et de Sullivan (SU), sous forme de tableaux (CD-ROM).

Tableau C.1 Essai en colonne Rejets de concentrateur de Siscoe (date, volume, pH, Eh, conductivité électrique et alcalinité)

Tableau C.2 Rejets de concentrateur de Siscoe (analyses chimiques ICP-AES de lixiviats)

Tableau C.3 Rejets de concentrateur de Sullivan (date, volume, pH, Eh, conductivité électrique et alcalinité)

Tableau C.4 Rejets de concentrateur de Sullivan (analyses chimiques ICP-AES de lixiviats)

À noter que lorsque la limite de détection de l'ICP-AES est indéterminée, une valeur de 0 est inscrite dans les tableaux.

ANNEXE D

PHYSICOCHEMICAL QUALITY OF SURFACE WATER: BACKGROUND STUDY PRIOR OF THE MILKY RIVER SUB-BASIN, ABITIBI, CANADA

Patrick Vualu Ibula Mambenga, Abdelkabir Maqsoud, Benoit Plante, Mostafa Benzaazoua, Yan Ducharme

Based on paper presented in Proceedings of the Conference of the World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), Rome, Italy, December 15 – 17, 2017

D.1 Abstract

In spite of its economic benefits, the mining industry can have many negative impacts on the environment, more specifically, on surface water quality. The evaluation of the impact of the mining activity must therefore be addressed adequately with a background study prior to mining operation areas. Thirteen active and past producing mines are located inside the sub-basin of the Milky river: Canadian Malartic, Goldex, Kiena, Camflo, Midway, East Malartic, Kierens, Malartic Goldfields, Malartic Hygrade, Marban, Norlartic, Siscoe and Sullivan lie within a 15 kilometer radius. These mining sites may contribute to the water mineralization of the surface waters and sediments of the Milky river system. In the present study, nine metals including As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn were measured at thirty (30) surface water locations during two years in the catchment area of the Milky river. The data collected served to calculate the Metal pollution index (MPI) and the Metal index (MI) to evaluate the surface water quality. The MI values suggest that all the samples are contaminated, while only some of the samples are considered contaminated according to the MPI values. However, it is impossible to discriminate the origin of this contamination between the natural enriched geochemical background of this sub-basin and the anthropic activities. This discrepancy between the two pollution evaluation methods demonstrate that their interpretation needs to be adapted to the context of mining districts that have both a high natural geochemical background and are affected by past and present mining activities.

Keywords: Surface water, Metals, Metal pollution index, Metal index.

D.2 Introduction

In this study, we shall consider as metals arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), and zinc (Zn). Seven of these metals such As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn are considered toxic for human health and as major environmental problem [1]. Following the oxidation of sulphides, the leachate is acidified, therefore solubilizing metals [15, 2, 7]. Subsequently, toxic acidic water contaminated with metals negatively impacts aquatic environments [17]. In Quebec, surface water is evaluated according to the *Quality criteria of surface water in Quebec* [12] in view of the protection of aquatic organisms as well as human.

D.3 Materials and methods

D.3.1 Description of the study area

The study area is in the Canadian Shield which consists of volcanic rocks of the precambrian era, more specifically within the Superior geologic province (2.5 - 4 MA), in the geologic sub province of Abitibi. The sub-province has the vastest area of Archean volcano-sedimentary rocks in the world and is known for its of gold, silver, copper, and zinc deposits [13, 21]. The study area is located inside the sub-basin of the Milky river. Thirteen active and past producing gold mines are located inside this sub-basin: Canadian Malartic, Goldex, Kiena, Camflo, Midway, East Malartic, Kierens, Malartic Goldfields, Malartic Hygrade, Marban, Norlartic, Siscoe, and Sullivan lie within a 15 kilometer radius. Two main river systems are present within the Milky sub-basin: the Kierens river in the north and the Piché river in the south. These two streams cross the study area from west to east. The Vassan and De Montigny lakes are the two biggest lakes in the north and south of the area, respectively (Figure C.1). The present study was initiated in order to evaluate the level of metallic concentrations of the surface waters within the Milky river sub-basin.

Tableau D.1 Summary statistics of metal concentrations ($\mu\text{g/l}$) compared to WHO and CCME

<i>Metals</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>Minimum</i>	0	0	0	0	75	10.65	0.25	0
<i>Maximum</i>	16.70	1.50	44.85	41.7	32000	1580.7	33.40	35.3
<i>Mean</i>	1.19	0.13	3.33	7.66	4550.3	208.01	7.26	5.11
<i>Median</i>	0.4	0	1.1	4.4	1200	85.78	3.98	1.3
<i>Permissible Value (S_i) (CCME, 2007)</i>	50	1.8	20	4	300	50	150	7
<i>Highest desirable value (I_i) (CCME, 2007)</i>	-	0.2	2	-	-	-	25	1
<i>MAC (2006)</i>	10	5	50	1000	300	50	20	10
<i>WHO (2011)</i>	50	3	10	2000	300	100	70	10

D.3.3.1 Heavy Metal Pollution Index (HPI)

The Metal pollution index (MPI) is a rating technique that provides the composite influence of individual metals on the global quality of water [14]. The HPI calculation method has been widely used [e.g., 4, 8, 19]. The critical MPI value for drinking water, as given by [16], is 100. Five classes of water qualities have been used to rate them as excellent, good, poor, very poor, and unfit for MPI values respectively between 0-25, 26-50, 51-75, 76-100 and > 100 [5].

The MPI calculation [14] is given by Eq. (1) :

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (1)$$

where Q_i is the sub quality index of the i^{th} parameter, W_i is the unit weightage of the i^{th} parameter, and n is the number of parameters considered. The sub quality index (Q_i) of the i^{th} parameter is calculated by Eq. (2) :

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{\{M_i(-)I_i\}}{(S_i-I_i)} \times 100 \quad (2)$$

Where M_i is the measured value of metal of i^{th} parameter, I_i is the ideal value (maximum desirable value for drinking water) of the i^{th} parameter, and S_i is the standard value (highest permissible value for drinking water) of the i^{th} parameter. The sign (-) indicates numerical difference of the two values, not algebraic difference. W_i is considered as a value inversely proportional to the highest permissible value for drinking water (S_i) of the corresponding parameter.

In this study, the standard value (S_i) and the ideal value (I_i) for drinking water relative to the considered element derive from the Canadian Council of Ministers of Environment [3] for the protection of the aquatic life.

D.3.3.2 Metal Index (MI)

The Metal Index (MI) is based on the composite influence of individual metals on the global quality of water [18]. This evaluation method of the drinking water quality addresses the effects of metals on human health. The MI [18] is calculated according to Eq. (3) :

$$MI = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(MAC)_i} \quad (3)$$

where C_i is the concentration of each element and $(MAC)_i$ is the maximum allowable concentration for i . Six classes of water quality have been used to rate as very pure,

pure, slightly affected, moderately affected, strongly affected, and seriously affected for MI values of respectively < 0.3 , $0.3-1.0$, $1.0-2.0$, $2.0-4.0$, $4.0-6.0$ and > 6.0 [10].

D.4 Results and discussions

D.4.1 Results of chemical analysis

The mean values, standard values, and ranges of the results of metal analyses are provided in table 1 for the surface water samples. The As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn concentrations were compared with the WHO drinking water standards [6] and the guidelines of the Canadian Council of Ministers of Environment for the protection of the aquatic life [3]. The concentrations of metals were in the ranges of 0-16.7 for Arsenic, 0-1.5 for Cadmium, 0-44.85 for Chromium, 0-41.7, 75-32000 for copper, 10.65-1580.7 for iron, 0.25-33.40 for manganese, 0-35.3 for nickel and 0-165 $\mu\text{g/l}$ for zinc (Table 1). The Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, and Zn concentrations exceeded the permissible limits of respectively 20, 4, 300, 50, 7, and 50 $\mu\text{g/l}$ for the protection of aquatic life in Canada [3]. The Cu, Fe, Mn, and Zn mean and maximum concentrations were above the desirable limits [11] and [6] of drinking water.

D.4.2 Evaluation of indexes

The As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn mean concentrations were used to calculate the MPI and the MI. The results are provided in Table 8.12. The MPI value of each of the 30 sampling sites (Table 8.12) ranged between 9.7 and 258.5 with an average of 70, while the maximum MPI value is illustrated by the error bars (Fig. 8.2). The MPI values of the 30 sites showed a different degree of pollution on surface water samples. The sites 22 and 23 showed excellent quality (0-25). The sites 1, 3, 11, 13, 15, 16, 21, 24, 25, 26, 27, 28, and 29 showed good quality (26-50). The sites 5, 10, 17, and 30 showed poor quality (51-75). Finally, the sites 2, 7, and 14 showed very poor quality (76-100), while the sites 4, 6, 8, 9, 12, 19 and 20 exhibit unfit quality (MPI>100). These results suggest

that the surface waters of the study area are contaminated. The contamination source could either be explained by the naturally high geochemical background or the past mining activities within the Milky river sub-basin.

The Metal index is the second index used to evaluate the metallic pollution of surface waters in the present study. The MI value of the thirty (30) sampling sites were ranged between 1.5 and 140.5 with an average of 20.43. The maximum MI value is illustrated by the error bars (Fig. 8.2). The MI values of the 30 sites showed different degrees of pollution in the surface water samples. The sites 1 and 23 showed slight effects, while the sites 18 and 22 showed moderate effects. The sites 3, 7, 24, 25, 26, 27, 28, 29, and 30 showed strong effects. Finally, the sites 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, and 21 exhibited serious effects. The different degrees of pollution from slight to serious is caused by individual metal concentrations. These MI values under 1 suggest metallic pollution, which can be due to the presence of Fe and Mn in surface waters with concentrations exceeding the acceptable limits [11].

Tableau D.2 Calculation of HPI and MI values with mean concentration of metals in surface water

Sites	MPI	MI	Sites	MPI	MI	Sites	MPI	MI
1	34.83	1.52	11	46.60	8.15	21	35.47	17.16
2	77.97	36.70	12	142.75	60.13	22	10.77	2.82
3	41.41	5.89	13	27.85	10.63	23	9.68	1.83
4	150.48	6.44	14	99.25	11.42	24	39.56	5.63
5	55.49	30.20	15	36.54	17.86	25	36.79	5.18
6	123.83	6.45	16	36.72	4.75	26	37.96	5.34
7	92.98	5.38	17	60.14	10.35	27	37.68	4.50
8	258.48	8.62	18	25.15	2.15	28	37.60	5.43
9	160.56	140.50	19	193.38	114.01	29	38.10	5.75
10	71.79	1.84	20	256.03	70.70	30	54.56	5.44

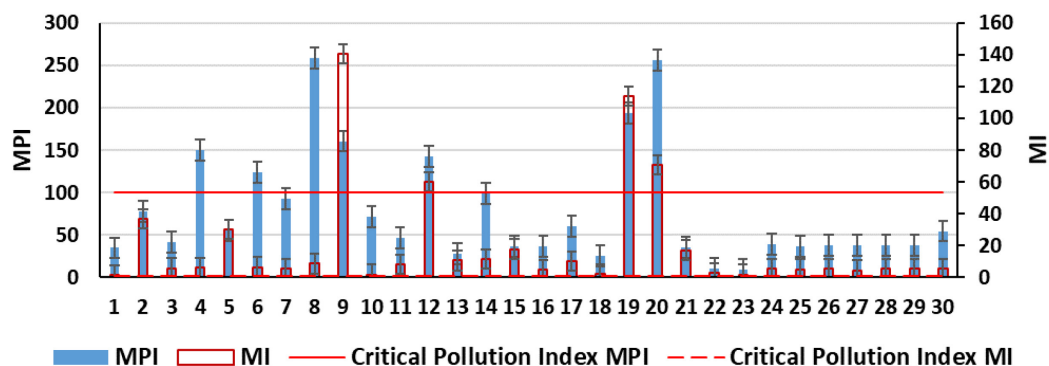


Figure D.2 MPI and MI values for the sampled surface water (error bars represent maximum values)

D.5. Conclusion

The quality of surface waters within the Milky river sub-basin has been evaluated using the Metal pollution (MPI) index and the Metal index (MI). Thirty (30) surface water samples were collected and the concentrations of As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn were measured. Seven sites showed MPI values over the critical pollution index (100), while all sites showed MI values above the critical pollution index (1). Surface water samples collected from the sites 4, 6, 8, 9, 12, 19, and 20 were found to be highly polluted and unfit using the MI and MPI indexes. These high MPI and MI values can be attributed to either the naturally high geochemical background or the past mining activities within the Milky river sub-basin. These results show that the background metallic levels have to be taken into account before starting new mining operations in order to accurately measure their potential environmental impact on the quality of surface waters.

D.6 References

- [1] Bourrelier, P.H., Berthelin, J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 Académie des sciences, 439 p.
- [2] Aubertin M., Bussiere B. et Bernier L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers, Cédérom, Les Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- [3] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2007). For the protection of aquatic life 2007. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, Winnipeg.
- [4] Giri S., Singh G., Gupta S.K., Jha V.N., Tripathi, R.M., (2010). An evaluation of metal contamination in surface and groundwater around a proposed uranium mining site, Jharkhand, India. *Mine Water Environ.*, 29: pp. 225-234.
- [5] Goher, M. E., Hassan, A. M., Abdel-Moniem, I. A., Fahmy, A. H., & El-sayed, S. M. (2014). Evaluation of surface water quality and heavy metal indices of Ismailia canal, Nile River, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40, pp.225–233.
- [6] Guidelines for Drinking-water Quality (2011). 4th Edition. World Health (WHO) Organization.
- [7] Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussière, B., (2008). Acid mine drainage potential at the Kettara abandoned mine (Morocco): part 1: environmental characterization. *Mine Water Environ* (this issue).
- [8] J. Sirajudeen, S. Arulmanikandan, V. Manivel, (2015). Heavy metal pollution index of groundwater of Fathima Nager area near Uyyakondan channel Tiruchirappalli District, Tamil Nadu, India. Volume 4, Issue 1, pp.967-975.
- [9] Ludden, J. and Hubert, C., 1986. Geologic evolution of the late Archean Abitibi greenstone belt of Canada: *Geology*, v.14, pp.707-711.
- [10] Lyulko, I., Ambalova, T., Vasiljeva, T. (2001). To integrated Water Quality Assessment in Latvia. MTM (Monitoring Tailor-Made) III, Proceedings of International Workshop on Information for Sustainable Water Management. Netherlands, pp.449-452.

- [11] CCME (2006). Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable. De la source au robinet : Guide d'application de l'approche à barrières multiples pour de l'eau potable saine. Winnipeg : Conseil canadien des ministres de l'environnement. www.ccme.ca
- [12] Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les changements climatiques du Québec. (2013). Critères de qualité de l'eau de surface au Québec. 536 p.
- [13] Ministère des Ressources naturelles et de Faune (MRNF) (2012b), Aperçu géologique-Province du Supérieur.
- [14] Mohan, S. V. ; Nithila, P. ; Reddy, S. J., (1996). Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index. J. Environ. Sci. Health A., 31 (2), 283-289 (7 pages)
- [15] Morin K.A., Hutt N.M., (1997). Environmental geochemistry of mines site drainage: practical theory and case studies. MDAG Publ, Vancouver, p.333.
- [16] Prasad B., Bose J.M., (2001). Evaluation of heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas. Environ Geol 41 : pp.183-188.
- [17] Sirven J.B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 252 pages.
- [18] Tamasi, G., Cini, R., (2004). Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata. Possible risks from arsenic for public health in the province of siena. Sci. Total Environ. 327, pp.41-51.
- [19] Tiwari A.K., Singh P.K., Singh A.K., (2015). Estimation of surface water quality by heavy metal contamination in groundwater and development of a by using GIS and a heavy metal pollution index (HPI) model in a coal mining area, India. Bull Environ Contam Toxicol 95: pp.304-310.
- [20] Radojevic M., Bashkin V.N., (1999). Practical environmental analysis. Royal chemical Soc Publications, London, pp. 154-155.
- [21] Vincent, Odette *et al.*, (1995). Histoire de l'Abitibi-Témiscamingue, Québec, Les Éditions de l'IQRC., p.29

ANNEXE E

RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES CALCULS THERMODYNAMIQUES POUR LES EAUX SOUTERRAINES DE MARBAN (CD-ROM)

Tableau E.1 Résultats des paramètres physico-chimiques des eaux souterraines du gisement Marban

Tableau E.2 Résultats des calculs thermodynamiques pour les eaux souterraines du gisement Marban

ANNEXE F

RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES CALCULS DE FE, IGÉO, FC, DC ET PLI POUR LES SÉDIMENTS DE RIVIÈRES DU SOUS-BASSIN DE LA MILKY (CD-ROM)

Tableau F.1 Résultats des analyses chimiques et des calculs de FE, Igéo, FC,
DC, PLI pour les sédiments des rivières

ANNEXE G

RÉSULTATS D'ANALYSE DE SOUFRE ET CARBONE PAR FOURNAISE À INDUCTION DES ROCHES DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)

Tableau G.1 Résultats d'analyse de soufre et carbone par fournaise à induction des roches du gisement Marban

ANNEXE H

RÉSULTATS DES ESSAIS STATIQUES SUR LES ROCHES DU GISEMENT MARBAN (CD-ROM)

Tableau H.1 Résultats des essais statiques sur les roches du gisement
Marban

ANNEXE I

RÉSULTATS DES ESSAIS EN MINI-CELLULES D'ALTÉRATION SUR LES ROCHES DU GISEMENT MARBAN

Cette annexe présente tous les résultats d'analyses des lixiviats recueillis lors des essais cinétiques en mini-cellules d'altération sur les échantillons de cinq lithologies du gisement Marban (basalte P-01, komatiite P-02, roche intrusive P-03, roche intrusive felsique P-04 et granodiorite P-05) sous forme des figures et des tableaux (CD – ROM).

ANNEXE J

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS MEB (POST DÉMANTÈLEMENT) SUR LES ROCHES DU GISEMENT MARBAN

Figure J.1 Observations microscopiques des échantillons de basalte, komatiite, granodiorite, roche intrusive et roche intrusive felsique

Tableau J.1 Résumé des microanalyses au MEB-EDS (post démantèlement) sur les roches du gisement Marban

BIBLIOGRAPHIE

- Abderrazzak, B. M. (2012). Étude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales, des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de Hammam Boughrara. Doctorat LMD en chimie. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Tlemcen, 256 p.
- Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B., Rodriguez-Sierra, C. (2006). Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico Environ Pollut, 141, pp. 336-342.
- Ackerman, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments Environmental Technology Letters, pp. 518-527.
- Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B. & Kontopoulos, A. (1997). "Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites." Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy-Section A-Mining Industry 106: A1.
- Ahn, J.S., Y.S. Park, J.Y. Kim et K.W. Kim (2005). Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailing of Korea. Environ. Geochem. Health, 27, 147-157.
- Ahoussi, K, Soro, N., Kouassi, M., Soro, G., Koffi, Y., et Zade, S. (2010). Application des méthodes d'analyses statistiques multivariées à l'étude de l'origine des métaux lourds (Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ et Pb²⁺) dans les eaux des nappes phréatiques de la ville d'Abidjan. Int. J. Biol. Chem. Sci. 4(5): 1753-1765.
- Akcil et Koldas, 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies». Journal of Cleaner Production, vol. 14, no 12–13, pp.1139-1145.

- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., Cicchella, D. (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania Region (Italy) *J. Geochem. Explor.*, 93 (1) (2007), pp. 21-34.
- Albright, E.I. (2004). Background concentrations of trace elements in soils and rocks of the Georgia Piedmont. Published M.Sc Thesis submitted to the Graduate Faculty of The University of Georgia, Athens, Georgia, p 175
- Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils. Edition Blackie academic & professional, 368 p.
- Amadou H, Laouali MS, Manzola A. 2014. Analyse physicochimiques et bactériologiques des eaux de trios aquifères de la région de Tillabery : application des méthodes statistiques multivariées. *Larhyss. Journal*, 20: 25- 41.
- Ander, E.L., Johnson, C.C., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C.P., Lark, R.M. (2013). Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil *Sci. Total Environ.*, 454–455, pp. 604-618.
- Appelo, C.A.J., and Postma, D (2005). *Geochemistry Groundwater and Pollution*, 2nd ed.
- Aranz Geo (2014). Leapfrog Mining. URL, <http://www.leapfrog3d.com/products/leapfrog-mining>.
- Artigan, D. et Cottard, F. (2003). Éléments à prendre en compte pour l'évaluation des impacts environnementaux dans l'élaboration d'un plan de prévention des risques miniers (PPRM). Rapport BRGM/RP-52049-FR, 46p. 5 fig., 2 tabl., 10 phot.
- ASTM D2974-87 (1993) Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils. D2974-87, 1–3
- ASTM Standard D5744-96 (2001). Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001

- Atanacković, N., Dragišić, V., Stojković, J., Papić, P., Živanović, V. (2013): Hydrochemical characteristics of mine waters from abandoned mining sites in Serbia and their impact on surface water quality. *Environ Sci Pollut Res* 20(11): 7615—7626.
- ATSDR (2000). Toxicological profile for chromium. ATSDR PB93–182434, ATSDR, Atlanta, GA
- ATSDR (2001). Toxicological Profiles for cobalt. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services.
- ATSDR (2004). Toxicological Profile for Copper U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- ATSDR (2007). Toxicological Profile for barium and barium compounds. Agency for Toxic Substances and Diseases Registry. Atlanta, GA.
- Attia O.E.A., Ghrefat, H. (2013). Assessing heavy metal pollution in the recent bottom sediments of Mabahiss Bay, North Hurghada, Red Sea, Egypt. *Environ. Monit. Assess.* 185 (12), 9925.
- Aubert, H., Pinta, M. (1971). Les éléments traces dans les sols. Cahiers ORSTOM, 11. Paris
- Aubertin M., Bussiere B. et Bernier L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers, Cédérom, Les Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- Audry S. (2003). Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, 413 p. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.
- Baize D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris. 410 p.
- Baize D. (2009). Éléments traces dans les sols, fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles définitions et utilités. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, 57, pp. 63-73.

- Barzegar R, Moghaddam AA, Najib M, Kazemian N, Adamowski J (2016) Characterization of hydrogeologic properties of the Tabriz plain multilayer aquifer system, NW Iran. *Arab J Geosci* 9:147
- Bataillard P., Michel J., Beaucaire C. avec la collaboration de Deschamps T. et Krimissa M. (2012). « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », CAPHEINE : Caractérisation des Phénomènes de transfert en zone Insaturée des Éléments traces, 137 p.
- Barrera-Diaz, Carlos E., Lugo-Lugo, V. et Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction . *Journal of Hazardous Materials*, vol. 223-224, p. 1-12.
- Baum, W. (2014). Ore characterization, process mineralogy and lab automation a roadmap for future mmmg. *Minerals Engineering*, 60, 69-73. Doi: 10.1016/j.mineng.2013.11.008.
- Beaucamp, C., 2010, Origine métasomatique et contrôle structural de la minéralisation aurifère du secteur minier de Marban, canton de Dubuisson, Val-d'Or, Abitibi, Québec, Mémoire de maîtrise non-publié, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec, 83 pages.
- Beaulieu, M. 2016. Guide d'intervention - Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, ISBN 978-2-550-76171-6, 210 p.
- Beaulieu, M. 2019. Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Québec, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 219 p. + annexes.
- Beckhoff, B., Kannigieber, B., Langhoff, N., Wendell, R. et Wolff, H. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer.
- Benabdelkader, M.A., 2019. Sources et transferts des éléments majeurs et traces dans le bassin versant de la Tafna (Algérie) : approches géochimiques et hydrochimiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M., Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environ Geol* 46(8):1086–1101
- Bernier, L.R. (2017). Caractérisation des rejets miniers : processus géochimiques (minéralogiques) et méthodes de prédiction. Présentation orale au Mini-Symposium OGQ 2017 du 20 octobre 2017.
- Bessho M, Wajima T, Ida T, Nishiyama T (2011). Experimental study on prevention of acid mine drainage by silica coating of pyrite waste rocks with amorphous silica solution. *Environ Earth Sci* 64:311–318
- Bisson, M., Houeix, N., Gay, G., Lacroix, G., Lefevre, J. P., Magaud, H., Migne, V., Morin, A. et Tissot, S. (2006a). Cobalt et ses dérivés - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS - DRC-02- 25590-02DF55.doc
- Bisson, M., Houeix, N., Gay, G., Jolibois, R., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Magaud, H., Morin, A. et Tissot, S. (2006b). Nickel et ses dérivés - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS -DRC-02- 25590-02DF44.
- Bhutiani, R., Kulkarni, D.B., Khanna, D.R., and Gautam, A., 2017, Geochemical distribution and environmental risk assessment of heavy metals in groundwater of an industrial area and its surroundings, Haridwar, India, *Energy, Ecology and Environment*, 2(2): 155–167
- Blangy, S., & Deffner, A. (2014). Impacts du développement minier sur les hommes et les caribous à Qamani'tuaq au Nunavut: approche participative. *Études/Inuit/Studies*, vol 38, no 1-2, p. 239-265.
- Blowes, D.W., Jambor, J.L., Hanton-Fong, C.J., Lortie, L., Gould, W.D. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Appl. Geochem.* 13, 687–705.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide*

- Mine-Waste, Jambor, J.L., Blowes, D.W. (eds). Mineralogical Association of Canada. Special Vol. 22, pp.272-292.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. et Weisener, C.G. (2003). The geochemistry of acid mine drainage, 149-204. In: Environmental Geochemistry (ed B.S. Lollar) Vol 9. Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., Paktunc, D., Gould, W.D., Johnson, D.B. (2014). The geochemistry of acid mine drainage. In: Turekian, H.D.H.K. (Ed.), Treatise on Geochemistry, second ed. Elsevier, Oxford, pp. 131– 190.
- Bondu, Raphaël (2017). Origine et distribution de l'arsenic dans l'eau souterraine de l'aquifère rocheux fracturé du bouclier canadien en Abitibi-Témiscamingue. Thèse. Rouyn-Noranda, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Environnement, 171 p.
- Bonnail, E., Sarmiento, A.M., Del Valls, T.A., Nieto, J.M., Riba, I. (2016). Assessment of metal contamination, bioavailability, toxicity and bioaccumulation in extreme metallic environments (Iberian Pyrite Belt) using *Corbicula fluminea*
- Bonsignore, M., Salvagio Manta, D., Al-Tayeb Sharif, E., D'Agostino, F., Traina, A., Quinci, M., Giaramita, L., Monastero, C., Benothman, M., Sprovieri, M. (2018). Marine pollution in the Libyan coastal area: Environmental and risk assessment. Mar. Pollut. Bull. 128, 340–352.
- Borma, L.D.S., Ehrlich, M. et Barbosa, M. C. (2003). Acidification and release of heavy metals in dredged sediments. Revue canadienne de géotechnique, vol. 40 (6), pp. 1154-1163.
- Bourrelie, P.H., Berthelin, J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 Académie des sciences, 439 p.
- Bouzahzah, H. (2013). Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable et sécuritaire du drainage minier acide. Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 274 p.

- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M. et Bussière, B. (2012). Modification and automation of the humidity cell test protocol to favor tailings reactivity. 9th Internat. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), May 20 - 26, 2012, Ottawa (ON), Canada
- Brenniman, G.R., Levy, P.S. (1985). Epidemiological study of barium in Illinois drinking water supplies. In: Calabrese EJ, Tuthill RW, Condie L, eds. Inorganics in water and cardiovascular disease. Princeton, NJ, Princeton Scientific Publishing Co., pp. 231–240 (Advances in Modern Environmental Toxicology, Vol. 9).
- Bur, T. (2008). Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de midi Pyrénées. Implication en termes de limites et de charges critiques. Thèse INP-Toulouse. 367p.
- Burnol, A., Duro L., Grive, M. (2006). Éléments traces métalliques. Guide méthodologique. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapport final. INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a, 119p.
- 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.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R. and Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées, Canada, Chaire industrielle CRSNG Polytechnique – UQAT, pp.1–50.
- Bussière, B., Bois, D., Benzaazoua, M. (1997). Valorisation des résidus miniers générateurs de drainage minier acide par la désulfuration. Compte rendu du 20e Symposium sur les eaux usées, 9e Atelier sur l'eau potable et 13e Congrès de l'Est du Canada sur la qualité de l'eau (ACQE) Collection Environnement de l'Université de Montréal, 10 (1997), pp. 275-289
- Bye, A.R. (2011). Case studies demonstrating value from geometallurgy initiatives. In Proceedings of the International Geometallurgy Conference, Brisbane, Australia, 5–7 September 2011; Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne, Australia, 2011; pp. 3–90.

- Cai, M.F., Dang, Z., Chen, Y.W., Belzile, N. (2005). The passivation of pyrrhotite by surface coating. *Chemosphere* 61:659–667
- Callender, E. (2003). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105.
- Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotti, G., Lucchetti, G. (2013). The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: indications from bulk leaching tests. *Journal of Geochemical Exploration* 132: 188-200.
- Carranza, E.J.M. (2011). Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. *J. Geochem. Explor.* 110,167–185.
- Castelli, S., Cloutier, V., Blanchette, D. (2011). Hydrogéochimie et qualité de l'eau des sources associées aux eskers de l'Abitibi, Québec. *Geohydro 2011, Congrès conjoint CANQUA et AIH-CNC, Québec, 28-31 août 2011.*
- Caumon, G., Collon-Drouaillet, P., Carlier, Le., de Veslud, C., Viseur, S., Sausse, J. (2009). Surface-based 3D modeling of geological structures. *Mathematical Geosciences* 41 (8), 927–945.
- CCME (1999). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments : protection de la vie aquatique. Mis à jour en 2002.*
- CCME (2006). Comité fédéral-provincial territorial sur l'eau potable. *De la source au robinet : Guide d'application de l'approche à barrières multiples pour de l'eau potable saine.* Winnipeg: Conseil canadien des ministres de l'environnement. www.ccme.ca
- CCME (2007). *For the protection of aquatic life 2007.* In: *Canadian environmental quality guidelines, 1999*, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, Winnipeg.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). (2008). *Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide,*

Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 19 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). (2011). Détermination des métaux: méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 - Mét 1.2, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 32 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). (2012). Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 - Mét 1.2, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 36 p.

Chapman, D. (1992). Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring, Londres, UK, Chapman & Hall Ltd, 584 p.

Charbonneau, P. (2014). Analyse des pratiques de valorisation des rejets miniers. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke.

Chen, H.Y., Teng, Y.G., Lu, S.J., Wang, Y.Y., Wang, J.S. (2015) Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Sci. Total Environ.*, 512–513 (2015), pp. 143-153

Choi, K., Kim, S., Hong, G. and Chon, H. (2012). Distribution of Heavy Metals in the Sediments of South Korean Har-bors,” *Environmental Geochemical Health*, Vol. 34, No. 1, pp. 71-82.

Chopard, A. (2017). Évaluation environnementale de minerais sulfurés polymétalliques basée sur une approche minéralogique pluridisciplinaire. (Thèse de Doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec).

Christophoridis, C., Dedepsidis, D., Fytianos, K. (2009). Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf. N. Greece. Assessment using pollution indicators. *J. Hazard. Mater.* 168, 1082-1091.

- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J. Hydrol.* 353:294–313.
- Collins, R.N. et Kinsela, A. S. (2010). The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere*, vol. 79, no 8, p. 763-771. Disponible à partir de : <http://www.sciencedirect.com/science/article/S0045653510002602>
- Collon, P. (2003). Évolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ. Mémoire de thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine le 21 octobre 2003.
- Cornu, S. et Clozel, B. (2000). Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Étude et Gestion des Sols*, 3, p. 179-189.
- Coullery, P. (1997). Gestion des sols faiblement pollués par des métaux lourds. *Revue Suisse Agric.*, 29, 6, 299-305.
- Coward, S.; Dowd, P.A. (2015). Geometallurgical models for the quantification of uncertainty in mining project value chains. In *Proceedings of the APCOM Conference, Fairbanks, AK, USA, 23–27 May 2015; Society of Mining Engineers: Englewood, CO, USA, 2015; pp. 360–369.*
- Cravotta, III, C.A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: geochemical controls on constituent concentrations. *Appl. Geochem.* 23 (2), pp. 203–226.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., Gonzalez, I. (2001). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Appl. Geochem.* 16, pp. 803–819.
- Decena, S.C.P., Arguilles, M.S., Robel, L.L. (2018). Assessing heavy metal contamination in surface sediments in an urban river in the Philippines. *Pol. J. Environ. Stud.* 27: 1983-1995.

- Derron, M.H. (1999). Interaction eau-roche de basse température: géochimie des métaux dans l'altération météoriques des roches mafiques alpines. Thèse de doctorat, Université de Lausanne.
- Derron, M.H., Hunziker, J. et Pfeifer, H.R. (2002). Géochimie des eaux acides de l'ancienne mine de cuivre de Libiola (Ligurie, Italie). *Bull. Soc. vaud. Se. nat.* 88.2: 175-194.
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120–132.
- Dominy, S.C.; O'Connor, L.; Parbhakar-Fox, A.; Glass, H.J.; Purevgerel, S. (2018). Geometallurgy—A Route to More Resilient Mine Operations. *Minerals*, 8, 560.
- Donovan, J. J., Leavitt, B., Werner, E., Perry, E., Mccoy, K. (2000). Long-term hydrogeological and geochemical response to flooding of an abandoned below-drainage Pittsburg coal mine, West Virginia University, 19 p.
- Doucet, P., Goutier, J., Melançon, M. et Ste-Croix, L. (2007). L'Abitibi: un centenaire d'exploration et de succès miniers, carte au 1 : 500 000 localisant les mines de métaux précieux et usuels ainsi que des carrières qui furent exploitées au cours du XXIème siècle dans les provinces de l'Abitibi et du Pontiac. Ministère des Ressources Naturelles du Québec.
- Down, C.G. et Stocks, J. (1977). *Environmental Impact of Mining*. John Wiley & Sons, New York – Toronto.
- Dyke, A.S et Prest, V.K. (1987). « Late Wisconsinian and Holocene History of the Laurentide Ice Sheet », *Géographie Physique et Quaternaire*, vol. 41, n° 2, p. 237-263.
- Eary, L.E., Rai, D. (1987). Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*. 21, pp.1187-1193.
- Ehrig, K. (2018). Geometallurgy - What do you really need to know from exploration through to production. In *We are Metallurgists, Not Magicians*; Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne, Australia, 2018; pp. 33–36.

- El-Amier YA, Elnaggar AA, El-Alfy MA (2017) Evaluation and mapping spatial distribution of bottom sediment heavy metal contamination in Burullus Lake, Egypt. *EJBAS* 4:55–66
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kennedy, C., Parwani, R., Graham, S. (2019). The role of hardpan formation on the reactivity of sulfidic mine tailings: A case study at Joutel mine (Québec). *Sci. Total Environ.*, 654, 118–128.
- Elluin, M., Host, S., Krakowiak, D. (2005). *Atelier Santé Environnement-IGS-ENSP*.
- Elshehy, M., Meon, G. (2011). Climate Change Impacts on Water Quality Indices of the Southern Part of Aswan High Dam Reservoir, Lake Nubia. Fifteenth International Water Technology Conference, IWTC-15 2011, Alexandria, Egypt, p. 17.
- Environnement Canada et ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. (2007). *Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec et cadres d'application : prévention, dragage et restauration*. 39 p.
- Environnement Canada. (2013a). *Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 1999 : une loi renforcée pour le prochain millénaire*. Repéré à <http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=Fr&xml=79E9C86C-4988-E915-692B-F44BC5D2228B>.
- Erguler, Z.A., Kalyoncu Erguler, G. (2015). The effect of particle size on acid mine drainage generation: Kinetic column tests. *Minerals Engineering* 76, pp.154–167.
- Éthier, M.-P. (2009). Effet de la température sur les phénomènes géochimiques et la réactivité des minéraux impliqués dans la génération de drainage minier acide et de drainage neutre contaminé. Recherche effectuée dans le cadre du cours GML6003-Séminaire de géomatériaux, Automne 2009, 50 p.
- Éthier, M.-P. (2011). Évaluation du comportement géochimique en conditions normale et froides de différents stériles présents sur le site de la mine Raglan (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de <https://publications.polymtl.ca/553/>

- Evangelou, V. P. (1996). Oxidation Proof Silicate Surface Coating on Iron Sulfides. United States Patent: 5,494,703. U.S.A.: 1-14.
- Eyheraguibel, B. (2004). Caractérisation des substances humiques biomimétiques. Effets sur les végétaux. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique, Toulouse.
- Faust, S.D., Aly, O.M. (1981). Chemistry of natural waters. Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- Felmy, Griven and Jenne (1984). MINTEQ: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. National Technical Information. Services, Springfield, Virginia.
- Feng, H., Han X., Zhang, W.G., and Yu L.Z. (2004). A Preliminary Study of Heavy Metal Contamination in Yangtze River Intertidal Zone Due to Urbanization. Marine Pollution Bulletin, Vol. 49, No. 11-12, pp. 910-915.
- Ferguson, K. & Morin, K. (1991). «The prediction of acid rock drainage - Lessons from the database». In Second international conference on the abatement of acidic drainage. Conference proceedings (Montreal, Quebec), p. 83-106. Quebec Mining Association, Ottawa.
- Field, A.P. (2005). Discovering statistics using SPSS (2nd edition). London: Sage.
- Foudeil, S., Bounouira H., Embarch K., Ait Lyazidi S., Beniyaich F., Mustapha H.(2013). Evaluation de la pollution en métaux lourds dans l'Oued Sebou (Maroc), Science Lib Editions Mersenne, 5 (13090), 29 p.
- Franco, A., Fu, W., Trapp, S. (2009). Influence of soil pH on the sorption of ionizable chemicals : Modeling advances. Env Toxicol Chem 28 : 458-464
- Franco-Uría, A., López-Mateo, C., Roca, E., Fernández-Marcos, M.L. (2009). Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain J. Hazard. Mater., 165 (2009), pp. 1008-1015
- Frostdad, S., Klein, B., Lawrence, R.W. (2002). Evaluation of laboratory kinetic test methods for measuring rates of weathering. Mine Water and the Environment 21:183–192

- Frostad, S.R., Price, W.A. et Bent, H. (2003). Operational NP determination accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. In: Spiers, G., Beckett, P., Conroy, H. (Eds.), *Mining and the environment*, Sudbury 2003. Laurentian University, Sudbury, Ontario, pp : 231–237
- Galuszka, A., Migaszewski, Z.M. (2011). Geochemical background - an environmental perspective. *Miner* 42(1): 7–17
- Gamsonré, C. (2014). *Gestion terrestre des sédiments de dragage et processus biophysicochimiques impliqués*. Mémoire de Doctorat, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec, Canada, 382 p.
- Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G. et Thevenot, D.R. (2001) – Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain, *Techniques Sciences et Méthodes*, N° 5, pp. 30-39.
- Garnier, R. (2005). *Toxicité du plomb et de ses dérivés*. EMC (Elsevier SAS, Paris), Toxicologie – Pathologie professionnelle, 16-007-A-10.
- Gaur, V.K., Gupta, S.K., Pandey, S.D., Gopal, K., Misra, V. (2005). Distribution of heavy metals in sediment and water of River Gomti. *Environ. Monit. Assess.* 102, 419–433.
- Geovia (2014). Surpac.URL, <http://www.geovia.com/products/Surpac>.
- Giri, S., Singh, G., Gupta, S.K., Jha, V.N., Tripathi, R.M. (2010). An Evaluation of Metal Contamination in Surface and Groundwater around a Proposed Uranium Mining Site, Jharkhand, India. *Mine Water and the Environment* 29(3), 225-234.
- Godbout, J. (2012). *Réactivité des remblais miniers cimentés contenant de la pyrrhotite et étude de paramètre d'influence d'importance telle la passivation des surfaces et les propriétés hydrogéologiques*. Thèse, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.
- Gogtay, N.J., Thatte, U.M. (2017). Principles of correlation analysis. *J Assoc Phy Ind* Vol. 65.

- Goher, M.E., Hassan, A.M., Abdel-Moniem, I.A., Fahmy, A.H., El-sayed, S.M. (2014). Evaluation of surface water quality and heavy metal indices of Ismailia Canal, Nile River, Egypt. *Egypt. J. Aquatic Res.* 40 (3), 225-233.
- Golden Software, I. (2019). *Voxler Quick Start Guide 3D Data Visualization*.
- Goossens, Pierre J. (2004). *Métaux et minerais industriels : produits miniers*, les éditions de l'Université de Liège.
- Goutier, J. et Melançon, M. (2007). *Compilation géologique de la Sous-province de l'Abitibi (version préliminaire)*. Ministère des Ressources naturelles et de la Faune, Québec; échelle 1/500000.
- Grambow, B., Michel N. (2006). « Solubilité des solides dans l'eau : propriété de surface ou du solide » [archive] [PDF], Les 6e Journées scientifiques de Marcoule, 15 – 19 /5/ 2006, p. 1, 53 p., Subatech, Nantes.
- Grimsrud, T.K, Peto J. (2006). Persisting risk of nickel related lung cancer and nasal cancer among Clydach refiners. *Occup Environ Med* 63:365– 366.
- Guarino, C., Zuzolo, D., Marziano, M., Baramonte, G., Morra, L., Bevotti, D., Gresia, D., Robortella, S., Cicchella, D., Sciarrillo, R., Castiglione, S. (2019). Identification of native-metal tolerant plant species in situ: Environmental implications and functional traits. *Sci. Total Environ.* 3156-3167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.343>.
- Guerra-Garcia, J.M., Garcia-Gomez, J.C., (2005). Assessing pollution levels in sediments of a harbor with two opposing entrances. *Environmental implications. J. Environ.Manage.* 77, 1 -11.
- Guidelines for Drinking-water Quality (2011). 4th Edition. World Health (WHO) Organization.
- Hageman, P., & Smith, K. (2005). Comparison of mine waste assessment methods at the Rattler Mine Site, Virginia Canyon, Colorado. In *National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation* (pp. 470–486).
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001.

- Hakkou, R., Benzaazoua, M., et Bussière, B. (2008). "Acid mine drainage at the abandoned kettara mine (Morocco): 2. mine waste geochemical behavior." *Mine Water and the Environment* 27, 160-170.
- Hammarstrom, J.M., Smith, K.S. (2000). Basics of solids Geochemistry and characterization. Chapter 2 In *Geoenvironmental Analysis of Ore Deposits*, notes from Short Course at the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, May 21, 2000, Denver, CO. 63 p.
- Haque, K.E. (1992). Amendments for the control of acid mine drainage. Rapport CANMET MSL 92-14, Mineral Sciences Laboratories, Ottawa, Ontario.
- Hawkes, H.E., Webb, J.S. (1962). *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper, New York.
- ISO (International Organization for Standardization), 2005. *Soil Quality — Guidance on the Determination of Background Values*. International Standard ISO 19258: 2005(E) 24 pp.
- Haynes, M.W. (2016). *Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 97, CRC Press/Taylor and Francis, 2016, 2652 p. (ISBN 1498754287), « Abundance of elements in the Earth's crust and in the sea », p. 2402 (14-17).
- Heidel, C., & Tichomirowa, M. (2011). The isotopic composition of sulfate from anaerobic and low oxygen pyrite oxidation experiments with ferric iron. *Chemical Geology*, 281, pp. 305-316.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L. et Ulrich, E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of The Total Environment*, 312(1-3): 195-219.
- Herut, B., Hornung, H., Krom, M.D., Kress, N., Cohen, Y. (1993). Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Mar. Poll. Bull.* 26 (12), 675–682.
- Horn, M. K., Adams, J. A. S. (1966). Computer-derived geochemical balances and elements abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 279–297.
- Hornberger, R.J., Brady, K.B.C. (1998). Kinetic (leaching) tests for the prediction of mine drainage quality. In: Brady KBC (ed.) *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania*. Pennsylvania. 1-7 to 7–54

- Horowitz, A.J. and Elrick, K.A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition of trace element chemistry. *App. Geochem.*, 2, 437–451.
- Howard, A. G. (1998). *Aquatic Environmental Chemistry*. Oxford Science Publications, Oxford, 90 p.
- HSDB (2002). Cobalt. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- Hudson-Edwards, K.A., Shell, C., Macklin, M.G. (1999). Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, Vol. 14, p. 1015-1030
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Brewer, P.A., Dennis, I.A. (2008). Assessment of metal mining-contaminated river sediments in England and Wales. Science Report: SC030136/SR4, Environment Agency, Bristol, UK
- Hurlbut, C. , & Klein,C. (1982). *Manual of Mineralogy* (after James J. Dana). John Wiley & Sons, New York. 596 p.
- Imreh, L. (1984). *Sillon de Lamothe-Vassan et son avant-pays méridional: synthèse volcanologique, Litho-stratigraphique et gîtologique*. Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec, MM 82-04, 72 pages.
- Intrepid Geophysics (2014). GeoModeller, URL: <http://www.intrepidgeophysics.com/ig/index.php?page=geomodeller>
- Jambor, J.L. (2003). Mine-waste mineralogy and mineralogical perspectives of acid base accounting. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, pp. 117–146.
- Jamieson, H.E., Walker, S.R., Parsons, M.B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *Appl. Geochem.* 57, p.85 - 105.
- Jeannot, R., Sabik, H., Sauvard, E., Dagnac, T., Dohrendorf, K. (2002). Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and

- liquid chromatography with mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, Vol. 974, issues 1-2, pp. 143-159.
- Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M., Mocquot, B. (1995). Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration. Publication ADEME, 208p
- Kabata-Pendias, A. (2001). Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition CRC Press, Boca Raton, USA.
- Kabata-Pendias, A. and Adriano, D.C. (1995). Trace metals. p. 139-167. In J.E. Rechcigl (ed.) Soil amendments and environmental quality. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants, Arsenic, C R C Press. 2nd Ed, pp. 203-209.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1986). Trace Elements in Soils and Plants CRC Press, Inc., Boca Raton (1986), p. 315
- Kadem Dhaou-El-Djabine (2005). Évaluation du comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (EL-HADJAR – ANNABA – EST ALGÉRIEN). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux, Mémoire de Doctorat, Université de Constantine, 111 p.
- Kaiser, H. F. (1974). An index of factorial simplicity. *Psychometrika*, 39, 31–36.
- Keshavarzi, B., Tazarvi, Z., Rajabzadeh, M.A., Najmeddin, A. (2015). Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz, Iran *Atmos. Environ.*, 119, pp. 1-10
- Kim, J.H., Gibb, H.J., Howe, P.D. (2006). Cobalt and inorganic cobalt compounds Concise International Chemical Assessment Document, vol. 69, World Health Organization.
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A. et Pacellil, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, pp. 300-304.

- Kotas, J., and Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution* 107: 263-283.
- Kouamé, K.D, Yapo, O.B., Méité L. (2016). Contamination des sédiments d'une lagune tropicale urbaine par les éléments traces métalliques (As, Cd, Cr, Pb, Zn) : Cas des baies lagunaires de la ville d'Abidjan (Côte d'Ivoire). *Int. J. Pure App. Biosci.*, 4(6): 204-217. DOI: <http://dx.doi.org/10.18782/2320-7051.2428>
- Kumar, S., Bharti, V.K., Singh, K.B., Singh, T.N. (2010). Quality assessment of potable water in the town of Kolasib, Mizoram (India). *Environ Earth Sci* 61(1):115–121.
- Kwong, Y.T.J., Ferguson, K.D. (1997). Mineralogical changes during NP determinations and their implications. In: *Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON. pp. 435-447.
- Lagarde, J. (1995). *Initiation à l'Analyse des Données*. Ed. Dunod: Paris.
- Lalvani Shashi, B., Deneve Barbara, A. and Weston Alan. (1990). Passivation of pyrite due to surface treatment. *Fuel*. Vol.69: (12): 1567-1569.
- Landrot, G., Ginder-Vogel, M. et Sparks, D.L. (2009). Kinetics of Chromium (III) Oxidation by Manganese (IV) Oxides Using Quick Scanning X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (Q-XAFS). *Environmental Science & Technology*, vol. 44 (1), pp. 143-149.
- Laperche, V., Dictor, M.C., Clozel-Leloup, B. (2004). *Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués*. Orléans, France: BRGM.
- Lawrence, R. W. (1990). Prediction of the behaviour of mining and processing wastes in the environment. In *Proc. Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes*, F. Doyle (ed.), Soc. For Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO. pp. 115-121.
- Lawrence, R.W., & Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In *Proceedings of the 4th Int. Conf. On Acid Rock Drainage*. MEND, NRC, Ottawa, ON, 1, 451-464.

- Lebart L., Piron M., Morineau A. (2006). *Statistique exploratoire multidimensionnelle : visualisation et inférences en fouilles de données*, Paris : Dunod, 464 p.
- Leduc, L.G., and Ferroni, G.D. (1994). The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *FEMS Microbiol. Rev.* 14:103-120.
- Leon, E.A.; Westhuizen, C.; Du, L. (2015). Acid mine and metalliferous drainage (AMD); sample selection an intricate task. In *Proceedings of the 10th International Conference on Acid Rick Drainage and IMWA Annual Conference*, Santiago, Chile, 21–24 April 2015; pp. 1–10.
- Lepeltier, C. (1969). A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation *Econ. Geol.*, 64 (1969), pp. 538-550.
- Levina, A., Codd, R., Lay, P.A. (2006). Chromium in cancer and dietary supplements. Centre for Heavy Metals Research and Centre for Structural Biology and Structural Chemistry, School of Chemistry, The University of Sydney, Sydney NSW, Australia.
- Leys, C., Ley, C., Klein, O., Bernard, P., & Licata, L. (2013). Detecting outliers: Do not use standard deviation around the mean, use absolute deviation around the median. *Journal of Experimental Social Psychology*, 49(4), 764–766. doi:10.1016/j.jesp.2013.03.013
- Lindsay, M.B.J., Blowes, D.W., Condon, P.D., Ptacek, C.J. (2009). Managing pore-water quality in mine tailings by inducing microbial sulfate reduction. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7086–7091.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings *Appl. Geochem.*, 57, pp. 157-177.
- Lisa, O., Kirsten, C., Nora, S., Malibongwe, M., Jenny, W. (2019). Water quality effects on bubble-particle attachment of pyrrhotite, *Miner. Eng.*, 131 (2019), pp. 230 - 236
- Liu, W.H., Zhao, J.Z., Ouyang, Z.Y., Soderlund, L., Liu, G.H. (2005). Impacts of sewage irrigation on heavy metals distribution and contamination in Beijing, China. *Environment International* 31, 805-812.

- Loizeau Veronique (1994). Port autonome Du Havre - Synthèse des connaissances sur l'Estuaire de la Seine-Partie 3-Contamination Chimique (deuxième volet). <https://archimer.ifremer.fr/doc/00104/21553/>
- Loyaux-Lawniczak, S., Lecomte, P., Ehrhardt, J.J. (2001). Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001), pp. 1350-1357.
- Lund, C.; Lamberg, P. (2014). Geometallurgy—A tool for better resource efficiency. *Eur. Geol.* 2014, 37, 39–43.
- Lupescu, A., Jilani, K., Zelenak, C., Zbidah, M., Qadri, S.M., Lang, F. (2011). Hexavalent chromium-induced erythrocyte membrane phospholipid asymmetry *Biometals*; DOI 10.1007/s10534-011-9507-5. 25.
- Martin, I. and Cowie, C. (2008). Compilation of data for priority organic pollutants for derivation of Soil Guideline Values. Environment Agency, UK SC050021/SR7. 171pp.
- Masson, M., Blanc, G., Schafer, J., Parlanti, E. et Le Coustumer, P. (2011). Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. *Science of The Total Environment*, vol. 409 (8), pp. 1539-1549.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C. (2000). Geochemical background – can we calculate it? *Environ. Geol.*, 39 (2000), pp. 990-1000.
- McLaughlin M.J., Zarcinas B.A., Stevens D.P. et Cook N. (2001). Soil testing for heavy metals. *Communication in Soils Science and Plant Analysis*, vol. 31, p. 1661- 1700.
- McNear J.D.H., Tappero R. et Sparks D.L. (2005). Shining light on metals in the environment. *Elements*, Vol.1, pp. 211-216.
- Mejía-Herrera, P., Royer, J.J., Caumon, G., Cheilletz, A. (2015). Curvature attribute from surface-restoration as predictor variable in Kupferschiefer copper potentials. *Nat.Resour. Res.* 24, 275–290.

- Miller, S. D., Jeffery, J. J. et Wong, J. W. C. (1991). Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, Canada: p. 489-506.
- Mills A.L. (1999). The role of bacteria in environmental geochemistry. The environmental geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issue, Plumlee, Geoffrey S. and Logsdon, Mark J. (eds), Society of Economic Geologists, 125- 132.
- Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune (MRNF), 2012. Aperçu géologique, Province du Supérieur.
- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEP). (2008). Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales: Cahier 1 - Généralités. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 58 p.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC). (2019). Direction de l'eau potable et des eaux souterraines. Guide d'interprétation du Règlement sur la qualité de l'eau potable, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. 2019. 124 pages.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC). (2012). Directives 019, 105 p.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC). (1998). Critères applicables au cas de contamination des eaux souterraines.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC). (2004). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.
- Miquel G. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. AN (onzième législature), N° 2979, Sénat (2000-2001), N°261, 365 p.

- Modèlaur (2007). Étude pétrographique Association minéralogique de l'or et altérations, p.34.
- Mohan, S.V., Nithila, P., Reddy, S.J. (1966). Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index J. Environ. Sci. Health A, 31, pp. 283-289
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., et Jambor, J.L. (2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. Applied Geochemistry, 20: 539-659.
- Moodley, I., Sheridan, C.M., Kappelmeyer, U., Akcil, A. (2018). Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste (by-products). Miner. Eng. (126), 207–220.
- Morin, K.A., Hutt, N.M. (1997). Prediction of mine site-drainage chemistry through closure using operational monitoring data, Journal of Geochemical Exploration, 73, 123-130.
- Morin, K.A. et Hutt, N.M. (1994). Observed Preferential Depletion of Neutralization Potential Over Sulfide Minerals in Kinetic Tests: Site-Specific Criteria for Safe NP/AP ratios, presented at the international and Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburg, USA, pp. 148-156.
- Müller G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. Geology Journal, 2, 109-118.
- Müller G. (1981). The heavy metal pollution of the sediments of Neckars and its tributary: a stock taking. Chemical Zeitung, 105, 157-164.
- Mustin, C., Berthelin, J., Marion, P. and De Donatop, P. (1992). Corrosion and electrochemical oxidation of a pyrite. by Thiobacillus ferrooxidans. Appl. Environ. Microbiol. Vol.544: 1175–182.
- Ndembo Longo, J. (2009). Apport des outils hydrographiques et isotopiques à la gestion de l'aquifère du Mont Amba Thesis. Université d'Avignon, France.

- Neal, C., Neal, M., Hill, L., & Wickham, H. (2006). The water quality of the River Thames Basin of south/south-eastern England. *Science of the Total Environment*, 360(1–3), 254–271.
- NEDEM (2009). MEND report 1.20.1. Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials. By Price, W.A. CANMET, Natural resources Canada, Canada.
- Ngaram, N. (2011). Contribution à l'étude analytique des polluants (en particulier de type métaux lourds) dans les eaux du fleuve Chari lors de sa traversée de la ville de N'Djamena. *Chimie analytique*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- Nicholson, R. V. (2004). Overview of near neutral pH drainage and its mitigation: results of a MEND study. MEND Ontario workshop, Sudbury, Canada, May 2004.
- Nicholson, R. V., Williams, G., Rinker, M. J., et Swarbrick, B. (2003). "Implications of Non-Acid Metal Leaching on Mine Rock Management at a Nickel Mine in Permafrost Terrain: 1 -Mine Rock Evaluation", *Proceedings of the Sudbury 2003 Mining and the Environment International Conference*, pp.535-541.
- Nicholson, R.V. (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Mineralogical Association of Canada, pp. 163–183.
- Nordstrom D.K. (1982). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters; some stability relations in the system Al (sub 2) O (sub 3) -SO (sub 3) -H (sub 2) O at 298 K. *Geochim. Cosmoch. Acta* 46. 4: 681-692.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16
- Nordstrom, P. L. (1982). Occurrence and quality of groundwater in the Cretaceous aquifers of north-central Texas. *Texas Water Development Board Report 269*, Vol. 1, 61 pp.

- Nowrouzi, M., & Pourkhabbaz, A. (2014). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26, 99.
- Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M.: 1988, 'Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals', *Nature* 333, 134–139.
- Oumar, B., Ekenguele, N. L., Balla, A. O. D. (2014). Évaluation du niveau de pollution par les métaux lourds des lacs Bini et Dang, Région de l'Adamaoua, Cameroun. *Afrique Science*, 10, 184 – 198.
- Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y. (2013). Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area *Mar. Pollut. Bull.*69, pp. 137-149
- Palmer, C. D., & Puls, R. W. (1994). Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. Office of Research and Development, USEPA/540/5-94/505.
- Pandey, J., Singh, R. (2015). Heavy metals in sediments of Ganga River: up and downstream urban influences. *Appl. Water. Sci.* 1, 2015.
- Panigrahy, B.P., Singh P.K., Tiwari, A.K., Kumar, B., Kumar, A. (2015). Assessment of heavy metal pollution index for groundwater around Jharia coalfield region, India. *J Bio Env Sci* 6(3):33–39.
- Paradis, S.J. (2007). Géologie des formations en surface et histoire glaciaire, Lac Blouin, Québec; Commission géologique du Canada, carte 2017A, échelle 1/100.000.
- Parbhakar-Fox, A., Lottermoser, B., Bradshaw, D.J. (2013). Cost-effective means for identifying acid rock drainage risks: integration of the geochemistry-mineralogy-texture approach and geometallurgical techniques, the Second AusIMM International Geometallurgy conference /Brisbane, QLD, 30 September - 2 October.
- Parbhakar-Fox, A., Lottermoser, B.G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Miner. Eng.* 82, 107–124.

- Parbhakar-Fox, Anita; Fox, Nathan; Jackson, Laura; Cornelius, Rebekah. (2018). "Forecasting Geoenvironmental Risks: Integrated Applications of Mineralogical and Chemical Data." *Minerals* 8, no. 12: 541.
- Pashkevich, M.A., Petrova, T.A. (2017). Reclamation by Containment : Polyethylene-Based Solidification. In : Bech, J., Bini, C., Pashkevich, M.A. (eds.) *Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils*, Elsevier Inc. In press. DOI : 10.1016/B978-0-12-809588-1.0008-6
- Perkins, E. H., Nesbitt, H. W., Gunter, E. D., St-Arnaud, L. C. et Mycroft, J. R. (1995). Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acidic drainage from waste rocks. *Rapport NEDEM 1.42.1*.
- Pétel, K. (2017). Évaluation en laboratoire de recouvrements spécifiquement adaptés au contrôle du drainage neutre contaminé (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal).
- Pfeifer H.-R. (1977). A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks. *Bull, Suisse Min. Pétr.* 57. 3: 361-396.
- Plante, B. (2004). Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide. Mémoire de maîtrise inédit en sciences appliquées (Génie minéral) Département des génies civil, géologique et des mines. Université de Montréal, Québec, Canada.
- Plante, B. (2010). Evaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. Thèse de doctorat inédite, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2010a). Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 2-21. doi:10.1007/s10230-010-0127-z.
- Plante, B., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2011). Kinetic Testing and Sorption Studies by Modified Weathering Cells to Characterize the Potential to Generate Contaminated Neutral Drainage. *Mine Water and the Environment*, 30(1), 22-37. doi: 10.1007/s10230-010-0131-3.

- Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 114, March 2012, Pages 57–69.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kandji, E.-H.-B., Chopard, A. et Bouzahzah, H. (2015). Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7882-7896.
- Plumlee, G.S. (1999). The environmental geology of mineral deposits. In: G.S. Plumlee et M.J. Logsdon (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Economic Geology Society Inc, Littleton, pp. 71-116.
- Pohlmann, J.T. (2004). Use and interpretation of factor analysis in The Journal of Educational Research: 1992-2002. *Journal of Educational Research*, 98(1), 14-22.
- Prasad, M.; Sunitha, V.; Sudharshan Reddy, Y.; Suvarna, B.; Muralidhara Reddy, B.; Ramakrishna Reddy, M. (2019). Data on water quality index development for groundwater quality assessment from Obulavaripalli Mandal, YSR district, A.P India. *Data Brief* 2019, 24, 103846.
- Price, W.A., et Y.T.J. Kwong. 1997. Waste rock weathering, sampling and analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment database, *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, B.C., Canada, May 31-June 6, 1997, p. 31-45
- Price, W. A., Morin K. et Hutt, N. (1997). *Guidelines for the Prediction of Acid Rock Drainage and Metal Leaching for Mines in British-Columbia: Part II - Recommended Procedures for Static and Kinetic Testing*. Conférence présentée à la 4e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, B.C.
- Ramesh, K. and Gowri, V.S. (2012). Silicate or calcite weathering in wet dry climate in lower Varahanadi basin, Tamilnadu, India—A determinant in global warming. doi:10.6088/ijes.00202030098.

- Ramirez, M., Massolo, S., Frache, R. et Correa J.A. (2005). Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin* 50:62–72.
- Règlement (UE) 301/2014 de la commission du 25 /3/2014 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne les composés du chrome (VI) a été publié au Journal Officiel L 30 du 26/03/2014.
- Reimann C. & De Caritat P. (2004). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *-Sci. Total Environ.* 337: 91-107.
- Reimann, C., and P. Filzmoser. (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: Death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology* 39, no. 9: 1001–1014.
- Reimann, C., De Caritat, P. (2017). Establishing background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.* 578, 633-648.
- Reimann, C., de Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337 (1–3), 91–107.
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., Caritat, P. (2018). GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soils – Volume 88, Part b, pp. 302-318
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., Dutter, R. (2008). *Statistical Data Analysis Explained. Applied Environmental Statistics with R.* Wiley, Chichester 343 pp.
- Reimann, C., Garrett, R.G. (2005). Geochemical background – concept and reality *Science of the total Environment.*, 350, pp. 12-27

- Reimann, C., P. Filzmoser, and R.G. Garrett. (2005). Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment* 346, no. 1–3: 1–16.
- Ren, Z., T. Sun, C.-H. Zhang, and H. H. Zhou (2015). Asymptotic normality and optimalities in stimation of large Gaussian graphical model. *The Annals of Statistics* 43 (3), 991–1026.
- Riba I., Del Valls T.A., Forja J.M., Gomez-Parra A. (2002). "Evaluating the heavy metal contamination in sediments from the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar mining spill (SW Spain): a multivariate analysis approach" *Environ, Monit, Assess*, 77, pp.191–207.
- Ripley, E.A., Redman, R.E. et Crowder A.A. (1996). *Environmental effects of mining*. Trad. de: eng. Delray Beach, FL. St. Lucie Press. 356 p.
- Robitaille, A. et Allard, M. (2007). *Guide pratique d'identification des dépôts de surface au Québec*, 2è édition, Québec, Les publications du Québec, 119 p.
- Rothwell, K.A., Cooke, M.P. (2015). A comparison of methods used to calculate normal background concentrations of potentially toxic elements for urban soil *Sci. Total Environ.*, 532, pp.625-634.
- Rousseeuw, P.J., Croux, C. (1993). Alternative to the median absolute deviation. *Journal of the American Statistical Association*. 88(424) : 1273-1283
- Roussel, C., Bril, H., Fernandez, A., (1999). Evolution of sulphides-rich mine tailings and immobilization of As and Fe – Evolution des stériles miniers riches en sulfures et immobilization de As et Fe. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, Vol. 329, p. 787-794.
- Rubio B., Nombela, M.A. et Vilas, F. (2000). Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40, pp. 968-980.
- Salvarredy M. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers : Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat, Univ. Toulouse, 379 p.

- Santé Canada (2019). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada – Tableau sommaire. Bureau de la qualité de l'eau et de l'air, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa, Ontario.
- Saporta, G., « Probabilités, Analyse des Données et Statistique », Technip, 2006.
- Schaider, L.A., Senn, D.B., Estes, E.R., Brabander, D.J., Shine, J.P. (2014). Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: temporal variability and the role of iron oxides. *Sci. Total Environ.* 490, 456–466.
- Schroeder, D. C., and G. F. Lee. (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 4: 355-365.
- Schütz, L. et Rahn, K.A. (1982). Trace Elements concentration in erodible soils. *Atmospheric Environment*, 16(1): 171-176.
- Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., & Smedley, P. (2005). Essentials of Medical Geology, impacts of the natural environment on public. *Health*, 144, 890–891.
- Servant, J. (1982). Atmospheric trace elements from natural and industrial sources. Res. Memo. Monitoring Assessment Res. Centre. Rep. 27. Chelsea College, Univ. London.
- Shotyk, W. (1996). Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environmental Reviews*, 4:149-183.
- Shotyk, W., Blaser, P., Grunig, A. et Cheburkin, A.K. (2000). A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Science of the Total Environment*, 249 (1-3): 281-295.
- Sigg, L, Behra, Ph., Stumm, W. (2000). *Chimie des Milieux Aquatiques* (3rd ed.), Dunod, Paris.
- Singer, P.E., Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science* 167, 1121–1123.

- Sirajudeen, J., Arulmanikandan, S., Manivel, V. (2015). Heavy metal pollution index of groundwater of Fathima Nagar area near Uyyakondan Channel, Tiruchirappalli District, Tamilnadu, India. *World J Pharm Pharm Sci* 4(1) : 967–975.
- Sirven, J.B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, pp : 252.
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P. (1997). Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *J. Environ. Qual.* 26, 673–681.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568.
- Smith, K.A. and Paterson, J.E. (1995). Manganese and cobalt. vol, In: Heavy metals in soils, B. J. Alloway Eds, 224-243.
- Sobek, AA, Schuller, W, Freeman, JR, Smith, RM. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minerals (Tech, Rep. No EPA-600/2–78–054). U.S. Environmental Protection Agency.
- Solgi E, Esmaili-Sari A, Riyahi-Bakhtiari A, Hadipour M (2012). Soil contamination of metals in the three industrial estates, Arak, Iran. *Bull Environ Contam Toxicol*; 88:634–8.
- Sorrenti, E. (2007) Étude de la passivation de la Pyrite: chimie de surface et réactivité, Institut National Polytechnique de Lorraine, thèse de doctorat, pp. 245.
- Srinivasamoorthy, K., Nanthakumar, C., Vasanthavigar, M., Vijayaraghavan, K., Rajivgandhi, R., Chidambaram, S., Anandhan, P., Manivannan, R., Vasudevan, S. (2011). Groundwater quality assessment from a hard rock terrain, Salem district of Tamilnadu, India. *Arab J Geosci* 4:91–102. doi:10.1007/s12517-009-0076-7.
- Stantec Consulting Ltd. (2004). Rapport NEDEM 10.1 – Review of water quality issues in neutral pH drainage: Examples and emerging priorities for the mining industry in Canada (November 2004). Natural Resources Canada.

- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N., Schwartz, C. (2006). Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma* 136:912-929
- Stewart, W., Miller, S., Smart, R., Gerson, A., Thomas, J., Skinner, W., (2003). Evaluation of the net acid generation (NAG) test for assessing the acid generating capacity of sulfide minerals. In: Farrell T, Taylor G, editors. *Conférence présentée à la 6e International Conference Acid Rock Drainage (ICARD); July 12–18; Cairns Australia. Victoria: Aus. Inst. Min. Met. Carlton* 1 875776 98 2; p. 617 – 625.
- Subramani, T., Rajmohan, N., Elango, L. (2009). Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environ Monit Assess* 162:123–137. doi:10.1007/s10661-009-0781-4.
- Suresh, G.; Sutharsan, P.; Ramasamy, V.; Venkatachalapathy, R. (2012). Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 84, 117–124.
- Sutherland R (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 39(6):611–627
- Sverdrup, H.U. (1990). *The Kinetics of Base Cation Release due to Chemical Weathering*. Lund University Press.
- Tabelin, C.B., Veerawattananun, S., Ito, M., Hiroyoshi, N., Igarashi, T. (2017). Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: I. Batch leaching experiments and kinetic modeling calculations. *Sci. Total Environ.* 687-698.
- Tabelin, C.B., Igarashi, T., Takahashi, R. (2012). The roles of pyrite and calcite in the mobilization of arsenic and lead from hydrothermally altered rocks excavated in Hokkaido, Japan. *J. Geochem. Explor.* 119, 17–31.
- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology - Research Center for Deep Geological Environments. Retrieved 2017-05-16.

- Tamasi, G., & Cini, R. (2004). Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata. Possible risks from arsenic for public health in the province of Siena. *Science of the Total Environment*, 327, 41-51.
- Tharrault, Y., Mourot, G. et Ragot, J. (2008). Détection et isolation de défauts par analyse en composantes principales robuste. Conférence Internationale Francophone d'Automatique, Bucarest, Roumanie, Septembre 2008.
- Tiwari AK, Maio DM, Singh PK, Mahato MK (2015). Evaluation of surface water quality by using GIS and a heavy metal pollution index (HPI) model in a coal mining area, India. *Bull Environ Contam Toxicol* 95:304–310.
- Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey D.W. (1980). Problems in assessment of heavy metals in estuaries and the formation of pollution index, *Helgol Meeresunters*, 33, 566-575.
- Tonazzio, V. (1998) Approche des mécanismes d'oxydation de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* grâce à la modélisation morpho-chimique de la surface minérale : rôle fondamental des phases superficielles oxydées. Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I, Spécialité Géosciences.
- Torslov, J. et Kortegaard, P. (2012). Risk characterization of nickel in sediments. Draft prepared for Danish Environmental Protection Agency, 80 p.
- Tromelin, A., 2019. Le « faire commun » au nunavik : pour une gestion collaborative et éthique des ressources minières. Mémoire de maîtrise. Université de Sherbrooke.
- Tukey, J.W. (1977). *Exploratory Data Analysis* Addison Wesley, Reading, 506 pp.
- Turekian KK, Wedepohl KH (1961). Distribution of the element in some major units of the earth's crust. *Bull Geol Soc Am* 72:175–192.
- Uh, H. W., Hartgers, F. C., Yazdanbakhsh, M., & Houwing-Duistermaat, J. J. (2008). Evaluation of regression methods when immunological measurements are constrained by detection limits. *BMC immunology*, 9, 59.

- USEPA (1999). Screening Level Ecological Risks Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities. Appendix E: Toxicity Reference Values. EPA 530-D99-001C, vol. 3.
- USEPA (2009). National Primary Drinking Water Regulations. United States Environmental Protection Agency. EPA 816-F-09-004.
- Vega M, Pardo R, Barrado E, Deban L (1998) Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Res* 32:3581–3592.
- Veillette, J.J., 2003. Géologie des formations en surface et histoire glaciaire, Cadillac, Québec, Commission *géologique du Canada*, Carte 2019A, 1 : 100 000. Carte 9.
- Vermette, D. (2018). Approche de caractérisation géo-environnementale axée sur l'utilisation des concepts géométallurgiques (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de <https://publications.polymtl.ca/3069/>
- Villeneuve, M. (2004). Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. Mémoire de maîtrise en génie minéral, École Polytechnique de Montréal (2), 81-87. Doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., et Aubertin, M. (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. Conférence présentée à la 8e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., et Monroy, M. (2003). The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. Conférence présentée au Tailings and mine waste '03. Sweets & Zeitlinger, Vail, CO., USA, pp. 269-279.
- Vincent, O. (1995). Histoire de l'Abitibi-Témiscamingue, Institut québécois de recherche sur la culture, p.29.

- Viti, P., Pace, A., Giovannetti, L. (2003). Characterization of chromium-resistant bacteria isolated from chromium-contaminated soil by tannery activity. *Current Microbiology* 46:1-5.
- Vollgger, S., Cruden, R.A., Ailleres, L., Cowan, E.J. (2015). Regional dome evolution and its control on ore-grade distribution: insights from 3D implicit modelling of the Navachab gold deposit, Namibia. *Ore Geol Rev* 69:268–285. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev>.
- Vriens, B., Peterson, H., Laurenzi, L., Smith, L., Aranda, C., Mayer, K.U., Beckie, R.D. (2019). Long-term monitoring of waste-rock weathering at Antamina, Peru. *Chemosphere* 215, 858–869.
- Vualu, P., Maqsoud, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Ducharme, Y. (2017). Physicochemical quality of water: background study prior of the Milky river sub-basin, Abitibi, Canada. *WSEAS*, Vol. 13, Art.#6, pp.43-48.
- Wang, Q.R., Dong Y., Cui Y., Liu X. (2001). Instances of soil and crop heavy metal contamination in China. *Soil Sediment Contam*; 10:497–510.
- Washington State Department of Ecology. (2009). Guidance for Evaluating Soil Vapor Intrusion in Washington State: Investigation and Remedial Action. Publication no. 09-09-047: 108 p.
- Wedepohl, K.H. (1995). The composition of continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, no. 7, pp. 1217-1232.
- World Health Organization (2011). *Guidelines for Drinkingwater Quality*, 4 th éd., 518 p.
- Yang, Y., Chen, F., Zhang, L., Lui, J., Wu, S., Kang, M. (2012). Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent Shelf. *Mar. Pollu. Bull.* 64, pp. 1947-1955
- Yidana S.M., Ophori D. et Banoeng -Yakubo B. (2008). A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data – The Ankobra Basin, Ghana. *Journal of Environmental Management*, 86, pp. 80- 87.

- Yin, W.; Xue, J.; Li, D.; Sun, Q.; Yao, J.; Huang, S., (2018). Flotation of heavily oxidized pyrite in the presence of fine digenite particles. *Miner. Eng.* 2018, 115, 142–149
- Younger P.L. (2000). Nature and practical implications of heterogeneities in the geochemistry of zinc-rich, alkaline mine waters in an underground F-Pb mine in the UK. *Applied Geochemistry*, 15(9), pp.1383-1397.
- Zakir, H.M. & Shikazono, N. (2011). Environmental mobility and geochemical partitioning of Fe, Mn, Co, Ni and Mo in sediments of an urban river. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.*, 3 (5): 116-126.
- Zarei, I., Pourkhabbaz, A., Khuzestani, R.B. (2014). An assessment of metal contamination risk in sediments of Hara Biosphere Reserve, southern Iran with a focus on application of pollution indicators. *Environ. Monit. Assess.* 186, 6047, 2014.
- Zhang, J., Liu, C.L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes - *Estuarine. coastal and shelf science*, 54, pp. 1051-1070.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. et Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of the Total Environment*, vol. 266, pp. 195-202