



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 la personne autrice 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'autrice ou l'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

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

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Évaluation du comportement géochimique de la co-déposition résidus-
dolomite**

MAXIME AIMÉ AGBANANDOU KAM

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Mai 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Évaluation du comportement géochimique de la co-déposition résidus-dolomite

Présenté par **Maxime Aimé Agbanandou KAM**

en vue de l'obtention du diplôme de Maîtrise ès sciences appliquées

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

Benoît PLANTE, Président du jury

Isabelle DEMERS, membre et directrice de recherche

Carmen Mihaela NECULITA, membre et codirectrice de recherche

Vincent BOULANGER-MARTEL, membre

DÉDICACE

A toi, Maman,
partie le 23 janvier 2026, avant de voir l'aboutissement de ce travail que tu portais dans tes
prières.
Ton amour inconditionnel et tes sacrifices silencieux ont été le souffle qui m'a porté jusqu'ici.
Ce mémoire est le tien.
Repose en paix.

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche n'aurait pu aboutir sans le concours de nombreuses personnes à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance.

Mes premières pensées vont à Dieu, source de toute sagesse, pour la force, la santé et la persévérance qu'il m'a accordées tout au long de ce parcours.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de recherche, la professeure Isabelle Demers, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue et pour avoir guidé mes pas avec rigueur et bienveillance dans le monde fascinant de la géochimie minière. Sa disponibilité, ses conseils éclairés et son accompagnement constant ont été une source d'inspiration tout au long de ce projet. Je remercie également ma codirectrice, la professeure Carmen Mihaela Neculita, pour son expertise, son regard avisé sur mes travaux et ses précieuses orientations scientifiques qui ont contribué à enrichir la qualité de cette étude. Je salue par la même occasion l'ensemble du corps professoral de l'IRME-UQAT pour la qualité des enseignements dispensés, ainsi que tout le personnel administratif pour leur disponibilité et leur accueil toujours bienveillant.

Je remercie sincèrement Focus Graphite Inc. et IOS Géosciences pour leur implication et les échanges constructifs qui ont permis d'ancrer cette recherche dans une perspective industrielle concrète. Une pensée particulière va à ma collègue Javiera Fariás Vacava, avec qui j'ai partagé ce projet avec entraide et complicité.

Mes sincères salutations vont à l'ensemble du personnel de l'URSTM pour leur disponibilité et leur engagement : Sylvette Awoh pour ses précieux conseils, Joël Beauregard, Théo Gaxotte, Cathy Chouinard, Allain Perrault, Julie Beaulieu, Roch Germain, Etienne Bélanger, Jean-Christophe Turcotte et Josée Grenier.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tous mes collègues et amis de l'IRME-UQAT, avec qui j'ai partagé bien plus que des connaissances scientifiques, des moments de vie, d'entraide et de complicité qui resteront gravés dans ma mémoire.

Je traduis enfin toute ma reconnaissance à ma famille, ami(e)s et proches pour leur amour, leurs sacrifices et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

RÉSUMÉ

L'exploitation minière, bien que vecteur de développement économique, génère des quantités importantes de résidus sulfurés dont l'oxydation en présence d'eau et d'oxygène produit le drainage miner acide (DMA), l'une des formes de contamination environnementale les plus persistantes et les plus coûteuses à gérer dans l'industrie extractive. La prévention du DMA à la source par amendement alcalin des résidus sulfurés est reconnue comme une stratégie économique et durable à long terme, nettement préférable aux traitements en aval post-génération dont les coûts d'opération s'étendent sur plusieurs décennies après la fermeture de la mine.

Le projet de mine de graphite du Lac Knife, situé sur la Côte-Nord du Québec, produira des résidus miniers riches en pyrrhotite pour lesquels la valorisation d'un dépôt de dolomite local est envisagée comme stratégie de prévention du DMA à la source par co-déposition dans le parc à résidus. La caractérisation initiale révèle que les résidus du Lac Knife contiendraient à peu près 20 % de minéraux sulfureux, dominés par la pyrrhotite, la pyrite et la sphalérite. La minéralogie des résidus est complétée par les silicates (albite, actinolite, diopside) et les carbonates (calcite, dolomite, ankérite) comme phases neutralisantes. La pyrrhotite (Fe_{1-x}S) est un sulfure acido-soluble particulièrement réactif, dont le taux d'oxydation serait 20 à 100 fois supérieur à celui de la pyrite et son oxydation incomplète génère des espèces soufrées intermédiaires (polysulfures, soufre élémentaire, thiosulfates et tétrathionates) avant leur conversion finale en sulfate.

Les essais statiques chimiques classent l'ensemble des résidus comme potentiellement générateurs d'acidité (PGA) avec un potentiel d'acidité de 207 kg CaCO_3/t , un potentiel de neutralisation de 73 kg CaCO_3/t et un ratio PN/PA de 0,35 pour les résidus initiaux. L'essai statique minéralogique, intégrant les facteurs de réactivité des matériaux carbonatés et silicatés, fournit un résultat nuancé avec un comportement incertain (PN = 194 kg CaCO_3/t , PA = 143,4 kg CaCO_3/t , PN/PA = 1,04), justifiant la mise place d'essais cinétiques en colonnes pour trancher sur le comportement géochimique réel à long terme.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette étude était de déterminer et comprendre les processus géochimiques impliqués dans la co-déposition des résidus miniers riches en pyrrhotite avec la dolomite, dans l'optique de retarder ou d'empêcher l'apparition du DMA. Cet objectif se déclinait en trois objectifs spécifiques : (1) déterminer l'effet des configurations de co-déposition résidus résidus-dolomite sur les réactions d'oxydation et de neutralisation, (2) suivre l'évolution de la

spéciation du soufre dans les conditions oxydantes et anoxiques lors des processus d'oxydation et de neutralisation de la pyrrhotite, et (3) évaluer l'impact des conditions anoxiques/anaérobies sur la réponse géochimique observée dans les différents scénarios de co-déposition.

Pour atteindre ces objectifs, des essais cinétiques en colonnes ($D = 14$ cm, $h = 60$ cm) ont été conduits sur une durée de dix mois selon huit configurations expérimentales : une colonne de résidus seuls (C1), une colonne de dolomite seule (C2), une colonne de résidus amendée en matière organique (sciure de bois, C3), trois colonnes en mélange homogène (amendement) résidu-dolomite aux ratios PN/PA = 0,3 (C4), 0,4 (C9) et 0,6 (C10), et deux colonnes en dépôt de couches successives aux ratios PN/PA = 0,6 (C5) et 0,4 avec matière organique (C8). Les colonnes étaient rincées mensuellement avec 2 L d'eau déionisée et les lixiviats collectés après 7 jours de drainage pour des analyses géochimiques complètes incluant les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité électrique, acidité, alcalinité), les espèces soufrées (sulfates, thiosulfates, tétrathionates, soufre total), les métaux majeurs (Fe, Fe^{2+} , Ca, Mg, Mn) et les métaux traces (Zn, Cu, Ni, As, Pb). Une modélisation thermodynamique a également été effectuée pour compléter les observations post-démantèlement (profils macroscopiques et pH de pâte).

Les résultats confirment que l'oxydation de la pyrrhotite emprunte la voie polysulfure, générant des espèces soufrées intermédiaires (thiosulfates et tétrathionates) dont les pics transitoires atteignent jusqu'à 2 696 mg/L. la configuration en couches successive de ratio PN/PA = 0,6 s'est distinguée, avec le front d'oxydation le plus limité (~24 cm), les concentrations en thiosulfates les plus basses (~0,5 mg/L) et des résidus sous-jacent de la couche supérieure de dolomite demeurant non oxydés au démantèlement, surpassant les configurations en amendement homogène qui neutralisent efficacement l'acidité primaire sans pour autant inhiber la cinétique d'oxydation de la pyrrhotite. La co-déposition avec la dolomite a assuré un contrôle de la mobilité des métaux par maintien d'un pH neutre à alcalin, favorisant la précipitation d'oxyhydroxydes de fer et de phases secondaires du cuivre, à l'exception de dépassements ponctuels et transitoires de la limite fixée par la directive 019 pour le zinc et le cuivre pour les toutes les configurations sauf dans la colonne C5. L'ajout de matière organique n'a pas permis d'établir les conditions anoxiques attendues, mais semble avoir exercé un effet atténuant partiel sur la progression du front d'oxydation, soulignant la nécessité d'optimiser le type, la quantité et le moment de son application lors des opérations futures. La stratégie consistant à valoriser un dépôt de dolomite pour contrer le DMA prouve une fois de plus son efficacité, et des essais à l'échelle terrain demeurent néanmoins nécessaires pour

quantifier les effets d'échelle, l'hétérogénéité spatiale du dépôt, les flux hydriques, la compaction progressive, la variabilité thermique saisonnière qui conditionnent la transposition fiable des paramètres géochimiques établis en laboratoire à la conception définitive du parc à résidus industriel du projet Lac Knife.

ABSTRACT

Mining, while a driver of economic development, generates significant quantities of sulfide tailings whose oxidation in the presence of water and oxygen produces acid mine drainage (AMD), one of the most persistent and costly forms of environmental contamination to manage in the extractive industry. AMD prevention through alkaline amendment of sulfide tailings is recognized as an economical and sustainable long-term strategy, clearly preferable to downstream post-generation treatments whose operational costs extend over several decades after mine closure.

The Lac Knife graphite mine project, located on the North Shore of Quebec, will produce pyrrhotite-rich mine tailings for which the valorization of a local dolomite deposit is being considered as an AMD prevention strategy through co-disposal in the tailings storage facility. Initial characterization reveals that the Lac Knife tailings would contain approximately 20% sulfide minerals, dominated by pyrrhotite, pyrite, and sphalerite. The tailings mineralogy is complemented by silicates (albite, actinolite, diopside) and carbonates (calcite, dolomite, ankerite) as neutralizing phases. Pyrrhotite (Fe_{1-x}S) is a particularly reactive acid-soluble sulfide, whose oxidation rate is estimated to be 20 to 100 times higher than that of pyrite, and its incomplete oxidation generates intermediate sulfur species (polysulfides, elemental sulfur, thiosulfates, and tetrathionates) before their final conversion to sulfate.

Chemical static tests classify the tailings as potentially acid generating (PAG) with an acid potential of 207 kg CaCO_3/t , a neutralization potential of 73 kg CaCO_3/t , and an NP/AP ratio of 0.35 for the initial tailings. Mineralogical static testing, integrating the reactivity factors of carbonate and silicate materials, provides a more nuanced result with uncertain behavior (NP = 194 kg CaCO_3/t , AP = 143.4 kg CaCO_3/t , NP/AP = 1.04), justifying the implementation of kinetic column tests to resolve the actual long-term geochemical behavior.

In this context, the main objective of this study was to determine and understand the geochemical processes involved in the co-disposal of pyrrhotite-rich mine tailings with dolomite, with the aim of delaying or preventing the onset of AMD. This objective was broken down into three specific objectives: (1) to determine the effect of tailings-dolomite co-disposal configurations on oxidation and neutralization reactions, (2) to monitor the evolution of sulfur speciation under oxidizing and anoxic conditions during pyrrhotite oxidation and neutralization processes, and (3) to evaluate the

impact of anoxic/anaerobic conditions on the geochemical response observed in the different co-disposal scenarios.

To achieve these objectives, kinetic column tests ($D = 14$ cm, $h = 60$ cm) were conducted over a ten-month period using eight experimental configurations: one column of tailings alone (C1), one column of dolomite alone (C2), one column of tailings amended with organic matter (sawdust, C3), three columns with a homogeneous tailings-dolomite mixture (amendment) at NP/AP ratios of 0.3 (C4), 0.4 (C9), and 0.6 (C10), and two columns with successive layered deposits at NP/AP ratios of 0.6 (C5) and 0.4 with organic matter (C8). The columns were flushed monthly with 2 L of deionized water and leachates were collected after 7 days of drainage for comprehensive geochemical analyses including physico-chemical parameters (pH, Eh, electrical conductivity, acidity, alkalinity), sulfur species (sulfates, thiosulfates, tetrathionates, total sulfur), major metals (Fe, Fe^{2+} , Ca, Mg, Mn), and trace metals (Zn, Cu, Ni, As, Pb). Thermodynamic modeling was also performed to complement post-dismantling observations (macroscopic profiles and paste pH).

The results confirm that pyrrhotite oxidation follows the polysulfide pathway, generating intermediate sulfur species (thiosulfates and tetrathionates) whose transient peaks reach up to 2,696 mg/L. The successive layered configuration with an NP/AP ratio of 0.6 stood out, with the most limited oxidation front (~ 24 cm), the lowest thiosulfate concentrations (~ 0.5 mg/L), and underlying tailings beneath the upper dolomite layer remaining unoxidized upon dismantling, outperforming the homogeneous amendment configurations which effectively neutralize primary acidity without inhibiting pyrrhotite oxidation kinetics. Co-disposal with dolomite ensured control of metal mobility by maintaining a neutral to alkaline pH, promoting the precipitation of iron oxyhydroxides and secondary copper phases, except for isolated and transient exceedances of the Directive 019 limit for zinc and copper for all configurations except column C5. The addition of organic matter did not establish the expected anoxic conditions but appears to have exerted a partial mitigating effect on the progression of the oxidation front, highlighting the need to optimize the type, quantity, and timing of its application in future operations. The strategy of valorizing a dolomite deposit to counter AMD once again proves its effectiveness, and field-scale tests nonetheless remain necessary to quantify scale effects, spatial heterogeneity of the deposit, water fluxes, progressive compaction, and seasonal thermal variability that condition the reliable transposition of laboratory-established geochemical parameters to the final design of the Lac Knife project's industrial tailings storage facility.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de l'étude.....	1
1.2 Problématique du projet	4
1.3 Objectifs de recherche	5
1.3.1 Objectif principal.....	5
1.3.2 Objectifs spécifiques	5
1.4 Hypothèses de recherche	6
1.5 Contribution et originalité	6
1.6 Structure du mémoire	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Généralité sur le graphite	9
2.1.1 Géologie et gisements des dépôts de graphite.....	9
2.1.2 Formation des gisements de graphite	10
2.1.3 Cristallographie du graphite	11
2.1.4 Propriétés physico-chimiques du minéral graphitique	12
2.2 Processus géochimiques	14

2.2.1	Drainage minier acide	14
2.2.2	Drainage neutre contaminé.....	23
2.2.3	Paramètres d'influence de la qualité du drainage minier	24
2.3	Prédiction du drainage minier acide.....	24
2.3.1	Essais statiques.....	26
2.3.2	Essais cinétiques.....	31
2.4	Gestion des rejets miniers et contrôle du DMA	38
2.4.1	Contrôle du DMA par les matériaux neutralisants.....	39
2.4.2	Matériaux naturels.....	39
2.4.3	Revue de travaux liés à l'utilisation de matériaux neutralisants	40
2.5	Besoins en recherche	46
CHAPITRE 3	MATERIELS ET METHODES.....	48
3.1	Projet Focus Graphite.....	48
3.1.1	Présentation du projet Lac Knife et localisation	48
3.1.2	Géologie générale de la propriété.....	49
3.1.3	Minéralisation.....	49
3.1.4	Gestion projetée des résidus miniers du Lac Knife.....	50
3.1.5	Travaux géochimiques initiaux	50
3.2	Production des résidus miniers au laboratoire.....	54
3.2.1	Échantillons utilisés.....	55
3.2.2	Flottation 1	55
3.2.3	Broyage	56
3.2.4	Flottation 2	56
3.3	Caractérisation des matériaux	57

3.3.1	Préparation des échantillons.....	57
3.3.2	Détermination des quantités de dolomite dans les mélanges et co-déposition	58
3.3.3	Caractérisation physique	59
3.3.4	Caractérisations chimiques.....	61
3.3.5	Caractérisations minéralogiques	62
3.4	Essais statiques.....	64
3.4.1	Essai statique chimique	64
3.4.2	Essai statique minéralogique.....	65
3.5	Essais cinétiques en laboratoire.....	65
3.5.1	Instrumentation des colonnes	65
3.5.2	Configurations des colonnes	67
3.5.3	Mise en place des matériaux dans les colonnes	69
3.6	Suivi des colonnes et analyses	71
3.6.1	Rinçage et collecte des lixiviats	71
3.6.2	Dosage du fer ferreux (Fe^{2+})	72
3.6.3	Analyses électrochimiques.....	72
3.6.4	Analyses élémentaires par ICP-OES et chromatographie ionique.....	74
3.6.5	Calculs d'équilibre thermodynamique	75
3.6.6	Démantèlement des colonnes d'essais cinétiques	75
CHAPITRE 4	RESULTATS	76
4.1	Caractérisations physiques initiales	76
4.1.1	Granulométrie des matériaux	76
4.1.2	Densité relative.....	77
4.1.3	Surface spécifique	78

4.2	Caractérisations chimiques initiales	78
4.2.1	Composition élémentaire en métaux et métalloïdes.....	78
4.3	Caractérisations minéralogique initiales	80
4.3.1	Analyse au DRX.....	80
4.3.2	Analyse au MEB	81
4.4	Résultats des essais géochimiques	83
4.4.1	Analyse soufre/carbone	83
4.4.2	Résultats des essais statiques chimiques	84
4.4.3	Résultats de l'essai statique minéralogique des résidus	85
4.4.4	Résultats des essais cinétiques	86
4.4.5	Résultats post-démantèlement.....	99
CHAPITRE 5 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS GÉOCHIMIQUES		108
5.1	Calculs thermodynamiques avec Visuel MINTEQ.....	108
5.2	Courbe d'épuisement du soufre vs neutralisants.....	113
5.3	Effet des configurations de co-déposition sur l'oxydation et la neutralisation	115
5.4	Spéciation du soufre	116
5.5	Mobilité des métaux et mécanisme d'atténuation	118
5.6	Évaluation de l'impact des conditions anoxiques/anaérobies	118
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		120
6.1	CONCLUSION	120
6.2	LIMITES ET RECOMMANDATIONS	123
RÉFÉRENCES.....		126

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Propriétés physico-chimiques du graphite (USGS, 2017).....	13
Tableau 2.2 Réactions d'oxydation par l'oxygène et par le fer ferrique des principaux minéraux sulfurés (Bouzahzah et al., 2014; Bussière et al., 2005; Rimstidt, 1994; Walder & Schuster, 1998).....	16
Tableau 2.3 Tests statiques minéralogiques modifié de (Bouzahzah et al., 2014)	30
Tableau 3.1 Potentiel de DMA des résidus miniers (Lamontagne, 2014)	51
Tableau 3.2 Sommaire des métaux dépassant les critères A et C (Lamontagne, 2014).....	53
Tableau 3.3 Sommaire des essais de lixiviation TCLP (Lamontagne, 2014)	53
Tableau 3.4 Calcul des paramètres pour la flottation 2	56
Tableau 3.5 : Résumé de l'essai de rétention d'eau sur la sciure de bois	58
Tableau 3.6 Composition massique des matériaux utilisées dans les colonnes	59
Tableau 3.7 Minéraux identifiés pour l'essai statique minéralogique	65
Tableau 3.8 Configuration des colonnes d'essai cinétique.....	68
Tableau 3.9 Propriétés des matériaux	70
Tableau 4.1 Paramètres géotechniques initiaux des matériaux.....	76
Tableau 4.2 Densités relatives des particules des matériaux initiaux	77
Tableau 4.3 Surfaces spécifiques des particules des matériaux initiaux.....	78
Tableau 4.4 Composition élémentaire en métaux et métalloïdes.....	79
Tableau 4.5 Proportions minéralogiques initiales fournies par la DRX	80
Tableau 4.6 Résultats des analyses soufre/carbone.....	83
Tableau 4.7 : Résultat des essais statique chimique.....	84
Tableau 4.8 : Estimation du PN minéralogique des résidus.....	85
Tableau 4.9 : Estimation du PA minéralogique des résidus.....	85
Tableau 4.10 : Interprétation de l'essai statique minéralogique	86
Tableau 5.1 : Estimation du temps avant épuisement total du Soufre et des neutralisant pour la colonne C1 (résidus seuls).....	113

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Diagramme de maturation du kérogène selon les ratios atomiques H/C et O/C, modifié de Buseck et Beyssac (2014) basé sur des données de Grew (1974) et Vandenbroucke et Largeau (2007); Simandl et al. (2015).	11
Figure 2.2 Diagramme de la disposition des atomes de carbone dans le graphite modifié de (USGS, 2017), basé sur Kraus et al. (1989).	12
Figure 2.3 Plages de pH et caractéristiques du drainage minier (modifié de GARD Guide, 2009; Nordstrom et al., 2015).	15
Figure 2.4 Facteurs relatifs appréciant la cinétique de réaction pour chaque sulfure (Chopard et al., 2017).	20
Figure 2.5 Critères d'interprétation des essais statiques (Bussière et al., 2021).	31
Figure 2.6 Schéma d'une colonne expérimentale d'essai cinétique en laboratoire (modifié de Bussière et al., 2021).	34
Figure 2.7 Schéma d'une parcelle d'essai sur des stériles miniers (Aubertin et al., 2002; Villeneuve, 2004).	35
Figure 2.8 Exemple d'interprétation par la méthode ASTM (Bussière et al., 2021).	37
Figure 2.9 Exemple d'interprétation par la méthode d'oxydation-neutralisation	37
Figure 3.1 Carte géologique dans le secteur du Projet Lac Knife (Lamontagne, 2014).	48
Figure 3.2 : Relation entre le PN et le PA selon le critère de Price pour les résidus miniers (Lamontagne, 2014)	52
Figure 3.3 Schéma de la démarche méthodologique en laboratoire	64
Figure 3.4 Sondes à succion et de teneur en eau + enregistreur de données (Crédit photo : Javiera Farias-Viacava, 2024)	67
Figure 3.5 Configurations des colonnes d'essai cinétique	69
Figure 3.6 Mise en colonne des matériaux et instrumentation	70
Figure 3.7 Configuration des colonnes au laboratoire	71
Figure 4.1 Distribution granulométrique des particules des matériaux initiaux	77
Figure 4.2 Images MEB et EDS des minéraux identifiés dans les résidus initiaux (Fe : vert; Al : jaune; S : rose; Si : cyan; O : rouge)	82
Figure 4.3 Image MEB des minéraux identifiés dans la dolomite	83

Figure 4.4 Résultat des paramètres physico-chimiques des essais en colonnes : pH (A); Eh (B); CE (C).....	89
Figure 4.5 Résultat des paramètres physico-chimiques des essais en colonnes (suite) : Acidité (D); Alcalinité (E).	90
Figure 4.6 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés: Fer total	94
Figure 4.7 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés (suite) : Sulfates (B); Thiosulfates (C); Calcium (D).	95
Figure 4.8 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés (suite): Magnésium (E); Cuivre (F); Nickel (G).....	96
Figure 4.9 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés (suite): Arsenic (H); Plomb (I); Zinc (J).....	97
Figure 4.10 : Résultats d'analyse du Fe^{2+} (DR = début du rinçage; FR = fin du rinçage)	98
Figure 4.11 : Photos du démantèlement de la colonne C3-résidus seuls + MO (1 = front d'oxydation; 2 = précipités d'oxyhydroxydes de fer; 3 = résidus de la base avec un aspect frais).	99
Figure 4.12 : Photos du démantèlement des colonnes amendées PN/PA = 0,3, 0,4 et 0,6 (1, 2 et 3 = évolution des fronts d'oxydation + agglomérats de C4, C9 et C10; 4 = aspect des 3 matériaux pendant le démantèlement).....	101
Figure 4.13 : Photos du démantèlement de la colonne C5-dépôt en couches PN/PA = 0,6 (1 = niveau du front d'oxydation; 2 = résidus sous-jacent frais; 3 = agglomérats).....	102
Figure 4.14 : Photos du démantèlement de la colonne C8, dépôt en couches (PN/PA = 0,4 + MO) (1 = front d'oxydation ayant traversé la couche de dolomite; 2 = résidus au-dessus de la couche de dolomite oxydés; 3 = dolomite; 4 = résidus sous la dolomite oxydés; 5 = résidus oxydés, cimentés avec des précipités).	103
Figure 4.15 : Profils des pH de pâte mesurés dans les matériaux après démantèlement : C1-résidus seuls (A); C3-résidus + MO (B); C4-AM-0,3 (C).....	106
Figure 4.16 : Profils des pH de pâte mesurés dans les matériaux après démantèlement (suite) : C10-AM-0,6 (D); C5-CS-0,6 (E); C8-CS-0,4 + MO (F).	107
Figure 5.1 : Minéraux dont l'indice de saturation est supérieur à 0 tel qu'obtenu via la modélisation thermodynamique par Visual MINTEQ.....	111

Figure 5.2 : Minéraux dont l'indice de saturation est supérieur à 0 tel qu'obtenu via la modélisation thermodynamique par Visual MINTEQ (suite).	112
Figure 5.3 : Courbes d'épuisement du S vs Ca+Mg+Mn pour la colonne C1 (résidus seuls).....	114
Figure 5.4 : Courbes d'épuisement du S vs Ca+Mg+Mn pour la colonne C4 (amendement, PN/PA = 0,3)	114

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Acidité produite dans les résidus
ABA	Acid-Base Accounting
ASTM	American Society for Testing Materials
CE	Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Cgr	Carbone graphitique
CI	Chromatographie ionique
CTEU-9	Critère de lixiviation pour terrains contaminés, éluant no. 9
D019	Directive 019
D ₈₀	Diamètre équivalent correspondant à 80 % passant la courbe granulométrique
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction des rayons X
e	Indice des vides
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
Gs	Densité des particules solides (g/cm^3)
g/mol	gramme par mole
h	heure
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
IS	Indice de saturation
ISRF	Installation de stockage de résidus filtrés
kb	Kilobar
kgCaCO ₃ /t	Kilogrammes de carbonate de calcium par tonne
kV	Kilovolt
L	Litre
m	Mètre
m ² /g	Mètre carré par gramme
mA	Milliampère
MCS	Minéraux critiques et stratégiques
md	Masse de dolomite
Me	Masse d'eau
MEB	Microscope électronique à balayage
MELCCFP	Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les Changements Climatiques, de la Faune et des Parcs
Mh	Masse humide (g)
MIBC	Méthyl Isobutyl Carbinol
mg/kg	Milligramme par kilogramme
mg/L	Milligramme par litre
MO	Matière Organique
Mr	Masse des résidus
MRNF	Ministère des Ressources Naturelles et des Forêts
Ms	Masse Sèche
mV	Millivolt
NAG	Net Acid Generation Test

Nd	Neutralisation apportée par dolomite
NPGA	Non potentiellement générateur d'acide
Nr	Neutralisation des résidus
PA	Potentiel d'acidité (mgCaCO ₃ /L)
PGA	Potentiellement générateur acide
pH	Potentiel hydrogène
PN	Potentiel de neutralisation (mgCaCO ₃ /L)
Pnd	Potentiel de neutralisation de la dolomite
PNN	Potentiel net de neutralisation (mgCaCO ₃ /L)
PPSRTC	Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés
R	Ratio (PN/PA)
RPN	Rapport du potentiel de neutralisation (PN/PA)
SFE	Shake Flask Extraction
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
St	Soufre total
t	tonne
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
URSTM	Unité de recherche et de service en technologie minérale
Vs	Volume du solide
V-MINTEQ	Visual-MINTEQ (logiciel de modélisation)
Å	Angström
wt %	proportion massique du minéral
W%	Teneur en eau volumique (%)
%	Pourcentage
%p/p	Pourcentage masse/masse

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

Le Québec est reconnu pour ses nombreuses ressources minérales qui, depuis plusieurs années, participent et contribuent au développement industriel et économique de la province, en particulier, et du Canada en général. En effet, la plus grande source de revenus pour le gouvernement du Québec est représentée par les droits miniers pour 631,7 M\$, suivis de la parafiscalité estimée à 526,9 M\$, de l'impôt sur le revenu des particuliers pour 384,8 M\$, la taxe de vente du Québec (TVQ) et autres taxes indirectes évaluées à 262,1 M\$ (Institut de la statistique du Québec, 2021). Les substances exploitées comprennent entre autres les métaux usuels de base et précieux comme l'or, l'argent, le fer, le nickel, le titane, le niobium et les autres substances métalliques telles que l'antimoine, le bismuth, le cadmium, le cobalt, les éléments du groupe du platine, le lithium, le sélénium et le tellure (Institut de la statistique du Québec, 2021).

L'augmentation de la demande énergétique et des besoins en technologies de pointe, associée à la vision mondiale d'une transition écologique et de la préservation de l'environnement, motive la recherche et le développement de minéraux critiques et stratégiques (MCS). L'objectif est de garantir un approvisionnement en continu pour l'industrie canadienne tout en réduisant la dépendance envers la Chine. C'est ainsi que la Stratégie québécoise pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2025-2031 a identifié 28 MCS, notamment le graphite, le titane, le vanadium, le lithium, le nickel, le cuivre, le cobalt, les éléments du groupe du platine, les éléments des terres rares, le niobium, le zinc, etc. comme minéraux critiques et stratégiques, donc indispensables à la transition énergétique et technologique du Canada et du monde en général (Gouvernement du Québec, 2026).

La mise en valeur des ressources minérales s'effectue principalement à travers l'exploitation souterraine et l'exploitation à ciel ouvert. L'exploitation souterraine est une extraction localisée, en profondeur, de substances ayant des concentrations plus importantes et accessibles seulement au moyen de puits ou galeries selon une architecture laissant des piliers de soutènement au fur à mesure de l'extraction pour éviter des éboulements. L'exploitation à ciel ouvert utilise quant à elle de grandes étendues de surface pour extraire des minerais de grands gisements relativement proche de la surface terrestre (Blowes et al., 2014). Peu importe le type, les activités d'extraction minière

sont génératrices de grands volumes de rejets tels que les stériles miniers, les résidus de concentrateur et les boues issues du traitement des eaux. A ces rejets solides, il faut associer d'importants volumes de rejets liquides résultants des procédés de traitement et de purification des minerais, de grands volumes de rejets atmosphériques liés aux activités de forages et dynamitage, de transport, de chargement et disposition du minerai ou des stériles miniers dans les aires d'entreposage (Bussière et al., 2021).

Les stériles miniers sont des roches sans valeur économique générées sur l'ensemble du cycle de vie d'une mine lors des activités de dynamitage et décapage nécessaires à la découverte du gisement à exploiter. Il s'agit de matériaux dont la valeur économique est nulle ou insuffisante pour justifier leur traitement, selon le moment d'exploitation et le prix de la substance minérale recherchée. Leur proportion au sein d'un gisement est déterminée par la teneur de coupure, soit la concentration minimale en substance utile en deçà de laquelle l'extraction n'est pas économiquement rentable. Les aires d'entreposage des stériles constituent des ouvrages d'envergure pouvant s'élever à plusieurs dizaines de mètres au-dessus du sol (Bussière et al., 2021). Quant aux rejets de concentrateur ou résidus miniers, ils sont également sans valeurs économiques avérées et sont, pour la plupart, pompés ou transportés par convoyeurs sous forme de pulpe ou encore par camion sous forme de résidus filtrés, pour être stockés un parc à résidus miniers. Ces résidus, finement broyés sont imbibés d'eau à la sortie de l'usine de traitement, comptant pour 25 à 45 % de particules solides et entre 70 à 80 % en taille inférieure à 80 μm (Aubertin et al., 2002a; Bussière, 2007; Lord, 2021).

Les stériles et les résidus miniers générés par les activités d'extraction minière sont souvent source de contamination environnementale du fait de leur instabilité chimique occasionnée par le contact avec l'eau et l'air (Bouzahzah et al., 2014). Lorsque les minéraux sulfureux présents dans ces rejets sont exposés aux conditions atmosphériques, ils peuvent s'oxyder et générer du drainage minier acide (DMA). Le DMA est un problème environnemental d'échelle internationale qui se caractérise par un pH acide, des sulfates ainsi que des métaux dissous en solution (Blowes et al., 2014). Lorsque, lors du même processus, l'acidité générée est tamponnée par la présence de minéraux carbonatés et le pH maintenu entre 6 et 9, on parle de drainage neutre contaminé (DNC) (Nordstrom et al., 2015).

L'extraction des ressources minérales exerce sur l'environnement des pressions considérables susceptibles de compromettre l'intégrité des écosystèmes, particulièrement lorsque la gestion des rejets miniers n'est pas effectuée de manière responsable. Au titre de pratiques responsables, le Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les Changements Climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP) exige une caractérisation préalable du minerai afin d'obtenir une connaissance adéquate de leurs propriétés géochimiques et environnementales (MELCCFP, 2020). Cette caractérisation vise à prédire le comportement de ces matériaux sous différentes conditions d'exposition aux agents atmosphériques (eau et air) en tenant compte de l'influence climatique locale. Toujours selon MELCCFP (2020), les éléments importants à considérer sont la représentativité des échantillons ainsi que les essais à réaliser (essais statiques et cinétiques de prédiction). Les essais statiques, visent à déterminer les potentiels acide (PA) et de neutralisation (PN), puis les comparer à partir d'une différence ($PNN = PN - PA$) et d'un ratio ($RPN = PN/PA$). Les essais statiques fournissent pour la plupart un bilan instantané, mais sont caractérisés par des zones relativement larges où les rejets sont incertains en termes de leur pouvoir de génération d'acide (PGA) (Bouzahzah et al., 2014). C'est alors qu'interviennent les essais cinétiques qui donnent des précisions sur la nature génératrice d'un rejet classée incertaine en essai statique ou pour évaluer l'intensité du DMA généré par le rejet en termes de pH et de concentration en métaux (Plante, 2010). Les essais cinétiques utilisent des cellules et des colonnes en laboratoire en soumettant les rejets miniers à une oxydation accélérée et contrôlée et renseignent sur les taux des réactions d'oxydation-neutralisation, le temps de latence avant génération du DMA et la chimie des effluents (Bouzahzah et al., 2014).

Les essais statiques et cinétiques sont recommandés pendant les phases d'exploration et de développement des activités minières et les résultats obtenus favorisent la mise en œuvre de mesures de prévention du DMA durant les phases d'opération et de fermeture de la mine. Des approches existent comme la désulfuration et les méthodes d'amendement ou de recouvrement des résidus miniers pour empêcher ou retarder le temps avant génération du DMA ou du DNC. Plusieurs auteurs, notamment Fan et al. (2021) et Bussière et al. (2021) ont reconnu les avantages durables et économiques liés à l'application de méthodes prévention du DMA à la source.

1.2 Problématique du projet

Le projet Lac Knife de Focus Graphite constitue l'un des gisements de graphite en flocons les plus importants du Québec, dont la qualité est adéquate pour la fabrication de piles lithium-ions. Ce projet, en phase de développement, est constitué d'une minéralisation subdivisée en trois catégories : basses teneurs, semi-massives et massives, allant de 5% à 60% de graphite. L'entreposage et la gestion des résidus qui sortiront de cette minéralisation sont un défi majeur pour Focus Graphite dans la mesure où les résidus engendrés par l'exploitation du projet Lac Knife contiendraient à peu près 20 % de minéraux sulfureux (Focus Graphite Inc., Juillet 2014). La pyrite et la pyrrhotite sont les minéraux sulfureux les plus couramment impliqués dans la génération du DMA. Leur oxydation au contact de l'eau et l'oxygène atmosphérique produit des ions sulfates (SO_4^{2-}), de l'acidité (H^+) ainsi que du fer ferreux (Fe^{2+}), qui peut également s'oxyder puis précipiter sous forme d'oxyhydroxydes et d'hydroxysulfates de Fe (III), engendrant une production d'acidité supplémentaire (Blowes et al., 2014). La pyrrhotite, sulfure le plus abondant dans les résidus du projet Lac Knife, a un taux d'oxydation de 20 à 100 fois plus élevé que la pyrite à l'air libre (Bouzahzah et al., 2014; Nicholson & Scharer, 1994).

L'entreposage et la gestion des rejets miniers sulfureux restent un véritable enjeu pour les entreprises minières qui s'orientent de plus en plus vers la restauration progressive des aires d'entreposage de ces des rejets (Bussière et al., 2021). Une option potentielle de gestion des résidus sulfureux consiste à les amender à partir de matériaux carbonatés tels que la calcite ou la dolomite, dont les propriétés neutralisantes permettent l'augmentation du pH et favorisent une diminution marquée des concentrations en métaux dissous libérés par les résidus miniers (Blowes et al., 2014). Ce qui permet de contenir ou de retarder la génération du DMA. La dissolution des minéraux carbonatés a le potentiel d'élever le pH de l'eau interstitielle jusqu'à un niveau proche de la neutralité et libère le Ca, Mg, Mn, Fe, et d'autres cations qui constituent des substitutions en solution solide ou des impuretés, et augmente l'alcalinité de l'eau (Blowes et al., 2014). Le marbre dolomitique constitue une des sources de minéraux neutralisant pouvant être utiliser dans la gestion de résidus miniers sulfureux. Cela repose sur des techniques de co-déposition, en couches successives ou en options de mélanges des résidus potentiellement générateurs d'acidité avec le matériau neutralisant. Dans le cadre du présent projet de recherche, l'existence d'un dépôt de marbre dolomitique à proximité du site Lac Knife représente une double opportunité : la

valorisation d'un matériau naturel et une réponse à la problématique d'un DMA probable. Dans la suite de ce document, le marbre dolomitique sera désigné par le terme « dolomite ».

Le concept d'exploitation minière durable, qui consiste à extraire les ressources minérales en réponse aux besoins du moment tout en assurant la préservation de l'environnement pour les générations futures, incite les compagnies minières et chercheurs à collaborer dans le sens de résoudre et/ou anticiper sur les problèmes causés par les activités minières. La restauration minière progressive s'inscrit dans cette dynamique et Focus Graphite souhaite, par soucis de pratiques responsables, anticiper les problématiques environnementales de son projet dont la proportion en sulfures serait non négligeable dans les résidus engendrés à l'issue de la concentration du graphite.

1.3 Objectifs de recherche

Le présent projet de recherche s'intéresse aux réponses géochimiques de la co-déposition des résidus miniers riches en pyrrhotite avec la dolomite locale du site Lac Knife. La pyrrhotite, une fois exposée à l'eau et à l'oxygène atmosphérique, s'oxyde rapidement en générant un drainage minier constituant un risque environnemental majeur pour le futur parc à résidus. La valorisation de la dolomite disponible à proximité du site représente dans ce contexte une opportunité prometteuse de prévention du DMA à la source.

1.3.1 Objectif principal

L'objectif principal de l'étude vise à déterminer et comprendre les processus géochimiques impliqués dans la co-déposition des résidus miniers riches en pyrrhotite avec une unité géologique riche en dolomite dans l'optique de retarder ou limiter l'apparition du DMA sur le long du cycle de vie du futur projet d'exploitation de graphite du Lac Knife.

1.3.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques identifiés dans le cadre du projet sont définis comme suit :

1. Déterminer l'effet des configurations de co-déposition résidus-dolomite sur les réactions d'oxydation et de neutralisation
2. Suivre l'évolution de la spéciation du soufre dans les conditions oxydantes et anoxiques/anaérobies lors des processus d'oxydation et de neutralisation de la pyrrhotite liés aux options de co-déposition

3. Évaluer l'impact des conditions anoxiques/anaérobies sur la réponse géochimique observée dans les différents scénarios de co-déposition résidus-dolomite.

Pour atteindre ces objectifs, des essais cinétiques en colonnes ont été conduits sur une durée de 10 mois. Huit configurations de disposition combinant résidus seuls et dolomite seule ainsi que des mélanges homogènes résidus-dolomite et des dépôts en couches successives ont été testées. Ces configurations ont été déterminées basées sur des ratios PN/PA de 0,3; 0,4 et 0,6. Deux colonnes ont aussi été testées avec des amendements en matière organique (sciure de bois). Des rinçages mensuels ont ensuite été effectués avec 2 L d'eau déionisée et les lixiviats collectés après 7 jours de drainage pour des analyses géochimiques.

1.4 Hypothèses de recherche

Les hypothèses spécifiques aux objectifs spécifiques sont :

1. Les options du mélange homogène sont probablement plus efficaces dans le processus de neutralisation de l'acidité générée par l'oxydation de pyrrhotite vu la distribution plus répartie des sulfures et des neutralisants dans le matériel;
2. Des réactions d'oxydation incomplète de la pyrrhotite sont attendues, favorisant ainsi la formation d'espèces intermédiaires de soufre oxydé dont les thiosels;
3. Les conditions anoxiques/anaérobies créées par l'ajout de matière organique impactent positivement les réponses géochimiques avec notamment l'augmentation du pH et une diminution des concentrations en sulfates et des métaux dissous par précipitation de sulfures secondaires.

1.5 Contribution et originalité

A terme, le projet permet d'obtenir des informations sur le comportement géochimique des résidus riches en pyrrhotite issus de la flottation du graphique, un type de sulfure très réactif, dont les mécanismes pour contrôler son oxydation sont peu documentés dans la littérature scientifique. L'évaluation de l'efficacité de la co-déposition résidus-dolomite selon différentes configurations (mélange homogène et couches successives) à différents ratios PN/PA, en conditions oxydantes et anoxiques, permet de combler une lacune importante sur la valorisation d'un neutralisant naturel disponible localement pour la prévention du DMA.

Sur le plan opérationnel, les résultats obtenus fournissent à Focus Graphique Inc. des données nécessaires à la conception du futur parc à résidus du Lac Knife, notamment le seuil critique de ratio de ratio PN/PA à respecter, la configuration de co-déposition la plus efficace et les indicateurs géochimiques à intégrer dans le programme de surveillance opérationnelle. La documentation des résultats géochimiques contribuent également à la compréhension des processus d'oxydation de la pyrrhotite en condition de co-déposition avec la dolomite, dont les données sont transférables à d'autres gisements associés à ce sulfure, notamment les gisements de nickel et de cuivre-nickel présents au Québec. Enfin, ces résultats constituent une base scientifique utile au MRNF pour la prise de décisions éclairées en matière d'approbation des plans de restauration et de gestion des sites miniers orphelins.

1.6 Structure du mémoire

Ce mémoire est organisé en six chapitres, dont le premier introduit le contexte de l'étude, expose la problématique environnementale liée à la gestion des résidus sulfureux du projet Lac Knife, et présente les objectifs de recherche ainsi que les hypothèses. Le deuxième chapitre inclut la revue de littérature et couvre les généralités sur le graphite, les processus géochimiques du DMA et du DNC, les méthodes de prédiction du DMA par les essais statiques et cinétiques, ainsi que les méthodes de gestion et de contrôle par amendements alcalin naturels. Le troisième chapitre décrit la méthodologie utilisée, incluant la présentation du projet Focus Graphite et du site Lac Knife, le protocole de production des résidus miniers en laboratoire, la caractérisation initiale des matériaux, les essais statiques chimiques et minéralogiques, la mise en place et l'instrumentation des colonnes cinétiques selon les configurations de co-déposition, ainsi que les protocoles de rinçage, de collecte des lixiviats et d'analyses géochimiques. Le quatrième chapitre présente l'ensemble des résultats, depuis les caractérisations physiques, chimiques et minéralogiques initiales des matériaux jusqu'aux résultats des essais géochimiques statiques et cinétiques, des observations post-démantèlement et les profils de pH de pâte qui localisent les fronts d'oxydation dans chaque colonne. Le cinquième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats et analyse, successivement les calculs d'équilibre thermodynamique par Visual MINTEQ, les courbes d'épuisement du soufre et des neutralisants, l'effet comparatif des configurations de co-déposition sur les réactions d'oxydation et de neutralisation, la dynamique de spéciation du soufre et la formation des thiosels, les mécanismes d'atténuation de la mobilité des métaux, ainsi que l'impact

des conditions anoxiques/anaérobies induites par l'ajout de matière organique. Le sixième et dernier chapitre synthétise les principales conclusions de l'étude, identifie les limites du travail et formule des recommandations et orientations prioritaires pour les recherches futures ainsi que pour la conception et la surveillance géochimique du futur parc à résidus du projet Lac Knife.

Les résultats de cette étude présentent des retombées scientifiques, opérationnelles et réglementaires à plusieurs échelles. À l'échelle du projet, ils permettent de déterminer les conditions dans lesquelles la valorisation de la dolomite locale est efficace pour augmenter le délai avant la génération de DMA et ainsi anticiper l'apparition d'effluents contaminés, fournissant à Focus Graphite une base géochimique solide pour la conception du parc à résidus et la planification d'une exploitation durable du gisement du Lac Knife. À l'échelle minéralogique, cette étude contribue à l'avancement des connaissances sur la valorisation de la dolomite dans la gestion des résidus contenant la de pyrrhotite qui est un sulfure particulièrement réactif et largement répandu dans les gisements de sulfures massifs au Québec et au Canada. Les enseignements tirés de cette étude sont également transférables à la gestion des résidus associés aux gisements de nickel et de nickel-cuivre, qui sont aussi généralement associés à la pyrrhotite et pour lesquels les stratégies d'amendement alcalin représentent une solution de gestion à la source prometteuse. Enfin, à l'échelle réglementaire, les données géochimiques produites constituent un support de prise de décision pour le Ministère des Ressources Naturelles et des Forêts (MRNF), responsable de l'approbation des plans de restauration des sites miniers actifs et de la restauration des sites miniers orphelins, en offrant une documentation rigoureuse de l'efficacité comparative des configurations de co-déposition résidus-dolomite en regard des exigences de la Directive 019.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Généralité sur le graphite

Le graphite est un minéral composé entièrement de carbone faisant de lui un élément natif. Identifié comme minéral critique et stratégique par le gouvernement du Québec (Gouvernement du Québec, 2020), le graphite intervient dans la fabrication de plusieurs matériels notamment les creusets, les réfractaires, les revêtements de fonderie, les lubrifiants ainsi que les crayons (Wakamatsu & Numata, 1991). Ses applications comme composites légères à haute résistance et son utilisation dans les technologies émergentes comme les piles à combustibles à grande échelle et les batteries pourraient augmenter la demande mondiale de graphite (USGS, 2017). La croissance attendue proviendrait principalement de la demande en batterie pour les véhicules électriques et possiblement de la technologie de réacteurs nucléaires à lit de boulets (Danino-Perraud, 2024).

2.1.1 Géologie et gisements des dépôts de graphite

Le graphite se retrouve naturellement dans les roches méta sédimentaires sous trois formes : les gisements de type amorphe ou microcristallin issus du métamorphisme du charbon, du pétrole ou des sédiments riches en carbone, les gisements en paillettes disséminées dans les roches sédimentaires et les gisements de veines graphitiques ou graphite en morceaux ou en copeaux (USGS, 2017).

- Les Gisement de graphite amorphe ou microcristallin

Ces gisements sont formés par le métamorphisme thermique du charbon, des bassins pétroliers ou d'autres roches sédimentaires hautement carbonée et contiennent des masses terreuses à compacte de graphite microcristallin (USGS, 2017). Ils se retrouvent sous forme de couches, de veines et de lentilles avec des proportions de 50 à 90 % de carbone et ayant des épaisseurs de quelques mètres à un kilomètre (USGS, 2017). Pour Simandl et al., (2015), ces dépôts sont principalement constitués de petites particules de graphite intercroisées avec des impuretés.

- Les gisements en paillettes

Les gisements en paillettes se trouvent de façon disséminée dans les roches métamorphique comme le marbre, le paragneiss, les formations de fer, le quartzite, la pegmatite, la syénite (Simandl, 1992; Simandl et al., 1995, 2015) et rarement dans les roches ultramafiques serpentinisées (Crespo et al.,

2006; Simandl et al., 2015). Ce sont des gisements formés à partir de matières carbonées préexistante dans la roche sédimentaire, dans des conditions métamorphiques régionales à des pressions et températures moyennes à élevée (USGS, 2017).

- Les gisements de veine graphitique

Les gisements liés aux veines sont le fait de la remontée fluides hydrothermaux en travers des failles ou des fissures préexistantes. Les veines contenant du graphite se forment à l'intérieur des structures métamorphiques, des contacts rocheux et des plis avec des épaisseurs variant de 3 m à plusieurs centaines de mètres et principalement constituées de cristaux grossiers, plats ou en forme d'aiguilles de graphites entrelacés (USGS, 2017). Les dépôts de graphite en veine économiquement significatifs se trouvent dans les ceintures méta sédimentaires qui sont métamorphosées en faciès amphibolite supérieur et granulite (Simandl et al., 2015).

2.1.2 Formation des gisements de graphite

La formation du graphite est essentiellement liée au carbone contenu dans les organismes vivants (animaux et végétaux) présents dans la biosphère. En effet, la mort de ces organismes entraîne leur transformation par des processus biologiques naturels en matière organique puis en carbone dans la croûte terrestre. La transformation de la matière organique immature en graphite s'effectue suivant deux processus principaux qui sont la carbonisation et la graphitisation, hypothèse acceptée pour expliquer l'origine des dépôts de graphite microcristallin et de paillettes cristallines de faible qualité (Simandl et al., 2015). La carbonisation se déroule lors de la diagenèse où les substances organiques sont converties en carbone ou en résidus contenant du carbone, tandis que le pétrole et le gaz naturel sont libérés (Simandl et al., 2015). Quant à la graphitisation, elle a lieu à de hautes températures (400 °C) et pressions (3 kb) pendant l'enfouissement et le métamorphisme, ou après un enfouissement supplémentaire accompagné ou suivi d'un métamorphisme régional ou de contact qui entraîne le développement d'une structure cristalline bien ordonnée du graphite (Simandl et al., 2015). Ce qui implique la présence de graphite dans les roches métasédimentaires ou les zones orogéniques de ces types de dépôt graphitique (Buseck & Beyssac, 2014; Lord, 2021). Lors des processus de carbonisation et de graphitisation, les rapports atomiques H/C et O/C, indicateurs du degré de maturité thermique de la matière organique, diminuent de façon systématique et les kérogènes I, II et III proviennent principalement et respectivement des algues

lacustres de ratio $H/C > 1,25$, des micro-organismes marins ($1,1 < H/C < 1,5$) et des plantes terrestres ($H/C < 1$) qui forment les gisements de charbon (Simandl et al., 2015).

Le graphite des filons, très cristallin, hérite ses qualités des caractéristiques des sédiments carbonés d'origine et de l'étendue de la graphitisation métamorphique (Bulatovic, 2014; Chehreh Chelgani et al., 2016; Gredelj et al., 2009; Mitchell, 1993). La figure 2.1, diagramme de maturation du kérogène illustre que leur formation résulte de la précipitation du carbone dans les fluides riches en C-O-H (Lord, 2021; Simandl et al., 2015).

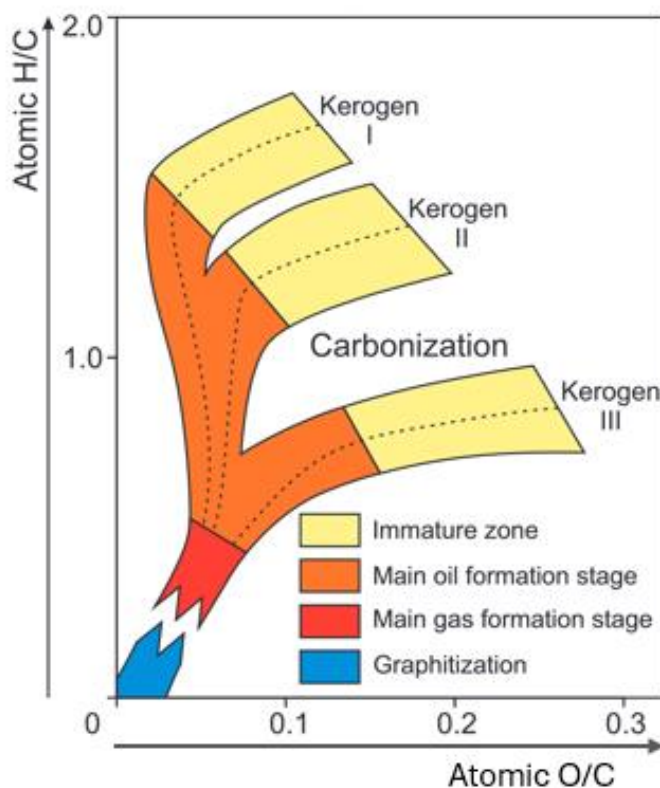


Figure 2.1 Diagramme de maturation du kérogène selon les ratios atomiques H/C et O/C, modifié de Buseck et Beyssac (2014) basé sur des données de Grew (1974) et Vandenbroucke et Largeau (2007); Simandl et al. (2015).

2.1.3 Cristallographie du graphite

La disposition des atomes de carbone dans le graphite correspond à une association en empilements de feuilles parallèles d'atomes de carbones où chaque feuille contient des réseaux hexagonaux d'atomes de carbone et reliée à ses trois voisins les plus proches par des liaisons covalentes qui

séparent les atomes d'une distance de 1,415 angström (Å) (USGS, 2017). L'organisation cristallographique du graphite est liée à celle du diamant où dans la configuration « carbone-diamant », tous les atomes de carbone forment quatre fortes liaisons covalentes de longueur 0,154 m organisé selon une symétrie tétraédrique, hybridation de type sp^3 et dont la structure résultante forme un bloc compact de densité 3,52 g/cm³ (Tavares, 2008). Dans la configuration du graphite, chaque atome de carbone est relié à trois autres atomes en hybridation de type sp^2 (Tavares, 2008), formant des feuillets hexagonaux plats, flexibles et stables. Cette stabilité est le fait de forces covalentes intra-feuillets importante qui permet au graphique de conserver ses caractéristiques chimiques dans des conditions de fortes températures où en situation d'attaques chimiques (Lord, 2021; USGS, 2017). Les feuillets de graphite, comme présenté dans la figure 2.2, sont maintenues ensemble par des forces de Van der Waals, forces d'attraction faibles entre les molécules, distantes les unes des autres de 3,354 Å, favorisant le déplacement des couches les unes par rapport aux autres et conférant au graphite ses propriétés de lubrification et de conductivité électrique et thermique (Lord, 2021; USGS, 2017).

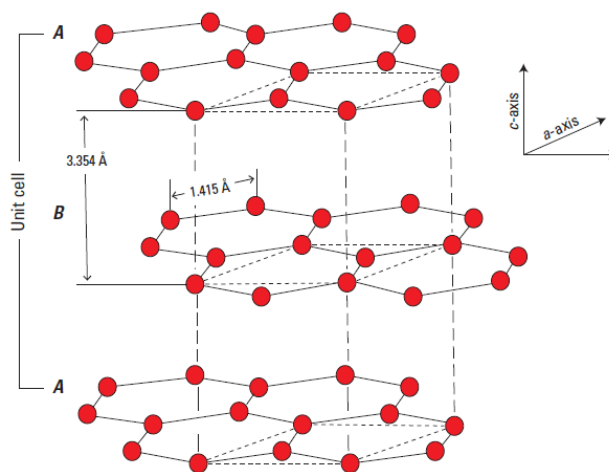


Figure 2.2 Diagramme de la disposition des atomes de carbone dans le graphite modifié de (USGS, 2017), basé sur Kraus et al. (1989).

2.1.4 Propriétés physico-chimiques du minéral graphitique

Le graphite, une forme cristalline du carbone, se distingue par sa couleur allant du gris au noir avec un éclat métallique caractéristique. Comme indiqué dans le tableau 2.1, le graphite est un matériau très tendre avec une dureté de 0,5 à 1 sur l'échelle de Mohs et une densité comprise entre 2,09 et

2,26 g/cm³. La structure en feuillets hexagonaux confère au graphite un clivage parfait et une d'excellentes propriétés de lubrification naturelles. Le graphite est également remarquable pour sa haute conductivité thermique et électrique, ainsi que pour son point de fusion très élevé, atteignant environ 3550 °C en l'absence d'oxygène. Chimiquement inerte, il constitue un matériau aux multiples applications industrielles. (USGS, 2017).

Tableau 2.1 Propriétés physico-chimiques du graphite (USGS, 2017).

Propriétés	Description
Composition	Carbone
Couleur	Gris à noir, éclat métallique
Dureté (échelle de Mohs)	0,5 à 1
Densité (g/cm ³)	2,09 à 2,26
Morphologie	Système hexagonal ; clivage basal parfait ; généralement aplatie
Point de fusion	Environ 3550 °C en conditions non oxydantes ; se décompose au-dessus de 600 °C en conditions oxydantes
Autres	Chimiquement inerte, haute conductivité thermique et électrique; haute lubrification
Conductivité thermique (watt/cm °C)	Axe a : 4,0 ; Axe c : 0,8
Coefficient de dilatation thermique (1/°C)	Axe a : 1×10^{-7} ; Axe c : 140×10^{-7}
Résistivité électrique ($\Omega\text{-cm} \times 10^4$)	Axe a : 1 à 100 ; Axe c : 10 000

Les gisements de graphite sont souvent associés à la présence de minéraux sulfureux. En effet, cette association est liée au phénomène du métamorphisme intervenant dans le processus de formation de ces deux minéraux. L'étape de graphitisation s'effectue en condition réductrice, ce qui est également favorable à la formation de sulfures stables tels que la pyrrhotite (GoldMinds Géoservices Inc. et al., 2015; Lord, 2021; Simandl et al., 2015). Cette particularité minéralogique

est une caractéristique commune à plusieurs projets miniers majeurs de la province du Québec. C’est notamment le cas pour des projets de développement avancés comme celui du Lac Knife, propriété de Focus Graphite, de Matawinie appartenant à Nouveau monde Graphite. De même, la mine du Lac-des-îles, en exploitation est aussi concernée par cette association minéralogique. En effet, le graphite du projet de Matawinie est contenu dans le paragneiss alumineux dérivant du métamorphisme et de la déformation des roches sédimentaires pélitiques avec des sulfures disséminés dont la pyrrhotite et la pyrite (L’Heureux et al., 2025). Une étude de SNC-Lavalin (2019) indique que la teneur en soufre dans la lithologie de paragneiss est d’environ 3 % contre une proportion de 7,13 % et 1,24 % contenu dans le minerai, respectivement pour la pyrrhotite et la pyrite (Lord, 2021).

La minéralisation de la mine du Lac des îles, localisé dans les zones de cisaillement au contact des gneiss et des marbres, sous forme de paillettes atteint plusieurs millimètres de diamètre et présente une alternance de quartzite, gneiss biotite-feldspathique, gneiss à grenat-biotite, carbonate cristallin, marbre, marbre graphitique, roche feldspathique et unités de roches verdâtres (El-Rassi et al., 2024). La roche hôte contient des traces de soufre associées à divers horizons de quartzite de différentes épaisseurs, à des gneiss biotitiques (avec ou sans grenat) et à des roches calco-silicatées (El-Rassi et al., 2024; SIGEOM, 2021).

La minéralisation du projet Lac Knife, propriété de Focus Graphite se présente sous forme de lentilles et de bandes, encaissée dans les paragneiss et schistes de la formation de Nault (Lamontagne, 2014). Elle se subdivise en 3 types, massive, semi-massive et basse teneur avec une proportion allant de 15 % à 20 % de sulfures pour la minéralisation massive.

La présence de ces sulfures représente un enjeu environnemental significatif, obligeant les compagnies à intégrer des stratégies de gestion robustes pour prévenir le DMA et assurer une exploitation durable.

2.2 Processus géochimiques

2.2.1 Drainage minier acide

2.2.1.1 Mécanismes de formation

Le DMA est un phénomène naturel se produisant lorsque des minéraux sulfurés, du fait des activités d’extraction minière, sont exposés à l’eau et à l’air ambiant et s’oxydent en créant un

liquide acide ($\text{pH} < 7$), des sulfates et des métaux dissous. Le DMA provient essentiellement de la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite (Fe_{1-x}S) qui sont les minéraux sulfureux les plus communs et les plus répandus. Ils sont acidogènes et peuvent produire des eaux de drainage à pH très faible (inférieur à 2) en absence ou en présence, mais en quantité insuffisante, de minéraux acidivores, c'est-à-dire des minéraux ayant la capacité de neutraliser l'acidité produite. Plusieurs facteurs peuvent engendrer la formation du DMA notamment la minéralogie, la granulométrie, le pH, la température, la communauté microbienne, etc. Il est important de noter que le DMA peut provenir également de certains projets de construction de routes, de développement d'aéroports et d'excavation de fondations (Blowes et al., 2014). Au-delà de la forme acide, le drainage minier peut être alcalin, neutre contaminé, tel que présenté à la figure 2.3. S'il résulte de travaux de constructions de bâtiments, d'autoroutes, de ponts ou de barrages, il est qualifié de drainage rocheux (Nordstrom et al., 2015).

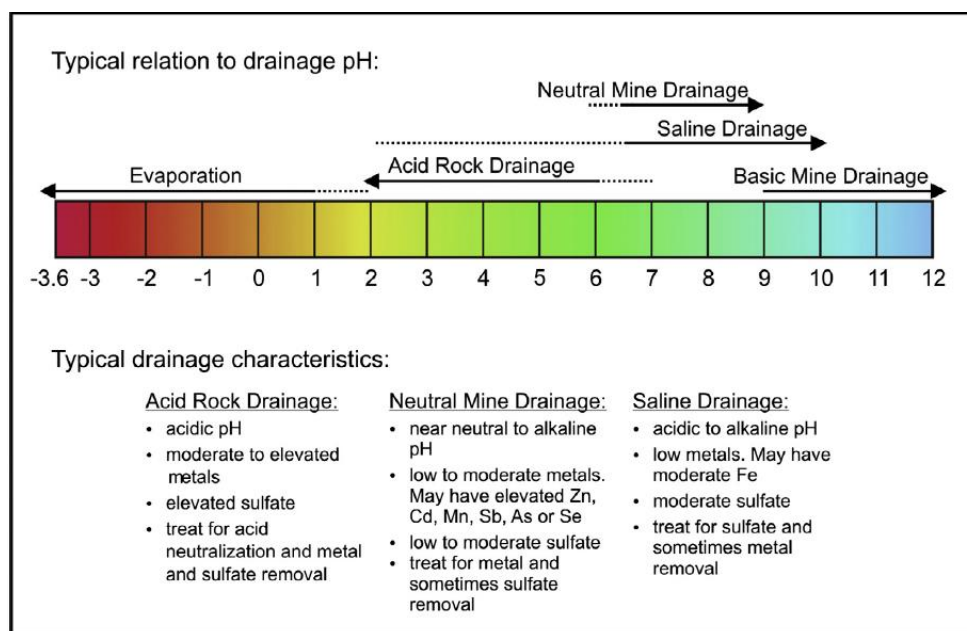


Figure 2.3 Plages de pH et caractéristiques du drainage minier (modifié de GARD Guide, 2009; Nordstrom et al., 2015).

2.2.1.2 Principaux minéraux impliqués dans la formation du DMA

Les principaux minéraux sulfurés présents dans les résidus miniers et impliqués dans la formation du DMA sont la pyrite et la pyrrhotite, bien qu'il en existe d'autres éléments comme la sphalérite,

la galène, la chalcoppyrite et l'arsénopyrite, sensibles à l'oxydation et libérant des éléments tels l'aluminium, l'arsenic, le cobalt, le cuivre, le mercure le nickel, le plomb et le zinc (Blowes et al., 2014). Le tableau 2.2 présente une liste des principaux minéraux responsables du DMA ainsi qu'une description des réactions d'oxydation qui leurs sont associés.

Tableau 2.2 Réactions d'oxydation par l'oxygène et par le fer ferrique des principaux minéraux sulfurés (Bouzahzah et al., 2014; Bussière et al., 2005; Rimstidt, 1994; Walder & Schuster, 1998)

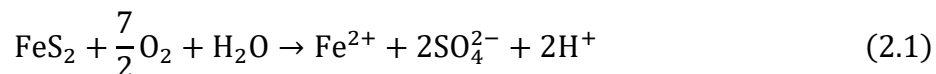
Minéral Sulfuré	Réaction d'oxydation
Oxydation sous l'action de l'oxygène (pH neutre)	
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S} + (2 - \frac{1}{2}x)\text{O}_2 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow (1 - x)\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2x\text{H}^+$
Arsénopyrite	$4\text{FeAsS} + 11\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_3\text{AsO}_3 + 4\text{SO}_4^{2-}$
Chalcoppyrite	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$
Sphalérite	$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Galène	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Oxydation sous l'action du Fe^{3+} (pH acide)	
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S} + (8 - 2x)\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (9 - 3x)\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$
Arsénopyrite	$\text{FeAsS} + 11\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 11\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Chalcoppyrite	$\text{CuFeS}_2 + 16\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 17\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$
Sphalérite	$\text{ZnS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$
Galène	$\text{PbS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$

Pyrite

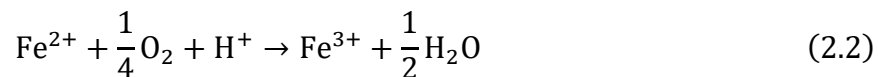
Minéral sulfuré le plus abondant de la planète, la pyrite est associée aux gisements de charbon, de métaux de base et d'or dont les activités d'extraction favorisent son oxydation (Nordstrom et al., 2015). Cette oxydation peut se dérouler par différents processus chimiques, biologique et électrochimiques, dans des conditions oxiques et anoxiques, lorsque les surfaces minérales sont exposées à l'eau et à un oxydant y compris l'oxygène, le fer ferrique, ou en présence de minéraux catalyseurs comme le dioxyde de manganèse (MnO_2) (Nordstrom et al., 2015).

L'oxydation de la pyrite est un processus en plusieurs étapes impliquant notamment une réaction indépendante de l'oxygène où le Fe^{3+} est l'oxydant principal du minéral, des réactions dépendantes de l'oxygène marquées par la réoxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} et l'oxydation des composés soufrés réduits produits comme intermédiaires dans le processus, qui sont les thiosels, et en sulfates comme produits finaux de la réaction (Johnson & Hallberg, 2005).

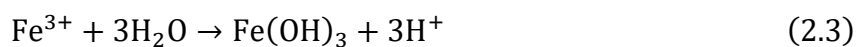
L'oxydation de la pyrite par l'oxygène de l'air où l'oxygène dissous produit du fer ferreux (Fe^{2+}), des ions sulfates ainsi que des protons H^+ qui produisent l'acidité (équation 2.1) (Bussière et al., 2021).



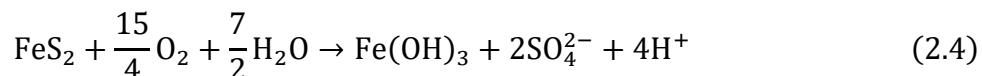
Le Fe^{2+} produit dans la première équation est capable de s'oxyder à son tour (équation 2.2), toujours sous l'effet de l'oxygène dissous pour générer le fer ferrique (Fe^{3+}) et de l'eau (Bussière et al., 2021).



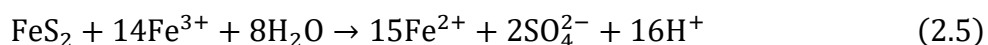
Le Fe^{3+} à son tour peut s'hydrolyser dans une certaine condition où le pH est encore supérieur à 4,5 en générant des oxyhydroxydes comme l'hydroxyde ferrique suivant l'équation 2.3 (Bussière et al., 2021).



L'équation générale (2.4) d'oxydation de la pyrite par l'oxygène s'obtient par addition des trois premières équations où sont produit 4 moles du proton H^+ pour chaque mole de pyrite ayant subi le processus d'oxydation (Bussière et al., 2021).



A mesure de la diminution du pH (3,5 à 4,5), combiné à des conditions géochimiques favorables à solubilité du Fe^{3+} et dans un environnement oxydant ($Eh > 300$ mV), celui-ci peut être l'oxydant principal de la pyrite qui conduit à la génération du fer ferreux et de 16 moles du proton H^+ pour chaque mole de pyrite. (Équation 2.5) (Bussière et al., 2021).

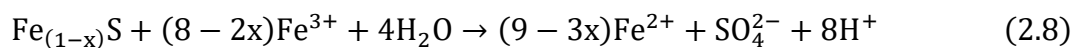
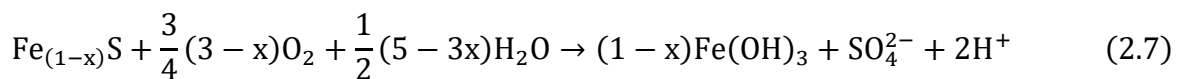
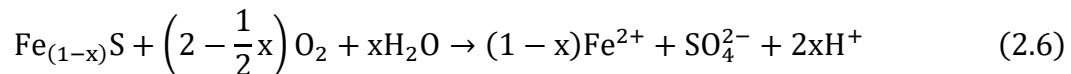


Ces mêmes conditions favorisent à nouveau l'oxydation des 15 moles de Fe^{2+} générés en 2.5 suivant la même réaction qu'en 2.2 avec implication de bactéries oxydant le fer, également favorables à ces conditions de pH inférieur à 3,5 et qui agissent comme catalyseurs de la réaction d'oxydation de la pyrite (Bussière et al., 2021).

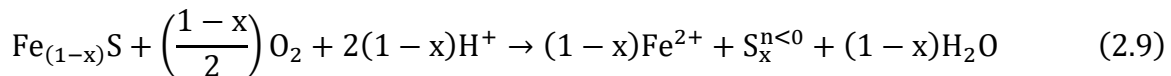
Pyrrhotite

La pyrrhotite est un minéral sulfuré assez répandu qui se trouve dans plusieurs gisements hydrothermaux, associée à des roches intrusives et volcaniques mafiques et accompagnée de sulfures massifs de pyrite, sphalérite, galène et chalcoppyrite (Belzile et al., 2004). Elle a une structure cristalline basée sur un empilement hexagonal serré, désordonné de type NiAs et donnant lieu à des compositions stœchiométriques et non-stœchiométriques où « x » dans la formule $Fe_{1-x}S$ peut varier de 0,125 pour la forme Fe_7S_8 à 0 pour la forme FeS (Blowes et al., 2014). La carence en Fe pourrait affecter le comportement à l'oxydation de la pyrrhotite (Blowes et al., 2014), en comparaison au cas de la pyrite où le Fe devient, sous certaines conditions, l'oxydant principal du minéral. Aussi, une dépendance de l'énergie d'activation liée au pH et variant de 52 à 58 kJ/mol pour des pH autour de 2 à 4 pour atteindre 100 kJ/mol à pH autour de 6 a été observée, similaire aux énergies d'activation observées pour la pyrite suggérant que le taux de réaction est contrôlé par la surface (Nicholson & Scharer, 1994; Nordstrom et al., 2015).

La dissolution de la pyrrhotite peut se faire en présence d'oxygène ou non, avec une cinétique d'au moins 103 fois plus lente en condition oxydante qu'en absence d'oxygène (Blowes et al., 2014). Au même titre que la pyrite, la pyrrhotite peut aussi être oxydée par l'oxygène ou le fer ferrique qui produit quatre fois plus de proton H^+ comme dans le cas de la pyrite. Ces équations (2.6, 2.7, et 2.8) aboutissent à la génération du fer ferreux, des sulfates, du proton H^+ et à des oxyhydroxydes de fer III (Bussière et al., 2021).



Le déficit de fer dans le réseau cristallin de la pyrrhotite rend la stœchiométrie de sa réaction variable, allant d'un maximum de $\frac{1}{4}$ de moles de H^+ produit pour la forme déficitaire Fe_7S_8 ($x = 0,125$) contre 0 H^+ pour FeS ($x = 0$) (Nordstrom et al., 2015). Le Fe^{2+} produit lors de l'oxydation du minéral peut subir une nouvelle oxydation, puis s'hydrolyser en générant de l'acidité supplémentaire (Bussière et al., 2021) et, sous une certaine condition, elle peut être partiellement oxydée en créant des polysulfures et le soufre élémentaire (équation 2.9) (Janzen et al., 2000; (Nordstrom et al., 2015).



La dissolution en absence d'oxygène quant à elle se passe en milieu acide, caractérisée par la libération en solution du fer ferreux et du soufre sous forme de H_2S (Bussière et al., 2021).



Pour Blowes et al. (2014), les taux d'oxydation de la pyrite et de la pyrrhotite à 25 °C et dans des conditions atmosphériques standard, en présence d'oxygène indiquent que la pyrrhotite peut réagir 20 à 100 fois plus vite que la pyrite.

Autres minéraux impliqués

Plusieurs études ont démontré les problématiques environnementales associées à l'oxydation de la pyrite et la pyrrhotite. Cependant, plusieurs sulfures métalliques peuvent également être oxydés par l'oxygène ou le fer ferrique. La sphalérite et la galène se dissolvent avec ou sans production d'acide, tandis que d'autres minéraux comme l'arsénopyrite et la gersdorffite génèrent une plus importante quantité d'acide lors de leur oxydation (Bussière et al., 2021). Dix-sept minéraux sulfurés et sulfosels purs, dont la pyrite, pyrrhotite, bornite, chalcocite, chalcopryrite, covellite, galène, sphalérite, arsénopyrite, stibine, gersdorffite et fahlore, ont été caractérisés physiquement, chimiquement, minéralogiquement, puis soumis à des tests cinétiques de prédiction (Chopard et al., 2015). Ces essais ont démontré des taux d'oxydation variant de 2 à 15 fois ainsi que des concentrations en métaux 30 à 40 fois plus élevées dans les lixiviats des sulfosels que ceux des sulfures (Chopard et al., 2015). Basé sur le facteur r_s d'évaluation du taux d'oxydation des minéraux sulfurés (fixé à 1 pour la pyrite pure), on peut constater à travers la figure 4 que ce facteur varie de 0,44 pour la chalcopryrite à 19,53 pour la gersdorffite, l'arsénopyrite s'oxyde 3 fois plus vite que la pyrite, la sphalérite de fer 2 fois et la galène environ 0.9 fois (Chopard et al., 2017). La figure 2.4 présente les facteurs relatifs appréciant la cinétique de réaction de certains sulfures.

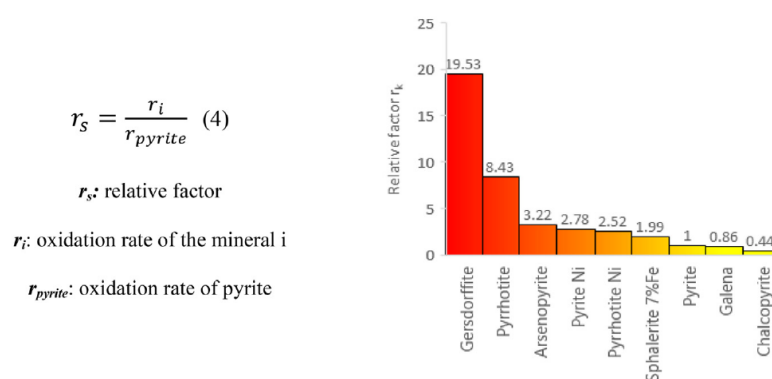


Figure 2.4 Facteurs relatifs appréciant la cinétique de réaction pour chaque sulfure (Chopard et al., 2017).

2.2.1.3 Rôle des microorganismes

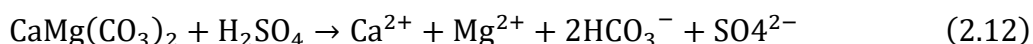
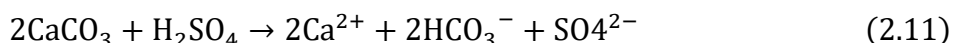
L'oxydation des sulfures métalliques dans les environnements oxydants implique plusieurs espèces de soufre où les microorganismes autochtones combinés aux conditions du milieu influencé par le Eh et pH jouent un rôle crucial (Couvidat et al., 2017; Schippers, 2004). Dans le processus, les microorganismes interviennent en jouant un rôle catalyseur. En effet, des bactéries ayant une forte affinité avec les milieux acides participent et accélèrent l'oxydation des sulfures par le fer ferrique qui se produit à des pH faible (< 3). À de faibles valeurs de pH et à des températures inférieures à 60 °C, l'oxydation abiotique du fer ferreux est extrêmement lente, nécessitant les micro-organismes pour catalyser la réaction en régénérant le fer ferrique afin de poursuivre l'oxydation de la pyrite (Levett et al., 2021). *Acidithiobacillus ferrooxydans* et *Leptospirillum ferrooxydans* sont d'importants microorganismes acidophiles et chimio-autotrophes oxydant le fer qui se développent à faibles pH (< 4) et métabolisent le Fe^{2+} et la pyrite (Couvidat et al., 2017; Sand et al., 1995). Par exemple, la réaction d'oxydation du Fe^{2+} est catalysée par les bactéries à des valeurs de pH faible, avec des taux d'oxydation jusqu'à six fois plus élevés que dans des conditions abiotiques (Nordstrom, 2003; Chopard, 2017).

2.2.1.4 Mécanismes de neutralisation de l'acidité

Lors de l'oxydation des sulfures, d'autres minéraux dotés de pouvoir neutralisant l'acidité produite participent aux réactions. Leur rôle consiste à tamponner l'acide sulfurique générée en neutralisant les protons H^+ . En effet, lorsque les résidus miniers contiennent des minéraux avec un potentiel de neutralisation supérieur à la capacité de génération d'acidité, ils deviennent non générateurs de DMA lié au fait que l'acidité produite par l'oxydation des sulfures est complètement neutralisée par la dissolution des carbonates et des silicates qui maintiennent le milieu proche de la neutralité (Bouzhazah et al., 2014). Le DMA apparaît lorsque les capacités de neutralisation des carbonates et des silicates contenus dans les rejets miniers sont insuffisantes pour contrebalancer l'acidité produite par l'oxydation des sulfures (Benzaazoua et al., 2004; Nordstrom & Alpers, 1999). En plus des carbonates et des silicates, Blowes et al. (2014) estiment que les réactions de tamponnage du pH les plus importantes dans les résidus miniers sont assurées par la dissolution des hydroxydes d'aluminium, des hydroxydes ferriques ainsi que des aluminosilicates. La cinétique de réaction élevée des minéraux carbonatés notamment la calcite, la magnésite, la dolomite et l'ankérite leur confèrent un potentiel de neutralisation élevé (Bouzhazah et al., 2014; Miller et al., 1991; Plante et

al., 2012) du fait de la libération de Ca, Mg, Mn, Fe et d'autres cations qui se présentent sous forme de substitutions en solution solide ou d'impuretés et augmentent l'alcalinité de l'eau (Blowes et al., 2014).

Les minéraux carbonatés ont des réactivités différentes et dans l'ordre décroissant on classe calcite > dolomite > Mg-ankérite > ankérite > sidérite (Blowes & Ptacek, 1994 ; Bouzahzah et al., 2014), bien que des travaux ont remis en cause le pouvoir neutralisant de la sidérite car l'acidité neutralisée par sa réaction s'annule par l'hydrolyse de son Fe dissout (Barnes et al., 2009; Bouzahzah et al., 2014; Frostad et al., 2003; Paktunc, 1999b). La calcite possède la plus grande réactivité équivalent au meilleur pouvoir neutralisant et permettant de maintenir le milieu dans des conditions de pH neutre, entre 6,5 et 7,5 (Bouzahzah et al., 2014). Les équations 2.11 et 2.12 de neutralisation de l'acide sulfurique par la calcite et la dolomite démontrent, du point de vue stœchiométrique, qu'il faut deux moles de calcite pour neutraliser une mole d'acide sulfurique contrairement à la dolomite qui en nécessite une sur ses deux moles pour la même quantité d'acide sulfurique à neutraliser, justifiant un plus grand potentiel de neutralisation (Bouzahzah et al., 2014).



Bien que la dolomite ait une cinétique de dissolution plus lente que la calcite, (Liu et al. 2005; (Genty et al., 2012), elle offre les avantages de produire moins de calcium dissous et de gypse (Genty et al., 2012). Dans un contexte de restauration minière, ceci a notamment pour avantage de réduire les risques de colmatage pour des systèmes de traitement de DMA utilisant la dolomite pour remédier la génération d'acide.

Produits d'oxydation et minéraux secondaires formés

Les réactions d'oxydation des sulfures et les processus de neutralisation associés entraînent la libération d'une grande variété de minéraux secondaires. Ces minéraux sont formés à partir des ions constitutifs provenant de la dissolution des minéraux primaires de base (Bussière et al., 2021).

Selon Blowes et al. (2014), les principaux minéraux secondaires rencontrés dans le contexte du DMA incluent :

- les sulfates solubles : principalement des sulfates de fer (mélantérite, rozenite, szomolnokite) ainsi que des sulfates d'aluminium, de magnésium et de calcium;
- les sulfates moins solubles : tels que la jarosite ou la shwertmannite qui jouent un rôle important dans la rétention des métaux;
- les oxydes et hydroxydes métalliques : notamment la goethite et la ferrihydrite. Ces minéraux se développent souvent en association avec des minéraux carbonatés comme la calcite qui contribuent à la neutralisation partielle de l'acidité;

Dans certaines conditions spécifiques, d'autres minéraux secondaires peuvent également apparaître, notamment les oxydes d'arsenic comme la scorodite, des phosphates (strengite) et des sulfures secondaires dont la marcasite ou la covellite (Blowes et al., 2014).

Les microorganismes ont également un impact sur la formation des minéraux secondaires à travers les phénomènes d'assimilation/adsorption et minéralisation, précipitation et dissolution, oxydation et réduction ainsi que méthylation et déméthylation (Johnson, 2006; Blowes et al., 2014).

2.2.2 Drainage neutre contaminé

Le DNC est un phénomène similaire au DMA, caractérisé par l'oxydation des sulfures au contact de l'eau et l'oxygène mais avec un pH neutre, entre 6 et 9. Il se produit lorsque l'acidité issue de l'oxydation est tamponnée par les minéraux neutralisants contenus dans le matériau oxydé, tout en favorisant la solubilité de certains métaux comme le nickel et le zinc à des concentrations problématiques (Bussière et al., 2021). Pour Nordstrom et al. (2015), le DNC se manifeste sur des sites miniers où la capacité de neutralisation de l'acidité associée à teneur en minéraux carbonatés est largement supérieure au potentiel de génération d'acide lié à la teneur en sulfures. Le DNC contaminé peut également se produire durant la période dite de latence précédant l'apparition du DMA et où les minéraux neutralisant présent dans le matériau ont encore la capacité de tamponner le pH des eaux de drainage à des valeurs proches de la neutralité. D'autres phénomènes comme la lixiviation des minéraux sulfureux ne générant pas d'acidité, la lixiviation des minéraux secondaires et la lixiviation de certains métaux liés au fonctionnement de systèmes de

recouvrement barrières à la génération du DMA, peuvent être sources potentielles de production du DNC (Bussière et al., 2005; Genty, 2009; Stantec, 2004).

2.2.3 Paramètres d'influence de la qualité du drainage minier

Plusieurs facteurs dont des paramètres liés aux propriétés spécifiques des matériaux tels que leur composition minéralogique ainsi que des facteurs extrinsèques comme le climat et la géochimie environnante influencent considérablement les conditions du DMA en modifiant la cinétique des réactions (Bussière et al., 2021). Parmi les facteurs intrinsèques selon Bussière et al. (2021), les paramètres minéralogiques et hydrogéologiques, notamment la granulométrie influençant les mouvements de l'eau et des gaz, la surface spécifique et le degré de libération des minéraux réactifs conditionnent l'oxydation des sulfures ainsi que la neutralisation de l'acidité.

Les facteurs extrinsèques aux propriétés des matériaux peuvent également affecter fortement les vitesses de réaction (Bussière et al., 2021). On distingue trois facteurs principaux. Premièrement, les conditions climatiques, notamment la température et l'humidité atmosphérique. Deuxièmement les conditions géochimiques environnantes influencées par le pH, l'activité bactérienne, le degré de saturation, les conditions rédox ainsi que la présence d'oxygène. Troisièmement, les méthodes de gestion des rejets miniers et de réhabilitation mises en œuvre en vue de la fermeture des sites.

2.3 Prédiction du drainage minier acide

Les méthodes de prédiction du drainage minier, étudiées par plusieurs auteurs (Bussière et al., 2021) ont été adoptées afin d'anticiper la génération du DMA, neutre contaminé ou alcalin. Le stockage sécuritaire des rejets miniers de façon à contrôler leur réactivité géochimique constitue un véritable défi environnemental pour les compagnies minières qui les incite à effectuer plusieurs essais de caractérisation pour statuer sur la réelle capacité de ces rejets à générer le DMA (Bouzahzah et al., 2014). En plus, les méthodes et coûts de restauration des sites miniers sont beaucoup plus importants lorsque ceux-ci sont identifiés comme générateur de DMA (Bouzahzah et al., 2014). Le niveau de connaissance associé à ces phénomènes demeure variable selon le type de gisement considéré, et s'avère particulièrement limité pour les gisements émergents tels que les mines de graphite, pour lesquels les mécanismes géochimiques impliqués, notamment le comportement de la pyrrhotite en contexte de co-déposition avec des neutralisants carbonatés ne sont pas encore pleinement documentés dans la littérature scientifique. Dans l'optique de guider

l'industrie à opérer des choix et méthodes sécuritaires de gestion et de stockage des rejets miniers, plusieurs outils de prédiction sont disponibles dont les plus couramment utilisés sont les essais statiques et cinétiques (Benzaazoua et al., 2001, 2004; Bouzahzah et al., 2014; MEND, 1991, 2009; Plante, 2004; Plante et al., 2012; Villeneuve, 2004; Villeneuve et al., 2009).

Les essais statiques examinent uniquement le bilan entre le potentiel acidogène (PA), représentant la capacité des minéraux sulfurés à générer l'acidité, et le potentiel de neutralisation (PN), représentant la capacité des minéraux carbonatés à neutraliser cette acidité, tandis que les essais cinétiques tentent d'accélérer les conditions réelles d'altération afin déterminer les taux relatifs de ces réactions ainsi que les concentrations et les taux de libération de contaminants potentiels dans les drainages à long terme (Bussière et al., 2021). Néanmoins, les tests statiques sont largement utilisés car ils ont l'avantage d'être rapides, simples à réaliser avec des coûts d'application relativement faibles, les rendant privilégiés pour l'analyse de grands nombres d'échantillons afin d'obtenir des indications et informations quant aux lithologies nécessitant une étude plus approfondie, comme l'application d'essais cinétiques (Blowes et al., 2014). En plus, dans les mines en opération, des essais statiques peuvent être utilisés en continu pour surveiller le potentiel des rejets miniers tels que les morts-terrains et les roches stériles ou sulfurées à faible teneur minérale à générer le DMA, et cela dans l'intérêt d'anticiper et de planifier leur gestion ou élimination sécuritaire (Blowes et al., 2014).

Les études de prédiction du drainage minier reposent habituellement sur une caractérisation et un échantillonnage fiable et rigoureux. En effet, la stratégie générale pour prédire l'apparition du DMA consiste à examiner chaque lithologie d'un gisement donné séparément et une campagne d'échantillonnage méthodique doit être établie dans le but d'identifier le risque de génération d'acide (Bussière et al., 2021; MELCC, 2020). Idéalement, chaque lithologie doit être échantillonnée de manière à assurer une meilleure couverture spatiale des roches qui seront exploitées et, pour cela, une relation proposée par SRK (1989) permet de définir le nombre d'échantillons en fonction de la masse de l'unité géologique concernée par l'étude de prédiction (Bussière et al., 2021).

$$N = 0.026M^{0.5} \quad (2.13)$$

Où N est le nombre d'échantillon, M = la masse de l'unité géologique extraite [t].

2.3.1 Essais statiques

Les essais statiques de prédiction du DMA connus à ce jour et utilisés dans l'industrie et en environnement minier sont de 3 types à savoir les tests NAG (Net-Acid Generation tests), les tests statiques chimiques et minéralogiques. Les tests NAG se déroulent en une seule étape, tandis que les essais chimiques et minéralogiques nécessitent, dans un premier temps, la détermination d'un PA puis en deuxième lieu la détermination du PN. Le PA est relié à la présence des minéraux générateurs d'acidité ou minéraux acidogènes par opposition au PN qui lui est associé aux minéraux neutralisants ou acidivores (Plante et al., 2015).

2.3.1.1 Les essais NAG

Les tests NAG ont la caractéristique de se dérouler en une étape et de fournir des informations sur le PA et le PN lors de la même réaction d'oxydo-neutralisation, si présence effective de minéraux neutralisants. Ils sont donc conçus pour évaluer l'équilibre entre le PN et le PA d'un échantillon en utilisant un oxydant puissant comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour accélérer le processus d'oxydation des minéraux acidogènes contenus de cet échantillon (Miller et al., 1997). Le pH final est obtenu par titrage et, par convention, s'il est inférieur 4,5, l'échantillon est considéré comme potentiellement générateur d'acide (MEND, 2009). Il existe l'essai NAG statique caractérisé par une seule addition de H_2O_2 , l'essai NAG séquentiel caractérisé par des ajouts successifs de H_2O_2 et l'essai NAG cinétique lors duquel les paramètres comme le pH et la température sont suivis et enregistrés durant les réactions pour établir un profil d'oxydation et de neutralisation et en déduire une cinétique. L'essai NAG cinétique est également capable de renseigner sur les produits d'oxydation et de neutralisation à travers l'analyse du lixiviat final (Elghali et al., 2023). Parbhakar-Fox et al. (2018) et Weber et al. (2006) ont respectivement suggéré d'interpréter les tests NAG en utilisant le rapport du potentiel de neutralisation ($RPN = PN/PA$) et le pH de pâte (mesure du pH d'une pâte 1:1 eau/solide ou en place des rejets) combiné au potentiel net de production d'acide ($NAPP = MPA - ANC$) où MPA est l'acidité potentielle maximale déterminée selon le soufre total et ANC, la capacité de neutralisation de l'acide déterminé en faisant réagir l'échantillon au contact du HCl (Elghali et al., 2023). Pour Fox et al. (2018), l'échantillon est potentiellement générateur d'acidité si $RPN < 1$ et $pH\ NAG < 4,5$; non générateur d'acidité si $RPN > 1$ et $pH\ NAG > 4,5$; incertain pour $RPN > 1$ et $pH\ NAG < 4,5$ ou $RPN < 1$ et $pH\ NAG > 4,5$.

Weber et al. (2006) suggèrent de considérer l'échantillon potentiellement générateur lorsque le pH NAG < 4 et le NAPP > 0 ; non générateur d'acidité lorsque le pH NAG > 4 et NAPP < 0 ; incertain lorsque le pH NAG > 4 et NAPP > 0 ou le pH NAG < 4 et le NAPP < 0 . Pour le même auteur, l'échantillon peut être classé en cinq catégories en utilisant le pH NAG et le pH de pâte (Weber et al., 2006). Ainsi, l'échantillon est :

- potentiellement générateur d'acidité – drainage rocheux acide immédiat lorsque le pH de la pâte < 4 et le pH NAG < 4 ;
- potentiellement générateur d'acidité – drainage rocheux acide rapide lorsque $4 < \text{pH de la pâte} < 6$ et pH NAG < 4 ;
- potentiellement acidifiant après un temps de latence lorsque le pH de la pâte > 6 et le pH NAG < 4 ;
- non générateur d'acide lorsque le pH de la pâte est > 6 et le pH du NAG est > 4 ;
- incertain lorsque le pH de la pâte est < 6 et le pH du NAG est > 4 .

2.3.1.2 Les essais statiques chimiques

Le premier test statique chimique développé comme outil de prédiction du DMA pour l'industrie extractive est celui de Sobek (Bouzahzah et al., 2014; Jambor et al., 2003; Lawrence & Wang, 1997; Miller et al., 1991; Skousen et al., 1997; Sobek et al., 1978) et consiste à déterminer séparément le potentiel de neutralisation et d'acidification d'un matériau solide (Jambor et al., 2003; Miller et al., 1991). Cette méthode de prédiction, en considérant que tout le soufre contenu dans le matériau est sous forme de pyrite qui s'oxydera entièrement pour générer de l'acide, permet de convertir la teneur du soufre total ($\%S_t$) en acidité potentielle maximale (PA) en multipliant par un coefficient de conversion égale à 31,25 et exprimé comme la quantité de calcite nécessaire pour neutraliser l'acidité attendue, en équivalent kg/t (Bussière et al., 2021). La détermination du potentiel de neutralisation (PN) par la méthode Sobek commence par le test de Fizz ou « test de pétilllement » qui consiste à ajouter des gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) à environ 1 à 2 g d'échantillon sec pour en apprécier l'effervescence de façon visuelle simplement; effervescence qui détermine la concentration et le volume de HCl à ajouter l'échantillon pour sa digestion (MEND, 1991, 2009). Ensuite l'échantillon est placé dans un erlenmeyer avec 90 mL d'eau déionisée et le volume de HCl préalablement déterminé, le tout chauffé à 90°C jusqu'à ce que les bulles produites par la réaction s'estompent puis on procède à une titration de la solution avec du

NaOH (0,1N) jusqu'à un pH final de 7 ($\pm 0,02$) pour évaluer l'acidité restante qui n'a pas été consommée par les minéraux neutralisants; donc le PN exprimé en kg CaCO_3/t (MEND, 1991, 2009).

Une modification du test de Sobek apporté par Lawrence et Wang (1997) suggère de ne pas bouillir l'échantillon au risque de surestimer le PN des minéraux relativement réfractaires comme les silicates (plagioclases, pyroxènes, olivines) qui ne réagiraient pas dans les conditions ambiantes d'un site minier (Frostad et al., 2003; Lappako, 1994; Plante et al., 2015). Cette modification concerne la quantité et la concentration de HCl à ajouter, le titrage de l'acide restant jusqu'à pH = 8,3 et le PA à déterminer à partir du soufre sulfure pour une estimation plus réaliste surtout pour un échantillon partiellement oxydé (Lawrence & Wang, 1997).

Kwong et Ferguson (1997) ont également proposé une modification du test Sobek qui élimine l'étape du chauffage à 90°C en augmentant le temps de l'essai (de 48 h à une semaine), ce qui permettrait de prendre en considération la cinétique de dissolution lente de certains carbonates comme la dolomite, l'ankérite et la sidérite pour un PN plus représentatif (Plante et al., 2015).

D'autres auteurs (Jambor et al., 2003; Skousen et al., 1997; Stewart et al., 2006) ont proposé, pour la détermination du PN Sobek, en plus du NaOH, l'ajout du peroxyde d'hydrogène au moment du titrage de la pulpe pour contraindre l'oxydation et l'hydrolyse des éléments chimiques hydrolysables comme le fer, le manganèse et l'aluminium (Plante et al., 2015).

Une autre méthode dite de carbonates ou PNC (Frostad et al., 2003; Lawrence et al., 1989; Norecol, 1991) est basée sur la teneur totale en carbone inorganique de l'échantillon et s'obtient à travers une analyse chimique par combustion dans un four à induction (Plante et al., 2015). Cependant, d'une part, la méthode PNC ne tient pas compte du potentiel de neutralisation des silicates, donc sous-estimerait le PN (Alpers & Nordstrom, 1990; Blowes et al., 1998 ; Jurjovek, 2002; Li & Bernier, 1999; Miller et al., 2010; Plante et al., 2011a; Sherlock et al., 1995) et d'autre part, risque de surestimer le pouvoir de neutralisation d'un échantillon riche en carbonate de fer et manganèse (ankérite, sidérite ou rhodochrosite) (Plante et al., 2015). Plante et al. (2012) a suggéré la prise en compte de la teneur en pourcentage massique de la sidérite évalué au DRX pour déterminer le PNCC (pouvoir de neutralisation des carbonates corrigé) à partir du PNC, mais la méthode reste limitée du fait de l'obtention de valeurs imprécises de la teneur en sidérite et une augmentation de valeur du PN peut être liée à la présence de l'ankérite (Plante et al., 2012).

2.3.1.3 Les essais statiques minéralogiques

A l'opposé des tests statiques chimiques qui se concentrent sur l'analyse élémentaire du soufre et du carbone, les tests statiques minéralogiques tiennent compte de la composition minéralogique des rejets miniers pour la détermination du PA et/ou du PN (Elghali et al., 2023). En effet, les capacités de neutralisation et de génération d'acide peuvent également être déterminées à partir des quantités de minéraux et de la stœchiométrie des réactions de neutralisation et de génération d'acide (Blowes et al., 2014; Paktunc, 1999). Kwong (1993) a proposé une équation (2.13) qui détermine le paramètre M de production d'acidité net, analogue au PNN.

$$M = 2x(1 - r + p) - \sum_{n=1}^6 x_{m_n} w_n \quad (2.13)$$

Où x est la proportion molaire des minéraux sulfureux dans les résidus miniers, p = proportion de fer ferreux dans les associations de sulfures métalliques, r est le rapport atomique moyen métal/soufre dans l'assemblage de sulfures primaires, n = nombre de classes de minéraux altérés, X_{m_n} et W_n sont respectivement la fraction et le taux d'altération de chaque classe de minéraux.

Dans cette configuration, si $M < 0$ alors l'échantillon de rejet est considéré comme non générateur d'acidité et dans le cas contraire, pour $M > 0$, l'échantillon est considéré générateur d'acidité. Cette méthode tient compte de toutes les associations minéralogiques et de leur réactivité variable, mais reste limitée du fait des analyses minéralogiques aux résultats imprécis et la non prise en compte de la teneur en fer contenue dans les minéraux neutralisants (Elghali et al., 2023).

Lapakko (1994) a proposé une autre méthode minéralogique de calcul du PN basée uniquement sur les teneurs de calcite et de magnésite car selon lui sont les seules responsables du maintien du pH au-dessus de 6, ce qui sous estimerait la valeur du PN car cela exclut l'apport des silicates (équation 2.14).

$$PN = (10 \times \%_{cal}) + (11.9 \times \%_{mag}) \quad (2.14)$$

Lawrence et Sheske (1997) ont proposé de déterminer le PN à partir des teneurs des minéraux neutralisants (C_{Mi}), les facteurs de réactivité (R_i) et les masses molaires (M_{Mi}) y compris la masse molaire de la calcite. Pour corriger la proposition de ces auteurs qui occulte l'effet du fer sur le potentiel de neutralisation et éviter une surestimation du PN, Plante et al. (2012) ont suggéré

d'ajouter dans la formule le facteur « Ci », sommes des coefficients stœchiométriques des cations non oxydables et non hydrolysables.

Pour calculer le PA minéralogique, Bouzahzah (2013) a apporté une modification à l'équation initialement proposée par Paktunc (1999a) qui prend en compte les facteurs de réactivité relative pour chaque minéral sulfuré dans l'unité géologique. Une étude expérimentale a donné des réactivités de 2,54 pour l'arsénopyrite, 1 pour la pyrite et la pyrrhotite, 0,26 pour la sphalérite, 0,23 et 0,06 respectivement pour la chalcopryrite et la galène, voir tableau 2.3 (Chopard et al., 2017).

Tableau 2.3 Tests statiques minéralogiques modifié de (Bouzahzah et al., 2014)

Tests statiques	Équations de calculs
Lawrence et Scheske (1997) modifié par Plante et al. (2012)	$PN = 1000 \text{ kg/t} \times M_{\text{CaCO}_3} \times \sum_{i=1}^n \frac{C_{mi} R_i C_i}{M_{Mi}}$ PN: en kg CaCO₃/tM_{CaCO₃}: masse molaire de la calcite; M_{Mi} : masse molaire du minéral i (g/mol); C_{mi} : concentration du minéral i (% massique); R_i : facteur de réactivité; C_i : sommes des coefficients stœchiométriques des cations non oxydables et/ou hydrolysables.
Paktunc (1999a,b) modifié par Bouzahzah et al. (2013, 2013a)	$PA = \sum_{i=1}^k \frac{10n_{M,a} X_i w_a}{w_i} \times r_i$ PA: en kg H₂SO₄/t 10: facteur de conversion (1000 kg.t-1/100 %); X_i: concentration du minéral i (% massique); w_a et w_i: masses molaires de H₂SO₄ et du minéral i (g/mol); n_{M,a} : nombre de mole de H₂SO₄ formée par l'oxydation d'une mole du sulfure i; k = nombre de minéraux neutralisants ou générant de l'acide; r_i : facteur de réactivité relative des minéraux sulfurés.

2.3.1.4 Interprétation des essais statiques

L'interprétation des essais statiques se fait en comparant les potentiels de neutralisation et d'acidité obtenus lors des différents test et analyse. Ainsi, à travers le potentiel net de neutralisation ($PNN = PN - PA$) et le rapport du potentiel de neutralisation ($RPN = PN/PA$), on peut identifier et classer une lithologie où des rejets miniers comme potentiellement générateurs de drainage minier (PGA), non générateurs de DMA (NPGA) ou encore dans la plage incertaine. Dans la classification selon le test Sobek (voir figure 2.5), le matériau est considéré comme NPGA si $RPN > 2$ OU $PNN > 20$ kg $CaCO_3/t$, PGA si $RPN < 1$ ou $PNN < -20$ kg $CaCO_3/t$ et incertaine si les résultats se situent entre les deux valeurs pour le PNN ou le RPN (Bussière et al., 2021; NEDEM, 2009). Une autre classification utilisée en Amérique du Nord considère le matériau non générateur d'acidité si % sulfure $< 0,3$ % pour $PA < 9,4$ kg $CaCO_3/t$. Une combinaison avec le pH NAG et le PNN ou le RPN est également possible pour déterminer le caractère de génération d'acidité ou non des matériaux ou encore leur incertitude à produire le DMA (Bussière et al., 2021).

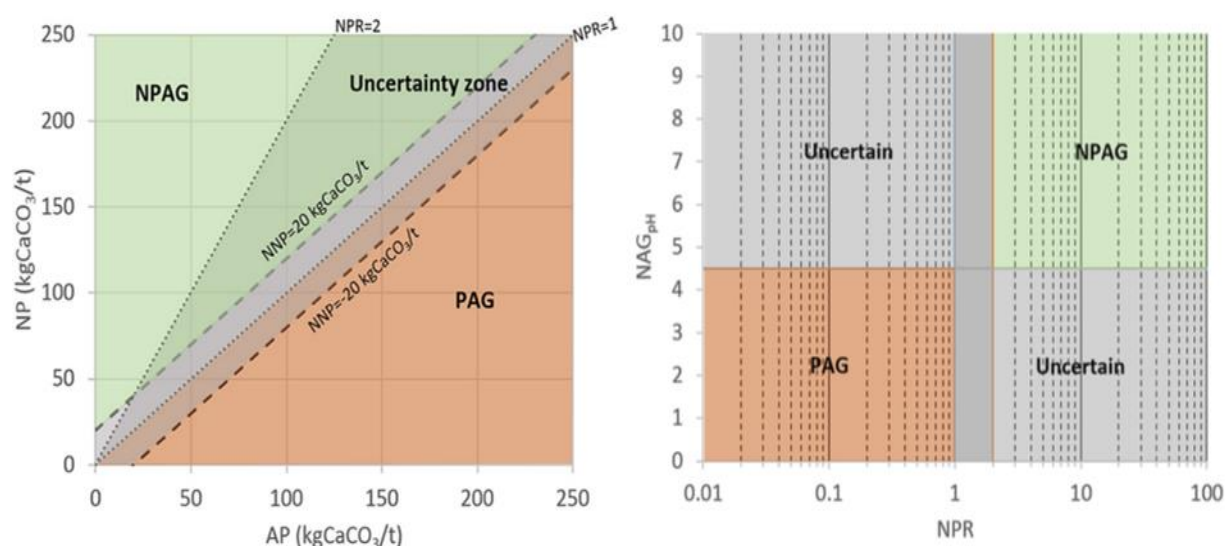


Figure 2.5 Critères d'interprétation des essais statiques (Bussière et al., 2021)

2.3.2 Essais cinétiques

Les essais cinétiques de prédiction tentent de reproduire les scénarios naturels d'altération des rejets miniers, de façon accélérée et contrôlée, en laboratoire ou en condition naturelle de terrain (MEND, 1991, 2009). De façon pratique, il s'agit de soumettre les rejets miniers (stériles où

résidus) à des cycles répétés de rinçage avec de l'eau désionisée afin de forcer leur éventuelle oxydation et collecter le lixiviat, puis analyser les paramètres physico-chimiques, l'acidité, l'alcalinité ainsi que la concentration des espèces en solution. L'évolution des propriétés géochimiques dans le temps, permet de prédire le comportement des matériaux à générer ou non l'acidité (Bussière et al., 2021). Pour Villeneuve (2004), les essais cinétiques permettent de vérifier les résultats des essais statiques incertains tout en déterminant les taux d'oxydation des sulfures, de génération d'acide et de neutralisation par des minéraux neutralisants. La complexité de ces essais est parfois liée à la durée des études qui peuvent varier de quelques semaines à quelques années, aux coûts associés et à l'interprétation parfois difficile des résultats (Bussière et al., 2021). Il existe plusieurs types d'essais cinétiques dont le choix d'application prend en compte les objectifs cherchés de l'étude, la disponibilité et quantité des rejets ainsi que les contraintes de temps.

2.3.2.1 Essais en mini-cellules d'altération

L'essai est basé sur le protocole d'essai en cellule d'humidité de l'ASTM (1998) et de Morin et Hutt (1997) et simule, à partir de quantités plus petites, l'altération naturelle des rejets (Villeneuve, 2004). L'échantillon, environ 67 g de résidus miniers ($D_{80} \sim 18,78 - 21,5 \mu\text{m}$) est placé dans un entonnoir Buchner de 10 cm de diamètre interne, surmonté d'un filtre à $0,45 \mu\text{m}$ et soumis à 2 lixiviations par semaine avec 50 mL d'eau déionisée puis séché à l'air libre avant chaque rinçage (Plante et al., 2015; Villeneuve, 2004). Comme dans le cas de l'essai en cellule humide, le lixiviat est maintenu quelques h au contact du solide avant la collecte et les analyses. L'essai en mini cellule a pour avantages d'être simple, d'utiliser de faibles quantités d'échantillon avec la possibilité d'en analyser un grand nombre et d'évaluer la qualité du lixiviat; cependant elle reste une méthode peu utilisée, peu documentée et la quantité de lixiviat collecté est par moment insuffisante pour réaliser les analyses chimiques de tous les paramètres pour un essai cinétique (Villeneuve, 2004).

2.3.2.2 Essais en cellule humide

Cet essai, normé par l'ASTM (ASTM D 5744-96, 2007) est assez utilisé par l'industrie minière et a été conçu pour prédire la génération du DMA en laboratoire par comparaison des taux d'oxydation des sulfures aux taux de neutralisation des minéraux neutralisants contenus dans le matériau (Bussière et al., 2021; MEND, 2009). La mise en œuvre d'un tel système nécessite 1 kg de matériau dans une cellule en plexiglas de diamètre intérieur égale à 10,2 cm et une hauteur de

20,3 cm pour les stériles de taille inférieure à 6,3 mm, ou un diamètre intérieur de 20,3 et hauteur de 10,2 pour les résidus (Bussière et al., 2021). Le rinçage de la cellule humide nécessite entre 500 mL à 1 L d'eau déionisée et s'effectue sur un cycle de 7 jours dont 3 jours d'exposition à l'air sec, 3 jours à l'air humide suivi du rinçage au septième jour. La durée du test peut varier entre 20 à 40 semaines dépendamment des résultats et des objectifs de départ. L'essai en cellule humide a pour avantages d'être une méthode bien établie, standardisée, simple à réaliser et permet des cycles de mouillage-séchage avec prise en compte des taux de réaction, des effets microbiologiques et dans une certaine mesure l'évaluation de certains modes de restauration (Villeneuve, 2004). Par contre, cet essai nécessite beaucoup de temps, des coûts importants et favorise rarement l'atteinte de la consommation complète du potentiel de neutralisation ou des sulfures (Villeneuve, 2004).

2.3.2.3 Essais en colonne cinétique

L'essai cinétique en colonne (figure 2.6), généralement réalisé en laboratoire, utilise une plus grande quantité de rejets miniers pour évaluer la performance des méthodes de contrôle du DMA (Villeneuve, 2004). Les colonnes sont constituées de tubes de 15 à 30 cm de diamètre, pouvant contenir des particules de taille inférieure à 2,3 et 5 cm respectivement et ayant à leur base une plaque en céramique poreuse pour contrôler le niveau phréatique ou du géotextile pour empêcher la fuite de fines particules (Bouzahzah et al., 2014; Bussière et al., 2021). Les essais cinétiques en colonne sont utilisés pour simuler des scénarios de restauration comme l'ennoiement (Awoh et al., 2013a), les couvertures monocouches avec ou sans nappe surélevée ou les couvertures avec effets de barrière capillaire (Aachib et al., 2004; Aubertin et al., 2006; Demers et al., 2008, 2009a, 2009b; Ouangrawa et al., 2009). Cet essai a l'avantage d'être modifiable ou ajustable selon les besoins et objectifs de l'étude notamment en ce qui concerne le niveau de la nappe à choisir où la quantité d'eau de rinçage. Les colonnes peuvent être instrumentées de sondes de teneur en eau et de succion, de ports de prélèvement de l'eau ou des gaz interstitiels ainsi que pour des essais de consommation d'oxygène ou de CO₂, en vue d'évaluer la réactivité des rejets miniers par rapport à ces gaz selon les flux consommés (Awoh et al., 2013b). Le rinçage des colonnes est généralement mensuel ou aux deux semaines pour les stériles avec environ 2 L d'eau déionisée pour un temps de séjour de 4 h environ dans la colonne avant ouverture des vannes alimentant les bouteilles de collecte. Ce processus se répète pendant au moins 12 cycles ou jusqu'à la stabilisation des informations géochimiques. Les lixiviats sont collectés après 3 à 7 jours d'écoulement pour les analyses physico-

chimiques. Les essais cinétiques en colonne permettent l'établissement de conditions géochimiques plus proches de celle du terrain et la durée des essais varie de 1 à 2 ans selon l'évolution des paramètres géochimiques (Villeneuve, 2004).

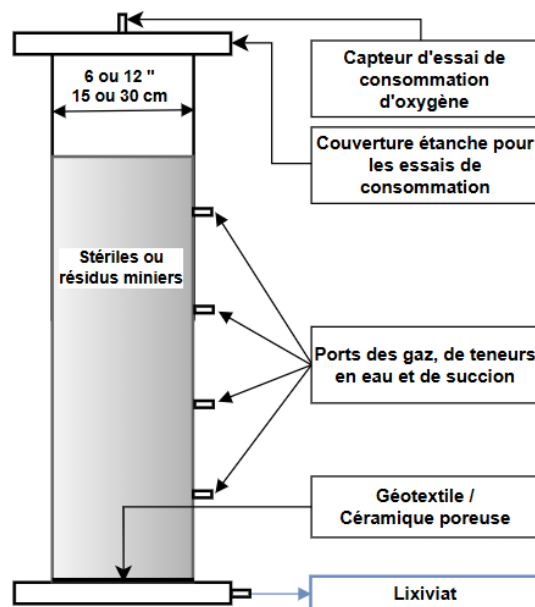


Figure 2.6 Schéma d'une colonne expérimentale d'essai cinétique en laboratoire (modifié de Bussière et al., 2021).

A la fin des cycles de rinçage et lorsque les informations géochimiques se stabilisent, les colonnes sont démontées par niveau successif selon les variations visuelles et le long de leur hauteur respective afin de soumettre les rejets à des analyses chimiques et minéralogiques. Bien qu'ils ne soient pas normés, les tests cinétiques en colonne peuvent fournir des résultats fiables et reproductibles lorsqu'ils sont appliqués selon une méthodologie rigoureuse pour l'installation et l'instrumentation (Bouzahzah et al., 2014; Demers et al., 2011).

2.3.2.4 Essais en colonne in situ

Il s'agit d'essais effectués directement sur un site minier, exposés aux conditions météorologiques du terrain, dont les contenant sont des barils de 180 L avec des rejets de taille inférieures à 5 cm, soit au maximum 1/6 du diamètre des colonnes. Le rinçage peut être laissé naturellement à la charge des précipitations où à des arrosages planifiés par l'eau de pluie collectée sur le site ou encore par de l'eau déionisée suivant les objectifs de l'étude. Des dispositifs de collecte des lixiviats composés

de couches de sable surmontées de géotextile par exemple sont installés au fond des barils et connectés à des valves favorisant la percolation du liquide (Plante et al., 2015). Ces essais peuvent s'étaler sur plusieurs années et des analyses régulières ou ponctuelle permettent d'assurer un suivi continu de l'évolution des données géochimiques (Plante et al., 2015).

2.3.2.5 Essais cinétiques terrain

Les parcelles expérimentales de terrain (figure 2.7) offrent l'intérêt particulier de suivre l'effet réel des conditions environnantes telles que les précipitations, les vents, les variations de température et la géométrie sur le taux de production d'acide et la qualité d'eau (Aubertin et al., 1999, 2002; Villeneuve, 2004). Cette méthode offre également la possibilité d'anticiper sur les effets, les comportements de telle ou telle méthode de déposition des rejets, mais surtout d'évaluer et planifier les méthodes contrôle proposées sur la génération de DMA (Bussière et al., 2001; Villeneuve, 2004). De façon pratique, une grande quantité de résidus miniers ou de stériles est placée dans un fond rendu imperméable par de travaux civils avec un drain associé pour faciliter la percolation et la collecte du lixiviat qui sera soumis à des analyses régulières d'évaluation de sa qualité (SRK, 1989; Villeneuve, 2004). Au-delà des coûts d'installation, la difficulté principale de cette expérimentation est liée à l'interprétation des résultats du fait de l'influence de facteurs comme la dilution du lixiviat par l'eau de pluie où l'évaporation pendant les périodes sèches, mais la méthode à l'avantage d'être réaliste et représentatives des conditions réelles.

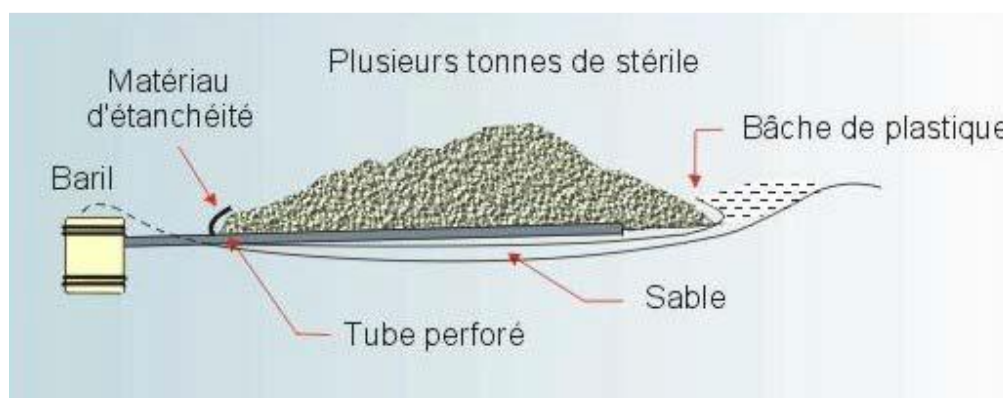


Figure 2.7 Schéma d'une parcelle d'essai sur des stériles miniers (Aubertin et al., 2002; Villeneuve, 2004)

2.3.2.6 Interprétation des essais cinétiques

Trois méthodes principales d'interprétation des essais cinétiques de prédiction du DMA (figures 2.8 et 2.9) ont été développées dans la littérature et se basent sur les hypothèses suivantes (Bussière et al., 2021) :

- les conditions géochimiques, notamment le pH, la température et les taux d'oxydation et de neutralisation resteront constante durant les essais
- l'épuisement de l'un ou l'autre minéral n'affectera pas significativement les taux de réaction des autres minéraux.

Ces trois méthodes sont i) la méthode recommandée par l'ASTM (ASTM 2013), ii) celle d'oxydation-neutralisation proposée par Benzaazoua et al. (2004), iii) et la méthode d'épuisement chimique/minéralogique proposée par Villeneuve et al. (2009).

La démarche de la cellule humide, initialement proposée par White et Jeffers (1994) et prescrite par l'ASTM (2013) suggère la comparaison des temps d'épuisement du PA et PN en se basant sur les équations suivantes (Bussière et al., 2021) :

- temps d'épuisement PA = $[PA]/R_{SO_4}$
- temps d'épuisement PN = $[PN]/R_{Ca} + R_{Mg}$

Où R_{SO_4} et R_{Ca+Mg} sont respectivement les taux de génération de sulfate et de Ca+Mg, exprimés en kg $CaCO_3/t/jour$; PA et PN en kg $CaCO_3/t$.

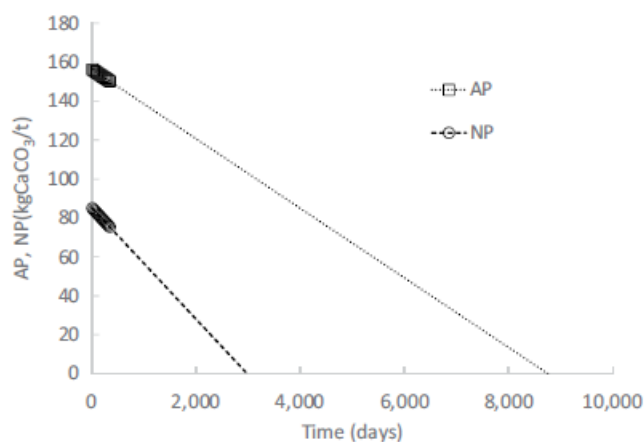


Figure 2.8 Exemple d'interprétation par la méthode ASTM (Bussière et al., 2021)

La méthode d'oxydation-neutralisation de Benzaazoua et al. (2004) consiste en une comparaison des charges cumulées de calcium, magnésium et manganèse représentant la dissolution des minéraux neutralisant par rapport aux charges des sulfates résultantes de l'oxydation des sulfures (Bussière et al., 2021).

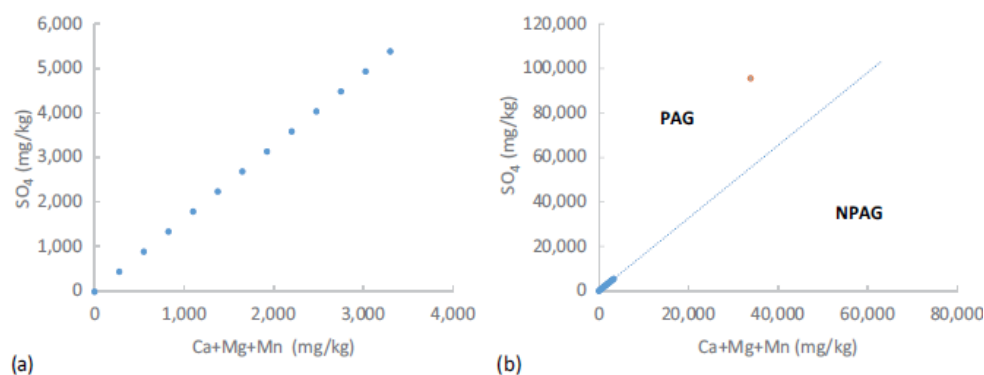


Figure 2.9 Exemple d'interprétation par la méthode d'oxydation-neutralisation

La figure 2.9 présente un modèle de la méthode d'oxydation-neutralisation dont l'évaluation à long terme du DMA se fait en comparant le point correspondant aux teneurs initiales de SO_4 et Ca+Mg+Mn , exprimées en mg/kg. Si le point tombe du côté du soufre, alors les minéraux neutralisants s'épuiseront en premier rendant le matériau PGA; dans le cas contraire, le matériau sera considéré NPGA (Bussière et al., 2021).

La méthode d'épuisement chimique/minéralogique proposée par Villeneuve et al. (2009) est similaire à la méthode ASTM, à la différence qu'elle calcule plutôt les temps d'épuisement des

minéraux responsables de la génération du DMA et sa neutralisation, notamment les sulfures et les carbonates (Bussière et al., 2021). Ainsi, le sulfate permet de calculer l'épuisement des minéraux sulfurés et le Ca, Mg, et Mn détermine le temps d'épuisement des minéraux carbonatés à l'aide des équations suivantes (Bussière et al., 2021) :

- temps d'épuisement des sulfures = $\frac{M_{SO_4} S_{init}}{M_S R_{SO_4}} = \frac{2.9958 \times S_{init}}{R_{SO_4}}$
- temps d'épuisement des carbonates = $\frac{Carbonate_{init}}{R_{Ca} + R_{Mg} + R_{Mn}}$

Avec R_{SO_4} , R_{Ca} , R_{Mg} et R_{Mn} comme taux de libération respectif des sulfates, du calcium, du magnésium et du manganèse exprimés en kg $CaCO_3$ /t/jour; S_{init} les teneurs initiales en soufre et en carbonate exprimées en (mg/kg); M_S et M_{SO_4} respectivement les masses molaires du soufre (32,065 g/mol) et des sulfates (96,06 g/mol). Partant de là, si le temps d'épuisement des carbonates est inférieur à celui des sulfures, alors il y a génération de DMA et à l'inverse si le temps d'épuisement de sulfures est inférieur à celui des carbonates, l'acidité ne sera pas générée.

L'interprétation des essais cinétiques peut être bonifiée par le recours à des outils de modélisation géochimiques numérique. Des modèles de spéciation de transfert de masse, tels que PHREEQC et Visual MINTEQ, permettent de calculer les indices de saturation des phases minérales secondaires et d'identifier les processus de précipitation-dissolution, de sorption et d'équilibre redox susceptibles de contrôler la chimie des lixiviats. Des modèles avancés de transport réactif existent également comme MIN3P et permettent, à travers la résolution d'équations, de simuler les mouvements des fluides (eau et gaz) et des contaminants (Bussière et al., 2021).

2.4 Gestion des rejets miniers et contrôle du DMA

Le contrôle du DMA repose sur deux grandes approches complémentaires. La première consiste à restaurer les sites miniers après la fermeture, ou progressivement durant les opérations, par la mise en place de systèmes de recouvrement visant à limiter l'infiltration de l'eau et la diffusion de l'oxygène vers les résidus sulfureux réactifs. Parmi ces systèmes, on distingue les recouvrements avec effet de barrière capillaire, les recouvrements avec géomembrane, les recouvrements monocouches avec nappe phréatique surélevée ainsi que la désulfuration environnementale (Bussière et al., 2021). Ces approches ont fait l'objet de nombreuses études et constituent des solutions éprouvées pour la restauration des parcs à résidus miniers.

La seconde approche, sur laquelle se concentre le présent mémoire, vise à contrôler la génération du DMA directement durant les opérations minières, par une gestion proactive des rejets à la source. Parmi ces méthodes de gestion opérationnelle, on distingue notamment la densification des résidus par réduction de la teneur en eau, ainsi que la co-déposition des résidus sulfureux avec des matériaux neutralisants. Cette dernière stratégie, qui consiste à amender ou à déposer en couches successives les résidus avec un neutralisant tel qu'un carbonate comme la calcite ou la dolomite, présente l'avantage de modifier directement la composition chimique des résidus pour réduire leur réactivité et retarder, voire empêcher, la génération du DMA sur le cycle de vie du parc à résidus (El-Affani et al., 2025; Mouafo, 2023; Genty et al., 2012).

2.4.1 Contrôle du DMA par les matériaux neutralisants

Lorsque les essais de prédiction démontrent la génération possible de DMA dans les résidus miniers, des méthodes permettant de prévenir le phénomène peuvent être mis en place comme l'utilisation de matériaux alcalins dont le rôle est de neutraliser l'acidité produite, réhausser le pH et précipiter les métaux en solution. En effet, la solubilité de plusieurs métaux se réduit considérablement liée au phénomène de précipitation quand on augmente le pH pour créer des conditions alcalines ($\text{pH} \geq 9,5$) (Taylor et al., 2005).

2.4.2 Matériaux naturels

Lorsque les essais de prédiction démontrent la génération possible de DMA, la co-déposition des résidus avec des matériaux alcalins naturels constitue une approche de gestion des rejets particulièrement adaptée au contexte opérationnel. La solubilité de plusieurs métaux se réduit considérablement lorsque le pH augmente vers des conditions neutres à alcalines ($\text{pH} \geq 9,5$), favorisant ainsi leur précipitation et leur immobilisation (Taylor et al., 2005). Cette co-déposition peut être réalisée selon deux configurations principales : le mélange homogène (amendement), où le neutralisant est distribué uniformément dans la masse de résidus, ou le dépôt en couches successives alternant résidus et neutralisant. Le calcaire est souvent la source d'alcalinité la moins chère, facilement disponible dans les mines de charbon par exemple (Whitacre, 2013), mais sa forte réactivité peut limiter son efficacité dans le temps du fait de l'enrobage des surfaces par des précipités d'hydroxydes (Mouafo, 2023), contrairement à la dolomite qui a une réactivité tardive mais efficace sur le long terme. D'autres sous-produits tels que les cendres volantes issus de l'exploitation de centrales électriques à combustion de charbon minéral, les poussières des fours

de cimenteries ainsi que les boues d'aluminerie et les phosphates (Deschamps et al., 2009; Doye, 2005; Mouafo, 2023) peuvent servir de matériaux alcalin pour neutraliser le DMA.

2.4.3 Revue de travaux liés à l'utilisation de matériaux neutralisants

Plusieurs études à travers différentes configurations de mélanges résidus-neutralisants ont été mises en évidence par plusieurs auteurs pour le traitement efficace, économique et écologiquement durable du DMA (Ayora et al., 2013; Johnson & Hallberg, 2005). Dans le processus d'oxydation de la pyrite, il se forme des oxyhydroxydes de fer qui peuvent s'hydrolyser, rendre le Fe^{3+} l'oxydant principal et produire des quantités plus importantes de d'ions H^+ . Fan et al. (2017) ont, à travers une étude menée dans des colonnes en laboratoire et sur le terrain, démontré que l'ajout initial de calcite (98,7 % de pureté) à de la pyrite pour obtenir un pH neutre puis de silicates inhiberait la transformation de la phase d'oxyhydroxyde de fer amorphe en goethite, entraînant la passivation des surfaces de la pyrite. La démarche méthodologique a consisté à concasser, broyer et tamiser les échantillons contenant 42,8 % en poids de fer contre 51,5 % en pyrite à 38-75 μm , puis à les laver avec une solution de HCl et d'éthanol pour ensuite être sécher pendant une nuit. Trois solutions de pH différents (3, 5 et 7,4) en référence à de l'environnement naturels, ont été testés avec et sans ajout de silicates dissous. Pour les besoins de l'étude, 1,66 g de calcite pure à 98,7 % a servi à tamponner la solution à pH neutre. Les résultats ont permis d'observer une couche superficielle d'oxyhydroxyde de fer cohérente et amorphe avec des taux de dissolution de pyrite réduits à plus de 97 % à pH de 7,4 en présence de silicate, réduisant ainsi les taux d'oxydation et de génération d'acidité, par opposition au taux de dissolution sans silicates, resté constant pendant 290 jours. À un pH de 3, aucune différence significative n'a été observée avec ou sans ajout de silicate, contrairement à pH de 5 où la vitesse de dissolution de la pyrite en présence de silicate est significativement plus faible que sans apport de silicate (Fan et al., 2017).

Mouafo (2023) a mis en place des cellules humides et des colonnes d'essai cinétique pour évaluer la capacité du marbre dolomitique plus la cendre de bois à retarder la génération du DMA dans les stériles du gisement Lac Guéret. La masse de marbre représentait environ 10 % de celle des stériles à amender. La démarche a consisté à produire quatre composites de stériles à différentes teneurs de soufre (16 %, 9 %, 2 % et 1 %) pour l'essai en cellules humides, deux composites de stériles reconstitués (soufre élevé et soufre faible) pour l'essai cinétique en laboratoire et trois composites de stériles (teneur élevé, moyenne et faible en soufre) pour l'essai en colonne de terrain. Les

résultats obtenus ont démontré une variation du pH entre 4,59 et 5,96 pour l'échantillon à 16 % de soufre tandis que celui à 1 % soufre une variation entre 6,16 et 7,48. L'acidité et la concentration en fer étaient plus élevés dans l'échantillon à 2 % de soufre que celui à 9 % et les analyses post-démantèlements ont démontré une oxydation prononcée des grains de l'échantillon à 16 % contrairement aux grains de l'échantillon à 1 %, peu oxydés. Pour les essais cinétiques en laboratoire, les résultats ont démontré, pour la colonne de soufre élevé, un pH entre 3,8 et 5,3 avec une moyenne en fer et sulfates lixiviés de 274 mg/L et 897 mg/L respectivement. Trois scénarios d'amendement (marbre en dessous du stérile, au-dessus et cendre par-dessus) avaient été testés et les résultats ont donné une augmentation du pH et une baisse du taux de lixiviation de certains métaux pour le scénario marbre en dessous et cendre par-dessus. Pour les échantillons de composite soufre faible, la colonne témoin présentait un pH entre 5,51 et 7,76, une concentration en fer de 0,04 mg/L avec 490 mg/L de sulfate et les options d'amendement n'ont pas agi significativement, mais le scénario marbre en dessous a donné le meilleur résultat du taux de lixiviation du fer et l'option cendre par-dessus a eu le même comportement qu'avec le soufre élevé. En ce qui concerne les colonnes de terrain, 8 ont été installées au total avec 3 comme témoin. Le pH a oscillé autour d'une moyenne de 3,16 (soufre élevé : 13,1 %), 6,02 (soufre faible : 0,46 %) et de 3,72 (soufre moyen : 1,26 %) avec des moyennes respectives en sulfate de 2102, 231 et 510 mg/L. Quant aux options d'amendement, celles avec le soufre moyen ont été efficaces avec le marbre en dessous en sorte de réduire d'environ 60 % le taux de lixiviation des métaux. La cendre au-dessus a favorisé une réduction de 76 % en moyenne des taux de lixiviation des métaux et amélioré le pH des lixiviats par rapport à la colonne témoin de soufre moyen (Mouafo, 2023).

Des expériences menées au laboratoire par Kastyuchik et al. (2016) pour neutraliser l'acidité et prévenir la mobilisation d'oligo-éléments dans les résidus miniers sulfurés ont montré que les échantillons de résidus amendés avec le ciment Portland (CCM) ou de l'oxyde de magnésium (MgO) sont fortement tamponnés et plus résistants à une ré-acidification anthropique que ceux amendés avec des coquilles d'œufs de poule (CES), de calcaire dolomitique commercial (DOL) ou de calcaire calcitique commercial (CAL). Les résidus déjà oxydés avec une taille médiane de 100 µm apparente au sable fin ont été prélevés du site Solbec-Cupra de Thetford au Québec et contenaient 20 % de sulfures et 2 à 5 % de métaux lourds (Kastyuchik et al., 2016). Un échantillon de 10 g de ces résidus a été séché à l'air, placé dans des tubes en plastique de 50 mL munis de bouchons à vis et amendé aux matériaux alcalins. Les coquilles d'œuf de poule ont été prélevé dans

un restaurant, lavées à l'eau distillée, séchées dans un four, puis broyées finement à une taille < 2 mm. Un total de 48 échantillons de résidus amendés (T1-T48) et un échantillon témoin sans amendement alcalin ont été immergés avec 25 mL d'eau distillée deux fois et agités occasionnellement pendant 70 jours à température ambiante à 22 °C afin que les résidus en suspension se stabilisent. Le pH des résidus en suspension a été mesuré à intervalles de 1h, puis 7, 14, 21, 35, 56 et 70 jours. L'utilisation CES mélangé à des amendements alcalins, par exemple 10 % de ciment et 2 % de MgO a entraîné une augmentation des valeurs du pH. Les échantillons de résidus amendés de CES ont montré des niveaux de pH inférieur au début de l'expérience, surtout lorsque la proportion était faible (≤ 4 %) et variaient de 2,94 pour l'échantillon témoins à 11,18 pour T10 amendé par le ciment commercial Portland. T11 et T12, amendés par le MgO ont respectivement donnés des pH de 8,05 et 8,89. A 70 jours, les pH des solutions en suspension des résidus amendés variaient de 7,2 à 11,52 avec les valeurs plus importantes observées dans les échantillons amendés de CCM et MgO, alors que l'échantillon témoin avait un pH de 2,61 (Kastyuchik et al., 2016).

Des essais cinétiques en colonne effectués au laboratoire par Zhou et al., (2017) sur des stériles de minéral de fer hautement réactifs et potentiellement générateurs de DMA avec un amendement alcalin ont permis, dans un premier temps, de réduire considérablement la production d'acidité puis dans un deuxième temps de relever le pH autour de 12. Cinq colonnes au total ont été instrumentées, notamment une colonne témoin avec 50 % de l'échantillon réactif et 50 % de quartz, ensuite la première colonne avec ajout de 0,1 % de chaux, la deuxième colonne est amendée avec 400 g de couverture non génératrice d'acidité en plus de la chaux, la troisième colonne constituée de 50 % PGA + 25 % de chlorite + 25 % de feldspath potassique + 0,1 % de chaux, enfin la dernière colonne reprends la composition de la colonne 3 + une couverture non génératrice d'acidité (400 g). L'eau Milli Q a été utilisée exclusivement pour le rinçage de la colonne témoin, puis pour le premier rinçage pour les autres colonnes qui ont ensuite été rincées avec de l'eau saturée de chaux. Les résultats obtenus indiquent que seule l'utilisation combinée de chaux + silicates avec une couverture non génératrice d'acidité a complètement inhibé la production d'acidité à plus de 90 % pendant les 24 semaines, durée des essais de rinçage (Zhou et al., 2017).

Des travaux visant traiter le DMA produit par des centaines galeries minières abandonnées de la ceinture pyriteuse ibérique couvrant des parties du sud du Portugal et du sud-ouest de l'Espagne ont été développés par Ayora et al. (2013). En effet, dans cette étude, un substrat alcalin dispersé

(SAD) a été mis en place pour rehausser le pH et neutraliser les métaux divalents contenus dans le DMA. L'échec de l'amendement à base de calcaire de la taille du gravier a conduit au développement du SAD qui était constitué d'un réactif alcalin à grains fins, le calcaire, plus tard remplacé par la magnésite caustique (MgO) et mélangé à des copeaux ou paillettes de bois en sorte que les surfaces de la matrice inerte soient partiellement recouvertes de la substance réactive (Ayora et al., 2013).

L'étude de Ayora et al. (2013) s'est poursuivie par la mise en place d'une filière de traitement à la mine Monte Romero où 3 unités successives T1, T2 et T3 ont été installées. Les deux premières étaient composées de SAD-calcaire, soit 80 % v/v de copeaux de bois de pin contre 20 % v/v de sable-calcaire, et la dernière était une unité SAD-MgO (80 % v/v de copeaux de bois de pin vs 20 % v/v de poudre de MgO). Les résultats obtenus ont démontré en T1 une élimination importante du Fe et Al liée à la précipitation de schwertmannite, de goethite et d'hydrobasaluminite une augmentation du pH de 2,4 à 6, de l'alcalinité brute et la concentration en Ca par dissolution du calcaire. Tout le Fe et l'Al ont été éliminé en T2 et en T3, le mélange SAD-MgO a traité un drainage quasi neutre, exempt de métaux trivalents et favoriser la neutralisation des métaux divalents dont le Zn, Mn, Cd, Co et Ni (Ayora et al., 2013).

Braghiroli et al. (2020) ont testé plusieurs matériaux naturels modifiés, notamment le biochar (B), le biochar chargé en fer (BF), le biochar activé (BC), le biochar activé chargé en fer (BCF et BFC), la dolomite modifiée thermiquement (MD), la cendre de bois (WA) et la cendre de bois modifiée (MWA) pour évaluer l'efficacité d'élimination de l'arsenic à partir d'effluents miniers synthétiques et réels. Des tests d'adsorption en batch ont été effectués dans des béchers pour un ratio matériau adsorbant et solutions synthétiques et réelles d'As (V) de 0,1 g : 10 mL à des concentrations de 850 et 300 µg/L d'As respectivement. Trois réacteurs ayant jusqu'à 900 µg/L d'As (V) dans des DNC collectés en mine ont été utilisés. Des résidus de boulot blanc ont d'abord été broyés (< 6 mm), convertis en biochar (B) par pyrolyse rapide, puis activé (BC) à 900°C en présence de CO₂ pour enfin être imprégnés de fer (BFC et BCF). La MD quant à elle a été portée à 750°C pendant 1 h pour former un mélange du CaCO₃ et du MgO. La cendre de bois a d'abord été portée dans un four à 375 °C puis mélangé avec du NaOH solide et chauffé à 600°C pendant 2 h et soumis à évaporation. Pour les essais en batch, les résultats obtenus ont démontré pour la dolomite modifiée (MD) une grande capacité d'adsorption de l'As (V) issus de l'effluent synthétique avec un pH oscillant de 7 à 11 et le Eh constant (90 mV), tandis que les matériaux issus du biochar ont rehaussé

le pH de 7 à 10 et diminué le potentiel redox Eh de 220 à 120 mV. Pour les essais en colonnes, le MD a montré la meilleure efficacité pour l'élimination de l'As (V) avec des concentrations entre 0,5 et 1,9 µg/L dans l'eau traitée pour plus de 112 jours de tests (Braghiroli et al., 2020).

Trois matériaux alcalins, identifiés à proximité du site d'étude notamment la marne, le grès et la croûte calcaire ont été mis en évidence par García-Valero et al. (2020) pour évaluer leur efficacité à neutraliser le DMA et précipiter les métaux. Pour ce faire, trois granulométries de chaque matériau soient 2-10 mm, 10-20 mm, et 20-30 mm ont été utilisées pour les besoins du projet. Le DMA utilisé, hautement acide et salé, a nécessité un prétraitement par ajout de 2,5 g de Ca(OH)_2 pour augmenter le pH 2 à 4 car un essai préliminaire de traitement entraînait la dissolution rapide du matériau alcalin avec production d'une substance visqueuse qui ne rendait pas l'eau propre. Le DMA a été prélevé dans un lac contaminé avec un récipient en polyéthylène de 20 L, scellé et transporté au laboratoire, puis conservé au réfrigérateur et filtré à 0,45 µm avant l'analyse. Les échantillons de matériaux alcalins ont été séchés pendant 48 h à 45 °C et une fraction a été broyée à l'aide d'un mortier en agate et digérées à l'acide pour déterminer les concentrations totales de métaux et métalloïdes. La matrice du grès comportait des grains de quartz de la taille du sable (20 à 2000 µm) cimentés par des minéraux de calcite et dolomite, celle de marne composée de quartz de taille d'une argile (< 2 mm) cimenté de minéraux carbonatés et la croûte de calcaire principalement composée d'une matrice de calcite consolidée et recouverte de petites particules de quartz (< 10 µm). Basé sur les caractérisations initiales, les résultats ont montré que les 3 matériaux alcalins testés peuvent être utilisés pour la neutralisation du DMA du fait de leur capacité à rehausser le pH et à diminuer la concentration en métaux/métalloïdes par précipitation. Les concentrations du Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb dans les DMA traités avec la marne étaient inférieures à celles observées avec le grès et la croûte calcaire avec des comportements différents pour les éléments. En effet, l'élimination de l'As était fonction du type de matériau alcalin, le Zn et le Cd diminuaient à mesure que le pH passait de 4 à 6,5 alors que le Fe, le Cu, et le Pb ont brutalement chuté à un pH de 5,5. Aussi, 20-30 mm était la granulométrie optimale pour l'élimination des métaux avec la marne. Avec le grès, toutes les granulométries étaient efficaces pour l'élimination des métaux/métalloïdes, alors qu'avec la croûte calcaire, seul le Fe et le Pb ont été éliminés de façon similaire par toutes les granulométries. L'efficacité d'élimination des trois matériaux pour la taille de particule 10-20 mm était proche de 100 % pour le Pb, Fe, et Cu. La marne et le grès ont montré un temps de contact plus court avec DMA à l'inverse de la croûte calcaire qui, malgré ses 98 % de carbonates, a

nécessité un temps de contact plus long pour neutraliser l'acidité et précipiter les métaux (García-Valero et al., 2020).

L'influence de la composition minéralogique et la taille des particules de minéraux carbonatés ont été étudiés par Genty et al. (2012) pour évaluer leur capacité de neutralisation du DMA. Dans des conditions anoxiques différentes, les échantillons de DMA synthétique (Light et Lorraine) ont été placés dans des réacteurs discontinus et dans des colonnes avec un temps de rétention de 15 h. Le DMA Lorraine avait un pH de 3,5 et 15 000 mg/L de sulfate alors que le DMA Light présentait un pH de 5,5 et une concentration en fer d'environ 1 600 mg/L et 4 200 mg/L de sulfate avec un même potentiel d'oxydo-réduction de +500 mV. Les réacteurs comportaient chacun un bocal en verre de 1,5 L rempli du DMA et du matériau alcalin et hermétiquement fermé par un joint en caoutchouc et un bouchon supérieur pour maintenir les conditions anaérobies. Le rapport liquide/solide visé était de 0,4 et les essais en batch ont duré 41 h pour 15 h en conditions anaérobies, puis l'eau traitée a été transférée dans un récipient ouvert en vue de favoriser le contact avec l'oxygène et la précipitation des métaux. Une autre série d'essais en batch a été réalisée dans les conditions similaires à la précédente, avec des roches carbonatées enrobées provenant d'essais en colonnes après démontage et les paramètres comme le pH, l'alcalinité, les concentrations en métaux et sulfates ont été suivi à 0, 7, 15, 22 et 41 h. Cinq colonnes en plexiglas de 14 cm de diamètre, 70 cm de hauteur soit 1,7 L ont été remplies par 4 roches carbonatées, y compris un témoin rempli de calcite grossière alors que les colonnes remplies de calcite fine, calcite intermédiaire et grossière et dolomite intermédiaire avaient des porosités respectives de 0,42, 0,56 et 0,53. Une plaque en plastique perforée, recouverte de géotextile a été placée au bas des colonnes pour une alimentation uniforme du DMA au même endroit et respecter les conditions anoxiques et le débit d'eau ascendant réglé à 6 mL/min pour assurer un temps de rétention hydraulique de 15 h dans la colonne. À la sortie de la colonne, l'effluent a été aéré par de l'air comprimé pendant 2 h puis laissé pendant 27 h dans un clarificateur. Les résultats des essais en batch pour le DMA Lorraine a démontré une augmentation du pH avec les 4 types de roche carbonatée après 150 h. Après 15 h de conditions anaérobies, le pH a atteint 6, 5,8, 5,7 et 5,5 respectivement pour la calcite fine, intermédiaire, grossière et la dolomite intermédiaire et n'a pratiquement pas évolué après 15 h. Pour la deuxième série, le pH du DMA Lorraine a rapidement augmenté les 7 premières h de condition anaérobie de 3,3 à 5,6 pour les matériaux calciques et de 3,3 à 5,4 pour la dolomite puis une différence a ensuite été observée. Pour le DMA Light, le pH de l'effluent a augmenté durant toute la période en

condition anaérobie de 5,6 à 6,2 pour la calcite fine, à 6 pour la calcite intermédiaire, à 5,9 pour la calcite grossière et à 5,7 pour la dolomite intermédiaire. Cependant une diminution du pH a été observée après 15 h, puis a atteint 4,9 pour la calcite fine, 4,7 pour la calcite intermédiaire et grossière et 4,6 pour la dolomite intermédiaire après 40 h de traitement. Pour les essais en colonne, la dolomite a augmenté le pH à seulement 5,2 alors que les autres matériaux ont rehaussé de 5,6, 5,8 et 6 respectivement pour la calcite grossière, intermédiaire et fine, confirmant que plus la calcite est fine, plus l'augmentation du pH est importante. Dans le clarificateur, les résultats ont démontré une chute du pH entre 3 et 3,7 pour toutes les colonnes, liée à l'hydrolyse du fer après précipitation. Le pH du DMA Light de la colonne à calcite fine est passé de 5,5 à 6,5 alors que la calcite intermédiaire a augmenté le pH jusqu'à 6,4, la calcite grossière à 6,3 comme la colonne témoin et la dolomite intermédiaire à 6. Le pH de chaque clarificateur variait de 3,7 à 4,8 peu importe le matériau. Finalement, les résultats ont démontré que le matériau carbonaté à granulométrie fine avait tendance à se dissoudre plus vite que les particules grossières, ce qui raccourcissait la durée de vie du drain. En plus, le marbre calcitique était plus réactif que la dolomite à granulométrie égale. Aussi, les revêtements formés pendant l'étude (goethite, lépidocrocite et gypse) ne semblaient pas affecter la réactivité de la roche carbonatée (Genty et al., 2012).

2.5 Besoins en recherche

Plusieurs études ont été menées sur la neutralisation de la pyrite avec les matériaux carbonatés comme la calcite, cependant les travaux concernant l'utilisation de matériaux riches en dolomite sur les résidus pyrrhotitiques soulèvent encore des interrogations. En effet, des études supplémentaires permettraient de renseigner sur :

- La cinétique de dissolution de la dolomite face à l'oxydation rapide de la pyrrhotite et son pouvoir tampon à long terme par rapport à la calcite. La vitesse de réaction d'oxydation de la pyrrhotite contraste avec la réactivité de la dolomite qui a été démontrée dans les études de Genty et al. (2008) pour le traitement du DMA. Ainsi, des scénarios d'amendement en laboratoire de résidus riches en pyrrhotite est fortement recommandé.
- Les interactions Ca-Mg modifiant la formation des phases secondaires et la spéciation des métaux traces libérés. Les études de Genty et al. (2012) et de Potvin et al. (s. d.) ont permis de mettre en évidence des minéraux néoformés en laboratoire et sur le site Lorraine dans le drain dolomitique installé pour le traitement du DMA. Des analyses minéralogiques des

phases solides ciblant spécifiquement les zones d'interfaces entre résidus sulfurés riches en pyrrhotite et les minéraux neutralisant seraient nécessaires pour identifier et quantifier les minéraux secondaires susceptibles de se former in situ, et pour évaluer leur rôle dans le contrôle à long terme de la mobilité des métaux traces dans les eaux drainages.

- La taille et les proportions optimales de matériaux dolomitique pour maximiser l'efficacité mais en minimisant les coûts de mise en œuvre d'un système de traitement.
- La transposition des essais laboratoires à l'échelle pilote terrain avec modélisation géochimique des réactions. Ces essais pourraient associer une évaluation de l'empreinte carbone dans un contexte marqué par les changements climatiques.

L'ensemble de ces informations permettraient de valider l'opportunité d'utilisation de la dolomite comme amendement durable en conditions réelles.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Projet Focus Graphite

3.1.1 Présentation du projet Lac Knife et localisation

Lac Knife est un projet minier appartenant à Focus Graphite, une entreprise canadienne spécialisée dans le développement d'un gisement de graphite haute qualité pour des utilisations industrielles comme le fonctionnement des réacteurs nucléaires, les dispositifs médicaux électroniques ainsi l'industrie automobile en pleine expansion. Ce projet, situé à environ 27 km au sud de Fermont (voir figure 3.1), dans la région de la Côte-Nord au Québec a été découvert en 1959 par DL Murphy lors de levés géologiques menés par le MRNF. Entre 1986 et 1990, Mazarin Inc. a effectué des travaux d'exploration qui ont élargi l'indice Murphy et réalisé des études de pré faisabilité et de faisabilité entre 1989 et 1990, puis une qualité exceptionnelle de graphite est révélée par les travaux de Graftech. C'est en octobre 2010 que IAMGOLD revend les 100% de la propriété Lac Knife à Focus Metals Inc., actuelle Focus Graphite Inc.

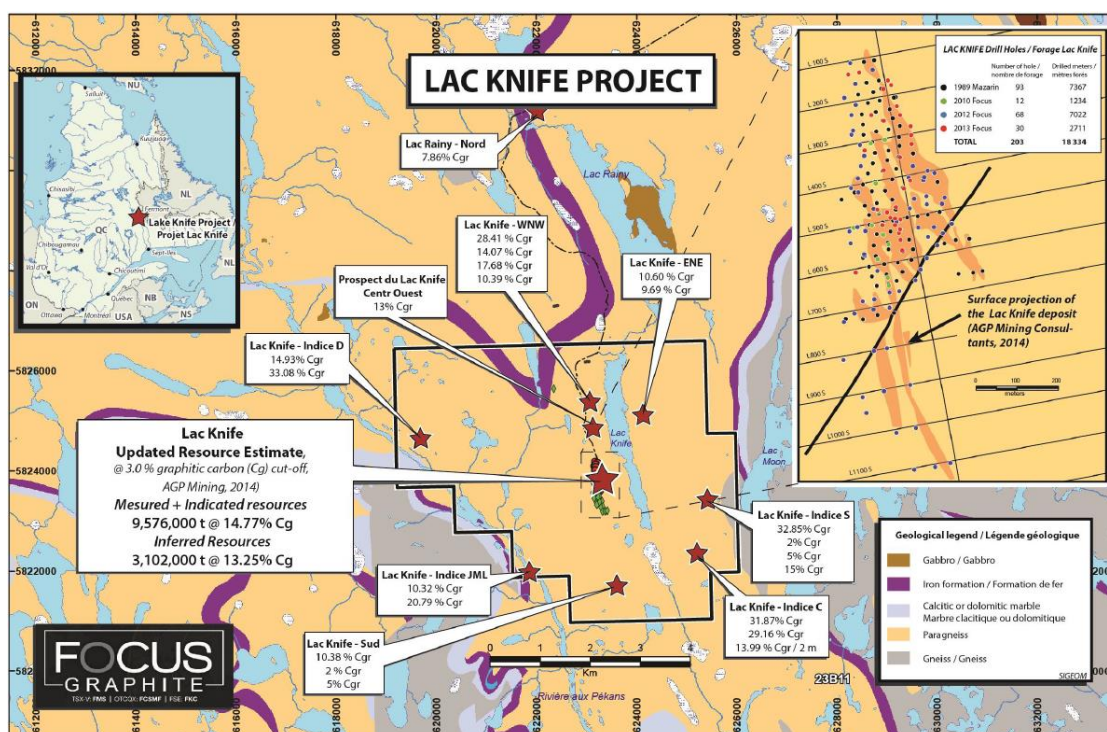


Figure 3.1 Carte géologique dans le secteur du Projet Lac Knife (Lamontagne, 2014).

Une étude de faisabilité a indiqué que Lac Knife a le potentiel de devenir l'un des producteurs de concentrés de graphite les moins chers et les plus rentables au monde (Focus Graphite, 2025).

3.1.2 Géologie générale de la propriété

La propriété du Lac Knife est située au sud du contact de la province de Grenville avec celles du Supérieur et de la Fosse du Labrador. Le gisement s'inscrit dans le groupe de Gagnon, constitué de paragneiss, de formations de fer et de quartzite issus des bassins sédimentaires paléoprotérozoïque de la Fosse du Labrador. Ces formations ont été compressées et métamorphisées lors de l'orogénèse grenvillienne, atteignant le faciès des amphibolites supérieures à granulite inférieure (Lamontagne, 2014).

Le site est localisé dans des paragneiss et schistes à mica-quartz-feldspath avec plus ou moins de grenat et kyanite de la Formation de Nault qui elle est contenue à l'intérieur d'un pli synclinal complexe en forme de Y et contient des bandes de roches calco-silicatées à calcite-trémolite-diopside avec scapolite, clinozoïsite et plagioclase. Ce pli est délimité par le contact avec la Formation de Sokoman composée de formations de fer de différents faciès (Lamontagne, 2014).

3.1.3 Minéralisation

La minéralisation se présente en lentilles et bandes allongées riches en graphite (5 à 60 % Cgr), avec parfois des bandes de roches stériles incluses. Ces lentilles, de 30 à 300 m de long et de 1,5 à 70 m d'épaisseur (souvent 20-30 m), ont un pendage à 30-45° vers l'ouest et sont déformées par des plis décimétriques orientés vers l'est, avec une faible plongée de 20-25° vers le sud-sud-est. Trois types de minéralisation ont été défini par Focus graphite (Lamontagne, 2014) :

- Massive : pouvant atteindre 25 m d'épaisseur contenant jusqu'à 60 % de graphite et environ 15-20% de sulfures;
- Semi-massive : avec 20 à 60 % de graphite, en horizons métriques à décimétriques et intercalés avec les types massifs et basses teneurs;
- Basse teneur : entre 5 à 20 % de graphite, en marges de l'enveloppe minéralisée et autour de 5 à 10 m de transition vers la roche encaissante.

Le graphite du Lac Knife est de type lamellaire, avec des paillettes allant de très fines (< 0,7 mm) à environ 2 mm. Les flocons grossiers sont disséminés dans les trois types de minéralisations, tandis que les paillettes fines sont surtout présentes dans la minéralisation massive (Lamontagne, 2014).

3.1.4 Gestion projetée des résidus miniers du Lac Knife

Le projet est prévu pour être mis en valeur selon une méthode d'exploitation conventionnelle à ciel ouvert, reposant sur l'utilisation de pelles mécaniques, de camions de transport, de forage et de dynamitage, ainsi que d'équipements miniers mobiles fonctionnant au diesel. Le développement d'une exploitation minière sans carbone utilisant des véhicules zéro émission est également une option en étude dépendamment de la disponibilité de ces engins et des coûts associés (Bisaillon et al., 2023).

Focus Graphite prévoit une gestion rigoureuse et progressive des rejets miniers, incluant le stockage séparé de la terre végétale, des mort-terrain et des stériles dans des structures compactées dans le cadre de la remise en état futur du site. En réponse au risque élevé de DMA lié à la présence de sulfures réactifs, des études de conception ont été réalisées pour évaluer les exigences en matière d'entreposage des résidus miniers afin de les entreposer et gérer en toute sécurité, de même que les flux d'eau et les effluents de traitement. En ce sens, il est prévu le développement d'une installation de stockage de résidus filtrés (ISRF) situé à environ 2 km au sud-ouest de la mine à ciel ouvert et de l'usine et comprenant la zone de confinement des résidus, un bassin de stockage d'eau et diverses structures telles que des canaux de dérivation ou des bermes (Bisaillon et al., 2023). Un dépôt de marbre dolomitique localisé à proximité du site et présentant des propriétés intéressantes pourrait favoriser la neutralisation du drainage minier éventuel, grâce à des options d'amendement ou de co-déposition, le tout dans l'optique d'une remise en état progressive du site et dans le respect des normes environnementales et des meilleures pratiques internationales.

3.1.5 Travaux géochimiques initiaux

Les travaux géochimiques présentés dans cette section ont été réalisés antérieurement au présent projet de recherche par Focus Graphite dans le cadre de la caractérisation géochimique des stériles, du minerai et des résidus miniers du projet Lac Knife (Lamontagne, 2014). Ces données constituent le point de départ géochimique sur lequel s'appuie la démarche méthodologique de la présente étude.

3.1.5.1 Propriétés des matériaux obtenus lors des caractérisations initiales

- Potentiel de génération d'acide

Les études du potentiel de génération d'acide, résumées dans le tableau 3.1, ont démontré que la plupart des échantillons sont PGA. En effet, les échantillons de stérile et de minerai ont respectivement des PNN de -20,6 et -149,5 kg CaCO₃/t; de même les ratios de PN/PA ont donné des valeurs de 0,31 et 0,14 respectivement. Seulement 5/34 échantillons de stériles sont classifiés NPGA en raison de leur concentration inférieure en soufre total à 0,3 % selon le critère de la Directive 019. En revanche, leur PN est très faible versus le PA.

Tous les échantillons de résidus miniers produits par les 3 types d'échantillons ont également été classifiés comme étant potentiellement générateurs d'acide, comme en témoignent le tableau 3.1 et la figure 3.2 (Lamontagne, 2014).

Tableau 3.1 Potentiel de DMA des résidus miniers (Lamontagne, 2014)

Paramètres	Désulfurés (1)	Désulfurés (2)	Non- désulfurés (3)
Soufre total (%)	8,39	4,48	4,96
Potentiel de neutralisation brut PN (kg CaCO ₃ /t)	3,33	36	48,67
Potentiel d'acidification PA (kg CaCO ₃ /t)	247,34	137,81	153,80
Potentiel de neutralisation net PNN (kg CaCO ₃ /t)	-244,01	-101,81	-105,14
Ratio PN/PA (kg CaCO ₃ /t)	0,01	0,26	0,32
Potentiellement générateur d'acide	OUI	OUI	OUI
(1) le minerai provient d'un échantillon en vrac de surface			
(2) le minerai provient d'un mélange de carottes de forage			
(3) le minerai provient d'un mélange de carottes de forage			

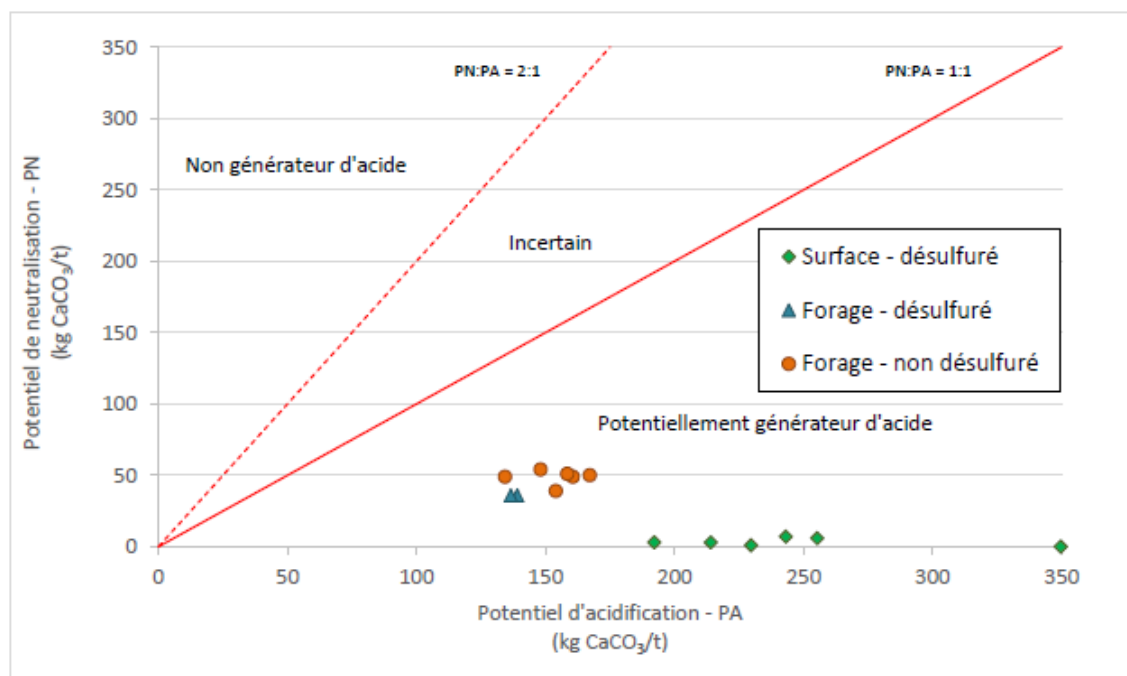


Figure 3.2 : Relation entre le PN et le PA selon le critère de Price pour les résidus miniers (Lamontagne, 2014)

- Analyse de roche totale

L'analyse sur roche totale pour les stériles, le minerai et les résidus miniers ont montré quelques variations de la plupart des oxydes. En effet, les stériles et la roche mère du minerai sont des gneiss d'origine sédimentaires ayant subi des épisodes de métamorphisme et de déformation responsables de la remobilisation et le remplacement de plusieurs minéraux. Les concentrations en oxydes majeurs et mineurs varient de 32 à 68 % pour le SiO_2 , ce qui a une incidence sur le reste des oxydes. La variation observée est proportionnelle avec la teneur en graphite avec moins de silice dans les zones massives et une perte au feu très élevée (6 et 17 %) (Lamontagne, 2014).

- Analyse du carbone graphitique et organique

Les résultats obtenus pour le carbone organique sont sous la limite de détection, par conséquent la majorité du carbone contenu dans les stériles et le minerai est graphitique et ne provient pas de la matière organique (Lamontagne, 2014).

- Concentration des métaux en traces

Ces résultats ont été comparés aux critères A et C de la PPSRTC (Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés). Les résultats montrent des dépassements du critère A pour certains métaux, contrairement au critère C, où aucun échantillon n'a donné des concentrations supérieures (tableau 3.2) (Lamontagne, 2014).

Tableau 3.2 Sommaire des métaux dépassant les critères A et C (Lamontagne, 2014)

Type d'échantillon	Nombre d'échantillons prélevés	Métaux dépassant le critère A ¹	Métaux dépassant le critère C
Stériles	34	Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	-
Minerai	8	As, Cd , Co, Cu , Mo , Ni , Zn	-
Résidus miniers	6	Ag, As , Cd , Cr , Co, Cu , Mo , Ni , Se , Zn	-
¹ L'élément en gras indique que la valeur moyenne dépasse le critère.			

- Potentiels de lixiviation – TCLP – SFE – SPLP – CTEU-9

Ces résultats ont été comparés aux critères de résurgence des eaux souterraines dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts de la PPSRTC spécifié selon la directive 019 et des dépassements ont été constatés pour certains métaux selon le protocole TCLP (tableau 3.3) (Lamontagne, 2014).

Tableau 3.3 Sommaire des essais de lixiviation TCLP (Lamontagne, 2014)

Type d'échantillon	Dépassements	
	Métaux dépassant le critère de la PPSRTC (RESIE) ¹	À risque élevé (Directive 019)
Stériles	Al, Cd, Cu, Pb, Zn	-
Minerai	Al, Cd, Cu, Pb, Zn	-
Résidus miniers	Cd , Zn	-
RESIE : Résurgence dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts		
¹ L'élément en gras indique que la valeur moyenne dépasse le critère.		

Les conditions de ces essais sont agressives et non représentatives des conditions de terrain, donc difficile d'anticiper si l'ensemble des stériles, du minerai et des résidus miniers pourraient montrer un potentiel de lixiviation comme les échantillons testés (Lamontagne, 2014). Les essais ont démontré pour le potentiel de lixiviation – SFE une seule valeur supérieure au critère RESIE pour le cuivre dans un échantillon de stérile, et aucun dépassement observé pour les échantillons de minerai (Lamontagne, 2014). Pour le potentiel de lixiviation – SPLP, les résultats ont été comparés aux critères de résurgence des eaux souterraines dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts de la PPSRTC et des résidus à risque élevé, et aucun paramètre ne dépassait les critères, suggérant que la mobilité des espèces inorganiques soumises à des pluies acides serait faible (Lamontagne, 2014).

Les résultats selon le protocole de lixiviation – CTEU-9 ont démontré qu'aucun paramètre ne dépasse les critères de résurgence des eaux souterraines dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts de la PPSRTC et des résidus à risque élevé (Lamontagne, 2014).

- Échantillons lixiviables au sens de la Directive 019

Seulement un échantillon de stériles est considéré comme lixiviable en zinc selon la définition de la Directive 019, contrairement aux échantillons de minerai avec 6 désignés lixiviables en zinc, dont deux en cuivre et un autre en cadmium. Pour les résidus miniers, le cadmium et le zinc ont donné des concentrations supérieures au critère A de la PPSRTC (Lamontagne, 2014).

3.2 Production des résidus miniers au laboratoire

Puisque Lac Knife est un projet minier et n'est pas en opération, les matériaux initiaux utilisés dans cette étude étaient des échantillons de minerai. Des résidus miniers ont dû être produits en laboratoire. L'objectif de cette étape a été d'enlever le maximum de graphite et de concentrer le maximum de sulfures dans les résidus miniers, à l'image du système de traitement planifié par Focus Graphite pour la mise en valeur du projet Lac Knife. La production des résidus miniers s'est appuyée sur les travaux de caractérisation et d'optimisation du procédé de flottation réalisés préalablement sur le minerai du Lac Knife (Viacava, 2024).

3.2.1 Échantillons utilisés

Les échantillons de minerai et de dolomite utilisés dans le cadre du projet ont été fournis par Focus Graphite. Il s'agit d'environ 250 kg de minerai graphitique initialement concassés pour atteindre un P_{80} de 650 μm , puis conservé dans des chaudières, ainsi que la dolomite aussi concassée, sèche et conservée dans des sachets, le tout stocké dans un baril.

Pour le minerai de graphite, deux étapes de flottation et une étape de broyage ont été effectuées pour recueillir les résidus finaux ayant servi au montage des colonnes d'essai cinétique. À chaque étape, le matériel était soigneusement homogénéisé pour en déterminer des paramètres comme la teneur en eau volumique et la granulométrie, et des tests étaient effectués pour valider le meilleur protocole à appliquer pour la suite des travaux. La dolomite, quant à elle, a simplement été tamisée et homogénéisée pour les besoins du projet.

La matière organique, soit la sciure de bois, a été utilisée comme couche de couverture supérieure dans quelques colonnes pour tenter de créer des conditions anoxiques.

3.2.2 Flottation 1

Dans cette première étape du processus de production des résidus, une cellule Denver de flottation de 5 L a été utilisée pour une masse de minerai d'environ 2 kg pour chaque flottation. Avec un volume cible de 4,5 L, un pourcentage solide de 35%, un débit d'air de 4 L/min, et 1800 rpm d'agitation pour assurer une bonne dispersion des réactifs, deux flottations de 1 min et 2 min respectivement ont été effectuées. Pour la flottation de 1 min, le principe a été de conditionner le matériel (laisser sous agitation) avec 15 g/tonne de moussant MIBC (méthyl isobutyl carbinol), puis on ouvre la vanne d'air suivi de la flottation à chaque 10 secondes pendant 1 min. Pour la flottation de 2 min, le principe est resté le même à la différence que le collecteur, le diesel (2,5 g/t), est rajouté dans la phase de conditionnement. Au total, 83 flottations ont été effectuées, représentant environ 170 kg de minerai, contre environ 15 kg de concentré de graphite et près de 150 kg de rejets humides produits pour l'étape de broyage. Les pH mesurés lors de cette étape oscillaient entre 6,1 et 6,5.

L'utilisation du MIBC, agent moussant aidant à la formation et la stabilisation des bulles d'air à la surface de la cellule de flottation, et du diesel, collecteur rendant les particules de graphite plus hydrophobes, s'inspirent des essais pilotes de laboratoire réalisés par SGS Canada.

3.2.3 Broyage

L'objectif du broyage était de réduire davantage la taille des résidus de la première flottation à un intervalle entre 250 et 350 μm . Pour ce faire, deux essais de broyage de 10 minutes et 5 minutes ont été effectués, suivis d'analyses de la granulométrie, puis l'essai de 5 minutes a été retenu comme temps de broyage optimal. Il s'est agi d'un broyage humide dans un mini broyeur à barres, de ratio 50 % solide – 50 % liquide pour une agitation de 45 rpm. Pour chaque broyage, un calcul était effectué pour déterminer la quantité d'eau à rajouter dans l'échantillon humide. Au terme du broyage, environ 141 kg de résidus humides étaient disponibles pour la seconde étape de flottation.

3.2.4 Flottation 2

Pour cette deuxième flottation, une cellule Denver de flottation de 10 L a été utilisée avec un volume de cible de 8 435 mL et environ 10 927 g comme masse de la pulpe à flotter (tableau 3.4). Pour chaque flottation, le pourcentage d'eau dans les résidus était mesuré pour déterminer la quantité d'eau à rajouter à partir d'un calcul en tenant compte de la densité de la pulpe et du pourcentage de solide.

Compte tenu de l'objectif d'enlever le maximum de carbone, 5 étapes de flottation ont été effectuée avec 3 minutes de conditionnement entre chaque étape, avec ajout de diesel et de MIBC. Finalement, cette étape a permis de récupérer environ 132 kg de résidus pour les étapes de mise en colonnes d'essais cinétiques ainsi que les caractérisations diverses. Les pH d'une quinzaine d'échantillons mesurés lors de cette étape oscillaient entre 7,3 et 7,8.

Tableau 3.4 Calcul des paramètres pour la flottation 2

Données		
% de solides	0,3421	%
Volume pulpe	8 435	mL
Densité Solides	3,00	g/mL
Poids Pulpe	10 927	g
Poids Solides (sec)	3 738	g
Volume eau	7 189	g

3.3 Caractérisation des matériaux

3.3.1 Préparation des échantillons

➤ Résidus miniers et dolomite

Les échantillons ont subi les étapes de préparation suivantes :

- Désagglomération : les résidus humides ont d'abord été séchés dans une étuve de laboratoire Binder à 50 °C pendant 24 h, puis ont été manuellement désagglomérés afin de briser les amas et garantir une granulométrie représentative.
- Homogénéisation : chaque type de matériau (résidus, dolomite, mélanges résidus-dolomite) a été mélangé de façon homogène pour assurer la représentativité des sous échantillons.
- Fractionnement (splitting) : un séparateur à rifles a été utilisé pour obtenir pour obtenir des fractions représentatives en vue des différentes analyses. À l'issue du fractionnement, deux échantillons de 20 g et 40 g ont été prélevés respectivement pour les analyses chimiques et physiques.
- Pulvérisation : les échantillons de 20 g ont tous été pulvérisés à l'aide d'une pulvérisette Fritsch (planetary ball mill pulverisette 5) pour les besoins d'analyses chimiques.

➤ Matière organique

Étant donné que la sciure de bois était sèche, elle pouvait absorber une partie des 2 L d'eau prévue pour le rinçage des colonnes réduisant ainsi le volume effectivement disponible pour la lixiviation. Afin de quantifier cette rétention, un essai d'absorption a été réalisé selon la procédure suivante : deux échantillons représentant respectivement une hauteur de 5 cm (67,09 g) et de 10 cm (128,6 g) dans les colonnes ont été immergés dans un volume d'eau suffisant pour assurer une saturation complète pendant 24 h à température ambiante. Les échantillons ont ensuite été déposés sur un tamis et laissés à égoutter par gravité pendant quelques heures, jusqu'à l'arrêt de l'écoulement libre, afin d'éliminer l'eau non retenue. La masse d'eau retenue a été calculée par différence entre la masse humide après égouttage (325,31 g et 645,63 g respectivement pour 5 cm et 10 cm) et la masse sèche initiale. Le volume correspondant a ensuite été ajouté aux 2 L de rinçage mensuel des colonnes amendées en matière organique (C3 et C8). Le tableau 3.5 résume les informations liées au test sur la sciure de bois.

Tableau 3.5 : Résumé de l'essai de rétention d'eau sur la sciure de bois

Test MO		
Dimensions	10 cm	5 cm
Masse sciure sèche (g)	128,6	67,09
Masse sciure humide (g)	645,63	325,31
Masse eau (g)	517,03	258,22
Ratio eau/solide	4,02	3,85

3.3.2 Détermination des quantités de dolomite dans les mélanges et co-déposition

La quantité de dolomite à utiliser dans chaque configuration en mélange et en couches successives a été déterminée à partir d'un calcul en tenant compte des potentiels d'acidité (PA) et de neutralisation des résidus (PNr) en incluant le potentiel de neutralisation de la dolomite (PNd).

Les hypothèses définies sont que :

- L'acidité produit dans les résidus : $A = Mr \times PA$; avec Mr = masse de résidus
- La neutralisation dans les résidus : $Nr = Mr \times PNr$
- La neutralisation apportée par la dolomite : $Nd = md \times PNd$ avec md = masse de la dolomite

La condition posée a été que : $\frac{Nr+Nd}{A} = R$ avec R = ratio concerné ($PN/PA = 0,3; 0,4$ et $0,6$).

Finalement, la masse de dolomite est déterminée par la formule :

$$md = \frac{Mr. [(R \times PA) - PNr]}{PNd}$$

Initialement, $PN/PA = 1, 2$ et 3 étaient les ratios de départ, seulement les masses de dolomites obtenues avec ces valeurs se sont avérées très grandes, soit respectivement près de 4 kg, 7 kg et 9 kg, rendant donc ces configurations peu réalistes.

Le tableau 3.6 indique les masses de matériaux utilisées pour chaque configuration. Les masses des mélanges homogènes ont été homogénéisées en une fois avec des résidus humides et la

dolomite sèche, puis mises successivement dans les colonnes par tranche de 10 cm. La mise en colonne des matériaux dans les configurations en couches successives a suivi le même principe, la différence étant le type de dépôt, chaque couche de dolomite sèche étant déposée en dessous des résidus humides.

Tableau 3.6 Composition massique des matériaux utilisées dans les colonnes

Colonnes	Matériaux	Masses (kg)		Total
		Résidus	Dolomite	
1	Résidus seuls	19,29	0	19,29
2	Dolomite seul	0	20,53	20,53
3	Résidus + MO	19,8	0	19,8
4	Amendement PN/PA = 0,3	18,56	0,731	19,29
5	Dépôt en couches PN/PA = 0,6	17,56	2,071	19,62
8	Dépôt en couches PN/PA = 0,4	18,08	1,412	19,5
9	Amendement PN/PA = 0,4	17,94	1,412	19,36
10	Amendement PN/PA = 0,6	17,55	2,071	19,62

3.3.3 Caractérisation physique

La caractérisation physique des matériaux a été réalisée sur 5 échantillons, notamment un échantillon de chaque configuration PN/PA (0,3; 0,4 et 0,6) ainsi qu'un échantillon de résidus seuls et de dolomite seule.

- Analyse de la granulométrie

L'analyse granulométrique est essentielle pour comprendre le comportement hydrodynamique et géochimique des matériaux lors d'essais cinétiques en colonne. C'est une propriété physique

couramment utilisée pour la classification des différents types de sol à des fins d'ingénierie notamment en ce qui concerne le drainage de l'eau et le compactage mécanique (Bussière et al., 2021). Elle permet de déterminer la distribution des tailles des particules et d'en déduire des propriétés comme la porosité et la perméabilité. Dans le cadre de cette étude, la distribution granulométrique a été déterminée en deux étapes conformément aux normes ASTM D6913 - 04 et ASTM D22-63 :

- Un tamisage à sec pour les fractions supérieures à 425 μm à l'aide d'un tamis de 425 μm (ASTM D6913 - 04)
- Les fractions fines, inférieures à 425 μm ont été analysées à l'aide du granulomètre au laser Malvern Mastersizer 3000 (ASTM D22-63).

Le principe du Malvern consiste à mesurer la déviation d'un faisceau laser lors de son passage au travers une suspension aqueuse du matériau à analyser et cette déviation est fonction de la géométrie du grain rencontré (Merkus, 2009). Les intensités de diffraction résultantes sont analysées et permettent de classer la fraction volumétrique des particules selon leur granulométrie (Merkus, 2009).

- Analyse de la surface spécifique

La surface spécifique est une propriété physique qui mesure la surface totale disponible d'un matériau solide par unité de masse et exprimée en m^2/g . C'est un facteur d'influence déterminant en ce qui concerne les taux de réaction des minéraux qu'il contient (Villeneuve, 2004). En effet, un matériau qui a une surface spécifique élevée possède plus de sites disponibles pour interagir chimiquement. Ainsi, la surface spécifique d'un matériau influence directement ses capacités d'adsorption, la catalyse et les échanges thermiques. Les mesures de surface spécifique ont été effectuées à l'aide d'un analyseur micrométrique Gemini et selon la méthode des isothermes BET (Brunauer, Emmett & Teller) standard qui repose sur l'adsorption d'un gaz sur la surface des particules solides (Brunauer et al., 1938).

- Analyse de la densité relative

La densité relative correspond à la masse des solides par unité de volume sans inclure les vides. Dans le cadre du projet, elle a été mesurée conformément à la norme ASTM D5550-14 à l'aide d'un pycnomètre à hélium Quantachrome Ultrapyc 1200^e. L'appareil se base sur le principe de la

poussée d'Archimède, où les très petites molécules d'hélium pénètrent dans les pores ouverts de l'échantillon pour évaluer le volume réel du matériau en fonction de la variation de pression de l'hélium contenu dans le dispositif de mesure. La précision de l'appareil varie de $\pm 0,02\%$ à $\pm 0,03\%$ pour 15 analyses par minute dont la moyenne est retenue comme valeur de l'échantillon mesuré.

3.3.4 Caractérisations chimiques

3.3.3.1 Analyse plasma couplé inductif (ICP-MS)

L'analyse ICP sur les échantillons solides permet d'obtenir le profil chimique complet du matériau à travers l'identification des éléments majeurs ainsi que les éléments traces et métaux lourds. Les échantillons ont d'abord été séchés, homogénéisés et pulvérisés à $75\ \mu\text{m}$ pour l'analyse à l'externe. Les analyses des métaux totaux ont été réalisées par SGS Canada Inc. selon les méthodes internes ME-CA-[ENV]/SPE-LAK-AN-007, et ME-CA-[ENV]/SPE-LAK-AN-013), dans le cadre d'une accréditation ISO/IEC 17025:2005. Dans un premier temps, les échantillons pulvérisés ont été soumis à une digestion acide forte sous pression, à l'aide d'un mélange d'acides concentrés (principalement HNO_3 , HCl et HF) dans un système de digestion assisté par micro-onde. Les solutions obtenues sont ensuite analysées par ICP-MS qui consiste à introduire ces échantillons en solution dans un plasma d'argon où les éléments sont atomisés et ionisés. Les ions sont ensuite séparés et détectés selon leur rapport masse/charge à l'aide d'un spectromètre de masse, permettant une quantification multi-élémentaire à des concentrations très faibles ($\mu\text{g/g}$). Cette méthode, quoi que présentant une incertitude à $\pm 5\%$, reste conforme aux pratiques de référence internationales, permettant une détermination précise et reproductible des concentrations en métaux et métalloïdes. Au total une trentaine d'éléments ont été analysés sur deux échantillons distincts de résidus et de dolomite, notamment: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Y, Zn et Zr.

3.3.3.2 Analyse du carbone total et soufre total

Les analyses du soufre total et du carbone total (S/C) ont été effectuées par une fournaise à induction Eltra 2000 au sein du laboratoire de l'URSTM. La méthodologie consiste à porter les échantillons dans un four à induction sous une température d'environ 1440°C , en présence d'oxygène, puis lorsque chauffés, ceux-ci se convertissent en dioxyde de soufre (SO_2) et dioxyde de carbone (CO_2) et s'acheminent vers un analyseur spectrométrique à infrarouge par absorption

des longueurs d'onde spécifiques au soufre et au carbone. Les quantités en SO_2 et CO_2 sont mesurées en fonction des masses de carbone et de soufre contenues dans les échantillons analysés et leurs concentrations respectives rapportées en pourcentage massique. Les limites de détections de l'appareil sont de 0,05 % p/p pour le carbone total et de 0,009 % p/p pour le soufre. Les teneurs S/C de 18 échantillons ont été analysées pendant les étapes de flottation, ce qui a permis de déterminer les compositions massiques pour chaque ratio. Ensuite une caractérisation S/C définitive portant sur 5 échantillons (résidus seuls, dolomite seule, ratios PN/PA = 0,3; 0,4 et 0,6) a été effectuée à partir des matériaux mis dans les colonnes d'essais cinétiques. Les résultats de ces dernières analyses ont été utilisés pour le calcul des paramètres utilisés dans les essais statiques. Pour ces analyses, une incertitude à ± 5 % est à considérer.

3.3.3.3 Analyse du potentiel de neutralisation (PN)

Les PN des échantillons de résidus et de dolomite ont été déterminés au sein du laboratoire de l'URSTM par la méthode modifiée de Lawrence et Wang (1997) qui est une technique largement utilisée dans la caractérisation des matériaux pour les tests acide-base (voir le chapitre 2). Le principe consiste à mettre en contact un échantillon d'environ 2 g, ayant une granulométrie inférieure à 75 μm avec de l'acide chlorhydrique en vue de faire réagir les minéraux neutralisants qu'il contient. L'acide est ajouté en plusieurs étape (à 0 h, 2 h et 22 h) pour maintenir le pH de la pulpe entre 2,0 et 2,5, puis la titration de l'acide restant se fait avec du NaOH avec un pH final de titration à 8,3 (Bouzahzah et al., 2014). Cinq échantillons, dont 3 de résidus et 2 de dolomite, ont été analysés, puis la moyenne a été calculée pour déterminer la valeur du PN.

3.3.5 Caractérisations minéralogiques

Les caractérisations minéralogiques ont pour intérêt d'identifier les phases minérales présentes dans les échantillons, d'en connaître les proportions relatives et de distinguer les minéraux réactifs solubles et/ou inertes/mobilisables.

3.3.5.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse polyvalente, non destructive, permettant d'identifier la composition minéralogique d'un échantillon. Elle est aussi qualifiée de minéralogie semi-quantitative car elle donne une bonne estimation des proportions (en

pourcentage) relatives des minéraux de l'échantillon analysé à condition que l'opérateur en charge des analyses fasse une bonne identification préalable des phases minérales. Le principe du DRX consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X qui, au contact des minéraux, sont réfléchit avec des angles de diffraction spécifiques à chaque minéral. L'intensité des rayons diffusés est enregistrée dans un diffractogramme qui sera interprété au moyen d'un logiciel pour l'identification des minéraux contenus dans l'échantillon.

Dans le cadre de ce projet, la composition minéralogique a été déterminée par SGS Natural Ressources. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance équipé d'un détecteur LYNXEYE_XE_T et fonctionnant avec un rayonnement cobalt (Co) sous 35 kV de tension et 40 mA de courant. Le balayage a été effectué en mode régulier avec un pas angulaire de $0,02^\circ$ pour 0,5 s par pas et une plage de diffraction comprise entre $6-80^\circ$ en 2θ , couvrant ainsi la majorité des pics caractéristiques des phases minérales. L'identification des phases repose sur la comparaison des diffractogrammes obtenus avec les bases de données PDF2/PDF5+ fournies par l'international Center for Diffraction Data (ICDD). Les logiciels Diffrac Eva (analyse qualitative) et Topas (raffinement Rietveld) ont été utilisés pour le traitement des données pour l'identification des minéraux et l'estimation semi-quantitative de leurs proportions relatives. La limite de détection des phases minérales est comprise entre 0,5 et 2 % en masse selon le degré de cristallinité de l'échantillon.

Cinq échantillons au total, soient deux composés de résidus et dolomite seuls et les trois autres constitués d'un mélange à différentes proportions de résidus et dolomite ont été séchés, homogénéisés et pulvérisés au préalable dans les laboratoires de l'URSTM avant d'être transmis à SGS pour les caractérisations.

3.3.5.2 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un MEB Hitachi TM4000 au sein des laboratoires de l'URSTM. Cet appareil fonctionne en émettant un faisceau d'électron focalisé sur l'échantillon, ce qui génère divers signaux (SE, BSE ou X). Ces signaux sont ensuite détectés puis transformés en images haute résolution permettant d'étudier à la fois la morphologie et la composition minéralogique des matériaux. Les étapes de la démarche de caractérisation adoptée dans le cadre de ce projet sont résumées dans la figure 3.3.

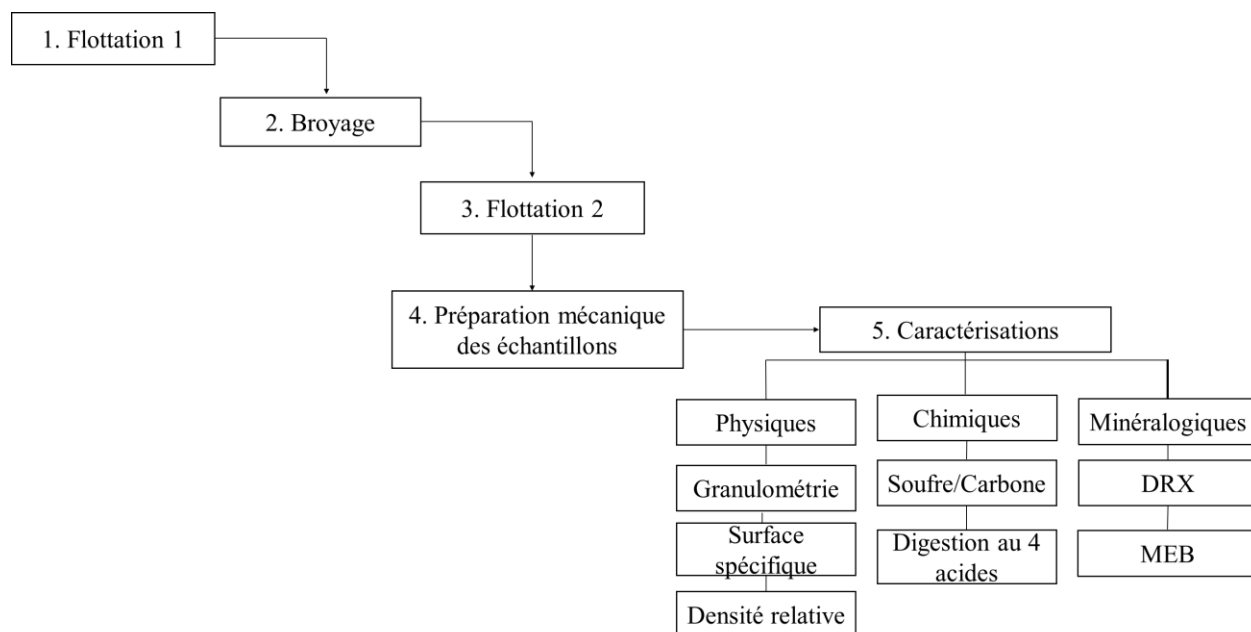


Figure 3.3 Schéma de la démarche méthodologique en laboratoire

3.4 Essais statiques

3.4.1 Essai statique chimique

L'essai statique chimique permet de classer rapidement les échantillons quant à leur PA. Cet essai a été possible par détermination du PA et du PN, calculés à l'aide des données S/C fournies par le laboratoire de l'URSTM.

- Calcul du PA tenant compte la stœchiométrie de la pyrrhotite :

$$PA(\text{kg } C_aCO_3/t) = (31,25 \times \%S_{\text{total}})/2, \text{ avec } 31,25 = \frac{1000 \text{ kg/t}}{100\%} \times \frac{M_{\text{calcite}}(100\text{g/mol})}{M_{\text{soufre}}(32\text{g/mol})}$$

- Calcul du PN :

$$PN(\text{kg } C_aCO_3/t) = 83,3 \times \%C, \text{ avec } 83,3 = \frac{1000 \text{ kg/t}}{100\%} \times \frac{M_{\text{calcite}}(100,09\text{g/mol})}{M_C(12,01\text{g/mol})}$$

- Calcul du PNN et RPN :

A partir du PN et du PA, les PNN ainsi que les RPN ont été calculés afin de classer les échantillons (résidus seuls, dolomite seule, ratios PN/PA = 0,3; 0,4 et 0,6) selon les critères d'interprétations définis dans le chapitre 2.

3.4.2 Essai statique minéralogique

L'essai statique minéralogique vient renforcer les informations de la prédiction du DMA dans un projet. Dans le cadre de ce projet, les résultats des analyses minéralogiques fournis par SGS ont permis d'identifier les minéraux neutralisants ayant une réactivité moyenne à élevée et les minéraux responsables de la génération du DMA. Le tableau 3.7 présente le résumé des minéraux utilisés pour l'essai statique minéralogique.

Tableau 3.7 Minéraux identifiés pour l'essai statique minéralogique

Minéraux acidogènes (sulfures)	Pyrite
	Pyrrhotite
	Sphalérite
Minéraux neutralisants	Albite
	Actinolite
	Diopside
	Biotite
	Calcite
	Dolomite
	Ankérite

Les calculs des PN et PA se sont basés sur les formules indiquées dans le tableau 2.3 (tests statiques minéralogiques) présenté dans le chapitre 2.

3.5 Essais cinétiques en laboratoire

L'objectif de ces essais chimiques est d'évaluer, dans le temps, le potentiel de génération d'acide des résidus. Il s'agit d'essais effectués par instrumentation de huit colonnes ayant des configurations différentes, soumis à des conditions atmosphériques sous contrôle du laboratoire et rincées mensuellement avec de l'eau en simulation de la pluviométrie régionale.

3.5.1 Instrumentation des colonnes

Plusieurs instruments ont été utilisés pour la réalisation des essais cinétiques :

- Colonnes

En référence à des projets antérieurs réalisés au sein de l'URSTM (El-Affani et al., 2025; Mouafo, 2023), huit colonnes cylindriques en Lexan (polycarbonate transparent) ont été utilisées pour accueillir les différentes configurations co-déposition.

- Pierres poreuses en céramique

Il s'agit de matériaux poreux, faisant office de filtres pour les lixiviats, mais qui servent également à transmettre une succion matricielle aux matériaux situés au bas de la colonne. Ces pierres ont un diamètre de 10,5 cm et une épaisseur de 0,71 cm et fournies par Hoskins Scientifique, modèle SOILMOISTURE ½ BAR H.F. CERAMIC.

- Tuyauterie

Des tuyaux de type Tygon ¼ pouce de diamètre interne, long de 1 m ainsi que différents adaptateurs ont été associés aux installations.

- Sondes de teneur en eau et enregistreur de données

Des capteurs de type ECH20-EC-5 connectés à des enregistreurs de données Em50 produits par la compagnie Decagon ont servi au suivi des teneurs en eau volumique. Le système a été installé lors du montage des colonnes, puis calibré à l'aide d'un ordinateur en identifiant les différents ports de mesure. Les mesures sont enregistrées automatiquement à chaque 4 h, puis les données sont téléchargées toutes les deux semaines et avant chaque rinçage.

- Sondes à succion (Watermark)

Les mesures de succion ont été faites à partir de sondes Watermark et les mesures ont été prises manuellement. Leur installation est également faite pendant le montage des colonnes.

Dans le cadre des essais cinétiques, deux sondes de teneur en eau et deux sondes à succion ont été installées (figure 3.4), en haut et au bas des colonnes, de façon à respecter 180° d'intervalle entre les sondes de même niveau, respectivement à 45 et 10 cm à partir du bas (figure 3.5; C1-RS). L'objectif était de positionner les sondes dans les résidus surtout pour les configurations en couches successives.



Figure 3.4 Sondes à suction et de teneur en eau + enregistreur de données (Crédit photo : Javiera Farias-Viacava, 2024)

3.5.2 Configurations des colonnes

Les huit colonnes mises en place dans le cadre de cette étude ont été faites suivant trois types de ratio de mélange résidus/dolomite basé sur les essais statiques, sous forme de mélange mixte (amendement) résidus/dolomite et en déposition de couches successives des mêmes matériaux. Un apport de matière organique a été effectué par-dessus des colonnes C3 et C8. Le tableau 3.8 présente le résumé des configurations. La figure 3.6 présente les huit configurations expérimentales mises en place dans le cadre des essais cinétiques en colonnes ($D = 14 \text{ cm}$, $h = 60 \text{ cm}$). Les colonnes C1 (C1-RS) et C3 (C3-RS + MO) contiennent uniquement des résidus sulfurés, C3 se distinguant par l'ajout de 5 cm de sciure de bois en surface. La colonne C2 (C2-RS) constitue le témoin contenant uniquement de la dolomite. Les colonnes C4 (C4-AM-0,3), C9 (C9-AM-0,4) et C10 (C10-AM-0,6) représentent les configurations en amendement homogène aux ratios PN/PA = 0,3; 0,4 et 0,6 respectivement, où la dolomite est uniformément distribuée dans la masse de résidus.

- Dimensions des colonnes

Les colonnes présentent un diamètre interne de 14 cm et une hauteur totale de 75 cm (figure 3.5), générant une section transversale de $153,94 \text{ cm}^2$. La hauteur cible des matériaux placés dans chaque colonne était de 60 cm, correspondant à un volume utile de $9\,236,3 \text{ cm}^3$.

Tableau 3.8 Configuration des colonnes d'essai cinétique.

Colonnes	Matériaux	Type de co-déposition	Matière organique	Nomenclature
1	Résidus seuls			C1-RS
2	Dolomite seul			C2-DS
3	Résidus seuls		Oui	C3-RS + MO
4	PN/PA = 0,3	Amendement		C4-AM-0,3
5	PN/PA = 0,6	Couches successives		C5-CS-0,6
8	PN/PA = 0,4	Couches successives	Oui	C8-CS-0,4 + MO
9	PN/PA = 0,4	Amendement		C9-AM-0,4
10	PN/PA = 0,6	Amendement		C10-AM-0,6

Les colonnes C5 (C5-CS-0,6) et C8 (C8-CS-0,4 + MO) illustrent les configurations en couches successives, avec deux couches de dolomite intercalées entre deux horizons de résidus, ~3 cm (1035,5 g) par couche pour C5 (PN/PA = 0,6) et ~2 cm (706 g) par couche pour C8 (PN/PA = 0,4), également recouverte de 5 cm de sciure de bois. Les résidus sulfurés sont représentés en gris, la dolomite en blanc veiné et la matière organique (sciure de bois) en brun.

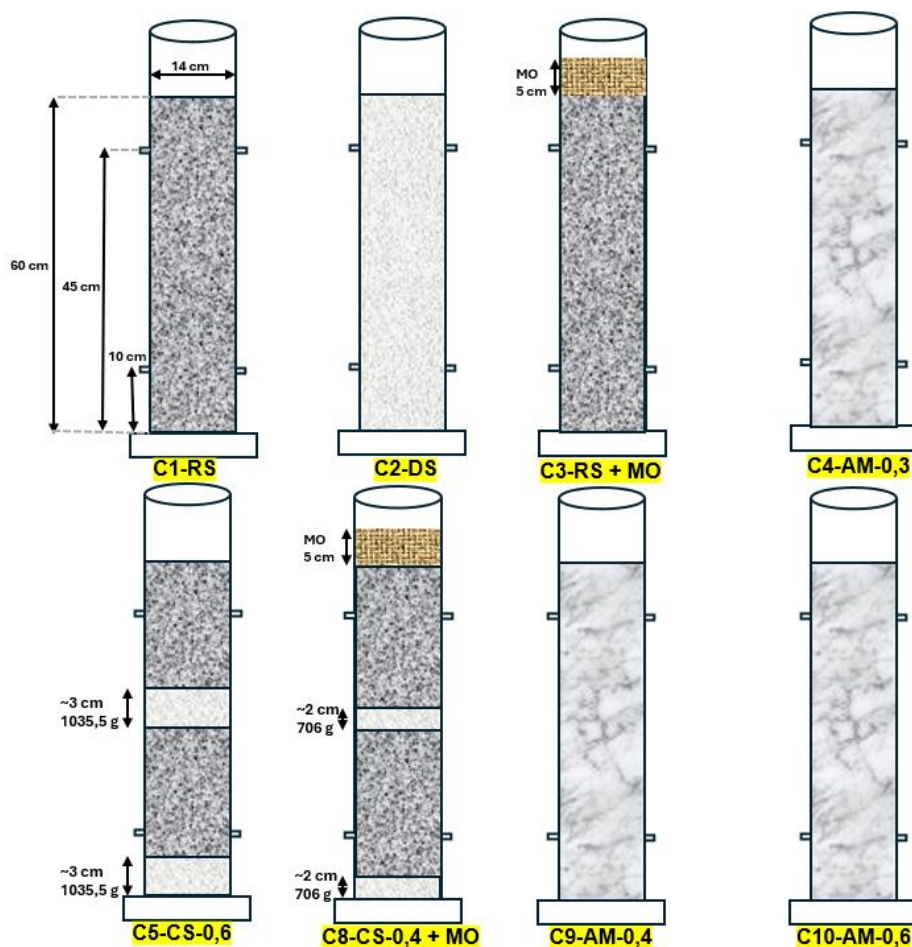


Figure 3.5 Configurations des colonnes d'essai cinétique

3.5.3 Mise en place des matériaux dans les colonnes

La mise en place des matériaux dans les colonnes d'essais cinétiques a suivi un protocole de déposition par couches successives de 10 cm pour environ 3 215 g, en respectant les relations masse-volume propres à chaque matériau afin d'assurer une compacité reproductible d'une colonne à l'autre. Pour chaque colonne, le matériau était placé par couche de 10 cm jusqu'à une hauteur totale de 60 cm (6 couches) (figure 3.6). La porosité des colonnes homogènes a varié de 0,40 à 0,42 et de 0,45 à 0,47 pour les dépôts en couche. Ces valeurs sont généralement à l'intérieur de la plage typique pour des résidus déposés dans des parcs à résidus miniers pour les colonnes homogènes (Bussière et al., 2007). Les porosités légèrement plus élevées observées pour les colonnes déposées

en couches étaient attendues due à la granulométrie plus grossière des matériaux neutralisants utilisés.



Figure 3.6 Mise en colonne des matériaux et instrumentation

La mise en place des matériaux dans les colonnes a suivi les démarches suivantes :

- Détermination des propriétés des matériaux (tableau 3.9)

Les matériaux analysés, comme indiqué dans le tableau 3.9, possèdent des densités des particules solides (Gs) de 3,03 et 2,92 g/cm³ respectivement pour les résidus et la dolomite, indiquant des matériaux relativement denses.

Tableau 3.9 Propriétés des matériaux

Paramètre	Valeur	Signification
Gs résidus	3,03 g/cm ³	Densité des particules solides
Gs dolomite	2,92 g/cm ³	Densité des particules solides
(n) des configurations	0,40 – 0,45	Porosité

Les configurations finales des colonnes d'essais cinétiques sont présentées dans la figure 3.7.

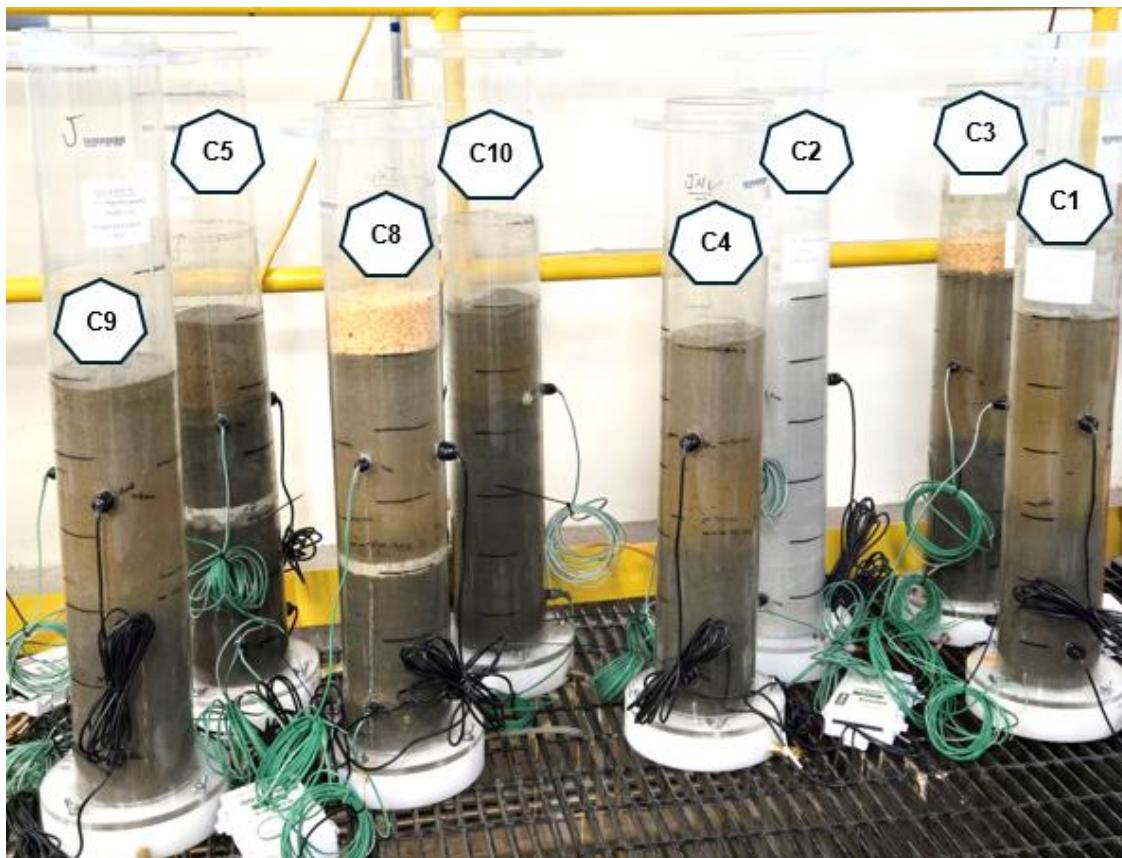


Figure 3.7 Configuration des colonnes au laboratoire

3.6 Suivi des colonnes et analyses

3.6.1 Rinçage et collecte des lixiviats

Comme recommandé dans le protocole prévu pour les essais cinétiques en colonne, les rinçages sont effectués environ une fois par mois, soit un cycle de 28 jours. Pour ce faire, il convient de :

- saturer les bases et les tuyaux des colonnes avec de l'eau déionisée;
- fermer les vannes des tuyaux d'écoulement du lixiviat;
- procéder au rinçage avec 2 L d'eau déionisée versé au haut de la colonne;
- ouvrir les vannes après 4 h de contact des matériaux avec de l'eau;
- collecter les lixiviats 7 jours après le drainage de l'eau de toutes les colonnes.

Les lixiviats recueillis sont transvasés dans des contenants plastique de 1 L pour les besoins d'analyse, notamment le dosage du fer ferreux, les analyses électro-chimiques ainsi que les quantifications des éléments métalliques et anions par ICP-OES et chromatographie ionique (CI), respectivement. Dix cycles rinçages ont été effectués pour les colonnes C1, C2 et C3, contre 9 cycles pour C4, C5, C8, C9 et C10 pour un total de 75 lixiviats collectés pour des volumes oscillants entre 1,3 et 1,9 L.

3.6.2 Dosage du fer ferreux (Fe^{2+})

Les concentrations en Fe^{2+} ont été mesurées par colorimétrie dans toutes les colonnes contenant des résidus (excepté la C2 de dolomite seule), selon la méthode 8146 à deux moments clés de l'expérimentation : une première fois 24 h après le rinçage initial des colonnes, et une deuxième fois à la fin de la période de drainage du lixiviat, soit 7 jours plus tard. Les analyses ont été effectuées en utilisant des réactifs pour fer ferreux Hach PERMACHEM et un colorimètre portable Hach DR 900. Selon le protocole recommandé, un volume d'échantillon de 25 mL est prélevé et placé dans une fiole d'analyse auquel on ajoute un sachet du réactif en poudre qui réagit spécifiquement avec les ions ferreux présents dans l'échantillon pour former un complexe orange-rouge dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en Fe^{2+} . Après 3 minutes d'agitation, la fiole est insérée dans l'appareil, préalablement mis à zéro avec un échantillon sans réactif. L'instrument mesure l'absorbance de la solution à une longueur d'onde spécifique et la convertit en concentration exprimée en mg/L de Fe^{2+} . Lorsque l'échantillon contient une quantité importante de fer ferreux, l'appareil affiche (+++) pour demander une dilution, généralement par 10.

3.6.3 Analyses électrochimiques

Ces analyses ont été effectuées dans les 24 h suivant la collecte des lixiviats à partir d'un pH/ISE-mètre de paillasse Orion modèle 920 A et du Metrohm 848 Titrino plus, selon la méthode Endpoint titration. Il s'agit des mesures du potentiel Hydrogène (pH), du potentiel d'oxydo-réduction (Eh), de la conductivité électrique (CE), de l'acidité et de l'alcalinité.

- Mesure du pH : le potentiel Hydrogène donne une indication du caractère acide ou basique d'une solution aqueuse par l'évaluation de la concentration en ions H^+ . La mesure du pH des échantillons est précédée d'une calibration de l'électrode par des solutions tampons de pH 4, 7 et 10.

- Mesure de la CE : elle liée à la concentration totale des ions (sels et minéraux) dissous dans une solution et mesure la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Une CE élevée signifie une forte concentration en ions dissous. La CE des échantillons exprimée en $\mu\text{s}/\text{cm}$ a été mesuré au moyen d'un conductimètre préalablement calibré par un étalon à $1413 \mu\text{s}/\text{cm}$. Le conductimètre a des précisions de $\pm 1 \mu\text{s}/\text{cm}$ et $\pm 10 \mu\text{s}/\text{cm}$ pour des valeurs variant respectivement de 1 à $1000 \mu\text{s}/\text{cm}$ et de 1000 à $10\,000 \mu\text{s}/\text{cm}$.
- Mesure du Eh : le Eh (mV) est une mesure de la tendance d'un milieu à gagner ou à perdre des électrons. Le Eh élevé et positif indique un milieu oxydant, riche en accepteur d'électrons comme l'oxygène. A l'opposé, lorsque le Eh est faible et négatif, cela est synonyme d'un milieu réducteur, pauvre en oxygène. L'électrode de précision 0,2 mV, associée au pH/ISE-mètre Orion détermine le potentiel redox auquel est rajouté la valeur de 204 mV pour obtenir la valeur du Eh. Cette valeur représente une correction par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Mesure de l'alcalinité : cette mesure représente la capacité de l'eau à neutraliser les acides du fait des ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}). L'alcalinité a été mesurée par titrage potentiométrique automatique (Metrohm, 848 Titrino plus). Un volume d'échantillon défini (25 mL) est titré avec une solution standard d'acide sulfurique (H_2SO_4 0,02 N). Dans la démarche, le titrateur ajoute l'acide de manière contrôlée en mesurant le pH jusqu'à la détection automatique du point de virage à pH 4,5. Le volume de titrant utilisé permet de calculer l'alcalinité totale qui est exprimée en mg d'équivalent CaCO_3/L .
- Mesure de l'acidité : elle correspond à la capacité à neutraliser les bases et a été quantifiée par la méthode potentiométrique inverse sur le même appareil (Metrohm, 848 Titrino plus). Pour cette analyse, un volume d'échantillon de 25 mL a été titré avec une solution standard d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,02N). Le titrage s'est poursuivi jusqu'à ce que l'appareil détecte automatiquement le point d'équivalence à pH = 8,3, puis l'acidité est calculée à partir du volume de base consommé et exprimée en mg d'équivalent CaCO_3/L .

Pour les mesures d'acidité et d'alcalinité des échantillons, l'appareil est préalablement calibré par des solutions tampons de pH 4, 7 et 10, puis par des standards spécifiques à chaque mesure.

3.6.4 Analyses élémentaires par ICP-OES et chromatographie ionique

L'analyse des éléments métalliques et des anions a été effectuée par ICP-OES et chromatographie ionique, respectivement.

L'analyse des métaux (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, Zn) a été réalisée au sein des laboratoires de l'URSTM, selon la méthode ACE-04-PE-001 et leur quantification a été possible par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, Agilent 5800-Vertical Dual View (VDV)). La procédure a débuté par une préparation des échantillons, notamment une filtration à 0,45 µm du lixiviat, suivi d'une acidification à 2 % d'acide nitrique (HNO₃) dans l'optique de conserver et maintenir les métaux dissouts contenus dans le lixiviat en phase soluble. Parallèlement, une série de solutions d'étalonnage multi-élémentaires, couvrant une gamme de concentrations connues, a été préparée pour établir les courbes de calibration. Les solutions d'échantillons et d'étalonnage ont ensuite été introduites séquentiellement dans le plasma d'argon de l'instrument où le spectromètre a mesuré l'intensité de l'émission lumineuse à des longueurs d'onde spécifiques pour chaque élément d'intérêt. La concentration de chaque élément dans les échantillons a été ensuite déterminée par interpolation à partir des courbes d'étalonnage générées et les résultats finaux ont été corrigés en fonction des facteurs de dilution appliqués lors de la préparation et exprimés en mg/L. Une incertitude à $\pm 5\%$ reste considérable pour ces analyses.

La quantification des concentrations en anions et des sulfates (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, SCN⁻, S₄O₆²⁻) a été effectuée par la chromatographie ionique, au moyen du système Metrohm 940 Professional Vario, conformément aux méthodes respectives ACE-06-PE-001 et ACE-06-PE-002. La procédure débute par la préparation d'une série de solutions d'étalonnage contenant des concentrations connues de chaque anion cible pour générer les courbes de calibration, ensuite les échantillons, préalablement filtrés sont injectés séquentiellement dans l'instrument et les anions séparés au sein d'une colonne analytique selon leurs affinités respectives avec la phase stationnaire. Après séparation et suppression chimique de l'éluant, les anions sont détectés par une cellule de conductimétrie et la concentration de chaque anion a été déterminée par interpolation à partir des courbes d'étalonnage, en se basant sur l'aire du pic chromatographique correspondant. Les mesures restent soumises à une incertitude de $\pm 5\%$.

3.6.5 Calculs d'équilibre thermodynamique

La spéciation des éléments en solution, les états de saturation des phases minérales, et les équilibres thermodynamiques ont été modélisés à l'aide du logiciel Visual MINTEQ (version 4.0). Pour chaque échantillon, les concentrations mesurées des cations, anions, les valeurs de pH et d'alcalinité ont été utilisées comme paramètres d'entrée dans le modèle. Le logiciel a ensuite calculé la distribution des espèces aqueuses (ions libres, complexe) et les indices de saturation pour une large gamme de minéraux potentiellement présents. Un indice de saturation proche de zéro indique un état d'équilibre; une sursaturation (tendance à la précipitation) lorsque celui-ci est positif et une sous-saturation (tendance à la dissolution) lorsque négatif. Dans cette étude, l'intérêt s'est porté sur le cas des minéraux ayant une tendance à la précipitation. Cette modélisation a permis d'évaluer les processus géochimiques contrôlant la composition des lixiviats et d'identifier les phases minérales susceptibles de précipiter ou de se dissoudre dans le système.

3.6.6 Démantèlement des colonnes d'essais cinétiques

Le démantèlement des colonnes d'essais cinétiques intervient lorsque que les informations géochimiques collectées se stabilisent à mesure que les rinçages progressent. Cette étape permet d'observer et de déterminer des paramètres comme la couleur, la porosité et la texture des matériaux, mais aussi d'analyser d'éventuels précipités secondaires (Bussière et al., 2021). Dans cette étude, les données géochimiques ont révélé des stabilisations pour certains éléments tandis que d'autres présentaient encore des variations. Le démantèlement a été réalisé en trois étapes successives : les matériaux ont d'abord été extraits par tranches de 10 cm accompagnées d'observations visuelles macroscopiques de l'état d'oxydation, la couleur et la cimentation à chaque niveau. Des prélèvements ont ensuite été effectués pour la mesure de la teneur en eau et les analyses géochimiques (pH de pâte). Enfin, certains échantillons présentant des caractéristiques visuelles particulièrement marquées (agglomérats, précipités secondaires, interfaces résidus-dolomite) ont été prélevés pour des analyses approfondies. Aussi, les matériaux en contact avec les sondes de succion et de teneur en eau ont été prélevés et séchés pour les besoins de modélisation des courbes de rétention d'eau, objet d'une autre étude. Un ensemble de 56 échantillons ont fait l'objet des analyses des pH de pâte et de soufre/carbone.

CHAPITRE 4 RESULTATS

Ce chapitre présente les résultats des caractérisations initiales des matériaux ainsi que les résultats des essais cinétiques.

4.1 Caractérisations physiques initiales

4.1.1 Granulométrie des matériaux

Le diamètre D_{80} , représentant le diamètre pour lequel 80 % des particules sont plus petites, a été déterminé pour chaque échantillon. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Tableau 4.1 Paramètres géotechniques initiaux des matériaux

Identification de l'échantillon	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{30}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{60}(\mu\text{m})$	$D_{80}(\mu\text{m})$	$C_u = D_{60}/D_{10}$
Résidus initiaux	33,5	93,9	157	196	299	5,85
Ratio PN/PA = 0,3	34,9	98,1	161	197	294	5,64
Ratio PN/PA = 0,4	30,4	91,3	160	201	309	6,61
Ratio PN/PA = 0,6	28,9	89,9	155	194	295	6,71
Dolomite initiale	12,5	82,1	371,8	495,5	984,1	39,64

L'analyse des courbes granulométriques (figure 4.1) révèle que les résidus et les mélanges (ratios) présentent une distribution de taille de particules relativement similaires, avec un D_{80} avoisinant les 300 μm . En revanche, la dolomite se distingue par une granulométrie plus grossière, soit un D_{80} de 984 μm .

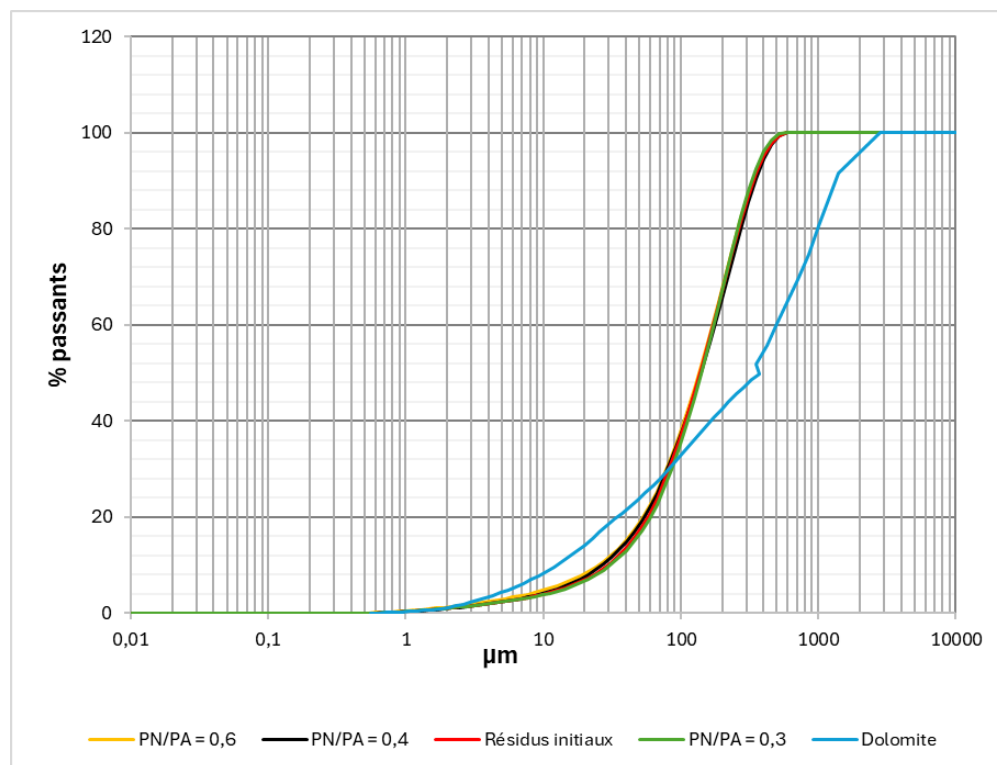


Figure 4.1 Distribution granulométrique des particules des matériaux initiaux

4.1.2 Densité relative

Les densités relatives obtenues pour les différents matériaux sont présentées dans le tableau 4.2 ci-dessous. Les résidus et les ratios associés possèdent des densités relatives très proches, fluctuant autour de $3,1 \text{ g/cm}^3$. La dolomite présente une densité relative légèrement inférieure, mesurée à $2,92 \text{ g/cm}^3$.

Tableau 4.2 Densités relatives des particules des matériaux initiaux

Identification de l'échantillon	Densité relative (g/cm^3)
Résidus initiaux	3,19
Ratio PN/PA = 0,3	3,12
Ratio PN/PA = 0,4	3,10
Ratio PN/PA = 0,6	3,13
Dolomite initiale	2,92

4.1.3 Surface spécifique

Les résultats sont compilés dans le tableau 4.3. Les résidus initiaux présentent la surface spécifique la plus élevée (0,71 m²/g). L'ajout de dolomite, qui possède une surface une surface spécifique de 0,53 m²/g, semble induire une réduction de la surface spécifique globale des mélanges, avec des valeurs variant de 0,47 à 0,55 m²/g.

Tableau 4.3 Surfaces spécifiques des particules des matériaux initiaux

Identification de l'échantillon	Surface spécifique (m ² /g)
Résidus initiaux	0,71
Ratio PN/PA = 0,3	0,47
Ratio PN/PA = 0,4	0,49
Ratio PN/PA = 0,6	0,55
Dolomite initiale	0,53

4.2 Caractérisations chimiques initiales

4.2.1 Composition élémentaire en métaux et métalloïdes

L'analyse de la composition élémentaire en métaux et métalloïdes des matériaux initiaux a été réalisée pour déterminer leur signature géochimique et d'identifier les éléments potentiellement toxiques susceptibles d'être mobilisés. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.4 ci-dessous.

L'analyse des données révèle des résidus enrichis en fer (130 000 mg/kg), en aluminium (37 000 mg/kg), mais également en calcium (47 000 mg/kg). Aussi, ils présentent des concentrations en métaux et métalloïdes potentiellement toxiques, notamment le zinc (1300 mg/kg), le cuivre (160 mg/kg), le plomb (18 mg/kg), l'arsenic (9,6 mg/kg) ainsi que le cadmium (8,5 mg/kg). On note également une présence d'uranium à environ 61 mg/kg.

La dolomite est principalement composée de calcium (190 000 mg/kg) et de magnésium, typique de sa composition minéralogique CaMg(CO₃)₂. Les concentrations en métaux traces y sont plus faibles que dans les résidus, confirmant le fait que la dolomite présente moins de risque

d'introduction de contaminants métalliques dans l'environnement dans un contexte de co-déposition pour la restauration du parc à résidus miniers.

Tableau 4.4 Composition élémentaire en métaux et métalloïdes

Éléments	Résidus initiaux (mg/kg)	Dolomite initiale (mg/kg)
Ag	0,58	< 0,05
Al	37000	4700
As	9,6	0,6
Ba	230	60
Be	1,8	0,28
Bi	0,76	< 0,09
Ca	47000	190000
Cd	8,5	0,06
Co	29	4,5
Cr	150	18
Cu	160	9,2
Fe	130000	15000
K	17000	1000
Li	21	2,7
Mg	28000	120000
Mn	580	700
Mo	26	0,9
Ni	360	17
Pb	18	1,6
Sb	< 0,8	< 0,8
Se	12	< 0,1
Sn	2	< 2
Sr	120	96
Ti	2700	1100
Tl	1,1	0,03
U	61	1,0
V	1000	13
Y	58	4
Zn	1300	17
Zr	130	1

4.3 Caractérisations minéralogique initiales

4.3.1 Analyse au DRX

Les résultats de l'analyse DRX pour les résidus initiaux, les trois ratios (PN/PA = 0,3, 0,4, et 0,6) et la dolomite sont synthétisés dans le tableau 4.5 ci-dessous.

Tableau 4.5 Proportions minéralogiques initiales fournies par la DRX

Minéral	Résidus initiaux	PN/PA = 0,3	PN/PA = 0,4	PN/PA = 0,6	Dolomite
	(wt %)	(wt %)	(wt %)	(wt %)	(wt %)
Quartz	41,9	38,9	37,4	35,5	9,0
Albite	8,2	8,0	7,5	7,2	1,6
Muscovite	9,4	8,1	7,2	6,2	0,6
Pyrite	0,7	0,6	1,0	0,8	0,1
Calcite	0,8	1,8	1,1	1,9	1,8
Actinolite	0,3	1,0	0,5	1,6	4,3
Diopside	8,7	7,8	8,4	9,4	12,0
Sphalérite	0,2	0,1	-	-	-
Pyrrhotite (Monoclinique + Hexagonal)	15,3	15,5	15,1	13,5	0,3
Biotite	4,4	4,5	4,5	4,6	0,4
Hématite	0,6	0,6	0,5	0,5	-
Dolomite	0,2	3,7	4,2	2,4	59,1
Ankérinite	0,0	0,0	2,5	7,5	10,2
Microcline	8,7	8,1	7,5	7,1	0,5
Butlerite	0,5	0,6	0,5	0,6	-
Gypse	-	0,7	1,9	1,3	-
Brucite	-	-	-	-	0,2
TOTAL	100	100	100	100	100

L'analyse minéralogique démontre que :

- les résidus sont majoritairement composés de silicates (81,6 % dominés par le quartz avec 41,9 %, muscovite, albite, diopside, etc.). Ils contiennent également une forte proportion de sulfures, principalement la pyrrhotite (15,3 %, formes monoclinique et hexagonale), la pyrite (0,7 %) ainsi que la sphalérite (0,2 %). Les minéraux neutralisants à forte réactivité y sont faibles (calcite 0,8 %, dolomite 0,1 %), confirmant la faible capacité de neutralisation immédiate par les carbonates de l'acidité potentielle générée par l'oxydation des sulfures
- la dolomite est riche en minéraux carbonatés avec 59,1 de dolomite, 10,2 % d'ankérite et 1,8 % de calcite, pour un total de 71,1 % de carbonates. On note la présence de sulfures en traces (0,3 %)
- la composition minéralogique des ratios PN/PA indiquent que l'ajout progressif de dolomite dans les résidus induit des changements progressifs dans leur minéralogie. En effet, les teneurs en silicates diminuent progressivement, de même que celle des sulfures passant de 16 % à 14,3 % pour le ratio PN/PA = 0,6. A l'inverse, les proportions en carbonates passent de 1,1 % à 11,8 % pour le ratio PN/PA = 0,6, principalement lié à la quantité de dolomite ajoutée dans ces mélanges.

La méthode de raffinement Rietveld est semi-quantitative et présente une incertitude analytique comprise entre 0,5 et 2 % en masse, susceptible de créer une surestimation ou attribution erronée de phases minoritaires, notamment lorsque leur teneur est proche de la limite de détection. Ce qui est le cas pour la calcite, identifiée à moins de 2% dans tous les matériaux. De plus, la dolomite employée dans cette étude provient d'un dépôt naturel et ne constitue pas une phase minérale pure. En effet, elle renferme des impuretés dont la nature et les proportions varient selon l'hétérogénéité du gisement, ce qui contribue également aux écarts observés dans la composition minéralogique mesurée.

4.3.2 Analyse au MEB

Les analyses au MEB ont permis l'identification des phases minérales contenues dans les résidus initiaux et dans la dolomite, tout en fournissant des informations complémentaires sur l'état des surfaces et le degré de libération des grains. Dans les résidus initiaux, l'image MEB (figure 4.2) révèle un ensemble de grains anguleux de tailles variables, caractéristique d'un matériau broyé, au sein duquel la pyrrhotite, l'actinolite et les silicates (actinolite, diopside) ont été identifiés. La cartographie EDS en superposition (figure 4.2) confirme la coexistence de ces phases par la

distribution hétérogène des éléments Fe, S, Si, O et Al sur la surface analysée, les grains riches en Fe-S correspondant à la pyrrhotite et les grains riches en Si-O aux silicates encaissants. Cette distribution spatiale met en évidence une association étroite entre les phases sulfurées et silicatées, ce qui, combiné à la granulométrie relativement grossière des résidus ($D_{80} = 299 \mu\text{m}$), suggère une libération partielle de la pyrrhotite avec des implications directes sur la surface réactive disponible pour les réactions d'oxydation dans les colonnes cinétiques. L'image MEB de la dolomite (figure 4.3) révèle des grains anguleux et sub-anguleux de grande taille, aux surfaces relativement lisses, avec présence de particules fines en travers les grains grossiers. Cette granulométrie nettement plus grossière que celle des résidus ($D_{80} = 984$ contre $299 \mu\text{m}$ pour les résidus) implique une surface spécifique exposée plus faible, ce qui conditionne directement la cinétique de dissolution de la dolomite et sa réactivité face à l'acidité générée par l'oxydation de la pyrrhotite.

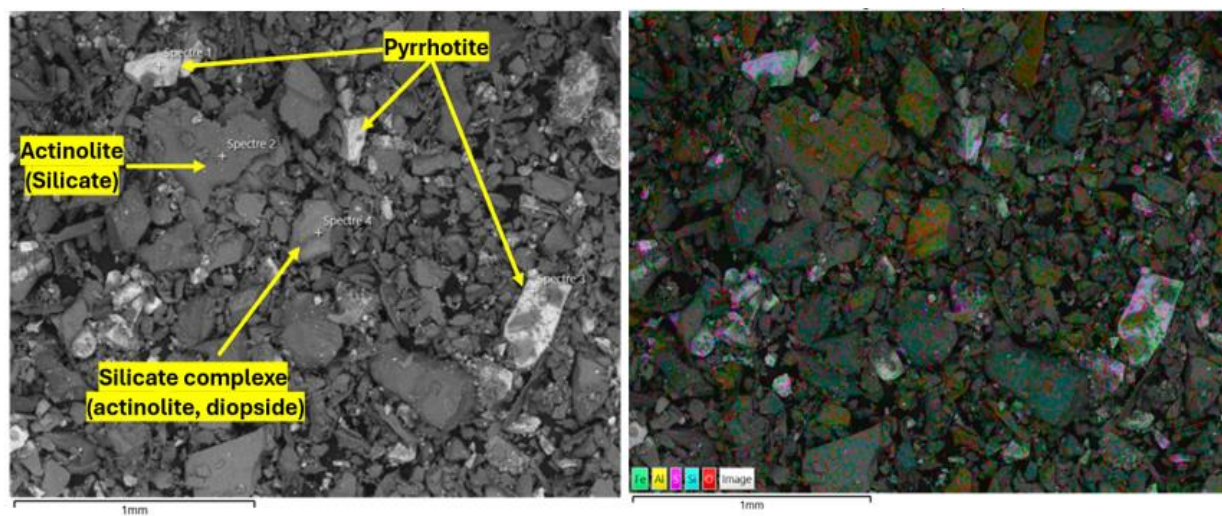


Figure 4.2 Images MEB et EDS des minéraux identifiés dans les résidus initiaux (Fe : vert; Al : jaune; S : rose; Si : cyan; O : rouge)

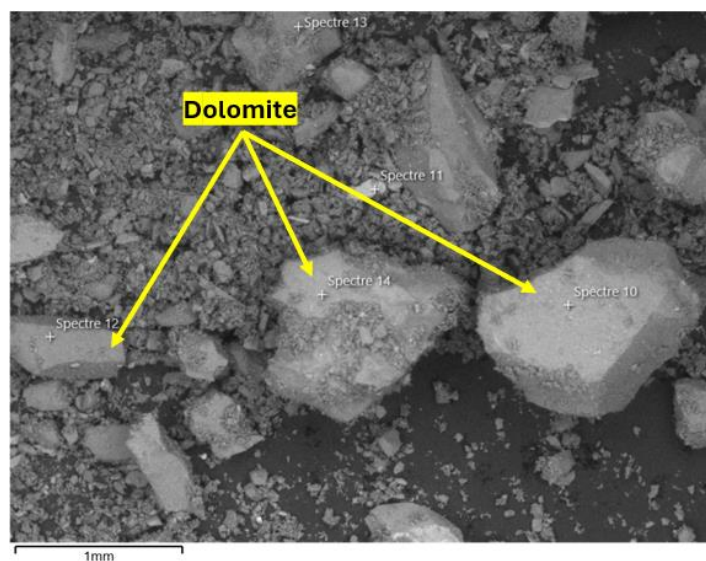


Figure 4.3 Image MEB des minéraux identifiés dans la dolomite

4.4 Résultats des essais géochimiques

4.4.1 Analyse soufre/carbone

Ces analyses constituent une étape méthodologique fondamentale, car elles ont servi à l'évaluation du PA et du PN des matériaux. Les données S/C déterminées lors de la flottation 2 ont été utilisés pour le calcul du PA des résidus et à la détermination des masses de matériaux différents ratios PN/PA. Ces résultats sont compilés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 Résultats des analyses soufre/carbone

Identification de l'échantillon	Carbone total (%p/p)	Soufre total (%p/p)
Résidus initiaux	0,88	6,61
Ratio PN/PA = 0,3	1,26	6,65
Ratio PN/PA = 0,4	1,69	6,28
Ratio PN/PA = 0,6	2,07	5,85
Dolomite	9,43	0,05

L'analyse des données révèle deux tendances inverses et complémentaires. La teneur en soufre total demeure élevée (5,85 % à 6,65 %) pour les ratios, confirmant le potentiel acidogène des

résidus. Inversement, le carbone total augmente progressivement de 0,88 % (résidus initiaux) à 2,07 % (PN/PA = 0,6), reflétant l'ajout croissant de neutralisant. La dolomite quant à elle, se caractérise par une teneur en soufre négligeable (0,05 %), et une teneur en carbone élevée (9,43 %), caractérisant un matériau carbonaté. Cette composition chimique justifie son efficacité potentielle comme agent neutralisant et explique l'augmentation progressive du carbone total observée dans les ratios PN/PA.

4.4.2 Résultats des essais statiques chimiques

Les essais statiques effectués sur les matériaux révèlent une évolution du potentiel d'acidité et de neutralisation en fonction du ratio PN/PA appliqué. Le calcul du PA intègre la stœchiométrie de la pyrrhotite pour laquelle une mole de soufre génère une mole de protons, soit deux fois moins que pour la pyrite. Les résidus initiaux présentent un PA de 103,5 kg CaCO₃/t et un PN de 73 kg CaCO₃/t, résultant un PNN de -30,5 kg CaCO₃/t et un PN/PA de 0,7, classant le matériau comme potentiellement générateur d'acide. L'ajout de la dolomite a progressivement amélioré le bilan acido-basique des mélanges, mais les matériaux (ratios PN/PA = 0,3, 0,4 et 0,6) restent tout de même potentiellement générateurs d'acidité. Les résultats des essais statiques sont présentés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Résultat des essais statique chimique

Échantillons	Résidus initiaux	PN/PA = 0,3	PN/PA = 0,4	PN/PA = 0,6
PA	103,5	104	98	91,5
PN Carbonates	73	105	141	172
PNN Carbonates	-30,5	1	43	80,5
PN/PA Carbonates	0,7	1	1,43	1,87
Interprétations	PGA	Incertain	Incertain	Incertain

L'issu des calculs démontre clairement que les matériaux présentent un risque de génération d'acidité, malgré l'ajout d'une certaine quantité de dolomite dans les différentes configurations. Pour étayer davantage cette classification, un essai statique minéralogique a été effectué sur les résidus.

Le bilan acido-base est ensuite établi par le calcul du PNN et du ratio PN/PA, permettant de classer le matériau selon son comportement géochimique potentiel. Dans le présent cas d'étude, les résultats indiquent un PN légèrement supérieur au PA, avec des valeurs de 5,6 et 1,04 respectivement pour le PNN et le PA (voir tableau 4.10). Ce qui traduit un comportement incertain du matériau quant à une éventuelle génération d'acidité future, d'où l'intérêt et l'importance des essais cinétiques en colonne.

Tableau 4.10 : Interprétation de l'essai statique minéralogique

PA	PN	PNN	PN/PA	Interprétation
143,4	149	5,6	1,04	Incertain

4.4.4 Résultats des essais cinétiques

4.4.4.1 Résultats des paramètres physico-chimiques

Cette section présente l'évolution des indicateurs clés de la qualité du lixiviat issue des colonnes d'essais cinétiques. Il s'agit notamment des paramètres comme le pH, le Eh, la CE, l'acidité et l'alcalinité.

L'analyse comparative des paramètres physico-chimiques révèle que les colonnes ne se comportent pas toutes de la même façon, et que ces différences sont étroitement liées aux choix de co-déposition effectués. Le premier constat est que la présence de dolomite, peu importe la configuration retenue, suffit à maintenir le pH dans la plage acceptable fixée par la Directive 019. Au-delà de ce point commun, les trajectoires divergent. Les colonnes en amendement homogène (C4, C9, C10) réagissent plus vite en début d'essai avec des pH plus élevés, conductivité électrique plus forte parce que la dolomite, mélangé aux résidus, se retrouve immédiatement en contact avec les sulfures et réagit rapidement. A l'inverse, les colonnes en couches successives (C5, C8) présentent des pH initiaux légèrement plus bas mais une évolution plus stable, traduisant un apport de neutralisation plus progressif et potentiellement plus durable. On note également que l'augmentation du ratio PN/PA de 0,3 à 0,6 améliore de façon cohérente l'ensemble des indicateurs géochimiques, avec un pH plus élevé, une alcalinité accrue et une conductivité qui diminue au fil des rinçages à mesure que les espèces solubles s'épuisent. L'ajout de la matière organique dans les

colonnes C3 et C8 n'a pas modifié significativement le Eh, qui demeure oxydant dans toutes les colonnes tout au long des essais.

➤ pH

Le pH constitue un paramètre critique pour l'évaluation de la qualité des eaux de drainage, puis qu'il reflète leur caractère acide, neutre ou basique. Conformément à la Directive 019, l'effluent final doit présenter un pH compris entre 6 et 9,5 afin de satisfaire aux exigences réglementaires de rejet. Les résultats du pH sont présentés dans la figure 4.4.A.

Les colonnes de résidus seuls (C1-RS) et celle avec matière organique (C3-RS +MO) montrent un pH initial légèrement acide (environ 6,6) qui augmente et se stabilise dans une plage neutre (7,6 – 7,9) avec des pics à 8,06 et 8,01 lors des 136^e et 206^e jours, respectivement pour C1 et C3-RS+MO.

La colonne de dolomite seule (C2) sert de référence pour le lixiviat de la dolomite, montrant un pH stable et légèrement alcalin (environ 7,5 – 8). Les colonnes en configuration amendement (C4-AM-0,3; C9-AM-0,4 et C10-AM-0,6), où la dolomite est mélangée aux résidus, affichent, dès les premiers rinçages, un pH plus élevé (7,2; 7,1 et 7,7, respectivement) qui augmente ensuite pour se maintenir à des valeurs légèrement alcalines (jusqu'à 8,21 pour C10). Les colonnes en configuration de couches successives (C5-CS-0,6 et C8-CS-0,4+MO) montrent un pH initial de 6,9 et 7,4 respectivement avec une tendance plutôt stable pour la colonne C8. Une augmentation du pH à un niveau alcalin, de 8,32 et 8,14 pour C5 est observée au 241^e et 311^e jour respectivement.

➤ Eh

Toutes les colonnes présentent des conditions majoritairement oxydantes comme indiqué dans la figure 4.4.B, avec des valeurs de Eh fluctuant principalement entre 300 et 600 mV. Contrairement à l'objectif visé, l'ajout de sciure de bois n'a pas introduit de conditions anoxiques/anaérobies pour les colonnes C3 et C8. Le potentiel d'oxydo-réduction de C3 est comparable et même par moment plus élevé que celui de C1. Ce constat est aussi valable pour C8 qui a présenté des valeurs de Eh autant élevées à celle de C5, qui sont toutes deux des colonnes en configuration en couches successives, les 101^e, 136^e et 241^e jours. Tout cela suggère que la décomposition de la matière organique a été trop lente et, sur la durée des essais, n'a pas été suffisante pour consommer l'oxygène et diminuer le potentiel redox. Une augmentation du Eh est observé dans toutes les colonnes, vers la fin de l'essai, après le 276^e jour.

➤ CE

La CE présentée dans la figure 4.4.C, est proportionnelle à la concentration d'ions dissous dans l'eau. Seule la colonne C2 (dolomite seule) présente des valeurs plus faibles et plutôt stables (environ 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$), indiquant une faible solubilisation car étant un système purement homogène et alcalin. Les colonnes amendées (C4, C9 et C10) montrent des pics élevés en début d'essai (jusqu'à 6630 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour C9), qui diminuent ensuite pour se stabiliser à 3000 – 3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les colonnes C5 et C8, configurations en couches successives, sont restées plutôt constante variant de 2600 et 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 2800 et 2790 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec un pic à 5730 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour C8 dès le deuxième rinçage. C1 et C3 présentent une CE élevée mais plus stable que celle des colonnes amendées, oscillant autour de 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

➤ Acidité

L'acidité (figure 4.5.D) est initialement élevée dans les colonnes de résidus seuls C1-RS et C3-RS+MO ainsi que dans la colonne C9 en mélange de ratio PN/PA = 0,4. Elle chute drastiquement dans toutes les colonnes après les premiers rinçages, pour atteindre des valeurs faibles, (< 15 $\text{mgCaCO}_3/\text{eq}$) pour les deux derniers rinçages (276° et 311° jours).

➤ Alcalinité

L'alcalinité (figure 4.5.E) reste plutôt faible dans les colonnes C1-RS, C3-RS+MO, C4-AM-0,4 et C5-CS-0,6 où les valeurs ont évolués dès les premiers rinçages. L'alcalinité augmente fortement dans les colonnes C8, configuration en couches successives (PN/PA=0,4+MO) et C9 (amendement de ratio 0,4) pour atteindre des pics à 542 et 527 $\text{mgCaCO}_3/\text{eq}$.

L'analyse des paramètres physico-chimiques révèle que les configurations de co-déposition maintiennent le pH dans les limites de la directive 019. L'effet des ratios PN/PA est perceptible, avec notamment des valeurs de pH plutôt stables et neutres à alcalines pour C10-AM-0,6 et C5-CS-0,6 qui atteignent 8,32 et 8,21 respectivement, tandis que les colonnes C1 et C3, sans apport de dolomite présentent des pH plus faibles (6,64 et 6,69 respectivement) en début d'essai. Les pics observés de la CE dans les colonnes amendées (C4, C9 et C10) ainsi que leur alcalinité indiquent une dissolution minérale plus intense, à l'opposé des colonnes en couches successive dont les réponses géochimiques sont plus progressives et plus stables.

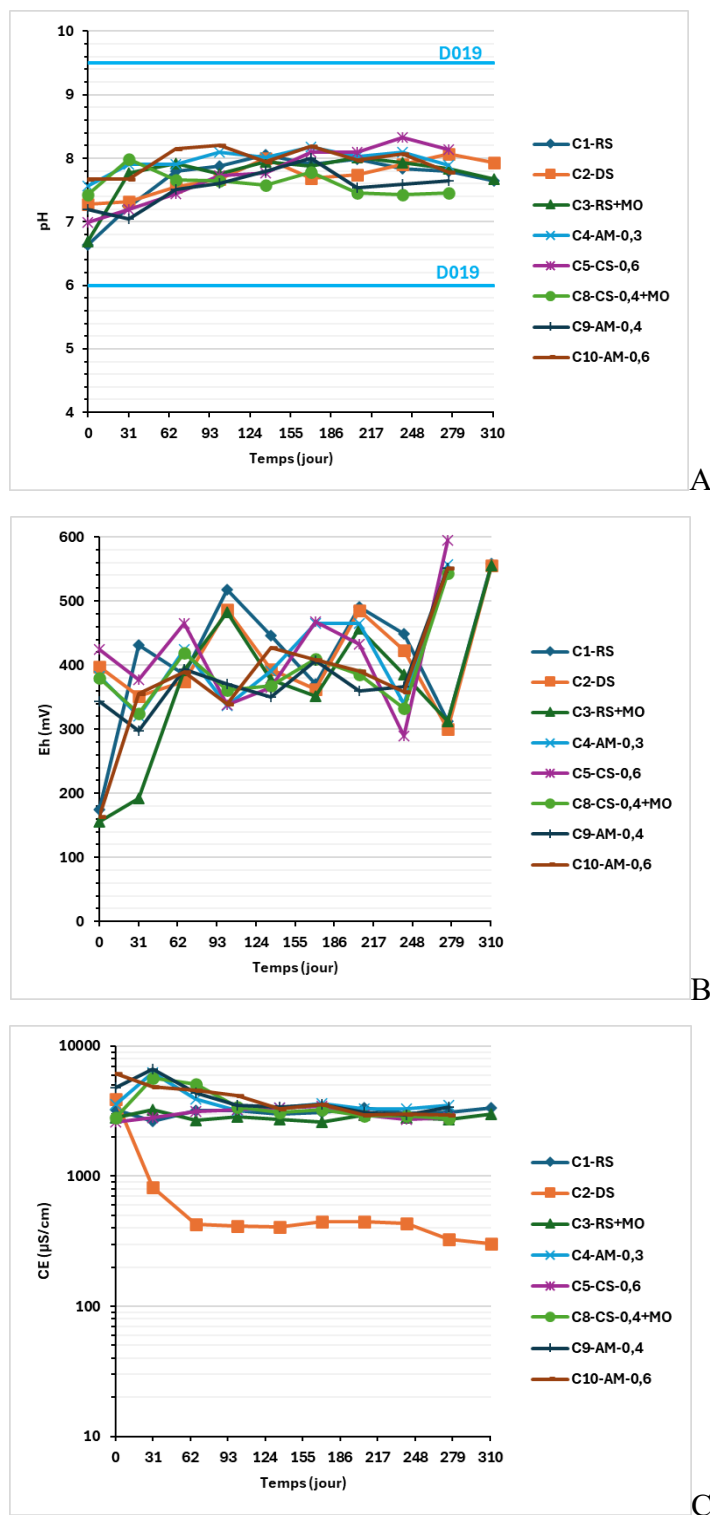


Figure 4.4 Résultat des paramètres physico-chimiques des essais en colonnes : pH (A); Eh (B); CE (C).

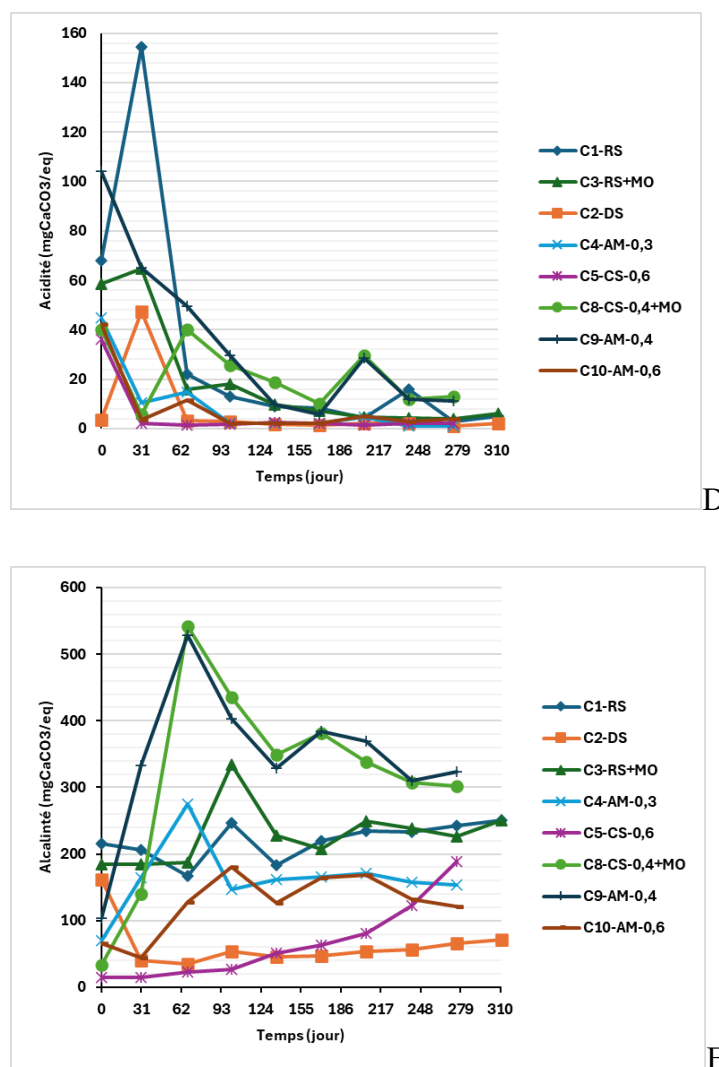


Figure 4.5 Résultat des paramètres physico-chimiques des essais en colonnes (suite) : Acidité (D); Alcalinité (E).

4.4.4.2 Résultats des espèces soufrées et principaux métaux lixiviés

Cette section présente les produits d'oxydation de la pyrrhotite (Fe , SO_4^{2-} , thiosels) et se concentre sur le comportement des autres métaux traces, potentiellement problématiques pour l'environnement. Il est important de préciser que la comparaison des concentrations mesurées dans les lixiviats avec les critères de la Directive 019 est réalisée à titre indicatif uniquement. Les essais cinétiques en colonnes de laboratoire ne constituent pas un outil normé de conformité

environnementale et ne sauraient être interprétés comme une prédiction directe de la qualité des eaux de drainage du futur parc à résidus du Lac Knife.

Produit d'oxydation de la pyrrhotite

➤ Fer total et fer ferreux

Le fer constitue le principal cation libéré lors de l'oxydation de la pyrrhotite. Les concentrations en fer total (figure 4.6) dans les lixiviats sont quasi-indétectables ($\leq 0,0005$ mg/L) pour la majorité des colonnes et des rinçages, à l'exception de pics transitoires dépassant la limite de la directive 019 observés lors des premiers rinçages : 32 mg/L dans C4-AM-0,3 au 31^e jour, 11 mg/L dans C9-AM-0,4 au premier rinçage, 6,36 et 9,53 mg/L dans C1 (résidus seuls) et C3 (résidus seuls + MO) respectivement au 67^e jour, avant un retour rapide à des niveaux inférieurs à la D019. Ces pics initiaux sont attribuables à un effet de relargage lié au premier contact de l'eau avec les résidus, combinant la dissolution des phases secondaires solubles formées lors de la préparation des échantillons et la libération de l'eau interstitielle chargée en ions accumulés depuis la mise en place des colonnes.

Les concentrations en Fe^{2+} (figure 4.10), mesurées à deux moments clés, au début du rinçage (DR, 24h après rinçage) et fin du drainage du lixiviat (FR, 7 jours après) sont inférieures aux concentrations en fer total que lors des premiers rinçages, ce qui est cohérent au sens géochimique puisque le Fe^{2+} représente uniquement la fraction réduite du fer dissous. Par après, ce constat change, ce qui serait attribuable aux erreurs analytiques car les deux méthodes de mesure (colorimétrie Hach pour Fe^{2+} et ICP-OES pour le Fe total) présentent des incertitudes différentes. Cependant, les concentrations en Fe^{2+} sont généralement plus élevées en début de rinçage et chutent en fin de drainage. Par exemple, dans C3 au 4^e rinçage, la concentration passe de 8,8 mg/L en début de rinçage à 0,005 mg/L, traduisant une oxydation progressive du Fe^{2+} en Fe^{3+} suivi d'une précipitation sous forme d'oxyhydroxydes pendant les 7 jours de drainage. De même, dans C1, la concentration de Fe^{2+} varie de 3,1 mg/L à 0,05 mg/L au 5^e rinçage. La colonne C5 (dépôt en couches, PN/PA = 0,6) présente des concentrations DR et FR plus faibles, oscillants autour de 0,01 mg/L, contrairement aux colonnes en amendement (C4, C9, C10) qui eux montrent des variabilités évidentes, mais avec des concentrations en fin de drainage majoritairement inférieures à 0,4 mg/L.

➤ Sulfates (SO_4^{2-})

Dans les processus d'oxydation des sulfures comme celui de la pyrrhotite, le sulfate est le produit final et stable de la réaction. Lorsque l'oxydation n'aboutit pas aux sulfates, il se forme des espèces intermédiaires que sont les thiosels (thiosulfates, tetrathionates). De façon générale, les concentrations en sulfates (figure 4.7.B) sont élevées dans toutes les colonnes contenant des résidus, confirmant une oxydation active et continue de la pyrrhotite sur l'ensemble des dix mois d'essais. Le premier rinçage se distingue par des concentrations particulièrement élevées dans toutes les colonnes, reflétant là encore l'effet de relargage initial lié à la dissolution des sels solubles préexistants et à l'oxydation simultanée de l'ensemble des surfaces exposées de la pyrrhotite dès le premier contact avec l'eau. La colonne C2. Par la suite, les évolutions divergent selon la configuration et le ratio PN/PA : les colonnes C1 (résidus seuls), C3 (résidus seuls + MO) ainsi que C4 (amendement de ratio PN/PA = 0,3) présentent tendance progressivement croissante (de $\sim 1\,800$ à $> 2\,300$ mg/L pour C1; de $\sim 1\,700$ à $> 1\,900$ mg/L pour C3; de $\sim 2\,500$ à $> 2\,700$ mg/L pour C4), reflétant une oxydation continue et non inhibée avec progression du front d'oxydation vers les surfaces fraîches des minéraux sulfureux. À l'inverse, les colonnes C9 et C10 (amendement, PN/PA = 0,4 et 0,6 respectivement) affichent les concentrations initiales les plus élevées (pics dépassant $3\,600$ et $3\,200$ mg/L respectivement) suivies d'une diminution progressive vers $2\,400$ et $2\,100$ mg/L, traduisant une possible passivation progressive des surfaces réactives favorisée par le pH alcalin maintenu par la dolomite. Les colonnes en couches successives C5 et C8 présentent quant à elle des concentrations plus modérées avec une tendance stable, oscillants entre $1\,700$ et $1\,800$ mg/L, à des pics d'environ $2\,600$ et $2\,400$ mg/L au 136^e jour pour ensuite chuter à $1\,900 - 1\,750$ mg/L respectivement. Ce qui dénote un contrôle cinétique plus efficace de l'oxydation par les couches de dolomite.

➤ **Thiosels (espèces intermédiaires de soufre)**

Les thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) (figure 4.7.C) se caractérisent par des concentrations très variées avec des pics importants mais transitoires, particulièrement dans les colonnes C4, C8 et C9, avec des concentrations atteignant, au 31^e jour, $2\,500$ mg/L pour C8 et $> 2\,500$ mg/L pour C4 et C9. Cela pourrait indiquer une oxydation fraîche mais incomplète de la pyrrhotite, après le lessivage des sels solubles préexistants car les concentrations chutent drastiquement à ~ 600 mg/L pour C4 et C9 et $\sim 1\,700$ mg/L pour C8 au rinçage suivant. Ces comportements transitoires reflètent la métastabilité des thiosels, dont la réactivité est fortement conditionnée par le pH, le potentiel redox et la présence d'autres espèces ioniques. La colonne C5 se distingue nettement avec des concentrations stables à

~0,5 mg/L sur toute la durée de l'essai, confirmant l'efficacité de la configuration de couches successives à $PN/PA = 0,6$ pour limiter la production d'espèces soufrées intermédiaires. Les concentrations en tetrathionates ($S_4O_3^{2-}$) sont pratiquement nulles ($< 0,5$ mg/L) dans la plupart des colonnes à l'exception de pics transitoires atteignant ~20 mg/L dans C8 et C9 au 31^e jour, suivis d'une chute à 0,5mg/L, avec un nouveau pic à 7 mg/L au 241^e jour pour C8.

➤ Éléments associés à la neutralisation (Ca, Mg)

L'analyse des concentrations en calcium et magnésium donne un aperçu sur la cinétique de dissolution de la dolomite $CaMg(CO_3)_2$, principal minéral neutralisant de l'acidité dans les colonnes en configuration de co-déposition. Des concentrations élevées en Ca (figure 4.7.D) et Mg (figure 4.8.E) sont observées dès les premiers rinçages dans la majeure partie des colonnes contenant de la dolomite, traduisant une dissolution rapide et plutôt intense en réponse à l'acidité générée par l'oxydation initiale de la pyrrhotite. Les colonnes en amendement homogène (C4, C9 et C10) enregistrent les pics les plus élevés au 31^e jour : C4 (Ca = 1 060 mg/L; Mg = 703 mg/L); C9 (Ca = 977 mg/L; Mg = 845 mg/L); C10 (Ca = 496 mg/L; Mg = 821 mg/L). Les concentrations du Mg diminuent ensuite de façon progressive, passant de 703 à 335 mg/L dans C4, de 845 à 188 mg/L dans C9 et de 821 à 243 mg/L dans C10, traduisant un épuisement progressif des surfaces réactives de la dolomite et une stabilisation de la cinétique de neutralisation. La colonne C5 (dépôt en couches, $PN/PA = 0,6$) présente un comportement distinct, révélateur du rôle de la barrière physique imposée par la couche de dolomite : le Ca diminue progressivement de 452 à 230 mg/L tandis que le Mg augmente de 211 à un pic de 566 mg/L au 136^e jour avant de diminuer à 388 mg/L en fin d'essai. Ce comportement reflète l'activation progressive de la dissolution de la dolomite à mesure que le front d'oxydation s'approche de la couche barrière, en témoigne l'alcalinité de la même colonne C5 (figure 4.5. E), évoluant également de façon progressive. La colonne C8 (dépôt en couche, $PN/PA = 0,4 + MO$) présente un pic de Mg encore plus élevé au 31^e jour (852 mg/L) pour un Ca de 623 mg/L, confirmant une dissolution plus intense dans cette configuration dont la couche supérieure de dolomite est traversée par le front d'oxydation. Les colonnes C1 et C3 présentent un Ca initial élevé (1 050 et 816 mg/L respectivement) provenant des carbonates résiduels (calcite ankérite) présent dans les résidus, qui diminuent progressivement, tandis que le Mg augmente lentement de 61 à 344 mg/L dans C1 et de 60 à 234 mg/L dans C3, reflet de la dissolution exclusive des neutralisants contenus dans les résidus. Enfin, la colonne C2 (dolomite

seule) confirme que le matériau se dissout très lentement en absence d'acidité; les concentrations en Ca et Mg y étant très faibles après le premier rinçage (Ca < 25 mg/L, Mg < 44 mg/L).

➤ Autres métaux traces (Zn, Cu, Ni, As, Pb)

Le zinc (figure 4.9.J) présente la plus grande mobilité parmi les métaux traces, avec des dépassements ponctuels de la directive 019 dans la colonne C4, C8, et C9, ainsi que dans C1 et C3 en début d'essai, lié à l'effet du premier rinçage, relarguant une eau interstitielle chargée. La dissolution oxydative de la sphalérite (ZnS), identifiée dans la minéralogie des résidus, est la source principale du zinc mobile dans les lixiviats. Le cuivre (figure 4.8 F) présente des pics initiaux dépassant la D019 dans les colonnes amendées (C4, C9 et C10) en début d'essai, qui diminuent rapidement dans l'ensemble des configurations à partir du 101^e jour, en lien avec la précipitation de phases secondaires (malachite, brochantite, azurite, antlérite) favorisée par le pH alcalin maintenu par la dolomite. La colonne C5 présente les concentrations en cuivre les plus faibles avec un meilleur contrôle tout au long de l'essai, confirmant l'efficacité de sa configuration à limiter la mobilité des métaux. Le nickel (figure 4.8.G), l'arsenic et le plomb (figures 4.9.H et I, respectivement) demeurent proches ou inférieurs aux limites de détection tout au long des essais, restant bien en deçà des seuils de la Directive 019, en raison de leur adsorption probable sur les oxyhydroxydes de fer.

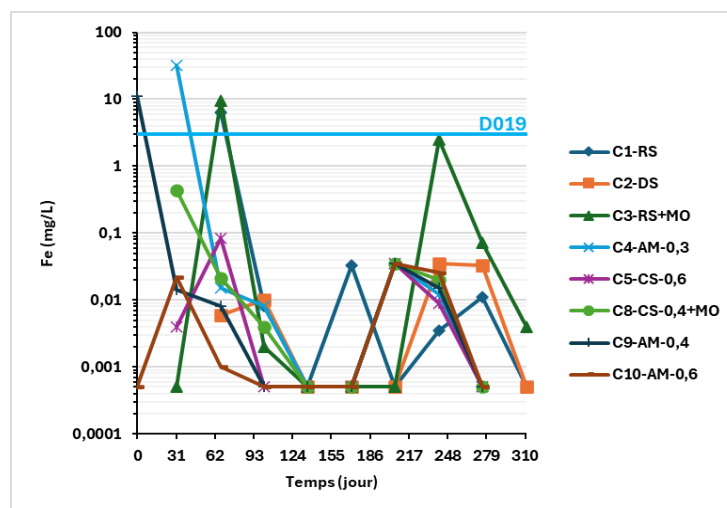


Figure 4.6 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés: Fer total

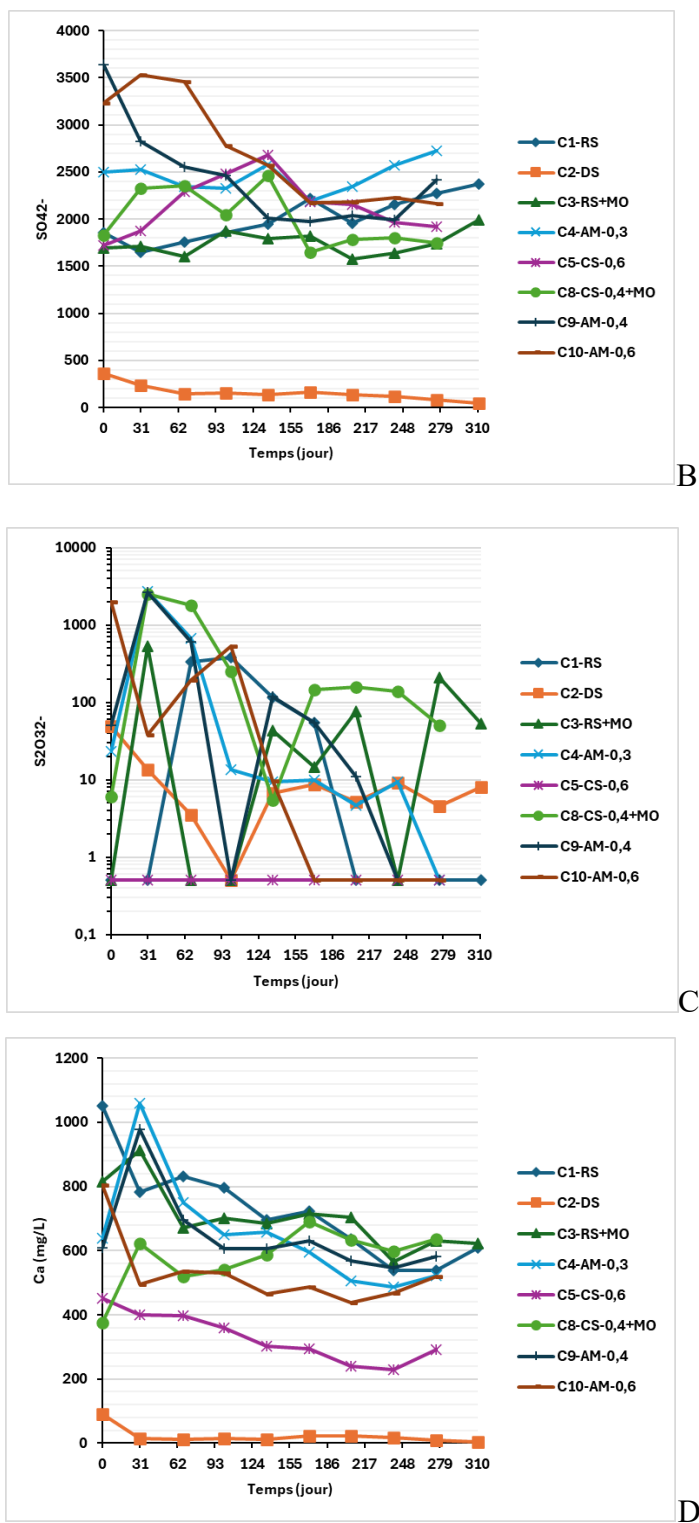
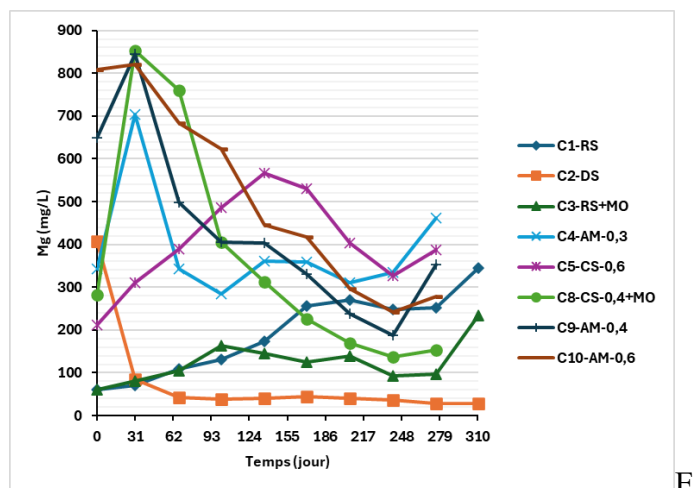
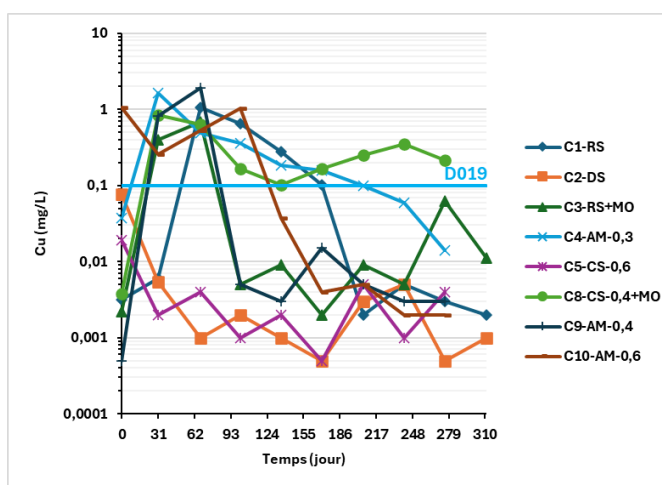


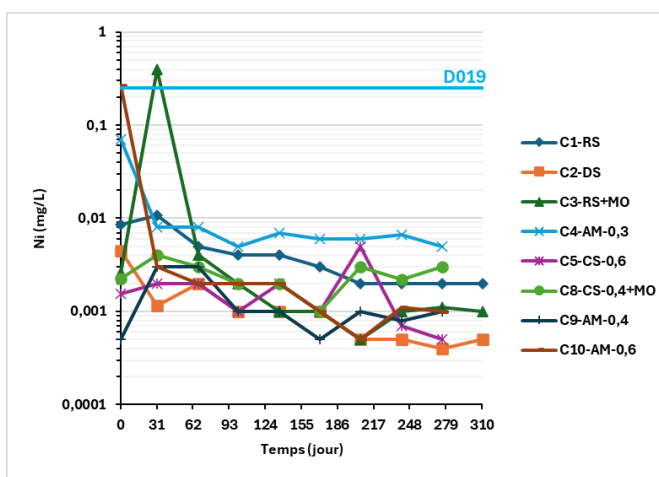
Figure 4.7 Résultats des thiosels et principaux métaux lixivies (suite) : Sulfates (B); Thiosulfates (C); Calcium (D).



E



F



G

Figure 4.8 Résultats des thiosels et principaux métaux lixivés (suite): Magnésium (E); Cuivre (F); Nickel (G).

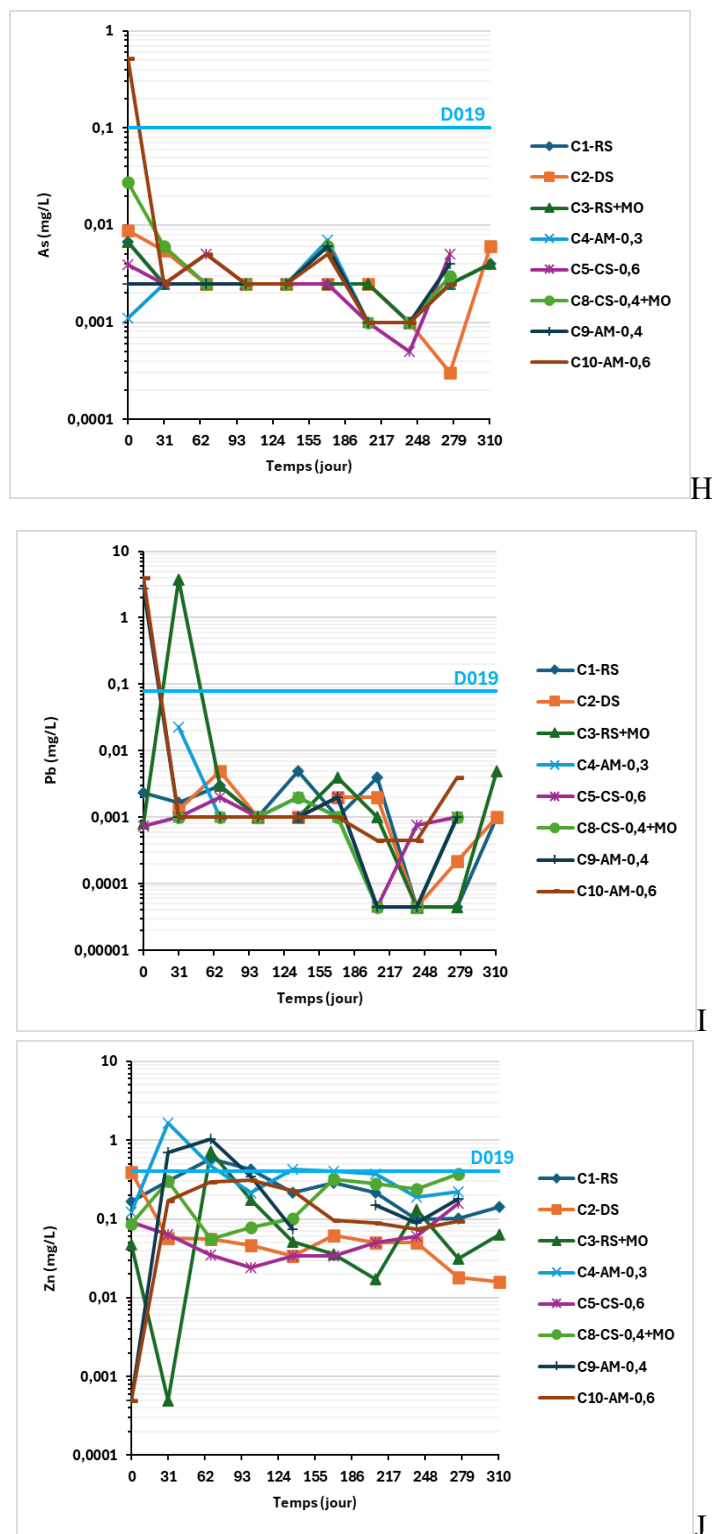


Figure 4.9 Résultats des thiosels et principaux métaux lixiviés (suite): Arsenic (H); Plomb (I); Zinc (J).

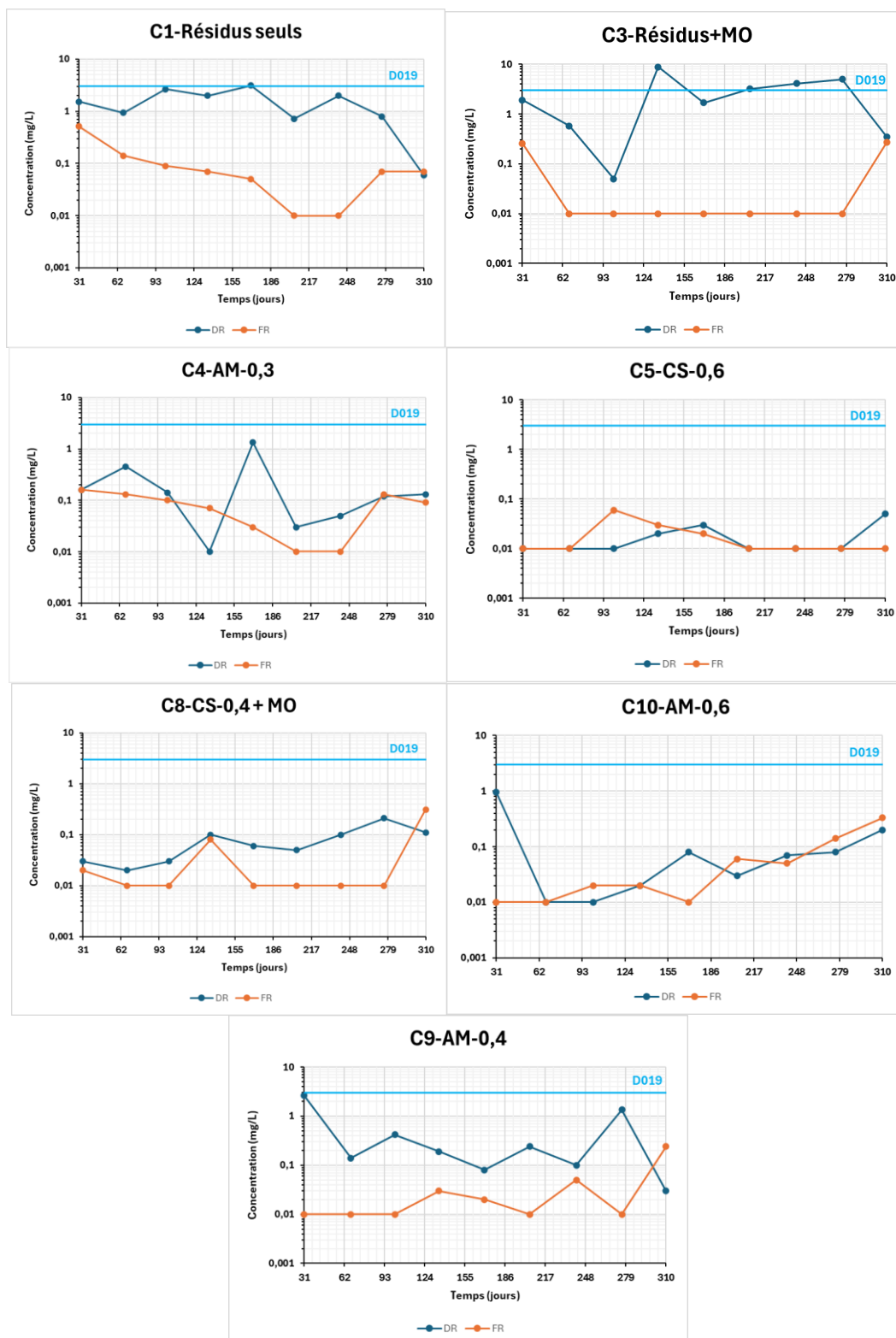


Figure 4.10 : Résultats d'analyse du Fe^{2+} (DR = début du rinçage; FR = fin du rinçage)

4.4.5 Résultats post-démantèlement

4.4.5.1 Observations macroscopiques

Le démantèlement des colonnes d'essais cinétiques, réalisé après dix mois de rinçage, a permis de documenter l'état physique des matériaux et de réaliser des analyses de pH de pâte sur des échantillons représentant différents niveaux dans ces colonnes.

➤ Colonnes C1 (résidus seuls) et C3 (résidus seuls + MO)

Les observations des colonnes montrent un comportement plutôt similaire, mais avec une différence dans le niveau des fronts d'oxydation. En effet, dans la colonne C1, l'oxydation était très avancée, atteignant environ 50 cm avec la formation d'une couche cimentée rouge, indiquant une oxydation intense des sulfures avec précipitation secondaire des oxyhydroxydes de fer. À l'inverse, dans la colonne C3 (figure 4.11), le front d'oxydation s'est limité à environ 35 cm et le matériau était plus facile à enlever de la colonne, suggérant que l'ajout de la matière organique aurait ralenti la progression de l'oxydation. Toutefois, la présence persistante de zones oxydées et d'oxyhydroxydes de fer indiquent que la matière organique n'a pas instauré de conditions anoxiques complètes, mais aurait agi comme un facteur atténuant le processus d'oxydation.



Figure 4.11 : Photos du démantèlement de la colonne C3-résidus seuls + MO (1 = front d'oxydation; 2 = précipités d'oxyhydroxydes de fer; 3 = résidus de la base avec un aspect frais).

➤ **Colonne C2 (dolomite seule)**

Cette colonne témoin est restée meuble et facile à extraire, sans aucun signe de cimentation. Cette observation indique que la dolomite n'a pas subi de transformation physique durant l'essai en colonne.

➤ **Colonnes C4, C9 et C10 (amendement de ratio PN/PA = 0,3, 0,4 et 0,6)**

Les colonnes amendées avec la dolomite ont montré une évolution de l'oxydation selon le ratio PN/PA. Dans les colonnes C4 (PN/PA = 0,3) et C9 (PN/PA = 0,4) (figure 4.12), l'oxydation était plus importante, avec des fronts atteignant respectivement 46 cm et 43 cm et une forte cimentation liée à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer, rendant les matériaux très durs et difficiles à sortir des colonnes. Des observations de grains noirs enrobés de dépôt orange illustrent le processus d'oxydation des sulfures qui aboutit à la formation de phase secondaires. À l'inverse, dans la colonne C10 (PN/PA = 0,6) (figure 4.12), le front d'oxydation est nettement plus limité (environ 30 cm) et les résidus sous cette profondeur demeurent avec un aspect frais et humide, indiquant qu'un ratio PN/PA plus élevé améliore le contrôle de l'oxydation. Une présence d'agglomérats de tailles importantes a été observée dans les toutes ces colonnes.

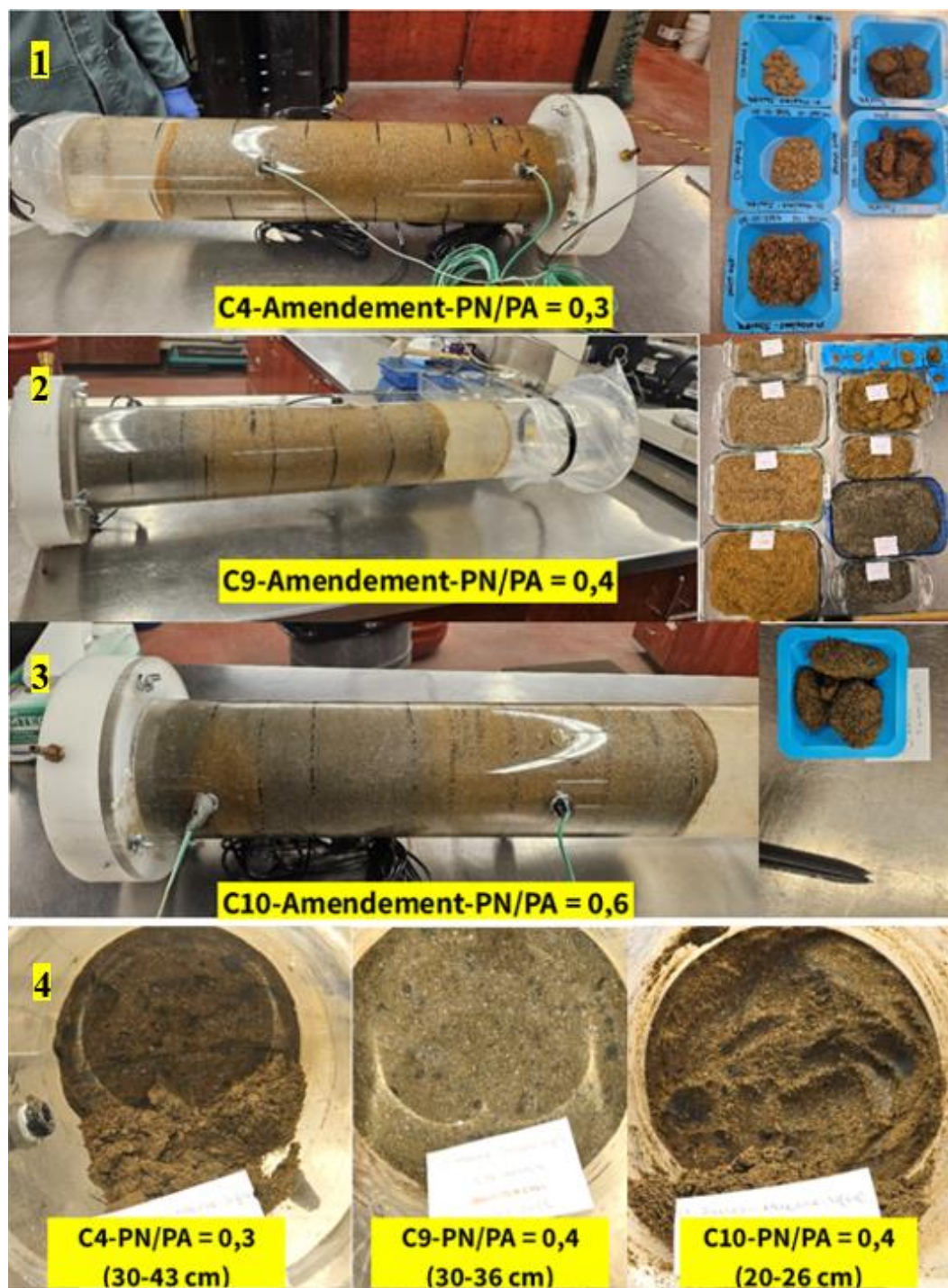


Figure 4.12 : Photos du démantèlement des colonnes amendées PN/PA = 0,3, 0,4 et 0,6 (1, 2 et 3 = évolution des fronts d'oxydation + agglomérats de C4, C9 et C10; 4 = aspect des 3 matériaux pendant le démantèlement).

➤ **Colonnes C5 et C8 (dépôt en couches - PN/PA = 0,6 et 0,4 + MO)**

Les colonnes en couches successives ont montré une bonne efficacité à limiter l'oxydation. Dans la colonne C5 (PN/PA = 0,6) (figure 4.13), le front d'oxydation a été rapidement stoppé à environ 24 cm au niveau de la première couche de dolomite avec des résidus sous-jacents restant frais et humides, sans signe d'oxydation visible. La dolomite agit donc comme barrière physique et chimique, limitant possiblement la migration d'oxygène et neutralisant les produits d'oxydation. Dans la colonne C8 (PN/PA = 0,4 + MO) (figure 4.14), comme on peut voir dans la figure 26, un comportement plutôt différent est observé : la surface du matériau a gardé un aspect moins oxydé du fait de la matière organique placée au-dessus, tandis que le front d'oxydation atteint environ 34 cm et a traversé la couche de dolomite supérieure. Ainsi, des précipités ont été observés à l'interface de la couche supérieure de dolomite, dans les résidus sulfurés situés au-dessus et en dessous de la colonne cette colonne. Des agglomérats plus grossiers que ceux des colonnes C9 et C10 ont été observés dans la colonne C5 (PN/PA = 0,6).

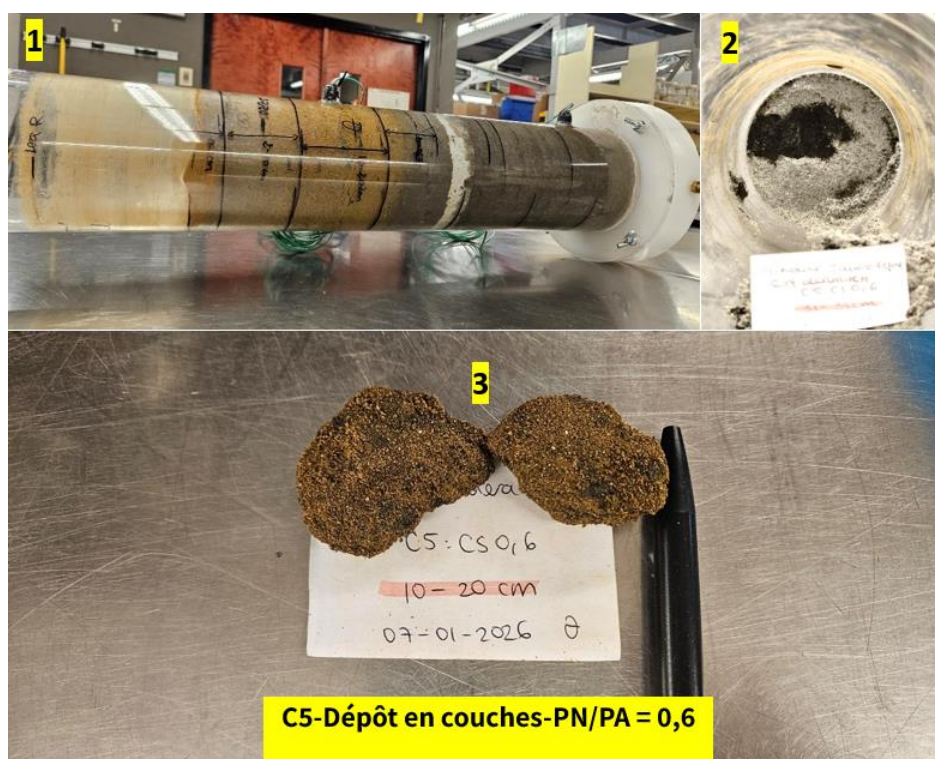


Figure 4.13 : Photos du démantèlement de la colonne C5-dépôt en couches PN/PA = 0,6 (1 = niveau du front d'oxydation; 2 = résidus sous-jacent frais; 3 = agglomérats).



Figure 4.14 : Photos du démantèlement de la colonne C8, dépôt en couches (PN/PA = 0,4 + MO)
 (1 = front d'oxydation ayant traversé la couche de dolomite; 2 = résidus au-dessus de la couche de dolomite oxydés; 3 = dolomite; 4 = résidus sous la dolomite oxydés; 5 = résidus oxydés, cimentés avec des précipités).

4.4.5.2 pH de pâte

Les pH de pâte mesurés à différentes profondeurs après le démantèlement des colonnes révèlent l'état géochimique in situ des résidus. Les profils de pH varient considérablement entre les colonnes, reflétant l'efficacité des différents scénarios de co-déposition. Les résultats des pH de pâte sont présentés dans la figure 4.15.

➤ **Colonnes C1 (résidus seuls) et C3 (résidus seuls + MO)**

Dans la colonne C1 (figure 4.15.A), le pH est acide en surface ($\text{pH} = 5,09$ de 0-2 cm), et augmente progressivement avec la profondeur, jusqu'à 6,76 (58-60 cm), tandis que C3 (résidus + MO) présente un pH plus élevé en surface ($\text{pH} = 6,36$ de 0-2 cm) (figure 4.15.B). Un creux acide ($\text{pH} = 5,14$) est observé à 28,5 cm, marquant une zone d'oxydation prononcée, puis la courbe augmente progressivement vers un pH de 6,42 dans le matériau de base (58-60 cm).

➤ **Colonnes C4 et C10 (amendement de ratio PN/PA = 0,3 et 0,6)**

Le pH de la colonne C4 (figure 4.15.C) présente une similarité avec le comportement dans la colonne C3, mais avec un creux acide plus profond, à environ 46 cm correspondant au front d'oxydation. À l'inverse, en C10 (figure 4.16.D), le pH reste neutre sur toute la hauteur des résidus témoignant de l'efficacité de l'amendement avec la dolomite.

➤ **Colonnes C5 et C8 (dépôt en couches - PN/PA = 0,6 et 0,4 + MO)**

Les colonnes C5 et C8 présentent une évolution contrastée du pH avec la profondeur. Dans la colonne C8 (figure 4.16.F), le profil débute en conditions acides, puis le pH augmente progressivement jusqu'à 8,1 au niveau de la couche de dolomite, avant de redevenir légèrement acide à faiblement neutre (5,46 à 6,69) dans les résidus sous-jacents, et enfin alcalin (8,68) dans la couche de base constituée de dolomite. À l'inverse, dans la colonne C5 (figure 4.16.E), le pH est légèrement acide dans la partie supérieure jusqu'à environ 28 cm, soit juste avant la couche supérieure de dolomite (28 – 31 cm), puis il augmente vers des conditions neutres à alcalines, atteignant des valeurs allant jusqu'à 9,62 sous l'influence de la couche de dolomite.

Les profils des pH de pâte confirment les observations du démantèlement et permettent de localiser précisément le front d'oxydation, qui correspond au creux de pH acide observé dans les colonnes

C1, C3 et C4. La colonne C10 (amendement, PN/PA = 0,6) présente la plus grande performance des mélanges homogènes avec un pH neutre sur toute la colonne, démontrant une bonne répartition de la dolomite qui neutralise l'acidité à la source. Dans les colonnes C5 et C8 (dépôts en couches), la couche de dolomite agit comme une barrière géochimique, créant des conditions alcalines qui influencent l'acidité générée par les résidus au-dessus. La matière organique semble jouer un rôle préventif, en empêchant la diminution du pH en surface du matériau.

Des analyses minéralogiques complémentaires (DRX, MEB-EDS et spectroscopie XANES) sont prévues afin de mettre en évidence la présence de soufre élémentaire (S^0) et éventuellement de quantifier sa contribution à la passivation des surfaces de la pyrrhotite.

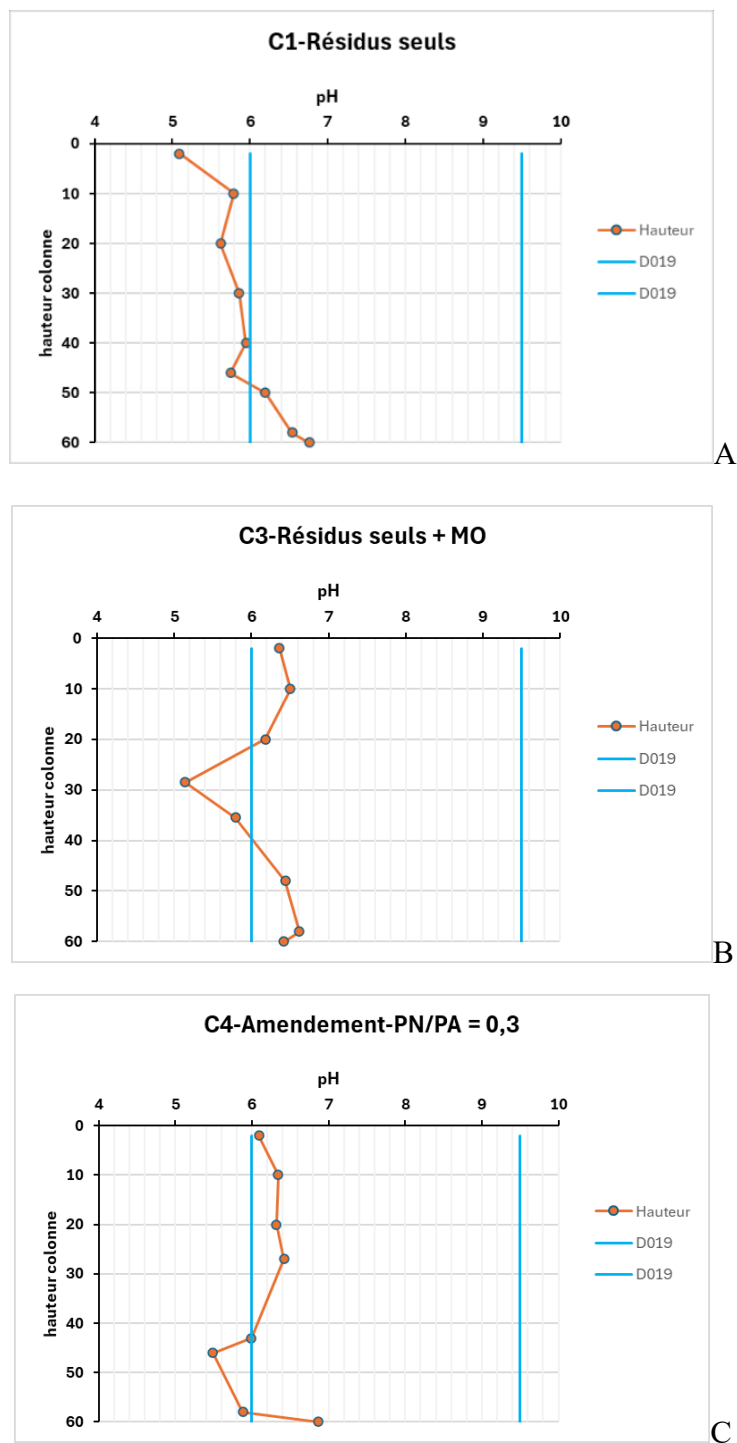


Figure 4.15 : Profils des pH de pâte mesurés dans les matériaux après démantèlement : C1-résidus seuls (A); C3-résidus + MO (B); C4-AM-0,3 (C).

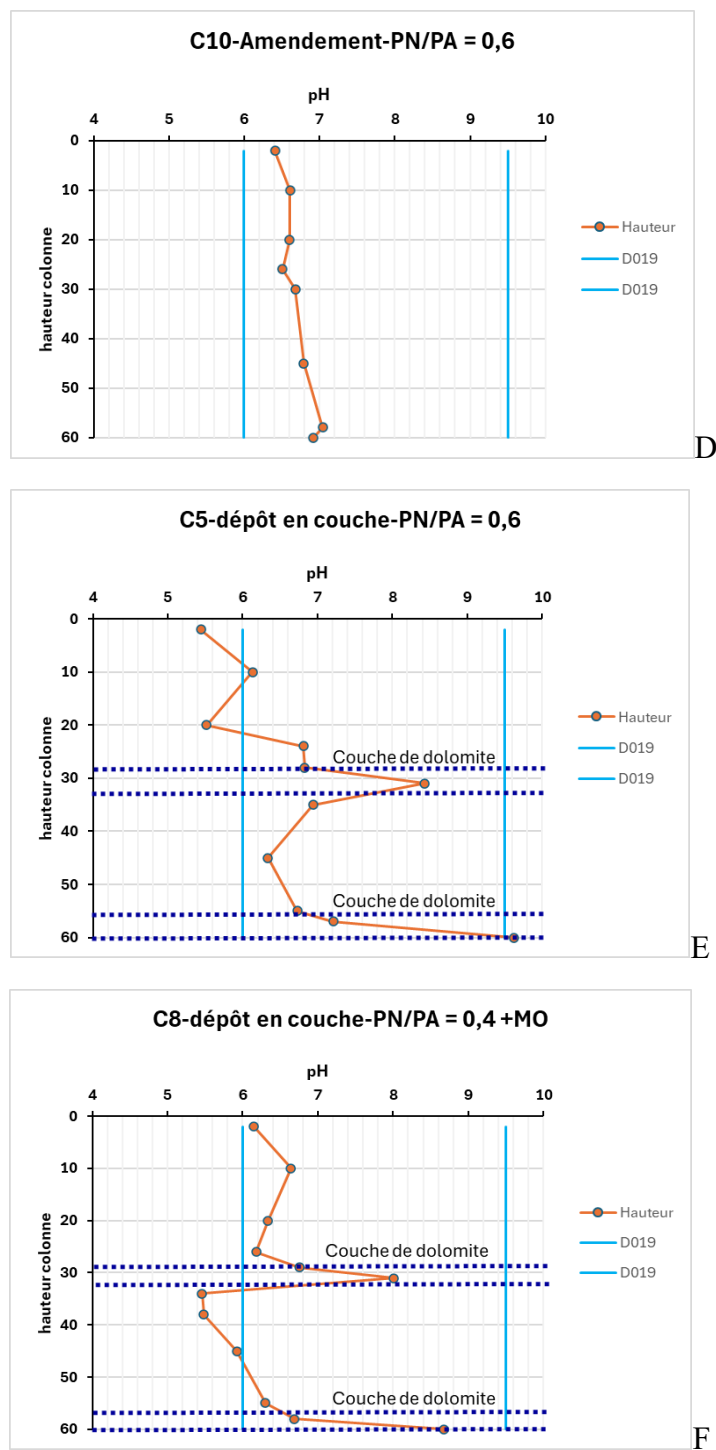


Figure 4.16 : Profils des pH de pâte mesurés dans les matériaux après démantèlement (suite) :
C10-AM-0,6 (D); C5-CS-0,6 (E); C8-CS-0,4 + MO (F).

CHAPITRE 5 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS GÉOCHIMIQUES

L'objectif général de cette étude est de déterminer et comprendre les processus géochimiques impliqués dans la co-déposition de résidus miniers riches en pyrrhotite avec la dolomite, dans l'optique de retarder ou empêcher l'apparition du DMA sur le long du cycle de vie du futur projet d'exploitation de graphite du Lac Knife. Trois objectifs spécifiques ont été définis pour atteindre cet objectif : (1) déterminer l'effet des configurations de co-déposition résidus dolomite sur les réactions d'oxydation et de neutralisation, (2) suivre l'évolution de la spéciation du soufre dans les conditions oxydantes et anoxiques/anaérobies lors de ces processus, et (3) évaluer l'impact des conditions anoxiques/anaérobies sur la réponse géochimique observée dans chaque système. Les réponses obtenues à travers les essais cinétiques en colonnes seront discutées dans le présent chapitre afin de répondre à ces objectifs.

5.1 Calculs thermodynamiques avec Visuel MINTEQ

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide du logiciel Visual MINTEQ (version 4.0). Ce logiciel utilise les données des paramètres physico-chimiques mesurés (pH, Eh, alcalinité) ainsi que les concentrations élémentaires obtenues par ICP-OES pour chaque rinçage afin de calculer les indices de saturation (IS) des phases minérales secondaires susceptibles de se former dans les colonnes. L'IS est défini comme le logarithme du rapport entre le produit d'activité ionique et la constante de solubilité du minéral considéré. Ainsi, lorsque cet indice est inférieur à 0, le minéral est sous saturé et tend à se dissoudre; lorsque l'IS est supérieur à 0, le minéral est sursaturé et tend à se précipiter; lorsque l'IS est égal à 0, le minéral est considéré à l'équilibre thermodynamique. La modélisation a été ciblée sur l'identification des phases minérales en condition de sursaturation, c'est-à-dire celles présentant une probabilité de précipitation dans les conditions géochimiques des colonnes d'essai cinétique. Trois familles de minéraux apparaissent essentiellement, notamment les oxydes et hydroxydes, les carbonates ainsi que les sulfates. Les résultats des calculs thermodynamiques sont présentés dans les figures 5.1 et 5.2.

➤ Colonnes C1 (résidus seuls) et C3 (résidus seuls + MO)

Les résultats (figure 5.1 A et B) indiquent une évolution similaire pour ces deux colonnes, avec une sursaturation importante en oxyhydroxydes de fer à partir du troisième rinçage, où les indices de saturation étaient supérieurs à zéro (ferrihydrite IS = 6,28 et 6,57; goethite IS = 8,99 et 9,28;

hématite IS = 20,38 et 20,95 pour C1 et C3 respectivement), confirmant la précipitation du fer libéré par l'oxydation de la pyrrhotite. Le gypse reste proche de l'équilibre (IS $\approx$ 0) avant de devenir sous-saturé, et la rhodochrosite demeure modérément sursaturée (IS = 0,42 à 1,52). Les minéraux de cuivre (malachite, azurite, brochantite) ne sont sursaturés que de façon transitoire (rinçage 3 à 6). Les résultats viennent démontrer que la matière organique n'a pas suffisamment créé des conditions anaérobies/anoxiques pour inhiber l'oxydation de la pyrrhotite.

➤ **Colonnes C4, C9 et C10 (amendement de ratio PN/PA = 0,3, 0,4 et 0,6)**

Les résultats pour ces colonnes (figure 5.1.C, D et 5.2.F) montrent une sursaturation immédiate, mais modérée des carbonates (calcite, dolomite) dès le premier rinçage, contrairement à C1 par exemple ou celle-ci n'apparaît qu'au deuxième rinçage. Les oxyhydroxydes de fer sont sursaturés dans les trois colonnes (ferrihydrite IS = 7 à 2,2 pour C4, 5,8 à 2 pour C9 et 0,8 à 2,1 pour C10); (hématite IS = 21,9 à 12,3 pour C4, 19,5 à 11,8 pour C9 et 9,4 à 12,1 pour C10); (magnétite IS = 2 à 1,6 pour C4, 16,8 à 1,3 pour C9 et 4,2 à 1,5 pour C10), attestant d'une probable précipitation du fer libéré par l'oxydation de la pyrrhotite. La rhodochrosite demeure sursaturée de façon constante dans les colonnes C4 (figure 5.1.C) et C9 (figure 5.1.D) à partir du deuxième rinçage mais non présente dans la colonne C10 (figure 5.1.E). Le gypse reste également proche de l'équilibre (IS $\approx$ 0) dans les colonnes C4 (figure 5.1.C) et C9 (figure 5.1.D) jusqu'au quatrième et cinquième pour C9 et C4 respectivement avant de se dissoudre. L'augmentation du ratio PN/PA se traduit par une diversification croissante des phases de cuivre susceptibles de précipiter : la ténorite est sursaturée dans C4 (figure 5.1.C) avec IS = 0,06 à 1,88 jusqu'au rinçage 8, différent de la colonne C10 (figure 5.2.E) où IS = 1,68 à 0,3 (rinçage 1 à 5); la malachite n'est que transitoire dans C9 (rinçage 2-3); tandis que C10 se distingue avec la sursaturation, dès le premier rinçage, des phases secondaire du cuivre (antlérite IS = 1,67; brochantite IS = 4,56; azurite IS = 3,19 et malachite IS = 3,03) dont l'antlérite n'apparaît pas les autres colonnes. Cette diversité minéralogique croissante avec le ratio PN/PA traduit une mobilisation initiale plus importante du cuivre à pH élevé, suivie d'une immobilisation rapide de phases secondaires stables.

De manière générale, l'augmentation du ratio PN/PA dans les colonnes amendées favorise une précipitation systématique d'oxyhydroxydes de fer dans les trois colonnes, assurant une immobilisation efficace du fer dissous quelle que soit la configuration. C'est toutefois la spéciation du cuivre qui témoigne le mieux de l'effet du ratio : tandis que C4 ne produit que la ténorite, C10

développe un assemblage de phases secondaires stables (malachite, brochantite, azurite, antlérite), reflétant des conditions géochimiques plus favorables à la stabilisation du cuivre grâce à la capacité tampon accrue de la dolomite.

➤ **Colonnes C5 et C8 (dépôt en couches - PN/PA = 0,6 et 0,4 + MO)**

La modélisation V-MINTEQ des colonnes en couches successives C5 et C8 met en évidence des comportements géochimiques contrastés pour certains éléments. En effet, la colonne C5 (figure 5.2.F) se distingue par l'absence de totale de sursaturation des minéraux de cuivre (malachite, azurite, brochantite, ténorite) sur l'ensemble des rinçages, à l'inverse de la colonne C8 (figure 5.2.G), qui reste sursaturée en ces minéraux, ce qui est logique car les concentrations en Cu étaient très faibles dans la colonne C5. La ferrihydrite y est sursaturée de façon constante à partir du rinçage 2, de même que dans la colonne C8 confirmant la précipitation continue du fer. Les hydroxydes d'aluminium (boehmite et gibbsite) restent également sursaturés, dans ces deux colonnes durant tout l'essai et de façon constante, témoignant de l'altération des aluminosilicates.

La ferrihydrite et la goethite sont systématiquement sursaturées dans toutes les colonnes amendées, confirmant que la précipitation des oxyhydroxydes de fer est le mécanisme de contrôle du fer dans ces systèmes. L'hématite, bien que thermodynamiquement très sursaturée ($IS > 10$), ne se forme probablement pas directement mais résulterait d'une transformation lente de la ferrihydrite lorsque les conditions maintiennent un pH entre 5 et 9 (Nordstrom & Alpers, 1999).

La modélisation géochimique des colonnes en couches successives confirme que la précipitation des oxyhydroxydes de fer est un mécanisme commun d'immobilisation du fer, indépendamment de la configuration. C'est la mobilité du cuivre qui distingue le plus nettement C5 de C8. En effet, l'efficacité de la couche de dolomite à PN/PA = 0,6 dans C5 maintient des concentrations en Cu si faible qu'aucune phase secondaire cuprifère ne peut précipiter, tandis que C8, à PN/PA = 0,4, la couche de dolomite est insuffisante pour immobiliser le cuivre.

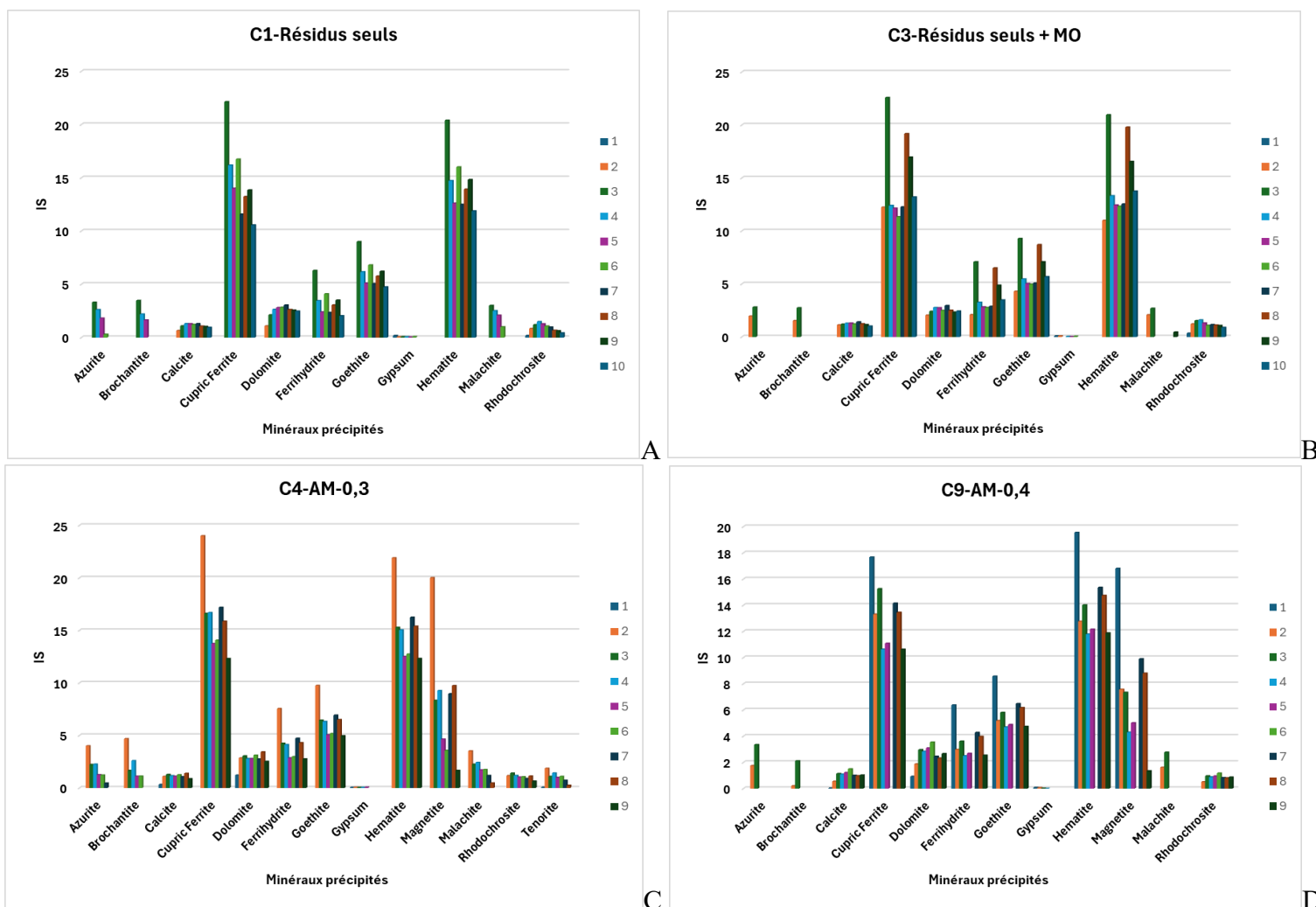


Figure 5.1 : Minéraux dont l'indice de saturation est supérieur à 0 tel qu'obtenu via la modélisation thermodynamique par Visual MINTEQ.

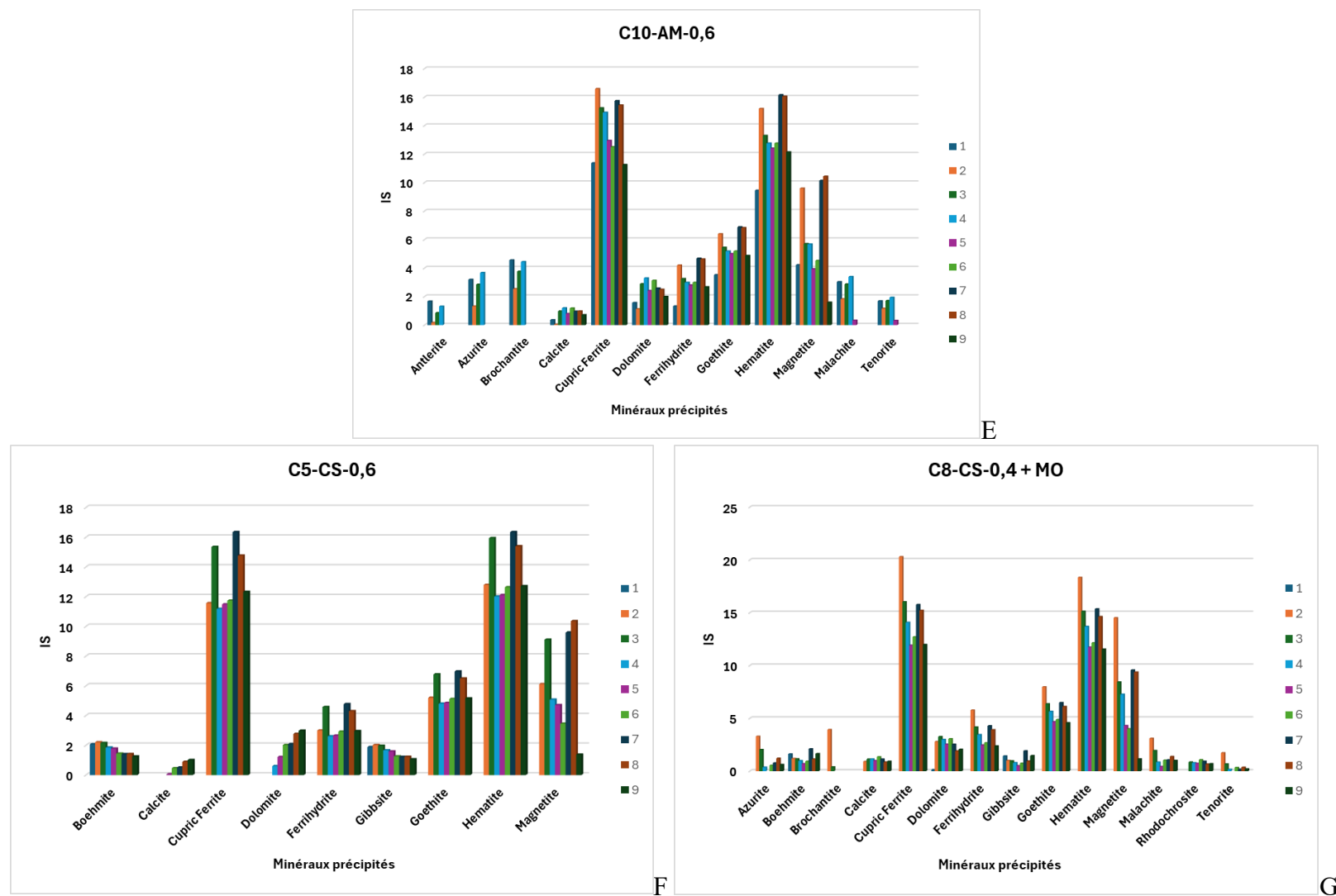


Figure 5.2 : Minéraux dont l'indice de saturation est supérieur à 0 tel qu'obtenu via la modélisation thermodynamique par Visual MINTEQ (suite).

5.2 Courbe d'épuisement du soufre vs neutralisants

La courbe d'épuisement du soufre par rapport aux neutralisants est une méthode d'interprétation des essais cinétiques en colonne de laboratoire. Elle se fonde, à partir des données géochimiques obtenues lors de l'essai cinétique, sur la détermination des temps avant épuisement total du soufre, responsable de l'acidité, et des minéraux neutralisants en charge de tamponner cette acidité. Les graphiques (5.3 et 5.4) présentent respectivement le pourcentage d'épuisement du soufre et des éléments associés aux minéraux neutralisants Ca+Mg+Mn pour les colonnes C1 et C4. La figure 5.3 présente les épuisements pour la colonne C1, témoin dans les essais et permettant d'établir un comportement de référence vis-à-vis des configurations de mélange et de dépôt en couches successives. Une oxydation plutôt lente, mais continue des sulfures est constatée avec une perte d'environ 7 % du soufre pendant 10 mois de rinçage pour C1. L'épuisement des neutralisants suit la même cadence, justifiant les pH neutres obtenus durant tout l'essai. Cependant, l'extrapolation du temps avant épuisement total (tableau 5.1) indique que les neutralisants pourraient finir environ 172 jours avant le soufre, soit après environ 13 ans d'exposition selon les conditions des essais cinétiques en laboratoire. Cette estimation reste théorique, mais vient renforcer la pertinence quant à une co-déposition des résidus miniers du Lac Knife avec le marbre dolomitique.

Tableau 5.1 : Estimation du temps avant épuisement total du Soufre et des neutralisant pour la colonne C1 (résidus seuls)

Temps avant épuisement total	
S	13 ans 328 jours
Ca+Mg+Mn	13 ans 156 jours

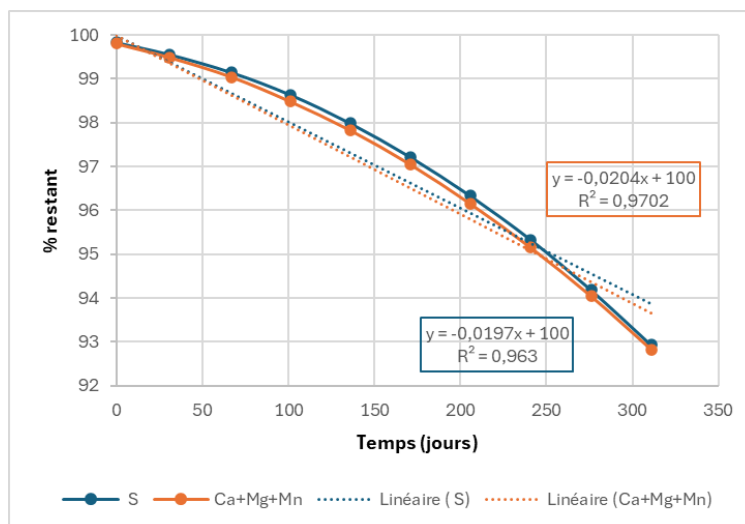


Figure 5.3 : Courbes d'épuisement du S vs Ca+Mg+Mn pour la colonne C1 (résidus seuls)

Quant à la colonne C4 (amendement, PN/PA = 0,3), la courbe d'oxydation/neutralisation (figure 5.4) montre également une diminution du soufre, synonyme du déroulement de l'oxydation. Cependant, la courbe Ca+Mg+Mn ne montre pas encore d'épuisement mesurable, or le pH est resté aussi neutre durant l'essai. La détermination du temps avant épuisement dans cette colonne ainsi que dans les autres colonnes avec la présence de dolomite n'a pas été possible. Toutefois, cette observation ne garantit pas forcément une stabilité à long terme du système d'autant plus qu'il s'agit d'un ratio PN/PA faible ayant généré des pics de thiosulfates (jusqu'à 2 696 mg/L).

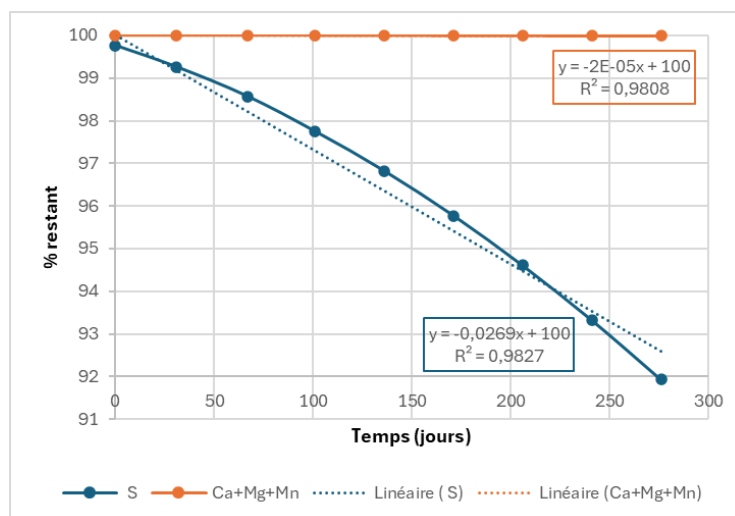


Figure 5.4 : Courbes d'épuisement du S vs Ca+Mg+Mn pour la colonne C4 (amendement, PN/PA = 0,3)

5.3 Effet des configurations de co-déposition sur l'oxydation et la neutralisation

L'analyse comparative des différentes configurations de co-déposition démontre l'efficacité globale de l'ajout de carbonates pour le contrôle de la qualité des lixiviats, une méthode de gestion reconnue pour la prévention du DMA (Bussière et al., 2021). La dissolution de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ constitue le principal mécanisme de neutralisation de l'acidité dans l'ensemble des colonnes contenant les résidus sulfurés. Les pics initiaux élevés de Ca^{2+} (jusqu'à 1060 mg/L) et Mg^{2+} (jusqu'à 852 mg/L) en début d'essai témoignent d'une réaction rapide de la dolomite face à l'acidité générée par l'oxydation de la pyrrhotite. Jurjovek et al. (2002) ont démontré que dans les colonnes de résidus miniers, la séquence de neutralisation suit l'ordre : carbonates en premier lieu, puis les hydroxydes d'Al et de Fe (III), et les aluminosilicates, confirmant le rôle prédominant de la dolomite observé dans cette étude. La dissolution progressive et décroissante du Ca et du Mg au fil des rinçages soulève l'interrogation quant à la capacité neutralisante de la dolomite dans la gestion à long terme du parc à résidus du projet Lac Knife. Fan et al. (2021) rappellent à cet égard, que les stratégies de contrôle du drainage minier à la source sont souvent plus économiques et durables que les traitements en aval post-génération, ce qui renforce l'importance d'une conception optimale de la configuration de co-déposition dès l'entame des projets miniers.

La comparaison entre les configurations en mélange homogène et en couches successives révèle une différence d'efficacité conditionnée par le ratio PN/PA. Les colonnes amendées (C4-PN/PA = 0,3, C9-PN/PA = 0,4, C10-PN/PA = 0,6) affichent un pH élevé dès le premier rinçage (7,2 à 7,7), reflétant l'effet immédiat d'une dolomite bien répartie, mais générant des concentrations en sulfates élevées et plus ou moins constantes (> 3600 mg/L pour C9 en début d'essai), ce qui révèle une oxydation continue et non inhibée de la pyrrhotite. Cela indique également que le mélange homogène neutralise efficacement l'acidité produite, mais ne ralentit pas significativement la cinétique d'oxydation elle-même. À l'inverse, les colonnes en couches successives C5 (PN/PA = 0,6) et C8 (PN/PA = 0,4) maintiennent des concentrations en sulfates plus stables et globalement inférieures (~ 1600 – 2600 mg/L), suggérant un contrôle cinétique plus important. Ce comportement s'explique par la double fonction chimique et physique de la couche de dolomite,

qui non seulement neutralise les produits d'oxydation dans la zone de contact, mais limite également la migration de l'oxygène vers les niveaux inférieurs du système. Cette probable limitation de la diffusion d'oxygène s'explique par un effet de barrière capillaire créée grâce à la présence des résidus fins au-dessus de la couche de dolomite. Cette remarque a été confirmée lors du démantèlement de ces colonnes avec des résidus sous-jacents restés avec un aspect frais. Les observations macroscopiques et les profils de pH de pâte post-démantèlement illustrent parfaitement également les tendances telles que mentionnées plutôt. La colonne C5 (couche successive, PN/PA = 0,6) présente le front d'oxydation le plus limité de toutes les configurations (~24 cm), arrêté dès la première couche de dolomite, avec des résidus sous-jacents demeurant frais et humides et un pH atteignant 9,62 sous cette couche. La colonne 10 (amendement, PN/PA = 0,6) affiche quant à elle un pH neutre sur toute la hauteur du matériau, attestant d'une bonne répartition de la dolomite qui neutralise l'acidité à la source. À l'opposé, C4 (amendement, PN/PA = 0,3) présente un front d'oxydation à 46 cm avec une forte cimentation par les oxyhydroxydes de fer. La comparaison entre C5 et C8 (couche, PN/PA = 0,4 +MO) est révélatrice : dans C8, le front d'oxydation a traversé la couche supérieure de dolomite (~34 cm), indiquant que ce ratio PN/PA = 0,4 est insuffisant pour maintenir une barrière géochimique efficace en configuration de couches. Ces résultats suggèrent l'existence d'un seuil critique de ratio PN/PA entre 0,4 et 0,6 pour cette configuration, au-delà duquel la couche de dolomite joue pleinement son rôle de barrière. Cela est cohérent avec l'observation de El-Affani et al. (2025) qui ont montré qu'un amendement calcaire neutralise efficacement l'acidité générée et stabilise le pH. Lindsay et al. (2015) soulignent enfin que la dissolution des minéraux neutralisants constitue un facteur déterminant pour le contrôle du pH et de la mobilité des produits d'oxydation dans les résidus miniers, confirmant ainsi que l'optimisation d'un ratio PN/PA et une configuration de co-déposition est déterminante pour la prévention à long terme du DMA.

5.4 Spéciation du soufre

L'analyse des espèces soufrées dans les lixiviats révèle une dynamique d'oxydation de la pyrrhotite plus complexe qu'une conversion directe en sulfate. La présence simultanée de SO_4^{2-} à des concentrations élevées et de pics massifs mais transitoires de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et, dans une moindre mesure, de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ dans les colonnes d'essais cinétiques est un indicateur clé de ces mécanismes

réactionnels. Cette observation suggère que les deux voies d'oxydation des sulfures (thiosulfates et polysulfures) ont coexisté au sein du matériau étudié. En effet, les sulfures insolubles comme la pyrite sont chimiquement attaqués par le Fe^{3+} , générant du thiosulfate, lequel est oxydé en acide sulfurique tandis que d'autres sulfures comme la pyrrhotite et la sphalérite, dont la présence dans la minéralogie de nos résidus a été observée, sont attaqués à la fois par les ions ferriques et les protons pour former du soufre élémentaire via des polysulfures intermédiaires (Schippers & Sand, 1999). La détection de pics importants de thiosulfates (jusqu'à 2 696 mg/L dans C4) et des tétrathionates (pic à 22 mg/L dans C9) démontre l'existence de ces processus. Bao et al. (2022) ont confirmé que l'oxydation des sulfures solubles en acide, notamment la pyrrhotite, passe par la formation d'espèces soufrées intermédiaires (thiosulfates, polythionates et soufre élémentaire) avant leur conversion finale en SO_4^{2-} . Les études de Steger et Desjardins (1978) ont indiqué que la goethite, le soufre élémentaire ainsi que de faibles quantités de sulfates ferrique et d'oxydations soufrés seraient les principaux produits d'oxydation de la pyrrhotite (Belzile et al., 2004). Les travaux de Schudel et al. (2026) sur les résidus de la mine Raglan ont aussi mis en évidence la formation significative de soufre élémentaire et de thiosulfate comme produits d'oxydation malgré l'absence de communauté microbienne avérée. Miranda-Trevino et al. (2013) ont démontré que la réactivité des thiosels est complexe et fortement influencée par des paramètres tels que la température, le pH, l'oxygène ainsi que la présence d'autres thiosels, métaux et microorganismes. Dans ce sens, un pH supérieur à 8, en présence de SO_2 favoriserait l'oxydation du soufre en thiosulfate (Miranda-Trevino et al., 2013). Les faibles concentrations de thiosulfate dans la colonne 5 (couche, PN/PA = 0,6), stables à $\sim 0,5$ mg/L sur toute la durée de l'essai, confirment que cette configuration ralentit suffisamment la cinétique d'oxydation, en évitant l'accumulation de ces intermédiaires.

La colonne C2 (dolomite seule), bien que ne contenant que 0,05 % de soufre total, a présentée des concentrations en SO_4^{2-} et en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ non négligeables sur l'ensemble des cycles de rinçage. Ce résultat s'explique probablement par l'oxydation des sulfures traces présents dans ce matériau. En effet, la DRX a indiqué la présence de pyrite et de pyrrhotite à environ 0,1 % et 0,3 % respectivement.

5.5 Mobilité des métaux et mécanisme d'atténuation

La co-déposition de résidus sulfurés avec la dolomite a exercé un contrôle sur la mobilité des métaux dans les lixiviats analysés, principalement par le maintien d'un pH neutre (entre 6,6 et 8,3) dans l'ensemble des colonnes, ce qui a agi sur la précipitation et l'adsorption sur les phases secondaires de fer. Le résultat le plus remarquable concerne le fer dissous, quasi-indéetectable ($\leq 0,0005$ mg/L) malgré l'oxydation continue de la pyrrhotite. À pH neutre et en condition oxydante, le Fe^{2+} libéré est rapidement oxydé en Fe^{3+} et précipite sous forme d'hydroxyde ferrique, notamment la ferrihydrite, la goethite et l'hématite comme prédit par la modélisation V-MINTEQ. La présence du zinc dans les lixiviats confirme la dissolution de sphalérite, contribuant aux réactions d'oxydation dans les résidus. À l'inverse, le Ni, l'As et le Pb sont restés sous les limites de la D019 tout au long des essais cinétiques en colonne. Pour le cuivre, à l'exception de la colonne C8 (couches, PN/PA = 0,4 + MO), les pics initiaux dépassant la D019 dans les colonnes amendées diminuent rapidement après le 4^e rinçage grâce à la précipitation de phases secondaires stables (malachite, brochantite, azurite, antlérite) favorisées par le pH alcalin, avec une diversification croissant avec le ratio PN/PA. D'une manière générale, la neutralisation par la dolomite contribue à maintenir les concentrations des espèces métalliques sous les limites prescrites par la D019.

5.6 Évaluation de l'impact des conditions anoxiques/anaérobies

L'ajout de la sciure de bois dans les colonnes C3 (résidus seuls) et C8 (couches, PN/PA = 0,4) n'a pas permis d'établir les conditions anoxique/anaérobies attendues : le potentiel d'oxydo-réduction est demeuré oxydant (autour de 300-600 mV) tout au long de l'essai, comparable aux colonnes sans matière organique. Ce comportement pourrait s'expliquer soit par la faible biodégradabilité à court terme de la sciure, soit du fait de l'apport d'eau oxygénée lors des rinçages, qui réoxygène périodiquement le système, ou enfin la quantité insuffisante de matière organique ajoutée. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Neculita et Zagury (2008), qui ont documenté une période de latence d'environ 80 jours avant l'apparition de la réduction des sulfates dans des bioréacteurs en batch contenant des mélanges optimisés de déchets cellulotiques et organiques. Dans le cadre de la présente étude, la sciure de bois a été appliquée au 4^e rinçage (101^e jour), soit après le début de l'oxydation, ce qui permet d'expliquer l'absence de conditions anoxiques établies

sur la durée des essais. Malgré l'absence d'anoxie globale, les observations post-démantèlement révèlent un effet atténuant partiel : le front d'oxydation dans C3 (résidus + MO) s'est limité à ~35 cm contre ~50 cm dans C1 (résidus seuls) et le matériau de C3 était plus facile à extraire de la colonne, témoignant d'une cimentation moins avancée. Le point remarquable reste la traversée de la couche de dolomite par le front d'oxydation, malgré la présence de matière organique, qui vient remettre en cause l'efficacité de la couche de sciure de bois à dans la configuration en couches successives. Neculita et Zagury (2008) suggèrent que les mélanges réactifs efficaces nécessitent, en plus d'une source de carbone, une source bactérienne, un milieu poreux solide, une source d'azote et un agent neutralisant. La sciure de bois utilisée seule dans les colonnes C3 et C8, sans inoculum bactérien ni source d'azote complémentaire, constitue un déséquilibre nutritionnel majeur et défavorable au développement des bactéries sulfato-réductrices (BSR). C'est ainsi que l'utilisation du fumier de volaille mélangé avec le compost de feuilles et des copeaux de bois d'érable s'est révélé très efficace pour la réduction des SO_4^{2-} et l'immobilisation des métaux (Neculita & Zagury, 2008).

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 CONCLUSION

Le projet de mine de graphite du Lac Knife, situé sur la Côte-Nord, produira des résidus miniers riches en pyrrhotite. Cette étude avait pour but de comprendre les processus géochimiques impliqués dans la co-déposition de ces résidus avec de la dolomite dans l'optique de retarder ou limiter l'apparition du DMA sur le cycle de vie de la future mine. Les résidus, produits au laboratoire à partir d'environ 250 kg de minerai de graphite, ont été identifiés potentiellement générateurs d'acidité (PGA) selon les essais statiques chimiques avec PNN de $-133 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ et un ratio $\text{PN/PA} = 0,35$. Malgré l'amélioration du bilan acido-base par l'ajout processif de la dolomite selon les ratios $\text{PN/PA} = 0,3, 0,4 \text{ et } 0,6$, ces mélanges sont restés PGA selon l'essai statique chimique. L'essai statique minéralogique a indiqué, en revanche, un comportement incertain ($\text{PNN} = 5,6; \text{PN/PA} = 1,04$) du matériau sulfuré, justifiant la mise en place des essais cinétiques en colonnes. Ces essais ont donc été conduits sur une durée de dix mois (environ 311 jours) avec des rinçages mensuels à l'eau déionisée (2 L), selon huit configurations incluant des résidus seuls, de la dolomite seule, des mélanges homogènes (amendement) et des dépôts en couches successives à différents ratios PN/PA (0,3; 0,4 et 0,6), ainsi que deux colonnes amendées avec de la matière organique (sciure de bois). L'ensemble des paramètres physico-chimiques des lixiviats (pH, Eh, conductivité électrique, acidité, alcalinité), les concentrations en espèces soufrées (sulfates, thiosulfates, tétrathionates, soufre total), en métaux majeurs (Fe total, Fe^{2+} , Ca, Mg, Mn) et en métaux traces (Zn, Cu, Ni, As, Pb) ainsi que les observations post-démantèlement (profils macroscopiques et pH de pâte) et la modélisation thermodynamique (via Visual MINTEQ) ont été utilisés pour évaluer l'efficacité des différents scénarios de co-déposition.

Toutes les colonnes contenant des résidus sulfurés ont maintenu un pH neutre à légèrement alcalin tout au long de l'essai, en conformité avec les exigences de la directive 019 (pH entre 6 et 9,5). Le pH des colonnes en option de mélange homogène (7,2 à 7,7) était plus élevé dès les premiers rinçages en raison d'une dolomite bien répartie. Les colonnes en couches successives présentent un pH initial légèrement plus bas (6,9 à 7,4), mais avec une tendance stable ou croissante. La modélisation Visual MINTEQ a confirmé la sursaturation systématique des oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite, goethite, hématite) dans toutes les colonnes à partir du 2^e ou 3^e rinçage, expliquant

l'immobilisation quasi-totale du fer dissous (concentrations $\leq 0,0005$ mg/L pour la majorité des rinçages). La CE élevée (jusqu'à $6\,630\ \mu\text{S}/\text{cm}$ pour C9 amendement, PN/PA = 0,4) en début d'essai a confirmé l'intensité de la dissolution minérale, particulièrement dans les colonnes amendées au cours des premiers rinçages.

L'oxydation de la pyrrhotite a été un processus actif et plutôt continu dans toutes les colonnes contenant des résidus, indépendamment du type de co-déposition. Les concentrations en sulfates étaient élevées dans toutes les colonnes ($1\,600$ à plus de $3\,600$ mg/L), témoignant d'une oxydation soutenue de la pyrrhotite sur l'ensemble des 10 mois d'essais. La détection de pics massifs et transitoires de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ a confirmé que l'oxydation la pyrrhotite était incomplète et générait des espèces soufrées intermédiaires, caractéristiques de la voie polysulfure empruntée par les sulfures acido-solubles tels que la pyrrhotite et la sphalérite. Ces intermédiaires constituent une source d'acidité différée non négligeable dont la conversion progressive en sulfate sollicitera une capacité tampon de la dolomite sur le long terme du cycle de vie du parc à résidus. La colonne C5 (couche successive, PN/PA = 0,6) s'est distinguée par des concentrations de thiosulfates stables à environ $0,5$ mg/L tout au long de l'essai, nettement inférieures aux pics observés dans les colonnes amendées à faible ratio (C4 : $2\,696$ mg/L; C9 $> 2\,500$ mg/L au 2^e rinçage). La comparaison entre les configurations en mélange homogène et en couches successives a révélé des différences d'efficacité substantielles, conditionnées par le ratio PN/PA et la configuration physique du dépôt :

- Colonne C1 (résidus seuls) : front d'oxydation ~ 50 cm, pH de pâte acide en surface (5,09); neutralisants épuisés ~ 172 jours avant le soufre (après ~ 13 ans);
- Colonne C3 (résidus seuls + MO) : front d'oxydation réduit à ~ 35 cm vs C1, matière organique atténuante mais non anoxique;
- Colonne C4 (amendement, PN/PA = 0,3) : front d'oxydation ~ 46 cm, concentration en sulfates $\sim 2\,600$ mg/L avec une cimentation forte par les oxyhydroxydes;
- Colonne C9 (amendement, PN/PA = 0,4) : concentration élevée en sulfates $> 3\,600$ mg/L, pics des tétrathionates⁻ à 22 mg/L;
- Colonne C10 (amendement, PN/PA = 0,6) : pH neutre sur toute la hauteur; front d'oxydation à ~ 30 cm;

- Colonne C8 (couches, PN/PA = 0,4 + MO) : front d'oxydation à ~34 cm ayant traversé la couche supérieure de dolomite, Eh oxydant malgré la présence de la matière organique;
- Colonne C5 (couches, PN/PA = 0,6) : front d'oxydation à ~24 cm, thiosulfates stables à ~0,5 mg/L, pH de pâte atteignant 9,62 sous la dolomite; résidus frais et humides en profondeur.

Ces résultats ont permis de mettre en évidence l'existence d'un seuil critique de ratio PN/PA situé entre 0,4 et 0,6 pour la configuration en couches successives. En deçà de ce seuil (C8, PN/PA = 0,4), la couche de dolomite s'est montrée insuffisante pour maintenir une barrière géochimique efficace, et le front d'oxydation l'a traversé. Au-delà (C5, PN/PA = 0,6), la dolomite joue pleinement son rôle de barrière physique et chimique, en limitant la diffusion d'oxygène et immobilisant le fer. Pour les configurations en option de mélange homogène, le ratio PN/PA = 0,6 (C10) a offert la meilleure efficacité avec un pH neutre sur l'ensemble de la hauteur de la colonne, mais n'a pas limité la cinétique d'oxydation de la pyrrhotite, contrairement aux configurations en couches successives.

Les configurations de co-déposition ont réussi à maintenir un contrôle plutôt efficace sur la mobilité des métaux, grâce au maintien d'un pH neutre à alcalin, avec précipitations d'oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite, goethite, hématite) ainsi que des phases secondaires de cuivre (malachite, brochantite, azurite, antlérite). La remarque importante reste l'observation de dépassements ponctuels des concentrations en Zn dans les colonnes C4, C8 et C9, vis-à-vis de la directive 019, mais se résorbant après le 4^e rinçage par la précipitation ses phases secondaires. Le Ni, l'As et le Pb sont restés inférieurs aux limites de la directive 019 tout au long des essais. Enfin, l'ajout de sciure de bois dans les colonnes C3 et C8 (au 4^e rinçage, soit au 101^e jour) n'a pas permis d'établir les conditions anoxique/anaérobies attendues sur la durée des essais, comme en témoigne leur potentiel d'oxydo-réduction (Eh ~300 à 600 mV), comparable aux colonnes sans matière organique. Malgré l'absence d'anoxie globale et à l'exception du Cu, un effet atténuant partiel a été constaté, notamment une cimentation moins avancée au démantèlement et un front d'oxydation qui s'est limité à ~35 cm dans la colonne C3 contre environ 50 cm dans la colonne C1 qui présentait une cimentation plus avancée. Le profil du pH de pâte a montré également un pH de surface plus

élevé (6,36) contre 5,09 pour C1, indiquant la contribution de la matière organique à ralentir la progression de l'oxydation sans pour autant instaurer des conditions anoxiques complètes.

6.2 LIMITES ET RECOMMANDATIONS

L'objectif de ce projet de recherche consistait à étudier le comportement géochimique des futurs résidus miniers riches en pyrrhotite du projet de mine de graphite du Lac Knife, et d'évaluer le contrôle du DMA par co-déposition avec un amendement alcalin naturel, le marbre dolomitique disponible aux environs immédiats du site, selon différentes configurations de mélange et de dépôt en couches successives.

Les essais cinétiques en colonnes ont été conduits sur une durée de dix mois à partir de résidus produits en laboratoire à partir des matériaux du gisement, le projet n'étant pas encore en exploitation au moment de la réalisation de cette étude. Les résidus utilisés ont donc été produits à partir d'un procédé de flottation simplifié à deux étapes, alors que le « flowsheet » industriel prévu par Focus Graphite en compte plusieurs afin de maximiser la récupération du carbone graphitique. Cette simplification implique que les résidus expérimentaux aient conservé une teneur en carbone graphitique résiduel supérieure à celle des résidus qui seront effectivement générés lors de l'exploitation, ce qui se répercute directement sur les analyses S/C utilisées pour le calcul des potentiels d'acidité et de neutralisation. De même, les teneurs en soufre total mesurées dans ces résidus, bien que représentatives de la minéralogie sulfurée du gisement, pourraient ne pas refléter fidèlement la distribution granulochimique des phases sulfurées, notamment la pyrrhotite et la sphalérite telle qu'elle résultera du processus industriel de la mine, lequel processus modifie la surface spécifique exposée des grains et donc leur réactivité réelle dans un parc à résidus. Ces incertitudes analytiques et minéralogiques renforcent la nécessité de conduire une nouvelle campagne d'essais statiques et cinétiques sur des résidus produits à partir du flowsheet industriel complet dès que celui-ci sera opérationnel, afin de valider ou de corriger les paramètres géochimiques établis dans la présente étude. Partant de ces remarques, les recommandations suivantes sont proposées :

- Le prolongement des essais cinétiques en colonne sur plus longue durée (18 à 24 mois) pour observer l'évolution à long terme du système, notamment les thiosels, la stabilisation des processus de passivation ainsi que les colonnes amendées avec la matière organique;
- Une réévaluation de la stratégie d'application de la matière organique (type, épaisseur), idéalement par une application en début des essais avec une quantité qui favoriserait des conditions anoxiques/anaérobies;
- Une évaluation de la compatibilité de cette matière organique avec les objectifs de stabilité géochimique et géotechnique à long terme du parc à résidus serait nécessaire, notamment l'impact de sa dégradation sur le pH et des conditions redox;
- Une évaluation de l'activité des microorganismes dans le système serait également pertinente, dans le sens où elle permettrait de déterminer si les cinétiques d'oxydation de la pyrrhotite mesurées relèvent d'un processus purement abiotique ou partiellement catalysées par les bactéries ferro-oxydantes et de quantifier la contribution des bactéries sulfato-réductrices à l'atténuation naturelle des métaux;
- L'évaluation du soufre élémentaire (S^0) dans les résidus, dans le but de quantifier sa contribution sur la passivation de la pyrrhotite et son potentiel d'oxydation différé;
- La réalisation de l'étude à l'échelle terrain dans le cadre d'un pilote intermédiaire afin d'intégrer les effets d'échelle irréductibles à l'expérimentation en colonnes de laboratoire, notamment l'hétérogénéité spatiale du dépôt, les flux hydriques tridimensionnels, la compaction progressive, les cycles de gel-dégel et l'activité microbienne in-situ ainsi que les contraintes de constructibilité liées à la mise en œuvre des configurations de co-déposition à l'échelle opérationnelle.

En définitive, les résultats de cette étude confirment que la valorisation du dépôt de dolomite à proximité du site du projet Lac Knife constitue une stratégie de gestion des résidus sulfurés à la fois scientifiquement fondée et opérationnellement réaliste. La co-déposition en couches successives à un ratio $PN/PA \geq 0,6$ est la configuration la plus performante pour retarder significativement et potentiellement empêcher le déclenchement du DMA sur le cycle de vie du futur parc à résidus. La stratégie de contrôle du drainage minier à la source, tel que défendue par plusieurs auteurs, est nettement plus économique et durable que les traitements en aval post-

génération. Le dépôt de dolomite local représente donc un atout considérable pour Focus Graphite, dont la valorisation optimale passe par une conception rigoureuse des configurations de co-déposition ainsi qu'une surveillance environnementale dès la mise en opération du système.

RÉFÉRENCES

- Aachib, M., Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2004). Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media, with applications to soil covers. *Water, Air, and Soil Pollution*, 156(1–4), 163–193.
- ASTM. (1996). Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell (ASTM D5744-96). ASTM International.
- ASTM International. (2007). ASTM D5744-07: Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell. ASTM International.
- ASTM International. (2013). ASTM D5744-13: Standard test method for laboratory weathering of solid materials using a humidity cell. ASTM International.
- Aubertin, M., Bussière, B., Monzon, M., Joanes, A.-M., Gagnon, D., Barbera, J.-M., Aachib, M., Bédard, C., Chapuis, R. P., & Bernier, L. (1999). Étude sur les barrières sèches construites à partir des résidus miniers. Phase II : Essais en place (Rapport MEND 2.22.2c). École Polytechnique de Montréal.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers [CD ROM]. Presses Internationales Polytechnique.
- Aubertin, M., Cifuentes, E., Martin, V., Apithy, S., Bussière, B., Molson, J., Chapuis, R. P., & Maqsoud, A. (2006). An investigation of factors that influence the water diversion capacity of inclined covers with capillary barrier effects. Communication présentée à Unsaturated Soils 2006, Carefree, Arizona, États-Unis.
- Awoh, A. S., Mbonimpa, M., & Bussière, B. (2013a). Field study of the chemical and physical stability of highly sulphide-rich tailings stored under a shallow water cover. *Mine Water and the Environment*, 32(1), 42–55.
- Awoh, A. S., Mbonimpa, M., & Bussière, B. (2013b). Determination of the reaction rate coefficient of sulphide mine tailings deposited under water. *Journal of Environmental Management*, 128, 1023–1032.
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macias, F., Rötting, T. S., Carrera, J., & Nieto, J.-M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837–7853. 10.1007/s11356-013-1479-2.
- Bao, Z., Bain, J., Saurette, E., Zou Finrock, Y., Hu, Y., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2022). Mineralogy-dependent sulfide oxidation via polysulfide and thiosulfate pathways during weathering of mixed-sulfide bearing mine waste rock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 317, 523–537. 10.1016/j.gca.2021.10.012.
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Cai, M.-F., & Li, Y. (2004). A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(2), 65–76. 10.1016/j.gexplo.2004.03.003.

- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101. 10.1007/s00254-004-1113-1.
- Bisaillon, C., Ibrango, S., Prévost, G., Zampini, J., Gagnon, D., Botham, L., & Vermette, D. (2023). Rapport technique NI 43-101 - Mise à jour de l'étude de faisabilité : Projet de graphite Lac Knife, Québec, Canada [Étude de faisabilité (NI 43-101)]. DRA Global Limited, NewFields Canada Mining & Environment ULC, IOS Services Géoscientifiques Inc.
- Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. Dans J. L. Jambor & D. W. Blowes (Éds.), *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* (Short Course Series, vol. 22, pp. 271–292). Mineralogical Association of Canada.
- Blowes, D. W., Jambor, J. L., & Hanton-Fong, C. J. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, 13(6), 687–705.
- 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*. Dans *Treatise on Geochemistry* (p. 131-190). Elsevier. 10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Environnement, Ingénierie & Développement*, N°66-mars 2014, 7824. 10.4267/dechets-sciences-techniques.340.
- Braghiroli, F. L., Calugaru, I. L., Gonzalez-Merchan, C., Neculita, C. M., Bouafif, H., & Koubaa, A. (2020). Efficiency of eight modified materials for As(V) removal from synthetic and real mine effluents. *Minerals Engineering*, 151, 106310. 10.1016/j.mineng.2020.106310.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Buseck, P. R., & Beyssac, O. (2014). From organic matter to graphite: Graphitization. *Elements*, 10(6), 421–426. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.6.421>.
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019–1052. <https://doi.org/10.1139/T07-040>.
- Bussière, B., Guittonny, M., et EBSCOhost (édit.). (2021). *Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage* (First edition). CRC Press.
- Cassista, M. A. (2015). Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minéral.
- Chehreh Chelgani, S., Rudolph, M., Kratzsch, R., Sandmann, D., & Gutzmer, J. (2016). A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(1), 58-68. 10.1080/08827508.2015.1115992.

- Chopard, Aurelie. (2017). Évaluation environnementale et géométallurgique de minerais sulfurés polymétalliques, basée sur une approche minéralogique pluridisciplinaire.
- Chopard, Aurélie, Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., & Marion, P. (2017). A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes. *Chemosphere*, 175, 97-107. 10.1016/j.chemosphere.2017.02.036.
- Chopard, Aurélie, Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2015a). Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts. Santiago, Chili.
- Chopard, Aurélie, Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2015b). Kinetic Tests to Evaluate the Relative Oxidation Rates of Various Sulfides and Sulfosalts. ICARDS2015.
- Couvidat, J., Neculita, C. M., Benzaazoua, M., Genty, T., & Chatain, V. (2017). Evaluation of biogeochemical reactivity of fresh and weathered contaminated dredged sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 17(2), 543-556. 10.1007/s11368-016-1578-z.
- Danino-Perraud, R. (2024). Le graphite, un enjeu européen d'autonomie stratégique pour la mobilité propre.
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 21(4), 317–329.
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2009a). Preliminary optimization of a single-layer cover made of desulphurized tailings : application to the Doyon Mine tailings impoundment. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, 326, 21–33.
- Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009b). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(4), 454–469. <https://doi.org/10.1139/T08-132>.
- Dorota El-Rassi, Katharine M. Masun, MSc, MSA, P.Geo., & Guy Comeau, ing., P.Eng. (2024). Technical Report on the Lac-des-Îles Graphite Mine, Québec, Canada, (233).
- El-Affani, L., Bussière, B., Qureshi, A., & Plante, B. (2025). Geochemical behavior of amended and non-amended mine tailings as cover materials for acid mine drainage control: Column tests and reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 272, 104564. 10.1016/j.jconhyd.2025.104564.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait-khouia, Y., Bouzahzah, H., & Hakkou, R. (2023). Prediction of acid mine drainage: Where we are. *Earth-Science Reviews*, 241, 104421. 10.1016/j.earscirev.2023.104421.
- Fan, R., Qian, G., Short, M. D., Schumann, R. C., Brienne, S., Smart, R. S. C., & Gerson, A. R. (2021). Passivation of pyrite for reduced rates of acid and metalliferous drainage using readily available mineralogic and organic carbon resources: A laboratory mine waste study. *Chemosphere*, 285, 131330. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131330>.
- Fan, R., Short, M. D., Zeng, S.-J., Qian, G., Li, J., Schumann, R. C., ... Gerson, A. R. (2017). The Formation of Silicate-Stabilized Passivating Layers on Pyrite for Reduced Acid Rock

- Drainage. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11317-11325. 10.1021/acs.est.7b03232.
- Focus Graphite. (2025). Lac Knife. Focus Graphite Advanced Materials. <https://focusgraphite.com/lac-knife/>.
- García-Valero, A., Martínez-Martínez, S., Faz, A., Rivera, J., & Acosta, J. A. (2020). Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Use of natural alkaline material. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101064. 10.1016/j.jwpe.2019.101064.
- Genty, T. (2009). Peut-on traiter efficacement le drianage neutre contaminé à l'aide de techniques utilisant la sorption comme principal mécanisme de traitement? [Rapport de synthèse environnementale, Doctorat en sciences de l'environnement]. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., & Zagury, G. J. (2012). Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environmental Earth Sciences*, 66(8), 2387-2401. 10.1007/s12665-011-1464-3.
- Gouvernement du Québec. (2020). Les minéraux critiques et stratégiques: plan québécois pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2020-2025. Ministère de l'énergie et des ressources naturelles.
- Gouvernement du Québec. (2026). Propulser le Québec minier - Stratégie québécoise pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques.
- Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai. (2020). Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques.
- Institut de la statistique du Québec. (2021). Mines en chiffres. Juin 2021, 1-13.
- Jambor, J. L., Blowes, D. W., & Ritchie, A. I. M. (Éds.). (2003). Environmental aspects of mine wastes (Short Course Series, vol. 31). Mineralogical Association of Canada.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3-14.
- Jurjovek, J., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2002). Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), 1511-1523. 10.1016/S0016-7037(01)00874-2.
- Kastyuchik, A., Karam, A., & Aïder, M. (2016). Effectiveness of alkaline amendments in acid mine drainage remediation. *Environmental Technology & Innovation*, 6, 49-59. 10.1016/j.eti.2016.06.001.
- Lamontagne, A. (2014). Caractérisation géochimique des stériles, du minerai et des résidus miniers Projet Lac Knife Fermont, Québec, Canada.
- Lapakko, K. (1994). Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. Dans *Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference* (vol. 1, pp. 129-137). US Bureau of Mines Special Publication SP 06A-94.

- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. Dans *Proceedings, 4th International Conference on Acid Rock Drainage* (vol. 1, pp. 449–464). Vancouver, BC.
- Levett, A., Gleeson, S. A., & Kallmeyer, J. (2021). From exploration to remediation: A microbial perspective for innovation in mining. *Earth-Science Reviews*, 216, 103563. 10.1016/j.earscirev.2021.103563.
- L'Heureux, J., Eng, P., & Eng, M. (2025). This technical report is effective as of the 12th day of November 2025. Technical Report.
- 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. *Applied Geochemistry*, 57, 157-177. 10.1016/j.apgeochem.2015.01.009.
- Lord, V. (2021a). Étude du comportement hydrogéochimique des rejets d'une mine de graphite.
- Lord, V. (mai 2021b). Étude du comportement hydrogéochimique des rejets d'une mine de graphite.
- MELCC. (2020). Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques.
- MEND. (1991). A manual of chemical evaluation procedures for the prediction of acid generation from mine wastes.
- MEND. (2009). Prediction manual or drainage chemistry from sulphidic geologic materials.
- Merkus, H. G. (2009). Particle size measurements: Fundamentals, practice, quality (Particle Technology Series, vol. 17). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9016-5>.
- Miller, S. D., Jeffery, J. J., & Murray, G. S. (1991). Use and misuse of the acid base account in predicting drainage quality. Dans *Proceedings, 2nd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage* (vol. 3, pp. 489–506). Montréal, QC.
- Miller, S., Robertson, A., & Donahue, T. (1997). Advance in acid drainage prediction using the net acid generating (NAG) test.
- Miranda-Trevino, J. C., Pappoe, M., Hawboldt, K., & Bottaro, C. (2013). The Importance of Thiosalts Speciation: Review of Analytical Methods, Kinetics, and Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(19), 2013-2070. 10.1080/10643389.2012.672047.
- Mouafo, V. T. (2023). Contrôle du DMA des stériles du projet Lac Guéret de Mason Graphite à l'aide d'amendements alcalins.
- Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2008). Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term treatment and reactive mixture characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 358-366. 10.1016/j.jhazmat.2008.01.002.
- Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. (1994). Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. Dans C. N. Alpers & D. W. Blowes (Éds.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (ACS Symposium Series, vol. 550, pp. 14–30). American Chemical Society.

- Nordstrom, D. K. (2003). Effects of microbiological and geochemical interactions in mine drainage. Dans J. L. Jambor, D. W. Blowes, & A. I. M. Ritchie (Éds.), *Environmental aspects of mine wastes* (Short Course Series, vol. 31, pp. 227–238). Mineralogical Association of Canada.
- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of Acid Mine Waters. Dans G. S. Plumlee & M. J. Logsdon (édit.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits* (vol. 6A, p. 133-160). Society of Economic Geologists.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16.
- Paktunc, A. D. (1999a). Assessment of effective neutralizing mineral phases in limestone for the prediction of the neutralization potential. *Waste Management*, 19(7–8), 487–496.
- Paktunc, A. D. (1999b). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39(2), 103–112.
- Parbhakar-Fox, A., Fox, N., Hill, R., Ferguson, T., & Maynard, B. (2018). Improved mine waste characterisation through static blended test work. *Minerals Engineering*, 116, 132-142.
- 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*, 114, 57-69. 10.1016/j.gexplo.2011.12.003.
- Plante, B. (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé [Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Plante, B., Bussière, B., Bouzazhah, H., Benzaazoua, M., Demers, I., & Kandji, E. H. B. (2015). Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai (Rapport PU-2013-05-806). Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT). Préparé pour le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC).
- Potvin, R., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G. J., St-Arnault, M., & Cyr, J. (s.d.). Efficacité des drains dolomitiques installés au site de l'ancienne mine lorraine, Témiscamingue, Québec. [Article]. Chaire CRSNG-Polytechnique-UQAT en environnement et gestion des rejets miniers, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- Schippers, A., & Sand, W. (1999). Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(1), 319-321. 10.1128/AEM.65.1.319-321.1999.
- Schudel, G., Bussière, B., McBeth, J. M., & Plante, B. (2026). Mineral weathering and water chemistry of pyrrhotite- and serpentine-bearing mine wastes under freeze-thaw cycles. *Journal of Geochemical Exploration*, 281, 107933. 10.1016/j.gexplo.2025.107933.
- Simandl, G. J., Paradis, S., & Akam, C. (2015). Graphite deposit types, their origin, and economic significance, 163-171.

- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., & Smith, R. M. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils (EPA-600/2-78-054). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- Tavares, C. (2008). "Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant". HAL open science.
- Taylor, J., Pape, S., & Murphy, N. (2005). A Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD).
- USGS. (2017). Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802 (1802, p. J1– J24) [U.S. Geological Survey Professional Paper].
- Viacava, J. A. F. (2024). Optimización del proceso de flotación para la producción de concentrado de Grafito: Evaluación de Celda Denver e Hydrofloat en minerales sulfurados de una mina en Québec. [Mémoire, Universidad de conception].
- Villeneuve, M. (2004). Évaluation du comportement géochimique de résidus miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques de laboratoire et de terrain [Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Wakamatsu, T., & Numata, Y. (1991). Flotation of graphite. *Minerals Engineering*, 4(7-11), 975-982. 10.1016/0892-6875(91)90078-A.
- Weber, P. A., Hughes, J. B., Conner, L. B., Lindsay, P., & St. C. Smart, R. (2006). Short-term acid rock drainage characteristics determined by paste ph and kinetic nag testing: cypress prospect, new zealand. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 2006(2), 2289-2310. 10.21000/JASMR06022289.
- Whitacre, D. M. (édit.). (2013). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 226* (vol. 226). Springer New York. 10.1007/978-1-4614-6898-1.
- Zhou, Y., Short, M. D., Li, J., Schumann, R. C., Smart, R. St. C., Gerson, A. R., & Qian, G. (2017). Control of Acid Generation from Pyrite Oxidation in a Highly Reactive Natural Waste: A Laboratory Case Study. *Minerals*, 7(6), 89. 10.3390/min7060089.