



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

**Évolution des résidus miniers et de la qualité des eaux du site Lorraine
(Québec) vingt-cinq ans après la mise en place d'une couverture à effets
de barrière capillaire.**

MOHAMED MEITE

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Mai 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal
et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Cette thèse intitulée :

**Évolution des résidus miniers et de la qualité des eaux du site Lorraine
(Québec) vingt-cinq ans après la mise en place d'une couverture à effets
de barrière capillaire.**

présentée par **Mohamed MEITE**

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

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

Bruno BUSSIÈRE, président

Benoît PLANTE, membre et directeur de recherche

Isabelle DEMERS, membre et codirectrice de recherche

Thomas PABST, membre et codirecteur de recherche

Thomas Genty, membre

Mélanie ST-ARNAULT, membre externe

DÉDICACE

À mes parents.

« Kian yé tarla la lé; i tɛ sê ka da. »

Le savoir est une route ; on ne peut jamais l'achever.

Proverbe Koyaka.

REMERCIEMENTS

Je souhaite d'abord remercier sincèrement mon directeur de thèse, le professeur Benoît Plante, pour cette opportunité de retour aux études concrétisant ainsi un projet vieux de plusieurs années. Son support et ses conseils judicieux ont été très importants tout le long du processus de cette thèse. Je remercie également mes co-directeur(es) de thèse, les professeur(es) Isabelle Demers et Thomas Pabst, pour leurs importantes contributions pendant ce projet. Je vous suis très reconnaissant pour cette valeur ajoutée à ma carrière professionnelle.

Je tiens à remercier le Fonds de Recherche Nature et Technologies du Québec (FRNTQ) et les partenaires financiers de la Chaire CRSNG Polytechnique-UQAT pour le financement de ce projet, de même que le partenariat de recherche en Restauration des sites Miniers Abandonnés (ResMinA) établi entre l'UQAT et le Ministère des Ressources Naturelles et de la Forêt du (MRNF) du Québec, pour avoir financé une partie de ma recherche. Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à la Fondation J.A. DeSève et à la fondation UQAT pour l'octroi d'une bourse de soutien au dépôt de thèse doctorale. Enfin, je tiens à remercier le MRNF, pour la confiance témoignée en l'équipe de la Chaire en nous attribuant le projet dont cette thèse fait partie et pour leur apport constructif durant les différentes étapes du projet.

Je remercie également l'équipe de l'URSTM, particulièrement Alain Perreault, pour son aide avec les essais de laboratoire. Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont accompagnées au cours de ce passionnant « voyage » en quête de connaissances : Dr Christopher McQuade, pour notre matrice de décision élaborée en plein COVID-19, en amont de mon retour aux études, Pierre Bédard, Marie-Pier Pilon et Marlène Grenier pour leur amabilité et soutien durant ces années d'études à l'IRME-UQAT, Chafana Hamed Sako toujours là quand il le faut, Tomy Roy pour l'appui spontané, Nicolas Bourgeron pour l'aide durant son stage d'été 2023 et à tous mes collègues étudiants, pour leur support à plusieurs niveaux tout le long du projet.

Finalement, je remercie Lossoungo, mon autre moitié pour son support continue, Djamila et Cheick, mes adorables enfants et compagnons d'études. Une énorme gratitude à l'endroit de mon père Mouandou Fima, ma mère Nôbala Wéléni et ma sœur aînée Amy pour leurs précieuses empreintes dans ma vie. Je vous suis reconnaissant à tous, vous ma famille et mes ami (es).

RÉSUMÉ

Cette thèse visait à examiner l'évolution géochimique et minéralogique des résidus miniers ainsi que la qualité des eaux du site Lorraine (Québec), vingt-cinq ans après la mise en place d'une couverture à effets de barrière capillaire (CEBC), dans un contexte de contrôle du drainage minier acide (DMA). L'objectif principal était d'identifier les mécanismes hydrogéochimiques gouvernant le comportement des résidus oxydés afin d'évaluer l'évolution des qualités d'eaux et la performance de la restauration à long terme.

L'approche méthodologique a reposé sur une investigation multi-échelle combinant la caractérisation in situ des profils hydrogéochimiques et de la qualité des eaux interstitielles et souterraines, l'analyse temporelle des tendances post-restauration, les tests de colonne cinétique simulant les conditions de restauration, la modélisation géochimique (Visual MINTEQ) et la caractérisation minéralogique et microbiologique des résidus.

Les résultats obtenus démontrent que la CEBC agit efficacement comme barrière à l'oxygène via le maintien d'un degré de saturation élevé dans la couche de rétention d'humidité, limitant ainsi la diffusion de l'oxygène et réduisant significativement les taux d'oxydation des sulfures. Cette réduction s'est traduite par une atténuation marquée de la production d'acidité et des flux de métaux dissous, confirmant l'efficacité de cette méthode de restauration par CEBC à moyen et long terme.

Cependant, l'étude a mis en évidence la persistance d'une oxydation résiduelle localisée, associée à des micro-environnements oxydants hérités de la période pré-restauration. Ces zones sont caractérisées par une oxydation indirecte des sulfures via le Fe^{3+} , soutenue par la présence de communautés microbiennes impliquées dans les cycles du fer et du soufre. Cette réactivité résiduelle contribue à maintenir des gradients hydrogéochimiques verticaux et à alimenter localement les eaux interstitielles en sulfates et en métaux.

La présence de phases secondaires ferriques et sulfatées (e.g., oxyhydroxydes de Fe, jarosite) joue un rôle central dans le contrôle des concentrations dissoutes, en favorisant l'adsorption et la coprécipitation des métaux traces tels que le Ni et le Zn. La chimie des eaux souterraines reflète ainsi un équilibre dynamique entre limitation de l'oxydation, contrôle par les phases secondaires et processus de transport des solutés.

Les essais en colonnes ont permis de reproduire presque fidèlement les trajectoires géochimiques observées in situ, validant leur pertinence pour simuler les conditions post-restauration et quantifier les cinétiques de libération et d'atténuation des espèces dissoutes. La modélisation géochimique confirme que le pH, la spéciation des éléments et les états de saturation minérale constituent des facteurs déterminants dans le contrôle des concentrations dissoutes.

Cette étude propose un modèle conceptuel montrant que le comportement hydrogéochimique du site Lorraine résulte d'un compromis entre la réduction des flux d'oxygène induite par la CEBC, l'héritage géochimique des produits d'oxydation préexistants, les processus microbiens, et les mécanismes de neutralisation et de piégeage des métaux. La position de la nappe phréatique apparaît comme un facteur clé contrôlant la variabilité spatiale des conditions redox et des processus réactifs.

En outre, sur le plan opérationnel, les résultats soulignent que la performance de la CEBC dépend fortement du maintien de conditions hydriques optimales et qu'elle doit être évaluée dans une perspective dynamique intégrant les gradients hydrogéochimiques et la variabilité saisonnière. La persistance de processus réactifs localisés indique que la mise en restauration (par CEBC), ne permettent pas d'atteindre une « inertie complète », mais plutôt à une stabilisation progressive contrôlée.

Ces travaux contribuent ainsi à renforcer la compréhension des mécanismes de contrôle à long terme dans les sites restaurés par CEBC et propose un cadre conceptuel transférable à d'autres contextes miniers. Ils mettent en évidence la nécessité d'approches intégrées combinant suivi à long terme, essais expérimentaux et modélisation couplée pour évaluer de manière robuste la durabilité des stratégies de restauration.

ABSTRACT

This thesis aimed to examine the geochemical and mineralogical evolution of mine tailings and the water quality at the Lorraine site (Quebec), twenty-five years after the installation of a cover with capillary barrier effects (CCBE) in the context of acid mine drainage (AMD) control. The main objective was to identify the hydrogeochemical mechanisms governing the behavior of oxidized tailings in order to assess the evolution of water quality and the long-term performance of the reclamation.

Methodology approach was based on a multi-scale investigation combining in situ characterization of hydrogeochemical profiles and the quality of pore and groundwater, temporal analysis of post-restoration trends, kinetic column tests simulating the restoration conditions, geochemical modeling (Visual MINTEQ), and mineralogical and microbiological characterization of the tailings.

The results obtained demonstrate that CCBE works effectively as an oxygen barrier by maintaining a high degree of saturation in the moisture retention layer, thus limiting oxygen diffusion and significantly reducing sulfide oxidation rates. This reduction resulted in significant decrease of acid generation and dissolved metal fluxes, thereby confirming the effectiveness of CCBE methods as a reclamation strategy over the medium to long term.

However, the study highlights the persistence of localized residual oxidation, associated with oxidizing microenvironments inherited from the pre-restoration period. These zones are characterised by indirect oxidation of sulphides via Fe^{3+} , supported by the presence of microbial communities involved in the iron and sulphur cycles. This residual reactivity contributes to the maintenance of vertical hydrogeochemical gradients and to locally supply the pore waters with sulfate and dissolved metals.

The presence of ferric and sulfate secondary phases (e.g., Fe oxyhydroxides, jarosite) plays a central role in controlling dissolved concentrations by promoting the precipitation, adsorption, and co-precipitation of trace metals such as Ni and Zn. Groundwater chemistry thus reflects a dynamic equilibrium between oxidation limitation, control by secondary phases, and solute transport processes.

Column tests have successfully reproduced the geochemical pathways observed in situ, confirming their suitability for simulating post-restoration conditions and quantifying the release and attenuation kinetics of dissolved species. Geochemical modelling confirms that pH, element speciation and mineral saturation states are key factors in controlling dissolved concentrations.

This study proposes a conceptual model showing that the hydrogeochemical behavior of the Lorraine site results from a balance between the reduction in oxygen fluxes induced by the CCBE, the geochemical legacy of pre-existing oxidation products, microbial processes, and mechanisms of metal neutralisation and sequestration.. The position of the water table appears as a key factor controlling the spatial variability of redox conditions and reactive processes.

Furthermore, from an operational perspective, the results highlight that the performance of CCBE depends heavily on maintaining optimal water conditions and that it must be assessed from a dynamic perspective integrating hydrogeochemical gradients and seasonal variability. The persistence of localized reactive processes indicates that restauration (via CCBE) does not lead to “complete inertia”, but rather to a gradual, controlled stabilization.

This research thus contributes to improve our understanding of long-term control mechanisms at sites restored by CEBC and provides a conceptual framework that can be applied to other mining contexts. It highlights the need for integrated approaches combining long-term monitoring, experimental testing, and coupled modeling to robustly assess the sustainability of restauration strategies.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVI
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIII
LISTE DES ANNEXES.....	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte du projet	1
1.2 Problématique de l'étude.....	4
1.3 Objectifs de la thèse	5
1.3.1 Objectif général	5
1.3.2 Objectifs spécifiques	5
1.4 Hypothèses de recherche.....	5
1.5 Organisation de la thèse	6
1.6 Originalité et contributions scientifiques	10
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	11
2.1 Origine et contexte de sites miniers abandonnés	11
2.2 Génération de drainage minier	12
2.2.1 Drainage minier acide (DMA)	14
2.2.2 L'oxydation indirecte et site oxydé restauré	18
2.2.3 Formation des minéraux secondaires	19

2.2.4	Microbiologie du DMA.....	22
2.2.5	Drainage neutre contaminé.....	24
2.3	Méthodes de restauration de sites oxydés	26
2.3.1	Nappe phréatique surélevée avec une couverture monocouche.....	26
2.3.2	Couvertures avec effets de barrière capillaire	29
2.4	Outils de caractérisation post-restauration de sites oxydés.....	31
2.4.1	Essai cinétique en colonnes laboratoire	32
2.4.2	Caractérisations minéralogiques et géochimiques	35
2.4.3	Analyses synchrotron	36
2.5	Suivi de la qualité des eaux post-restauration	40
2.5.1	Méthodes de suivi.....	40
2.5.2	Paramètres de suivi.....	41
2.6	Synthèse d'outils de caractérisation post-restauration des sites oxydés	42
2.7	Restauration du site Lorraine	47
2.7.1	Amélioration du système de traitement passif (DAC et DOC).....	50
2.7.2	Influence du changement climatiques sur la CEBC.....	51
2.7.3	Influence de la végétation sur la CEBC	52
CHAPITRE 3	MATÉRIELS ET MÉTHODES	56
3.1	Présentation du site Lorraine.....	56
3.1.1	Géologie	57
3.1.2	Topographie et végétation.....	58
3.2	Approche méthodologique du projet.....	61
3.2.1	Compilation données historiques	61
3.2.2	Campagne d'échantillonnage	61

3.2.3	Préparation des échantillons.....	65
3.3	Caractérisations des résidus miniers post-restauration.....	66
3.3.1	Granulométrie.....	67
3.3.2	Densité.....	68
3.3.3	Minéralogie	68
3.3.4	Géochimie des résidus.....	68
3.3.4.1	Soufre et carbone.....	68
3.3.4.2	Analyses FRX	69
3.3.4.3	Analyses ICP	70
3.3.4.4	Analyse chromatographie ionique.....	70
3.3.4.5	Synchrotron	71
3.3.4.6	Distribution spatiale des ions majeurs et métaux dans les résidus	73
3.3.5	Microbiologie des résidus	73
3.3.6	Chimie eaux interstitielles	74
3.4	Essais cinétiques en colonne	80
3.4.1	Configuration et fonctionnement des colonnes.....	80
3.4.2	Rinçage des colonnes	82
3.4.3	Suivi géochimique des lixiviats.....	83
3.4.4	Démantèlement des colonnes	84
3.5	Calculs d'équilibre thermodynamique	85
3.6	Qualité des eaux post-restauration	86
CHAPITRE 4	PROFIL HYDROGÉOCHIMIQUE POST-RESTAURATION DU SITE LORRAINE	90
4.1	Caractérisation géochimique et minéralogique des résidus et des eaux interstitielles post-restauration	90
4.1.1	Géochimie des résidus.....	91

4.1.2	pH de pâte, soufre total et fer	91
4.1.3	pH de pâte, calcium et magnésium.....	93
4.1.4	pH de pâte, nickel et zinc	95
4.1.5	Comparaison des profils.....	96
4.1.6	Distribution spatiale des ions majeurs et métaux dans les résidus.....	97
4.1.7	Microbiologie.....	99
4.1.8	Minéralogie	103
4.1.9	Composition chimique par synchrotron	106
4.1.10	Chimie des eaux interstitielles.....	110
4.1.11	Interpretation des resultats de caractérisations multi-disciplinaires.....	113
4.2	Évolution de la qualité des eaux souterraines post-restauration : analyse du suivi et interprétation statistique	115
4.2.1	Évolution hydrochimique des eaux souterraines du parc à résidus.....	115
4.2.1.1	pH.....	115
4.2.1.2	Conductivité électrique	116
4.2.1.3	Potentiel d'oxydoréduction (Eh).....	117
4.2.1.4	Fer.....	118
4.2.1.5	Sulfates	119
4.2.1.6	Nickel	120
4.2.1.7	Zinc.....	121
4.2.2	Qualité des eaux souterraines de PO-6.....	124
4.2.2.1	pH.....	124
4.2.2.2	Conductivité électrique	125
4.2.2.3	Potentiel d'oxydoréduction	126
4.2.2.4	Fer.....	127
4.2.2.5	Sulfates	128
4.2.2.6	Nickel	129

4.2.2.7	Zinc.....	130
4.3	Analyses en composantes principales de la qualité des eaux de Lorraine	131
4.4	Évolution comparée de la qualité des eaux souterraines de Lorraine	137
4.4.1	pH.....	137
4.4.2	Conductivité électrique	138
4.4.3	Potentiel d'oxydoréduction	139
4.4.4	Fer.....	140
4.4.5	Sulfates	141
4.4.6	Nickel	142
4.4.7	Zinc.....	143
4.5	Conclusion chapitre 4.....	144
CHAPITRE 5	ESSAI EN COLONNE DE LA CEBC LORRAINE	146
5.1	Comportement hydrique des colonnes expérimentales	146
5.1.1	Quantité de lixiviats recueillis.....	146
5.1.2	Teneur en eau volumique et saturation	147
5.1.3	Succion matricielle.....	149
5.2	Géochimie des lixiviats	151
5.2.1	pH et conductivité électrique.....	151
5.2.2	Potentiel d'oxydoréduction	153
5.2.3	Sulfates	154
5.2.4	Fer et aluminium	155
5.2.5	Nickel et zinc.....	157
5.2.6	Calcium, magnésium et manganèse	159
5.3	Cinétiques apparentes et flux dissouts	162
5.4	Calculs d'équilibre thermodynamique et diagrammes de Pourbaix.....	167

5.4.1	Indice de saturation et concentrations dissous	168
5.4.2	Indice de saturation et pH.....	172
5.4.3	Indice de saturation et Eh	174
5.5	Interprétation modélisation géochimique et diagrammes Eh-pH.....	176
5.5.1	Modélisation géochimique	176
5.5.2	Diagrammes Eh-pH.....	177
5.6	Démantèlement des colonnes	181
5.6.1	Apparence visuelle des résidus post-démantèlement	183
5.6.2	Teneur en eau massique	184
5.6.3	Soufre, carbone et minéralogie.....	185
5.7	Conclusion du chapitre 5	186
CHAPITRE 6 MODÈLE CONCEPTUEL DU COMPORTEMENT		
HYDROGEOCHIMIQUE DE LORRAINE		188
6.1	Synthèse intégrée des principaux résultats.....	188
6.1.1	Conditions pré-restauration des résidus	188
6.1.2	Lorraine post-restauration	189
6.2	Comparaison des observations terrain et en colonne de laboratoire	190
6.3	Processus hydro(bio)géochimiques dominants	192
6.4	Performance hydrogéochimique de la CEBC à Lorraine	195
6.5	Modèle conceptuel du comportement hydrogéochimique du parc à résidus Lorraine (transect).....	196
6.6	Limites et incertitudes	200
CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		
7.1	Validation des hypothèses et atteinte des objectifs	203
7.2	Synthèse intégrée des résultats majeurs	205

7.3	Contributions scientifiques de la thèse.....	208
7.4	Implications pratiques, recommandations et perspectives	208
RÉFÉRENCES.....		211
ANNEXES		240

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Synthèse des principaux outils de caractérisation post-restauration des sites miniers oxydés.....	43
Tableau 3.1 Principales caractéristiques de la couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) du site Lorraine.....	60
Tableau 3.2 Description des points d'échantillonnage sur le site Lorraine	62
Tableau 3.3 Récapitulatif des essais caractérisations sur les échantillons de carottes du parc à résidus de Lorraine restauré	77
Tableau 3.4 Exigences en matière de qualité de l'eau - Directive 019 sur l'industrie minière (MELCCFP, 2025)	87
Tableau 4.1 Synthèse des principaux genres microbiens identifiés, de leurs potentielles fonctions métaboliques et implications biogéochimiques dans l'évolution post-restauration des résidus miniers du site Lorraine.....	100
Tableau 4.2 Minéralogie des échantillons de résidus miniers (% poids) déterminée par DRX dans les horizons oxydés et frais du site Lorraine restauré par CEBC.....	104
Tableau 4.3 Résumé du comportement géochimique des eaux PO-2, 4, 6, 7 et 9 (1999-2010) .	123
Tableau 4.4 Charges factorielles (PC1/PC2) et tops variables.....	132

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Structure et découpage du projet	9
Figure 2.1 Gamme de pH du drainage minier (Nordstrom et al., 2015)	13
Figure 2.2 Phases de formation du DMA (tiré de Aubertin <i>et al.</i> , 2002).....	17
Figure 2.3 Courbe typique d'oxydation du Fe^{2+} (Nordstrom <i>et al.</i> , 2015)	24
Figure 2.4 Modèle conceptuel d'une nappe phréatique surélevée dans les résidus réactifs pour réduire le drainage minier acide (Aubertin <i>et al.</i> , 2002; Bussière <i>et al.</i> , 2004).	27
Figure 2.5 Schéma d'une CEBC (tiré de Demers et Pabst, 2021)	30
Figure 2.6 Schéma de colonnes d'essai pour des rejets et pour l'évaluation d'une couverture multicouche (tiré de Villeneuve, 2004).	34
Figure 2.7 Revue des applications synchrotron à la caractérisation des matériaux, spectrométrie des rayons X, tirée de Sedigh et al. (2020).	38
Figure 2.8 Coupe transversale CEBC construite à Lorraine adjacent à la digue (Dagenais et al., 2001).	48
Figure 2.9 Configuration de la CEBC et emplacement des stations de monitoring (tirée de Dagenais, 2005).	49
Figure 2.10 Variations des concentrations en Fe, en S, en Ni et en Zn en fonction du temps pour le puits P0-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	50
Figure 2.11 Vue en images du site minier Lorraine (1997-2022)	53
Figure 2.12 Synthèse de travaux dans le cadre du suivi post- restauration de Lorraine (inspiré de Jouini 2019).....	55
Figure 3.1 a) Localisation de la mine Lorraine au Québec, Canada. b) Zone d'étude c) Points de forages et d'échantillonnage	57
Figure 3.2 Carte de la géologie locale de l'ancienne mine Lorraine ; tiré de Technical report on the Lorraine mine property (Charlton, 2004)	58

Figure 3.3 Courbe de niveau lidar 1 m et lit d'écoulement potentiel du site Lorraine : https://www.foretouverte.gouv.qc.ca/	59
Figure 3.4 a) Foreuse Geoprobe 7822DT en cours d'utilisation à Lorraine et b) sections de carottes de résidus du forage 1	62
Figure 3.5 Schéma global de l'approche méthodologique du projet.....	64
Figure 3.6 Schéma récapitulatif de la préparation des échantillons pour les caractérisations géochimique et minéralogique.	66
Figure 3.7 Préparation des échantillons pour l'analyse μ XRF.....	72
Figure 3.8 Préparation des échantillons pour l'analyse XANES	72
Figure 3.9 Dispositif d'extraction des eaux interstitielles des échantillons de carottes	75
Figure 3.10 Schémas de montage des colonnes ROF et ROFC,	81
Figure 3.11 Photos de montage des colonnes pour l'essai cinétique au laboratoire.....	82
Figure 3.12 Photos du démantèlement des colonnes au laboratoire URSTM-UQAT	85
Figure 3.13 Carte de localisation des puits d'observation du site Lorraine	87
Figure 3.14 Coupe transversale conceptuelle du TSF montrant l'emplacement des sous- échantillons et leurs analyses.	89
Figure 4.1 Évolution du pH, des concentrations de soufre (S) (a) et fer (Fe) (b) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m).	93
Figure 4.2 Évolution du pH , des concentrations de calcium (Ca) (a) et magnésium (Mg) (b) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m).	94
Figure 4.3 Évolution des concentrations de nickel (Ni) et de zinc (Zn) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m).	96
Figure 4.4 Coupes verticales des paramètres géochimiques (Fe, Ca, Zn, Stotal, Al, Mn, Ni, Mg et Na) interpolés.	98
Figure 4.5 Images BSE A) d'un grain de pyrite (Py) pratiquement ceinturé par une couronne d'oxydation (Fe-oxy) et présentant une trace de nickel. B) de plages grises-claires d'un grain de jarosite (Jrs) C) d'une plaquette de gypse (Gp).	105

Figure 4.6 Cartes d'intensité μ XRF de Ni, Fe, Ca, et S dans les échantillons de résidus du forage FL02 (A) et FL04 (B) à différentes profondeurs.....	107
Figure 4.7 Cartes de co-cartographies Fe-S, Fe-S-Ca et Fe-Ni, de FL02 et FL04 à différentes profondeurs correspondant à des horizons superficiels (A), intermédiaires (B) et profonds (C).....	109
Figure 4.8 Profils de profondeur de la chimie de l'eau interstitielle des carottes de forages (FL01, FL02, FL03 et FL04) lors de campagnes d'échantillonnage juin 2022.	111
Figure 4.9 Carte thermique de corrélations de Pearson, pH - ions majeurs des eaux interstitielles.	112
Figure 4.10 Évolution du pH dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010	116
Figure 4.11 Évolution de la conductivité électrique dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010	117
Figure 4.12 Évolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010.....	118
Figure 4.13 Évolution de la concentration du fer (Fe) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010.....	119
Figure 4.14 Évolution de la concentration du fer (Fe) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010.....	120
Figure 4.15 Évolution de la concentration du nickel (Ni) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2011	121
Figure 4.16 Évolution de la concentration du zinc (Zn) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2011	122
Figure 4.17 Évolution temporelle des moyennes annuelles du pH dans PO6.....	125
Figure 4.18 Évolution temporelle des moyennes annuelles de la conductivité électrique dans PO6	126

Figure 4.19 Évolution temporelle des moyennes annuelles du potentiel d'oxydoréduction (Eh) dans PO6	127
Figure 4.20 Évolution temporelle des moyennes annuelles du fer (Fe) dans PO6	128
Figure 4.21 Évolution temporelle des moyennes annuelles des sulfates (SO ₄) dans PO6	129
Figure 4.22 Évolution temporelle des moyennes annuelles du nickel (Ni) dans PO6	130
Figure 4.23 Évolution temporelle des moyennes annuelles du zinc (Zn) dans PO6.....	131
Figure 4.24 ACP – Médiane annuelle par années et puits d'observations.....	133
Figure 4.25 ACP – Médiane annuelle par périodes de l'ensemble des puits d'observation	135
Figure 4.26 ACP – Médiane annuelle par périodes de PO-6	136
Figure 4.27 Évolution comparée du pH des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025).....	137
Figure 4.28 Évolution comparée de la conductivité électrique des eaux : puits PO-6 (1999-2010- 2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)	138
Figure 4.29 Évolution comparée du potentiel d'oxydoréduction (Eh) des eaux : puits PO-6 (1999- 2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)	139
Figure 4.30 Évolution comparée du fer des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025).....	140
Figure 4.31 Évolution comparée des sulfates des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025).....	142
Figure 4.32 Évolution comparée du nickel des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025).....	143
Figure 4.33 Évolution comparée du Zinc des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025).....	144
Figure 5.1 Évolution de la quantité d'eau recueillie (cm ³) durant les cycles de drainage.	147
Figure 5.2 Teneurs en eau volumique (θ) et degré de saturation (Sr) des résidus dans la colonne ROF (Témoin) durant les cycles de mouillage et drainage.....	148

Figure 5.3 Teneurs en eau volumique (θ) et degré de saturation (S_r) du silt dans la colonne ROFC (CEBC) durant les cycles de mouillage et drainage.....	149
Figure 5.4 Succion dans la colonne ROF durant les cycles de mouillage et drainage.....	150
Figure 5.5 Succion dans la colonne ROFC durant les cycles de mouillage et drainage	151
Figure 5.6 Évolution du pH (a) et de la conductivité électrique (b) durant les cycles de mouillage et drainage. La ligne pointillée rouge représente la limite inférieure de la Directive 019 pour le pH.	153
Figure 5.7 Évolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) durant les cycles de mouillage et drainage.	154
Figure 5.8 Évolution des concentrations en sulfates durant les cycles de mouillage et drainage.....	155
Figure 5.9 Évolution des concentrations en fer (a) et en aluminium(b) durant les cycles de mouillage et drainage. La ligne pointillée rouge représente le seuil de la Directive 019 pour le fer.....	157
Figure 5.10 Évolution des concentrations en nickel (a) et zinc (b) durant les cycles de mouillage et drainage	159
Figure 5.11 Évolution des concentrations en calcium (a), magnésium (b) et manganèse (c) durant les cycles de mouillage et drainage	161
Figure 5.12 Cinétiques apparentes et contrôles de la CEBC sur les flux de SO_4 , Fe, Ni et Zn durant l'essai.	163
Figure 5.13 Flux apparents par périodes de SO_4 , Fe, Ni et Zn durant l'essai cinétique en colonne.	165
Figure 5.14 Taux de réduction des charges cumulées normalisées de SO_4 , Fe, Ni et Zn par périodes.	166
Figure 5.15 Taux de réduction des charges cumulées normalisées finales de SO_4 , Fe, Ni et Zn durant tout l'essai cinétique (% efficacité de la CEBC).....	167
Figure 5.16 Évolution des indices de saturation minérale (IS) au cours des cycles de rinçage des colonnes ROF et ROFC.....	170

Figure 5.17 Relation entre les concentrations en fer dissous et la saturation des oxyhydroxydes de fer (Ferrihydrite) dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC	171
Figure 5.18 Relation entre les concentrations en Mn dissous et la saturation de Hausmannite dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC.	172
Figure 5.19 Influence du pH des lixiviats et les indices de saturation des phases minérales dans les colonnes ROF et ROFC.	173
Figure 5.20 Relation entre Fe dissous (a), IS Ferrihydrite (b) et Eh dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC	174
Figure 5.21 Relation entre SI Jarosite (a), SI Hausmannite (b) et Eh dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC	175
Figure 5.22 Diagramme Pourbaix Fe des colonnes ROF et ROFC pour la durée de l'essai cinétique en laboratoire (adapté de Dagenais, 2005).	178
Figure 5.23 Projections des conditions Eh et pH des lixiviats des colonnes ROF et ROFC (2026)	180
Figure 5.24 Diagramme de Pourbaix montrant les phases thermodynamique stables possibles du manganèse des colonnes ROF et ROFC.	181
Figure 5.25 Photos d'observations visuelles de la colonne ROFC.	182
Figure 5.26 Comparaison des profils verticaux de teneur en eau massique dans les colonnes ROFC (A) et ROF (B) post-démantèlement.	183
Figure 5.27 Aspects des résidus récupérés après le démantèlement de la colonne ROF.	184
Figure 6.1 Coupe conceptuel de la dynamique hydrogéochimique du parc à résidus restauré de Lorraine (transect).	199
Figure 7.1 Diagramme de synthèse des objectifs spécifiques, hypothèses de recherche et principaux processus hydrogéochimiques identifiés dans les résidus restaurés du site Lorraine.	207

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACP	Analyse en composante principale
ADN	Acide désoxyribonucléique
AEV	Seuil d'entrée d'air [Air Entry Value]
BPSR	Biofiltres passifs sulfato-réducteurs
CBL	Capillary break layer ou bottom [Couche de rupture capillaire]
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CEBC	Couverture à effets de barrière capillaire
CI	Chromatographie ionique
C_i	Concentration échantillon i
CLS	Canadian light source [Centre Canadien de rayonnement synchrotron]
CRH	Couche de rétention d'humidité
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
C_{total}	Carbone total
D019	Directive 019 sur l'industrie minière
DAC	Drain anoxique calcaire
D_e	Diffusivité effective de l'O ₂ dans le milieu poreux
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DOC	Drain oxique calcaire
DRX	Diffraction X-ray
EDS	Energy dispersive spectroscopy [Spectroscopie à dispersion d'énergie]
Eh	Potentiel d'oxydoréduction
ETM	Éléments traces métalliques

FL	Forage Lorraine
FRQNT	Fonds de recherche nature et technologies du Québec
IAP	Ion Activity Product [produit d'activité ionique]
ICARD	Conférence internationale sur le drainage rocheux acide
ICP	Inductively coupled plasma [Analyse plasma à couplage inductif]
IDW	Inverse distance weighting [Pondération par l'inverse de la distance]
INAP	Réseau international pour la prévention de l'acidification
IRME	Institut de recherche en mines et en environnement
IS	Indice de saturation
K_r	Constante de réaction apparente
LD	Limite de détection
LOWESS	Locally weighted scatter plot smoothing [Lissage de nuage de points pondéré localement]
MEB	Microscopie électronique à balayage
MELCCC	Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MELCCFP	Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
MEND	Mine environment neutral drainage
$M_{\text{résidus}}$	Masse de l'échantillon de résidus
MRL	Moisture retaining layer [Couche de rétention d'humidité]
MRNF	Ministère des ressources naturelles et de la forêt
N	Nombre d'échantillons
NPS	Nappe phréatique surélevée
PAR	Parc à résidus

PC1	Première composante principale
PC2	Seconde composante principale
PEBD	Polyéthylène basse densité
PFL	Puits d'observation forage Lorraine
pH	Potentiel hydrogène
PO	Puits d'observation
ROF	Colonne résidus oxydés et frais
ROFC	Colonne résidus oxydés, frais et recouvrement CEBC
S_r	Degré de saturation
S_{total}	Soufre total
TEV	Teneur en eau volumique
TPN	Température et Pression Normales
TRH	Temps de résidence hydraulique
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de recherche et de service en technologie minérale
V_i	Volume drainé à i
W	Teneur en eau massique
XANES	X-ray absorption near edge structure [Structure d'absorption des rayons X au voisinage du seuil]
XRF	X-ray fluorescence [Spectrométrie par fluorescence des rayons X]
θ	Teneur en eau volumique
ψ	Succion
Q_{norm}	Charge moyenne cumulée normalisée
μ XRF	Micro-X-ray fluorescence

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Protocole de prélèvement des sous-échantillonnage des carottes de résidus et résultats d'observations visuelles	240
ANNEXE B Paramètres de mise en place des différents matériaux pour chaque colonne.....	250
ANNEXE C Evolution of Porewater Quality over the First Two Decades following Reclamation of the Abandoned Lorraine Mine, Quebec (Canada)	252
ANNEXE D Synthèse des traitements statistiques des données de suivi des eaux du puits PO-6 (pH, conductivité, Fe, SO ₄ , Ni et Zn).....	266
ANNEXE E Teneur en eau massique (w), teneur en eau volumique (θ), degré de saturation (Sr) au démontage des colonnes ROFC et ROF	267

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte du projet

La gestion environnementale du passif minier représente un défi majeur pour le Québec et le Canada, avec plusieurs sites miniers abandonnés disséminés sur le territoire, dont beaucoup posent des risques écologiques et socio-économiques significatifs (Beckett *et al.*, 2020). Ces sites souvent hérités d'anciennes pratiques minières sans mesures de restauration adéquates, constituent aujourd'hui des sources chroniques de contamination des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines (e.g., Aachib *et al.*, 1993; Akcil et Koldas, 2006; Gray, 1997). On estime qu'il y a plus de 10 000 sites miniers abandonnés au Canada, chacun présentant des défis uniques en matière de restauration et de gestion des risques environnementaux (e.g., Araujo *et al.*, 2022; Manero *et al.*, 2021). Généralement, les sites miniers abandonnés présentent des résidus qui peuvent contenir des teneurs élevées en contaminants métalliques et métalloïdes, contribuant à la dégradation des écosystèmes avoisinants (e.g., Boujghad, 2023; Mertz, 2021). La complexité de ces déchets miniers est accentuée par des phénomènes tels que le drainage minier acide (DMA), qui résultent de l'oxydation naturelle des minéraux sulfurés qui peuvent entraîner la mobilisation de quantités importantes de polluants dans l'environnement (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Moncur *et al.*, 2005). La compréhension de ces processus géochimiques complexes, y compris les cinétiques des réactions et les interactions microbiologiques, est cruciale pour prédire l'évolution à long terme de la qualité de l'eau dans ces environnements (Nordstrom *et al.*, 2015).

Le DMA fait apparaître des conditions géochimiques variables qui entraînent la précipitation et l'accumulation de divers minéraux secondaires, tels que les oxyhydroxydes et les sulfates de fer (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015). Une couche indurée de faible porosité, appelée « hardpan », se forme souvent dans les résidus, modifiant les équilibres hydrogéochimiques (e.g., Elghali *et al.*, 2019b; Nicholson *et al.*, 1989). Dans de nombreux cas, l'important passif d'oxydation observé sur les sites miniers abandonnés se traduit par une zone étendue d'eau interstitielle à faible pH contenant de fortes concentrations d'éléments, qui continue d'affecter la qualité des eaux souterraines plusieurs années après le recouvrement du site (Ethier *et al.*, 2018a; Maqsoud *et al.*, 2007). Sur les sites affectés par le DMA, les oxyhydroxydes de fer et les sulfates présents vont jouer un rôle important dans l'immobilisation des métaux (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*,

2015; Nordstrom *et al.*, 2015). La géochimie des eaux de pores sur les parcs à résidus de ces sites oxydés reste complexe même après restauration, cela en raison du potentiel de remobilisation des éléments qui ont été séquestrés dans les phases secondaires avant la mise en place de la couverture (Meite *et al.*, 2024). Les métaux dissous par le DMA peuvent se retrouver plusieurs kilomètres en aval du point de rejet, diminuant la qualité des eaux de surface et souterraines (Hutchison et Ellison, 1992). Lorsque le problème du DMA n'est pas bien contrôlé, il peut entraîner des répercussions importantes sur les écosystèmes situés à proximité des exploitations minières (Moncur *et al.*, 2005; Salvarredy-Aranguren *et al.*, 2008). Environ 20 000 à 50 000 mines dans le monde rejettent des eaux de drainage acides, ce qui affecte 6400 km de rivières et 8000 à 16 000 km de ruisseaux (e.g., Blowes *et al.*, 2005; Rezaie et Anderson, 2020).

La gestion des sites miniers abandonnés implique des coûts élevés et des défis techniques complexes, particulièrement en ce qui concerne la gestion du drainage minier acide (Blowes *et al.*, 2005; Johnson et Hallberg, 2005; Kulczycka *et al.*, 2003; Simate et Ndlovu, 2014). Plus spécifiquement au Québec, la restauration des sites miniers abandonnés est une préoccupation croissante en raison de l'impact potentiel sur les écosystèmes environnants et des défis techniques majeurs que peuvent présenter la mise en œuvre des programmes de restauration de ces sites (e.g., Ethier *et al.*, 2018a; Lévesque *et al.*, 2020; Maqsoud, 2017; Ministère des Ressources naturelles et des Forêts (MRNF), 2025; Simard, 2018).

Pour faire face à ces enjeux, différentes méthodes de restauration ont été développées pour limiter l'infiltration d'oxygène et/ou de l'eau dans les rejets afin de prévenir le DMA (Bussière et Guittonny, 2021), telles que la couverture à effet de barrière capillaire capillaire (CEBC) et le rehaussement de la nappe phréatique (NPS) avec une couverture monocouche (Aubertin, 1995; 2002; Bussière *et al.*, 2005; Bussière et Guittonny, 2021). Ces techniques de restauration utilisées en climat humide, comme au Québec, ont démontré leur efficacité à réduire l'oxydation des minéraux sulfurés en limitant l'apport d'oxygène vers les résidus (e.g., Aubertin *et al.*, 2016; Bussière et Guittonny, 2021; Bussière *et al.*, 2009; Dagenais *et al.*, 2001). Dans la restauration des sites miniers abandonnés contenant des résidus pré-oxydés, la compréhension des processus géochimiques post-restauration est essentielle pour évaluer la stabilité à long terme des matériaux. Le potentiel de solubilisation des minéraux secondaires et les réactions d'oxydation indirecte, susceptibles de se produire en conditions anoxiques, jouent un rôle déterminant dans la remobilisation des métaux et la génération d'acidité et de contaminants résiduels (Lindsay *et al.*,

2015; Zhang *et al.*, 2023; Pabst *et al.*, 2018). Ces mécanismes peuvent influencer de manière significative la qualité des eaux et la performance des mesures de reatauration mises en place (Aachib, 1997; Lindsay *et al.*, 2009; Moncur *et al.*, 2005). Aussi, l'installation d'une barrière à l'oxygène sur un parc à résidus préalablement oxydés peut entraîner des transformations géochimiques importantes, notamment la réduction des sulfates et des métaux, modifiant ainsi la qualité des eaux interstitielles (e.g., Aubertin, 1995; Benner *et al.*, 1999; Bussière *et al.*, 2004; Dagenais, 2005; Demers, 2008; Dublet-Adli *et al.*, 2021; Kalonji-Kabambi *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2023).

Des études réalisées sur des mines abandonnées post-restauration ont montré la diversité des approches mises en œuvre et ont permis d'en apprécier les performances à moyen terme (Ethier *et al.*, 2018a; Zhang *et al.*, 2023). Cependant, peu d'études ont été menées sur l'influence à long terme des méthodes de recouvrement sur le comportement géochimique des résidus préoxydés sous le recouvrement et l'évolution de la qualité des eaux interstitielles, où l'héritage de l'oxydation peut perdurer souvent plusieurs décennies après la restauration (Dunlop *et al.*, 2025; Pabst *et al.*, 2018). En outre, la grande partie des travaux de recherches effectués ont utilisé des séries chronologiques limitées, souvent d'environ une décennie après la restauration, ce qui ne permet pas de capturer pleinement les effets géochimiques retardés, les variations des cycles climatiques ou les changements hydrologiques à long terme (Dublet-Adli *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2024).

Ainsi, malgré les avancées considérables réalisées au cours des deux dernières décennies dans la conception et la mise en œuvre des techniques de restauration des sites miniers oxydés, plusieurs incertitudes demeurent quant à la pérennité de leur performance à long terme, en particulier dans les environnements caractérisés par une forte variabilité hydrologique et climatique (Aubertin *et al.*, 2009; International Network for Acid Prevention (INAP), 2003; O'Kane, 2024). Les interactions entre les processus géochimiques (oxydation, précipitation, dissolution) et hydrogéologiques (fluctuations du niveau de la nappe) jouent un rôle déterminant dans l'évolution de la qualité des eaux et dans la stabilisation des milieux restaurés (Blowes *et al.*, 2014; Mayer *et al.*, 2002; Molson *et al.*, 2005)

Aujourd'hui, les acteurs du secteur minier ont de plus en plus besoin de stratégies de gestion à long terme du DMA sur les sites actifs et oxydés, non seulement pour réduire les risques environnementaux et réglementaires, mais aussi pour soutenir des pratiques de fermeture des mines

plus durables et adaptées aux défis futurs liés au changement climatique et à des conditions hydrologiques variables (International Network for Acid Prevention (INAP), 2003; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2011; Nguengang et Ambushe, 2025). C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent projet de recherche, qui vise à mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent la qualité des eaux intersitnelles et souterraines ainsi que le comportement géochimique des résidus miniers d'un parc oxydé restauré depuis la fin des années 1990 par une barrière à l'oxygène.

Cette thèse présente une analyse intégrée des résultats d'investigations géochimiques et minéralogiques obtenus sur le site de Lorraine (Québec, Canada) post-restauration. Elle présente également une analyse détaillée de la qualité des eaux souterraines, plus de deux décennies après l'installation de la couverture à effet de barrière capillaire (CEBC), afin de combler un besoin de recherche sur l'évaluation à long terme des qualités d'eaux sur les sites oxydés abandonnés restaurés. Les caractérisations géochimiques ont combiné des analyses chimiques de phases aqueuses et solides avec des analyses minéralogiques afin d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer la qualité des eaux interstitielles au fil du temps.

1.2 Problématique de l'étude

La problématique identifiée dans le cadre de cette étude est la lente amélioration des qualités d'eaux sur le site de Lorraine après restauration, ce qui retarde l'atteinte des objectifs de qualité de l'effluent final pour certains éléments chimiques. En effet, plus de quinze ans après la mise en restauration du parc à résidus oxydés Lorraine par une CEBC, on observe que la diminution du fer et de sulfate est de 70% et 57% (à partir de concentrations initiales moyennes d'environ 1,85 g/L et 4,7 g/L), respectivement (Genty *et al.*, 2016). le recouvrement a permis de limiter le flux d'oxygène vers les résidus (Bussière *et al.*, 2009), empêchant ainsi leur oxydation, et de remonter le pH de 3 à 5-6. Ainsi, quoique les concentrations de la quasi-totalité éléments chimiques respectent globalement les critères réglementaires applicables, le fer demeure, toutefois encore présent dans les eaux interstitielles à des concentrations excédant les limites permises par la Directive 019 (Genty *et al.*, 2016).

1.3 Objectifs de la thèse

1.3.1 Objectif général

L'objectif général de ce projet est de comprendre les mécanismes géochimiques qui contrôlent le comportement des résidus oxydés de Lorraine, plus de deux décennies après la restauration par une barrière à l'oxygène, et d'identifier les processus majeurs qui influencent sur la durée de l'atteinte des critères de qualité d'eau visés.

1.3.2 Objectifs spécifiques

Pour atteindre cet objectif général, le projet poursuit les objectifs spécifiques (Obs) suivants :

- Obs1 : Évaluer le profil hydrogéochimique actuel du site restauré, la qualité des eaux interstitielles et les concentrations des principaux éléments traces (Fe, S, Ni, Zn, Ca, Mg, etc.) dans les résidus;
- Obs2 : Analyser l'évolution temporelle de la qualité des eaux souterraines du parc à résidus restauré afin d'identifier les tendances post-restauration;
- Obs3 : Quantifier les cinétiques de libération ou atténuation des espèces dissoutes et l'évolution des paramètres géochimiques clés (pH, Cond., SO_4^{2-} , métaux) à partir d'essais cinétiques en colonnes simulant des conditions de restauration par CEBC.
- Obs4 : Identifier les mécanismes de contrôle du pH et des concentrations dissoutes (spéciation, saturation/précipitation, adsorption/coprécipitation) en couplant les résultats cinétiques à la modélisation géochimique (Visual MINTEQ);
- Obs5 : Proposer un modèle conceptuel du comportement hydro-géochimique post-restauration de Lorraine à partir de discussion intégrée des résultats des essais en colonnes et des mesures in situ, analyses microbiologiques, géochimie et minéralogie des résidus et chimie des eaux du parc.

1.4 Hypothèses de recherche

L'accumulation de minéraux secondaires tels que les oxydes et hydroxydes de fer dans les résidus et les différentes réactions biogéochimiques auxquels ils sont soumis restent un enjeu pour l'atteinte des objectifs de qualité de l'eau même après la restauration des sites contaminés par le DMA. Sur le site Lorraine, restauré par une CEBC, les conditions d'oxydoréduction variables à

travers le site semblent influencer la stabilité des minéraux secondaires, et, ultimement, avoir un impact sur l'évolution de la qualité de l'eau à l'effluent final. Dans le secteur nord, où la nappe phréatique affleure, des conditions plus réductrices ont pu favoriser la dissolution plus rapide de ces minéraux secondaires, pendant que dans la zone sud, la nappe phréatique plus basse entraîne des conditions plus oxydantes ayant probablement limité leur dissolution. Dans cette étude, les hypothèses ont été les suivantes :

- *Hypothèse (i)* : Au site Lorraine, l'évolution post-restauration de la qualité des eaux interstitielles est principalement contrôlée par des gradients hydrogéochimiques verticaux (position de la nappe phréatique et de la zone capillaire, conditions redox, pH–alcalinité), lesquels régulent la dissolution et/ou la précipitation des phases secondaires et, par conséquent, les concentrations des métaux dissous. Ainsi, il est attendu qu'une caractérisation intégrée des phases solides et des eaux mette en évidence des variations géochimiques cohérentes avec ces gradients et permette d'identifier les mécanismes dominants contrôlant la qualité des eaux;
- *Hypothèse (ii)* : Des essais en colonne reproduisant les principales conditions hydrologiques et géochimiques du site Lorraine (flux d'infiltration, degré de saturation, disponibilité en oxygène) permettent de reproduire les principales trajectoires d'évolution post-restauration observées sur le terrain. Il est attendu que les variations contrôlées du flux hydrique, du degré de saturation et de la réactivité des matériaux entraînent des réponses mesurables du pH, des sulfates et des concentrations métalliques dissoutes, permettant d'identifier les facteurs dominants contrôlant la qualité des eaux.

1.5 Organisation de la thèse

La thèse a été structurée autour de 3 axes de recherche regroupant les objectifs spécifiques (figure 1.1) page 8:

- Axe 1 (Obs1 et Obs2) : le profil hydro(bio)géochimique du parc à résidus de Lorraine 25 ans après sa restauration, à partir de caractérisations multidisciplinaires et d'analyses de résultats de monitoring des eaux;

- Axe 2 (Obs3, Obs4) : l'identification et l'évaluation des paramètres majeurs susceptibles de contrôler la qualité des eaux à travers des essais cinétiques en colonnes au laboratoire et la modélisation géochimique Vminteq;
- Axe 3 (Obs5) : proposer un modèle (schéma) conceptuel du comportement hydro(bio)-géochimique post-restauration de Lorraine à partir de discussion intégrée des résultats des essais en colonnes, des analyses microbiologiques et minéralogiques ainsi que de la géochimie des résidus et des eaux interstitielles.

Cette thèse est divisée en 7 chapitres, la présente introduction constituant le chapitre 1. Il s'agit d'une thèse en un format monographique, avec un article de journal en attente de soumission. Le corps de la thèse est un texte rédigé selon un plan classique alors que des compléments sont présentés en annexe. Le chapitre 2 présente une revue de littérature orientée sur la restauration des sites oxydés abandonnés et en particulier les enjeux liés à la qualité des eaux post-restauration. Des généralités sur le DMA et une revue ciblée sur des techniques de restauration des sites affectés par le DMA sont également présentées. Le chapitre 3 présente l'approche méthodologique du projet, incluant l'échantillonnage, les caractérisations effectuées, les essais expérimentaux et le traitement des données. Ce chapitre présente une vue historique de la restauration du site Lorraine, de la mise en place de la CEBC et du suivi environnemental post-restauration. La réalisation des essais cinétiques en colonnes de laboratoire représentant des analogues du site Lorraine avant et après sa restauration sont également décrites dans ce chapitre. Le chapitre 4 présente le profil hydro(bio)géochimique de Lorraine post-restauration à travers une synthèse des résultats de caractérisations multidisciplinaires et d'analyses de la qualité des eaux du site.

La section 4.1 présente les résultats des travaux d'investigations géochimique, microbiologique et minéralogique réalisés sur le parc à résidus restauré de Lorraine. Cette section traite principalement de l'Obs 1. Il s'agit des caractérisations détaillées des résidus post-restauration et d'analyser la qualité des eaux de pores. L'ensemble des résultats fera très bientôt l'objet d'un article intitulé « Geochemical and mineralogical assessment of the Lorraine mine tailings (Québec) twenty-five years after reclamation: implications for contaminant transport », en attente de soumission dans le *Journal Geochemical Exploration*.

La section 4.2 présente une mise à jour de l'évaluation des résultats de suivi de la qualité des eaux 25 ans après la restauration de Lorraine. Ces résultats ont déjà été présentés dans l'article de

conférence « Evolution of the Porewater Quality over the first Two Decades Following Reclamation of the Abandoned Lorraine mine, Quebec (Canada) » (annexe B) et ont fait l'objet d'une présentation à l'International Conférence on Acid Rock Drainage (ICARD) 2024 à Halifax, Nouvelle-Écosse, Canada. Elle répond à l'Obs1 tout en abordant l'Obs2.

Le chapitre 5 présente les résultats des essais en colonne de laboratoire sur les matériaux du site Lorraine et traite spécifiquement des Obs3 et Obs4. Les résultats d'analyses géochimiques des lixiviats des colonnes, de tests de consommation d'oxygène sont également présentés ainsi que ceux de la caractérisation post-démantèlement des résidus utilisés dans les essais. Dans ce chapitre, les résultats de la modélisation géochimique VMINTEQ sont également interprétés en lien avec les résultats d'essai cinétiques.

Ensuite, les résultats obtenus dans l'ensemble du projet sont discutés de façon intégrée et un modèle conceptuel du comportement hydro(bio)géochimique post-restauration du site Lorraine est proposé dans le chapitre 6 de discussion générale (Obs5). Les conclusions et les recommandations de l'étude sont présentées dans le chapitre 7.

Enfin, des annexes complètent la thèse, notamment le texte intégral de l'article de conférence et des données complémentaires.

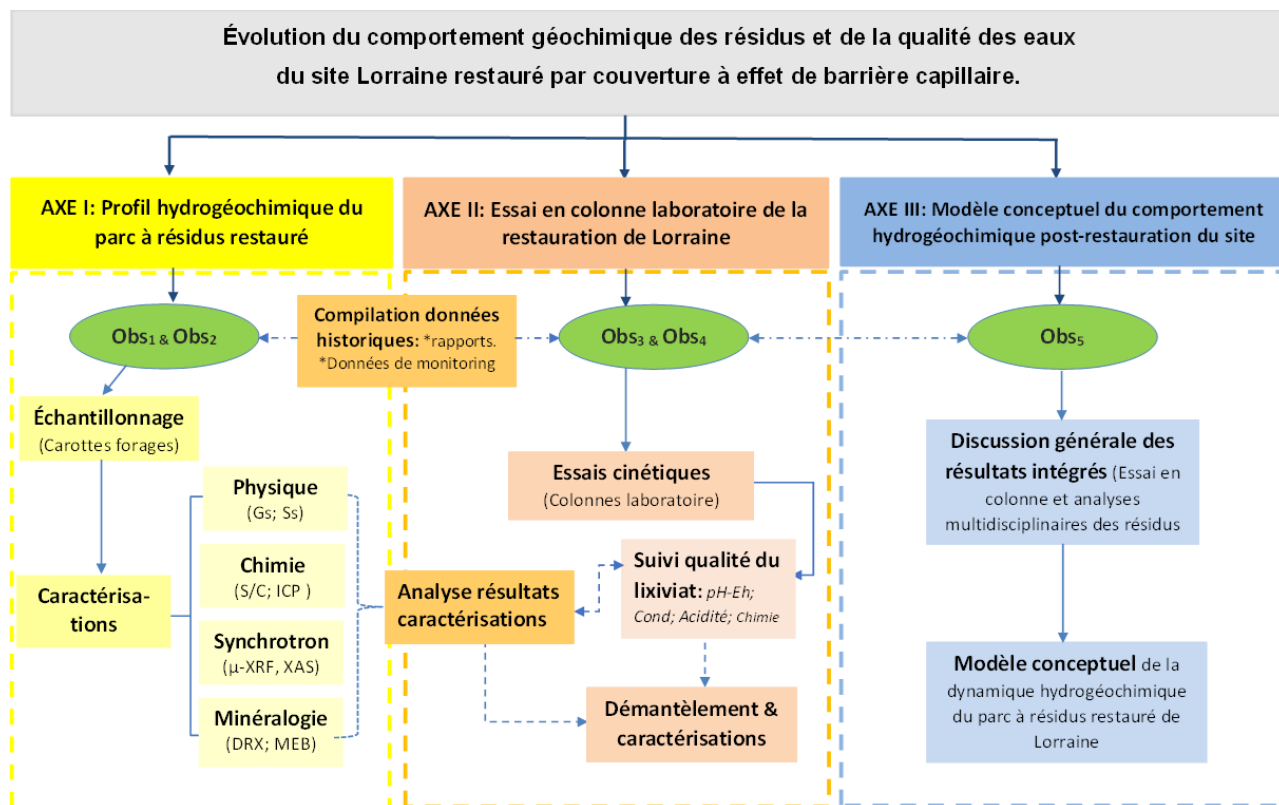


Figure 1.1 Structure et découpage du projet

1.6 Originalité et contributions scientifiques

Cette thèse s'inscrit dans un contexte scientifique où les connaissances sur le comportement à long terme des sites miniers restaurés demeurent limitées, en particulier au-delà de deux décennies après la mise en place des mesures de restauration. Elle propose une approche intégrée et originale reposant sur l'analyse couplée des processus hydrogéologiques et géochimiques, appliquée à un site réel restauré par couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) en contexte climatique humide.

L'originalité de ce travail repose notamment sur l'étude d'un site restauré depuis plus de vingt-cinq ans, offrant un retour d'expérience rare à l'échelle internationale, l'intégration conjointe de données in situ, d'essais expérimentaux en colonnes et d'analyses géochimiques, microbiologiques, minéralogiques et le développement d'un modèle conceptuel et interprétatif reliant les conditions hydriques aux mécanismes de contrôle de la réactivité géochimique des résidus.

Dans ce contexte, la thèse apporte les contributions scientifiques originales suivantes :

- Caractérisation intégrée de l'évolution hydro(bio)géochimique à long terme à partir d'une analyse détaillée du profil hydro(bio)géochimique actuel d'un site restauré;
- Identification et quantification des mécanismes de contrôle géochimique;
- Évaluation du rôle des conditions hydriques dans la performance des CEBC;
- Validation expérimentale et développement de modèle conceptuel.

Cette étude permettra de fournir des données scientifiques actualisées pour l'optimisation des approches de restauration des sites miniers abandonnés et pour l'amélioration des cadres de gestion environnementale, particulièrement dans le contexte québécois et canadien.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre propose une vue d'ensemble de la littérature sur les sites miniers abandonnés, en mettant l'accent sur les parcs à résidus oxydés et les enjeux de qualité des eaux après restauration. Il s'ouvre par le contexte d'apparition des sites miniers abandonnés et les principaux facteurs qui en expliquent l'héritage environnemental. Il présente ensuite les notions essentielles liées à la génération du drainage minier acide (DMA), ainsi que les processus géochimiques qui contrôlent l'acidification et la mise en solution des métaux dissous. Le chapitre aborde enfin les principales méthodes de restauration des sites oxydés, dont les couvertures à effet de barrière capillaire (CEBC) et discute des défis associés au suivi à long terme et à la gestion résiduelle des risques environnementaux post-restauration, sujets aujourd'hui au cœur des préoccupations des acteurs du secteur minier. L'historique des travaux scientifiques menés sur le site de l'ancienne mine Lorraine est également présenté afin de situer la présente recherche dans la continuité des connaissances acquises et d'éclairer les objectifs poursuivis en matière de solutions durables de contrôle du DMA.

2.1 Origine et contexte de sites miniers abandonnés

L'exploitation minière, canadienne et québécoise, a engendré de nombreux sites abandonnés, souvent caractérisés par des impacts environnementaux et socio-économiques significatifs (e.g., Beckett *et al.*, 2020; Monosky et Keeling, 2021). D'ailleurs, cette situation n'est pas unique au Canada, puisque des pays comme les États-Unis, l'Afrique du Sud et le Royaume-Uni comptent également des milliers de sites miniers abandonnés, soulignant la portée mondiale de cette problématique (e.g., Mauk *et al.*, 2025; Mertz, 2021). Par exemple, le Chili a identifié plusieurs sites miniers abandonnés dans la cordillère des Andes, dont les impacts se manifestent par la contamination de l'eau, du sol et de l'air, dans plusieurs régions (Figueroa Vera, 2012).

Les sites miniers abandonnés sont généralement les conséquences d'une cessation d'activités sans mise en œuvre adéquate des mesures de fermeture et de restauration prévues (Environmental Protection Agency, 2025). Cette situation découle souvent de faillites d'entreprises, de lacunes réglementaires historiques, ou encore de pratiques minières anciennes où les exigences environnementales étaient limitées ou inexistantes (Aubertin, Bussière et Bernier, 2002). Avant les réformes législatives des années 1990, la majorité des exploitations minières ne disposaient ni de plan de fermeture détaillé ni de garantie financière suffisante pour couvrir les coûts de restauration

post-exploitation (e.g., Cowan *et al.*, 2010; International Network for Acid Prevention (INAP), 2009; Kabir *et al.*, 2015; McKenna et Dawson, 1997). À la suite de l'arrêt des activités, plusieurs compagnies ont cessé d'exister, laissant sur place des infrastructures dégradées et des rejets exposés à l'air libre (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Moncur *et al.*, 2005). Ces rejets sulfureux et/ou oxydés apparaissent alors comme des sources quasi perpétuelles de DMA, entraînant la contamination durable des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines (e.g., Akcil et Koldas, 2006; Blowes *et al.*, 2014; Environmental Protection Agency, 2025; Lindsay *et al.*, 2015). L'absence d'entretien régulier des ouvrages de confinement, tels que les parcs à résidus et les haldes à stériles, combinée à un suivi environnemental insuffisant, favorise la détérioration progressive des structures et l'altération de la qualité des milieux récepteurs. Ce manque de maintenance peut compromettre la stabilité physique, chimique et géotechnique des ouvrages, accroître les risques de drainage contaminé et transférer ultimement à l'État et à la collectivité la responsabilité de la restauration (e.g., Bennett, 2016; Bussière, 2010; Ministère des Ressources naturelles et des Forêts (MRNF), 2024). Ces sites abandonnés représentent aujourd'hui un passif environnemental majeur en raison des risques persistants de contamination des eaux et des sols associés notamment au drainage minier acide (DMA) et à la dispersion des contaminants métalliques (MRNF, 2024); Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2000). Leur restauration nécessite souvent des interventions techniques complexes et coûteuses, incluant la mise en place de recouvrements limitant l'infiltration d'oxygène et d'eau, fréquemment combinés à des systèmes de traitement passif ou semi-passif des eaux d'exhaure afin de réduire la génération et la propagation du DMA (Aubertin *et al.*, 2002; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 1999; Bussière *et al.*, 2009).

2.2 Génération de drainage minier

Le drainage minier (DM) est défini comme les eaux circulant à travers les ouvrages miniers et peut se présenter sous les formes de drainage minier acide ($\text{pH} < 6$), drainage minier neutre ($6 < \text{pH} < 9-10$), de drainage minier alcalin ($\text{pH} > 9-10$) et de drainage minier salin à pH variables (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Morin *et al.*, 1997; Nordstrom *et al.*, 2015; Plante *et al.*, 2020). La figure 2.1 montre la gamme des conditions du drainage minier.

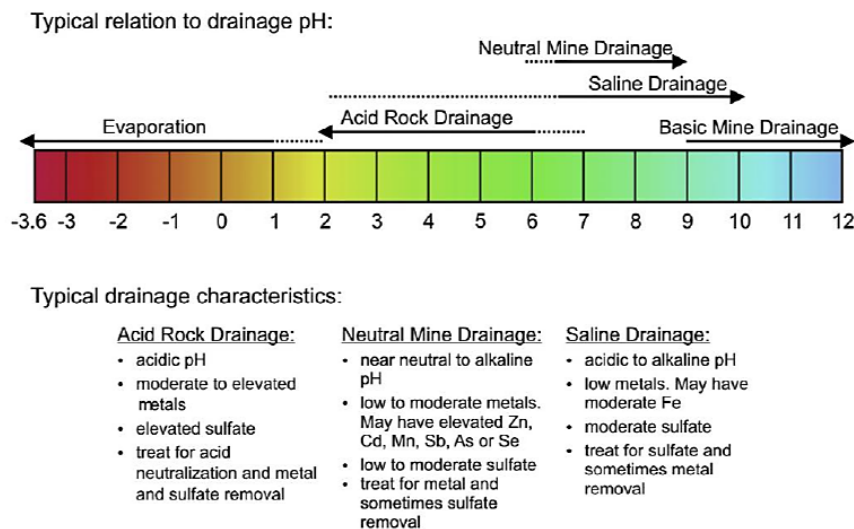
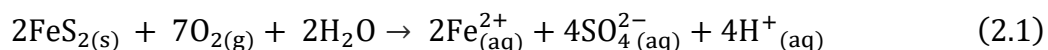


Figure 2.1 Gamme de pH du drainage minier (Nordstrom et al., 2015)

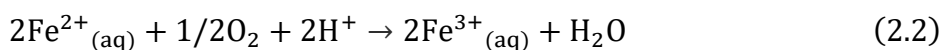
Dans bien des cas, le drainage minier peut évoluer dans le temps. Par exemple, en raison de teneurs élevées en fer ferreux et d'une alcalinité insuffisante, un drainage relativement neutre peut devenir acide par oxydation. Certains effluents miniers sont une source potentielle de contaminants constitués d'acide généré par l'exposition des sulfures à l'oxygène de l'atmosphère, de métaux et métalloïdes tels que le plomb, le zinc, le cuivre, l'arsenic, ainsi que des dérivés du processus de traitement des minerais. Le pH de l'eau demeure un indicateur majeur pour les milieux de vie environnants. L'acidification des eaux de mines résulte principalement de l'oxydation de minéraux sulfureux contenant du fer. Cette oxydation peut être de nature chimique ou bactériologique (Banks *et al.*, 1997; Salomons, 1995). La majorité des métaux (par exemple, Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Ta, As, etc.) sont toxiques lorsqu'ils sont sous une forme soluble, et cette solubilité dépend du pH de l'eau et du Eh (Skousen *et al.*, 2019). Généralement, plus le pH est faible, plus la solubilité des métaux est grande. Les métaux en solution peuvent se retrouver à plusieurs kilomètres en aval du point de déversement, abaisser la qualité des eaux de surface et souterraines, et peuvent également affecter sérieusement les écosystèmes qui reçoivent les effluents contaminés (Hutchison et Ellison, 1992). Cette contamination peut continuer de nombreuses années, même après la fermeture des opérations. Ainsi, le DMA est considéré comme un problème environnemental majeur de l'industrie. Il est donc très important de mettre en place des stratégies de prévention et de contrôle dès le début des opérations afin de minimiser les conséquences et les coûts associés à cet enjeu environnemental majeur.

2.2.1 Drainage minier acide (DMA)

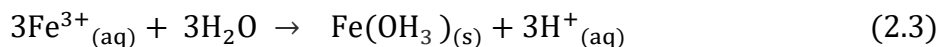
Dans le DMA, les effluents miniers affectés indiquent un faible pH et des concentrations élevées en métaux et sulfates. Les mécanismes réactionnels impliqués dans l'acidification des eaux minières sont expliqués par l'oxydation des minéraux sulfureux tels que la pyrite dans les rejets miniers (Benner *et al.*, 1997). La réaction d'oxydation de la pyrite peut être directe ou indirecte. L'oxydation directe se produit lors d'une réaction chimique (2.1) entre la pyrite à l'état solide avec l'oxygène de l'air et l'eau (Nordstrom, 1982) :



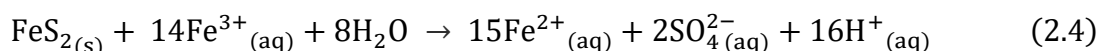
Quant à l'oxydation indirecte de la pyrite, elle fait intervenir l'ion ferrique (Fe^{3+}). Après oxydation (équation 2.1) de la pyrite, l'ion ferreux (Fe^{2+}) produit peut s'oxyder :



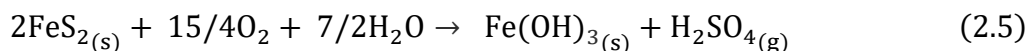
À pH élevé, le fer ferrique (Fe^{3+}) peut précipiter sous forme d'hydroxyde tel que la ferrihydrite suivant l'équation 2.3 :



À pH faible (environ 3 et 4), où le fer ferrique (Fe^{3+}) demeure suffisamment soluble et stable en solution, celui-ci peut agir comme un oxydant efficace de la pyrite selon l'équation 2.4 (Singer et Stumm, 1970)

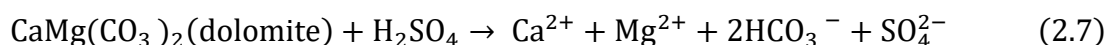
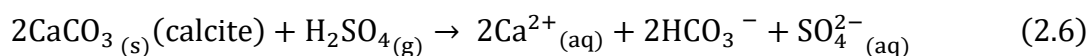


Le DMA peut se traduire par l'équation globale (2.5) qui produit de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et un hydroxyde de fer :



La réaction d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} (équation 2.2) peut également être catalysée par des bactéries acidophiles ferrooxydantes (e.g., Edwards *et al.*, 1998; Kleinmann, 1990). La génération de DMA est alors plus rapide et difficile à freiner lorsque les mécanismes d'oxydation indirecte se mettent en place. L'ampleur du DMA va également dépendre de la cinétique des réactions des minéraux sulfureux disponibles (Blowes *et al.*, 2014).

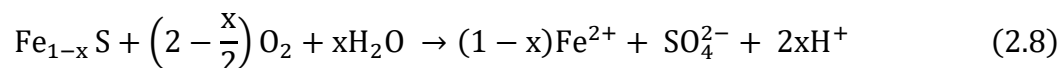
Le DMA est également influencé par la quantité de minéraux neutralisants tels que les carbonates et surtout leur capacité à tamponner l'acidité générée par l'oxydation des sulfures présents dans le milieu (e.g., INAP, 2009; Jurjovec *et al.*, 2002; Sherlock *et al.*, 1995). La calcite et la dolomite se présentent comme les meilleurs neutralisant de l'acide sulfurique. Par exemple, pour un pH compris entre 6 et 10, les équations des réactions de neutralisation s'écrivent :



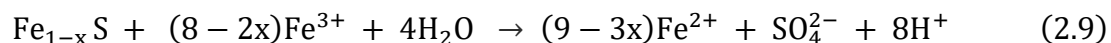
La dissolution des minéraux carbonatés entraîne une remontée du pH des eaux des pores proche de la neutralité tout en mettant en solution du Ca, Mg, Mn, Fe et d'autres cations, et permet d'augmenter l'alcalinité de l'eau (e.g., Blowes et Jambor, 1990; Blowes *et al.*, 2005). Cette réaction va entraîner une concentration élevée en espèces dissoutes, allant jusqu'à précipiter des minéraux secondaires tels la sidérite FeCO_3 .

Certains minéraux non carbonatés tels que les oxydes et hydroxydes de Fe et Al, les feldspaths (anorthite, albite, etc.) et les silicates (muscovite, biotite, etc) sont également capables de neutraliser l'acidité produit par l'oxydation des sulfures. Ainsi, la qualité du drainage minier se présente comme une compétition géochimique entre les minéraux générateurs d'acide et les minéraux neutralisants, dont résulte la formation d'autres sous-produits (e.g., Blowes *et al.*, 2003; Morin et Hutt, 1994). Par exemple, des minéraux secondaires tels que l'alunite $(\text{K}_2\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12})$ et la jarosite $(\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12})$ vont apparaître lorsque les teneurs en solution des ions Al^{3+} et Fe^{3+} sont élevées (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015; Perkins *et al.*, 1995). La couleur rouge ocre (rouille) rencontrée dans les milieux oxydés caractérisés par la présence des oxydes ferriques est un indicateur des écosystèmes perturbés par le DMA (e.g., Nordstrom *et al.*, 2015; Simate et Ndlovu, 2014).

D'autres minéraux tels que la pyrrhotite, qui est un sulfure de fer de formule $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, avec x variant de 0,125 (Fe_7S_8) à 0 (FeS), sont fréquemment rencontrés dans les rejets générateurs de DMA. Comme pour la pyrite, la dissolution oxydante de la pyrrhotite se produit avec de l' O_2 dissout ou du Fe^{3+} . Sa réaction d'oxydation avec l'oxygène est exprimée suivant l'équation 2.8 (Blowes *et al.*, 2014)



La réaction d'oxydation de la pyrrhotite avec Fe^{3+} se présente sous la forme de l'équation 2.9 (Nicholson *et al.*, 1997) :



Le Fe^{2+} va s'oxyder en Fe^{3+} et précipiter sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à des valeurs de pH comprises 3 entre 4 environ. À température de 25°C et en présence de l'oxygène atmosphérique, on estime que la pyrrhotite s'oxyde 20 à 100 fois plus vite que la pyrite (e.g., Blowes *et al.*, 1998; Evangelou et Zhang, 1995). Dans les rejets miniers, la pyrite et la pyrrhotite peuvent être associées à d'autres minéraux sulfureux tels que la sphalérite, la galène, l'arsénopyrite et la chalcopryrite (e.g., Mylona *et al.*, 2000; Nicholson *et al.*, 1988). La présence de minéraux sulfurés dans les rejets miniers est susceptible de contribuer au DMA même en faible concentration. De façon générale, le DMA évolue suivant trois étapes (Figure 2) qui vont gouverner sa composition (e.g., Kleinmann, 1979; Lindsay *et al.*, 2015; Morin et Hutt, 2001).

- Le contact de la pyrite ainsi que d'autres minéraux sulfureux avec une eau dont le pH est près de la neutralité va provoquer une oxydation chimique lente suivant l'équation (2.1). Cette étape qualifiée d'oxydation directe est caractérisée par une acidification progressive du milieu autour des sulfures et peut être catalysé par diverses bactéries, telle la bactérie *thiobacillus ferrooxidans*, lorsqu'elles sont directement en contact avec les sulfures (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Kleinmann, 1981).
- Ensuite, dans la deuxième étape intervient la transformation du Fe^{2+} en Fe^{3+} suivant la réaction (2.2) et la précipitation d'un hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ce qui contribuera à acidifier davantage le milieu (réaction 2.3).
- Enfin, la dernière étape, à des valeurs de pH < 3,5 environ, le fer ferrique soluble est capable d'oxyder la pyrite selon l'équation (2.4). C'est l'étape de l'oxydation indirecte (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Singer et Stumm, 1970). Elle est généralement marquée par l'effet catalytique des bactéries acidophiles qui contribuèrent à accélérer le processus d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, ce qui se traduit par une augmentation de plusieurs ordres de

grandeur du taux d'acidification générale (e.g., Johnson et Hallberg, 2003; Nordstrom et Alpers, 1997)

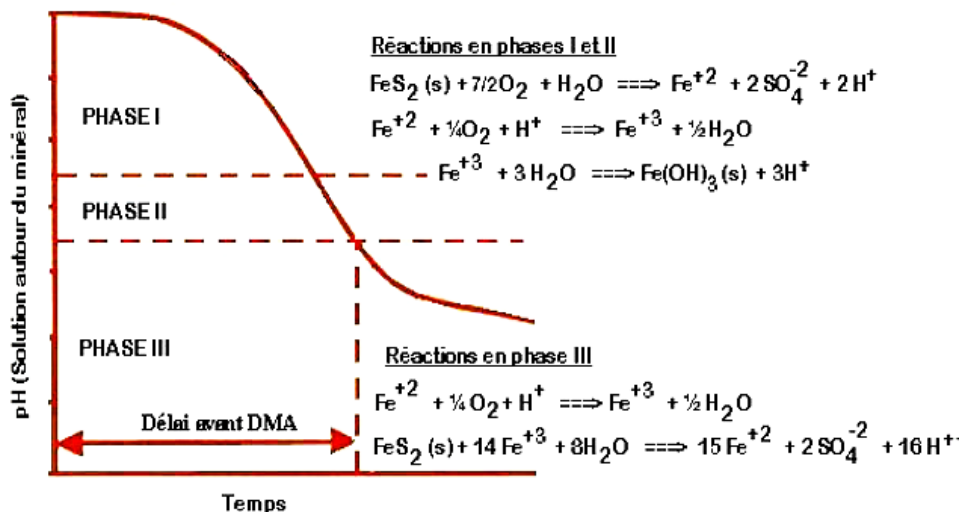


Figure 2.2 Phases de formation du DMA (tiré de Aubertin *et al.*, 2002)

La dissolution des minéraux primaires sulfurés peut libérer en solution les éléments traces qu'ils renferment, tels que Ni, As et Co dans le cas de la pyrite ou de la pyrrhotite, ou encore Fe, Mn, Cd et Hg pour la sphalérite (ZnS), lesquels peuvent influencer significativement la composition du drainage minier acide (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Smith *et al.*, 2021). Ces éléments sont généralement présents sous forme d'impuretés ou de substitutions dans la structure cristalline des sulfures et peuvent être mobilisés lors des réactions d'oxydation et de dissolution, contribuant ainsi à alimenter les eaux en métaux dissous (e.g., Amos *et al.*, 2015; Moncur *et al.*, 2005).

La formation du DMA est dépendante des procédés d'exploitation et de stockage des rejets miniers (e.g., MEND, 2009; Nordstrom *et al.*, 2015). Les composantes telles que la nature des sulfures présents, leur réactivité et leur distribution (El Amari *et al.*, 2014), la nature des minéraux neutralisants et leur réactivité, la granulométrie des particules minérales et le degré de libération des sulfures et des minéraux acidivores vont influencer la qualité du DMA (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015). La migration et l'évolution du DMA sont fonction respectivement du transport de l'eau interstitielle du site générateur d'acide ainsi que de l'atténuation du DMA (e.g., Moncur *et al.*, 2005; Nordstrom *et al.*, 2015) et de ses contaminants par des facteurs physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques.

2.2.2 L'oxydation indirecte et site oxydé restauré

L'oxydation des minéraux sulfurés est à l'origine du DMA, un phénomène géochimique majeur sur les sites miniers oxydés abandonnés acidogène. Comme déjà mentionné dans la section précédente, le processus conduit à la génération d'acidité et à la libération de métaux dissous dans les eaux interstitielles. Cette oxydation peut se produire par contact direct avec l'oxygène moléculaire (oxydation directe) ou par des agents oxydants dissous tels que le fer ferrique (Fe^{3+}), mécanisme connu sous le nom d'oxydation indirecte (e.g., Nordstrom, 2011; Singer et Stumm, 1970). Dans les milieux où la disponibilité d'oxygène est limitée, notamment dans les zones saturées ou sous les systèmes de recouvrement de type barrière à l'oxygène, l'oxydation directe devient restreinte et laisse place à des processus d'oxydation indirecte. Dans ce cas, la pyrite est oxydée selon la réaction (2.4). Le fer ferrique (Fe^{3+}), issu de l'oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) en amont, agit alors comme principal agent oxydant.

L'oxydation indirecte est particulièrement active lorsque le pH est inférieur à 4, car le Fe^{3+} reste soluble et disponible pour réagir avec les sulfures. À pH plus élevé, la précipitation de phases ferriques comme la goethite ou la jarosite limite sa mobilité et freine l'oxydation (Blowes *et al.*, 2003). Cette dépendance au pH explique pourquoi l'oxydation indirecte est un mécanisme clé dans la persistance du DMA, même plusieurs années après la restauration des sites. Des études menées sur des parcs à résidus partiellement saturés ont montré que les concentrations élevées en Fe^{3+} et en SO_4^{2-} dans les eaux interstitielles témoignent d'une activité d'oxydation indirecte persistante, souvent couplée à la dissolution de phases ferriques secondaires (e.g., Ethier *et al.*, 2018a; Lindsay *et al.*, 2015; Moncur *et al.*, 2014). Dans le cas des sites restaurés par CEBC, la diffusion d'oxygène atmosphérique vers les résidus oxydés est fortement réduite, ce qui limite significativement l'oxydation directe des sulfures par O_2 (e.g., Demers, 2008; Proteau *et al.*, 2020). Toutefois, les réactions d'oxydation ne s'arrêtent pas instantanément après la mise en place de la couverture.

Lorsqu'un site est restauré, des quantités importantes de Fe^{3+} dissous et de Fe^{2+} subsistent dans les eaux interstitielles et les zones de transition (notamment dans la zone de fluctuation de la nappe), car ces espèces se sont accumulées lors de l'oxydation antérieure des sulfures (Amos *et al.*, 2015; Blowes *et al.*, 2014). Le fer ferrique est un oxydant très efficace des sulfures, en particulier à pH acide, et la réaction d'oxydation par Fe^{3+} peut se poursuivre même en l'absence d' O_2 , réactions indirectes (e.g., Blowes et Jambor, 1990; Nordstrom, 2011; Singer et Stumm, 1970). En effet,

lorsqu'il reste du Fe^{3+} en solution au moment de la restauration, celui-ci peut continuer à oxyder les sulfures selon des équations (2.4) et (2.9) respectivement pour la pyrite et la pyrrhotite, produisant du Fe^{2+} , du sulfate et de l'acidité (Blowes *et al.*, 2014; Rimstidt et Vaughan, 2003). Cette oxydation indirecte ne requiert pas d'oxygène libre et peut donc théoriquement se poursuivre tant que les réactifs ferriques ne sont pas épuisés.

Cependant, la dynamique post-restauration est différente de celle observée avant la mise en place de la couverture. Avant restauration, l'oxygène atmosphérique réoxyde le Fe^{2+} en Fe^{3+} , régénérant en continu l'agent oxydant et maintenant ainsi une autocatalyse durable de l'oxydation des sulfures. Après restauration, cette source de régénération est interrompue car la barrière à l' O_2 empêche l' O_2 d'atteindre les zones réactives, de sorte que le Fe^{2+} formé par les réactions indirectes ne peut plus être efficacement réoxydé en Fe^{3+} . Ainsi, l'importance relative de l'oxydation indirecte des sulfures par le Fe^{3+} tend à diminuer progressivement avec le temps, à mesure que le réservoir réactif de Fe^{3+} s'épuise et que sa régénération devient limitée en raison de conditions moins favorables à l'oxydation ferrique. Cette évolution contribue à une diminution progressive de la cinétique globale de génération d'acidité dans le système (MEND, 2009). Cette dynamique a été reconnue dans les modèles conceptuels et numériques de l'oxydation des résidus et de la génération de DMA, qui montrent que la limitation de la diffusion d' O_2 est bien un facteur clé pour réduire l'oxydation à long terme des sulfures (Kalonji-Kabambi *et al.*, 2020; Nordstrom, 2011; Pabst *et al.*, 2017a).

En résumé, l'oxydation indirecte par Fe^{3+} peut effectivement se poursuivre après la mise en place d'une couverture CEBC, mais le principal changement induit par la restauration est l'absence de régénération continue de Fe^{3+} par oxydation du Fe^{2+} avec O_2 . Cette absence de réoxydation limite fortement l'efficacité à long terme de la catalyse indirecte, ce qui conduit à une décroissance progressive des cinétiques d'oxydation et donc à une atténuation graduelle de la production d'acide.

2.2.3 Formation des minéraux secondaires

Les minéraux secondaires, formés par l'altération des minéraux primaires dans les environnements miniers, jouent un rôle crucial dans la régulation de la mobilité des éléments traces et des métaux traces (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Nordstrom *et al.*, 2015). Les minéraux secondaires peuvent apparaître sous formes de phases solides cristallines ou amorphes après l'altération chimique des minéraux primaires. Les principaux mécanismes réactionnels qui contrôlent la formation des

minéraux secondaires sont la précipitation et la dissolution (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Jambor, 1994). Leur formation est influencée par des conditions géochimiques spécifiques, telles que le pH de la solution, l'indice de saturation, le potentiel redox et la température, qui dictent la spéciation et la précipitation des phases minérales (e.g., Lindsay *et al.*, 2015; Pabst, 2011). Aussi, les matériaux exploités peuvent être constitués de minéraux primaires frais et des produits d'oxydation qui ont été formés par des processus géologiques. Cependant, pour un DMA, tous ces constituants sont considérés comme « assemblage primaire », car formés avant le traitement des minerais et leur élimination comme rejets (Jambor et Blowes, 1998; Lindsay *et al.*, 2015).

Plusieurs groupes de minéraux secondaires ont été indentifiés sur les sites contaminés par le DMA. Ces phases secondaires peuvent inclure des oxydes, hydroxydes, sulfates, carbonates, et phyllosilicates néoformés ou transformés telle que la chlorite, dont la présence est indicative des processus d'oxydation et de neutralisation acide au sein des résidus miniers (e.g., Dold, 2014; Jambor *et al.*, 2003; Lottermoser, 2010; Nordstrom *et al.*, 2015).

La solubilité des minéraux secondaires est variable. Parmi les plus solubles, les minéraux secondaires de sulfate de fer sont parmi les plus rencontrés, tels que la mélantérite, la rozénite, la szomolnokite, la sidérolite et la ferroxahydrate (Blowes et Ptacek, 1991). En plus des sulfates de fer, on trouve fréquemment des sulfates d'aluminium et de magnésium tels l'epsomite et l'hexahydrate (Blowes *et al.*, 2014). Sont également présents des minéraux sulfatés moins solubles comme le gypse et la jarosite, ainsi que la schwertmannite, un hydroxysulfate souvent observé comme précipité initial dans le DMA (Bigham et Nordstrom, 2000). Aussi, l'oxydation des sulfures de fer peut produire de la goéthite et de la lépidocrocite, peu solubles et fréquemment trouvés sur les sites affectés par le DMA.

En outre, les études de caractérisation réalisées sur des sites fortement oxydés ont permis d'identifier de nombreux minéraux secondaires, notamment le gypse, la goéthite, la jarosite, l'alunite, la starkeyite et du soufre natif (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Moncur *et al.*, 2005). La présence des minéraux secondaires peut fortement influencer les concentrations en fer et autres métaux au travers de réactions de précipitations (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2010; Stumm et Morgan, 1996).

Sur les sites miniers oxydés, les minéraux secondaires se forment principalement à la suite de l'oxydation des sulfures métalliques (notamment la pyrite, chalcopryrite, sphalérite, galène) en

présence d'eau et d'oxygène. Ce processus libère des ions métalliques (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc.) et du sulfate, entraînant la précipitation de phases secondaires telles que les oxyhydroxydes de fer (goethite, ferrihydrite, schwertmannite), les sulfates hydratés (jarosite, mélantérite) et les carbonates secondaires (sidérite, malachite) selon les conditions locales de pH et de potentiel redox (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Nordstrom, 2011). Ces phases secondaires constituent une signature minéralogique des conditions géochimiques passées et présentes, tout en exerçant un contrôle significatif sur la mobilité des éléments traces et la qualité de l'eau interstitielle (e.g., Jambor *et al.*, 2000a; Lindsay *et al.*, 2015). Les minéraux secondaires entretiennent très souvent un rôle ambivalent. Certains oxyhydroxydes de fer et d'aluminium (goethite, ferrihydrite, schwertmannite) possèdent une grande surface spécifique et peuvent adsorber efficacement les métaux et métalloïdes tels que As, Zn, Cu, Ni et Pb, jouant ainsi un rôle de piégeage (Blowes *et al.*, 2014). Cependant, sous certaines conditions de pH et Eh (zones d'oscillation de la nappe ou du front d'oxydation), ces phases peuvent devenir instables et se redissoudre, relarguant les métaux précédemment fixés, provoquant le relargage progressif des métaux constitutifs et piégés (e.g., Courtin-Nomade *et al.*, 2012; Elghali *et al.*, 2021; Jamieson *et al.*, 2015). Ainsi, la dynamique de formation et de dissolution des minéraux secondaires formés dans la zone non saturée et capillaire des résidus joue un rôle déterminant dans le contrôle des flux saisonniers de métaux dissous (e.g., Cánovas *et al.*, 2016; Gieré *et al.*, 2003; Kim et Kim, 2004; Ortiz-Castillo *et al.*, 2021).

Des études menées au site de Waite Amulet ont démontré que le stockage et la libération des métaux dans les phases secondaires contrôlent fortement la chimie des eaux interstitielles, notamment par des mécanismes de précipitation, dissolution et coprécipitation des oxyhydroxydes de fer et des sulfates secondaires (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Blowes et Jambor, 1990). De même, des travaux récents à des sites miniers abandonnés au Canada et au Québec montrent également cette influence des minéraux secondaires sur la mobilité des métaux dissous dans les zones influencées par AMD (e.g., Lindsay *et al.*, 2015; Moncur *et al.*, 2005; Nordstrom *et al.*, 2015).

Sur les sites oxydés abandonnés, les profils verticaux de Fe, de S sous forme sulfure et de S sous forme sulfate dans les résidus témoignent de la position du front d'oxydation, souvent matérialisée par une augmentation du fer et sulfate des minéraux secondaires et une chute des sulfures primaires. Les travaux entre autres de Blowes *et al.* (1991) et Lindsay *et al.* (2015) ont montrés que l'accumulation de goethite, jarosite et/ou schwertmannite à cette interface traduit des conditions transitoires entre oxydation et réduction. Ces minéraux secondaires servent donc d'indicateurs

géochimiques de la profondeur du front réactif et de l'efficacité des systèmes de confinement tels que les CEBC (e.g., Dold, 2010; Genty *et al.*, 2016; Jambor, 1994).

La présence et la stabilité des minéraux secondaires sont déterminantes pour la durabilité de la restauration (e.g., Elghali *et al.*, 2021; Jamieson *et al.*, 2025). Dans le cas d'une restauration utilisant une barrière à l'oxygène telle que la CEBC ou la NPS, la stabilité des phases ferriques, notamment la goethite et la jarosite, est fortement contrôlée par les conditions redox locales influencées par l'humidité, l'apport d'oxygène et la saturation en eau. Par exemple, des couvertures organiques ou saturées tendent à créer des conditions réductrice au niveau des rejets qui favorisent la dissolution de phases comme la goethite et la jarosite, tandis que des conditions plus oxydantes favorisent la formation et la persistance des minéraux secondaires. Ceci a été observé dans des études canadiennes sur résidus oxydés sous couverture organique (Beauchemin *et al.*, 2018) et est cohérent avec des mécanismes généraux de géochimie des oxydes ferriques dans les environnements DMA (e.g., Blowes et Jambor, 1990; Dold, 2014). Ainsi, dans les environnements affectés par le DMA, des phases secondaires telles que la jarosite, la schwertmannite et d'autres oxyhydroxydes ferriques forment souvent un puits temporaire pour les métaux et les sulfates. Bien que ces minéraux puissent être relativement stables sous conditions oxydantes et à pH acide, plusieurs études expérimentales et de terrain montrent que leur stabilité dépend fortement des conditions de saturation et des paramètres géochimiques locaux (pH, Eh, saturation par rapport aux phases). Lorsque ces conditions se modifient, par exemple lors d'une baisse du niveau de la nappe phréatique ou d'un changement du régime hydrologique, certaines phases secondaires peuvent devenir sous-saturées et commencer à se dissoudre, libérant ainsi de manière retardée des métaux et des sulfates dans les eaux interstitielles (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Germain *et al.*, 2004; Lessard *et al.*, 2018; Skousen *et al.*, 2019). Les minéraux secondaires constituent donc un réservoir dynamique de métaux, jouant un rôle tampon dans l'évolution post-restauration de la chimie des eaux interstitielles (e.g., Blowes *et al.*, 1991; Jambor, 1994; Moncur *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2023).

2.2.4 Microbiologie du DMA

L'implication des microorganismes dans la formation du drainage minier acide a été reconnue dès le début du XXe siècle avec la découverte infirmée que certaines bactéries pouvaient tirer leur énergie de l'oxydation de composés inorganiques, tels que le fer et le soufre (e.g., Johnson et

Hallberg, 2003; Nordstrom et Alpers, 1997). Bien que l'oxydation des minéraux sulfureux se déroule suivant un mécanisme réactionnel chimique, les microorganismes jouent un rôle important dans la génération du DMA. Il apparaît clairement aujourd'hui que ces bactéries peuvent servir de catalyseurs dans les réactions d'oxydation de la pyrite et d'autres sulfures. (e.g., Edwards *et al.*, 1998; Schrenk *et al.*, 1998). De nombreuses communautés microbiennes acidophiles sont ainsi retrouvées à la surface des rejets miniers, notamment dans les stériles et les résidus de concentrateurs, où elles participent activement aux processus de génération du DMA (e.g., Baker et Banfield, 2003; Méndez-García *et al.*, 2015).

Dans des conditions optimales, ces bactéries peuvent influencer les concentrations des métaux dans les eaux de drainage minier. Leur impact dans formation ou l'atténuation du DMA peut être directe, par exemple par oxydation des sulfures (*Acidithiobacillus thiooxidans* ou *Thiobacillus thioparus*), ou encore de façon indirecte, par oxydation du fer ferreux en fer ferrique (*Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans*) (e.g., Johnson et Hallberg, 2003; Nordstrom, 2011). Par ailleurs, en condition anaérobies, certaines bactéries, dont les sulfato-réductrices, peuvent réduire le sulfate en sulfure dissout et former des sulfures métalliques insolubles (e.g., Muyzer et Stams, 2008; Neculita *et al.*, 2007). Les processus microbiens dominants dans les environnements miniers, responsables à la fois de la mobilisation et de l'atténuation des métaux toxiques, ont fait l'objet de nombreuses études intégrant des approches géochimiques et microbiologiques (e.g., Baker et Banfield, 2003; Méndez-García *et al.*, 2015).

Dans un DMA, l'ion Fe^{3+} est un accepteur d'électrons très répandu (équations 2.4 et 2.9). Cette réaction d'oxydation est fortement influencée par les micro-organismes qui accélèrent la vitesse d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} (Schrenk *et al.*, 1998). Plusieurs études ont indiqué que *Acidithiobacillus ferrooxidans* est l'espèce dominante qui influence la cinétique de dissolution des sulfures métalliques. L'espèce *AT. Ferrooxidans* est considérée comme typique des milieux oxydés car sa croissance est rapide en milieu de culture fait à base de drainage minier (e.g., Ehrlich *et al.*, 2002; Nordstrom et Southam, 1999). Également, d'autres espèces telles que *Leptospirillum ferrooxidans* ont été détectées dans les milieux naturels à faible pH (Edwards, 1999). Aussi, la vitesse d'oxydation de la pyrite est généralement contrôlée par l'étape d'oxydation Fe^{2+} en Fe^{3+} . L'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} est fortement contrôlée par le pH et par l'activité microbienne. À pH neutre à alcalin, l'oxydation abiotique du Fe^{2+} peut être relativement rapide, mais la faible solubilité du Fe^{3+} entraîne sa précipitation rapide sous forme d'oxyhydroxydes ferriques, limitant ainsi son

rôle comme oxydant des sulfures. En revanche, dans les environnements acides typiques du drainage minier acide (généralement $\text{pH} < 4-5$), des microorganismes acidophiles oxydants du fer, tels qu'*Acidithiobacillus ferrooxidans* ou *Leptospirillum spp.*, accélèrent considérablement l'oxydation biologique du Fe^{2+} et assurent la régénération du Fe^{3+} dissous, favorisant ainsi l'oxydation indirecte des sulfures (Nordstrom *et al.*, 2015; Johnson & Hallberg, 2005).

La Figure 2.3 illustre une cinétique typique d'oxydation bactérienne du Fe^{2+} obtenue dans des conditions expérimentales contrôlées en laboratoire, généralement réalisées en systèmes batch enrichis en bactéries acidophiles oxydantes du fer et maintenus dans des conditions acides favorables à leur activité (souvent pH entre 1,5 et 3,5 selon les espèces et les conditions expérimentales). La diminution progressive du Fe^{2+} avec le temps reflète sa conversion biologique en Fe^{3+} , un oxydant secondaire clé dans les mécanismes de génération du drainage minier acide (Nordstrom *et al.*, 2015). (Nordstrom *et al.*, 2015)

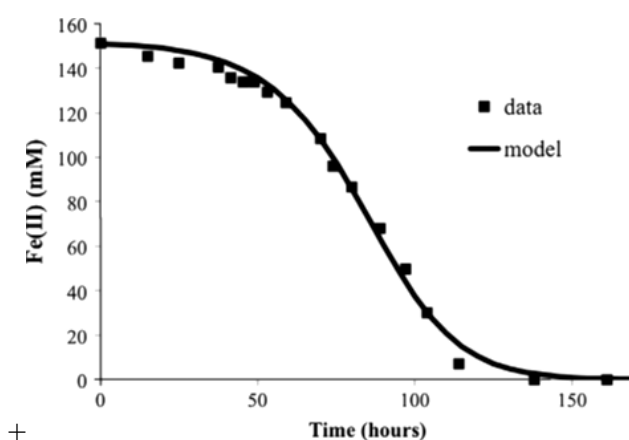


Figure 2.3 Courbe typique d'oxydation du Fe^{2+} (Nordstrom *et al.*, 2015)

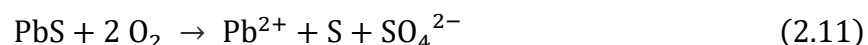
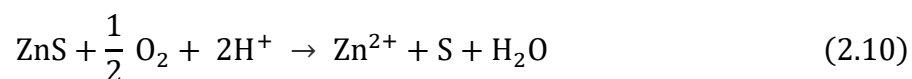
2.2.5 Drainage neutre contaminé

Le drainage neutre contaminé (DNC) désigne les eaux de drainage dont le pH est compris entre 6 et 9,5, et qui contiennent des espèces chimiques dissoutes, notamment du SO_4^{-2} et des métaux dissous issus de l'oxydation des minéraux sulfureux et dont les concentration dépassent les critères réglementaires (Nordstrom *et al.*, 2015). Le DNC apparaît dans des milieux où l'acidité associée à l'oxydation des sulfures a été suffisamment tamponnée par les carbonates et autres minéraux neutralisants pour maintenir le pH à des valeurs neutres.

Les mécanismes et les conditions de formation du DNC sont variés et dépendent des interactions entre processus d'oxydation des sulfures et neutralisation géochimique (e.g., Blowes *et al.*, 2014; MEND, 2004b; Plante, 2010). D'abord, l'oxydation des minéraux sulfurés génère de l'acidité, des métaux et du sulfate, mais les réactions avec les minéraux neutralisants de la gangue peuvent tamponner le pH des eaux interstitielles près de la neutralité, favorisant ainsi l'atténuation partielle de certains éléments dissous (Amos *et al.*, 2015; Nordstrom, 2011). Toutefois, lorsque le pH est tamponné à des valeurs proches de la neutralité, plusieurs métaux dissous notamment Cd, Co, Mn, Ni et Zn peuvent demeurer mobiles et atteindre, voire dépasser, les normes de qualité des eaux, leur précipitation sous forme d'hydroxydes ou de carbonates nécessitant généralement des conditions plus alcalines (Blowes *et al.*, 2014; Stumm et Morgan, 1996). Par exemple, le zinc et le nickel requièrent généralement des conditions modérément à fortement alcalines pour précipiter, bien que leur solubilité effective dépende fortement de la spéciation aqueuse et des phénomènes de complexation (e.g., Lindsay *et al.*, 2015; Nordstrom, 2011)

Un drainage minier neutre (DNC) peut s'installer (Bussière *et al.*, 2004 ; Awoh *et al.*, 2013 ; 2014):

- après l'oxydation de minéraux tels que la sphalérite (éq. 2.10) et la galène (éq. 2.11) qui sont des sulfures non générateurs d'acide suivant les réactions ci-dessous :



- après l'installation d'une barrière à l'oxygène limitant l'apport en O_2 , mais la présence de Fe^{3+} dissous peut soutenir une oxydation indirecte et la mobilisation de métaux, sans production d'effluent acide (Bussière *et al.*, 2004).
- Aussi, dans certaines conditions, un recouvrement en eau sur des résidus sulfureux peut générer un DNC. En effet, des essais en laboratoire ont montré que pour des couvertures d'eau stagnantes, les concentrations de métaux dissous (Cu, Fe, Ni, Pb et Zn) étaient généralement faibles et le pH se maintenait près de la neutralité, tandis que pour des couvertures une eau agitée (avec remise en suspension de particules), les teneurs en sulfates et métaux étaient plus élevées (Awoh *et al.*, 2013 ; 2014)

2.3 Méthodes de restauration de sites oxydés

Cette section met l'accent sur deux méthodes reconnues pour limiter le transport d'oxygène vers les résidus oxydés et générateurs d'acide. L'objectif de ces méthodes est de réduire l'alimentation en O₂ de la zone réactive où l'oxydation des sulfures entretient la production d'acidité et la mobilisation des métaux. La revue met l'accent sur la couverture monocouche combinée à une nappe phréatique surélevée (NPS) et les couvertures à effet de barrière capillaire (CEBC), puisqu'il s'agit de deux méthodes particulièrement pertinentes dans le contexte de cette étude. D'une part, elles visent directement le contrôle du principal mécanisme de génération du drainage minier acide, soit l'accès de l'oxygène aux résidus sulfureux réactifs. D'autre part, elles représentent des approches largement étudiées et appliquées au Québec et au Canada pour la restauration des résidus générateurs d'acide, incluant des contextes climatiques comparables au site du projet. Enfin, ces méthodes influencent directement les conditions hydriques et hydrogéochimiques (degré de saturation, position de la nappe, diffusion de l'oxygène, conditions redox), lesquelles sont au cœur des mécanismes étudiés dans ce travail et susceptibles de contrôler l'évolution de la qualité des eaux en phase post-restauration.

2.3.1 Nappe phréatique surélevée avec une couverture monocouche

La nappe phréatique surélevée (NPS) avec recouvrement monocouche (Figure 2.4), a été décrite pour la première fois dans le rapport de SENES (MEND Report 2.17.1, 1996) comme une méthode alternative aux couvertures multicouches pour contrôler le DMA en maintenant les résidus sulfureux saturés ou proches de la saturation afin de limiter l'apport d'oxygène dans les matériaux réactifs.

La méthode repose sur le fait que l'oxygène diffuse beaucoup moins dans l'eau que dans le gaz, si bien qu'un matériau minéralogiquement réactif maintenu saturé présentera des taux d'oxydation beaucoup plus faibles que lorsqu'il est exposé à l'air. Dans cette approche, le niveau de la nappe phréatique est volontairement surélevé de manière à ce que les résidus potentiellement oxydables restent en quasi-saturation permanente, diminuant ainsi l'infiltration de l'oxygène vers les sulfures. Une couverture monocouche (souvent fait de matériaux granulaires tels que sable ou gravier, ou résidus non oxydables) est alors placée au-dessus des rejets sulfureux et/ou oxydés comme protection contre l'évaporation et l'érosion, tout en favorisant la maintien de la saturation près de la surface (e.g., Bussière et Guittonny, 2021; Bussière *et al.*, 2022).

En outre, l'application de la technique de NPS recommande généralement de placer la nappe à une profondeur telle que la zone réactive reste saturée ou proche de saturation. Pour des résidus non oxydés, on recommande une nappe inférieure ou égale à $\frac{1}{2}$ AEV (Air Entry Value) sous la surface (Ouangrawa *et al.*, 2006), alors que pour des résidus oxydés, idéalement on suggère au contact direct entre les matériaux réactifs et la couverture (Pabst, 2021). La spécificité de chaque site minier va déterminer le design de la méthode.

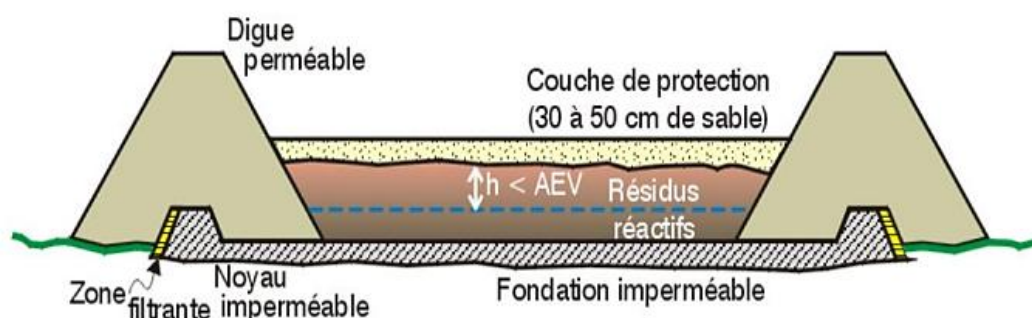


Figure 2.4 Modèle conceptuel d'une nappe phréatique surélevée dans les résidus réactifs pour réduire le drainage minier acide (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière *et al.*, 2004).

La figure 2.4, adaptée d'Aubertin *et al.* (1999), est une illustration de la technique de NPS. Plusieurs travaux en laboratoire, de terrain et de modélisation ont été réalisés pour expérimenter cette approche dans le cadre de la restauration de rejets oxydés et pour contrôler le DMA.

L'un des cas les plus documentés est l'application d'une couverture monocouche avec NPS au site abandonné d'Aldermac Mine (Québec, Canada). Ce site a généré d'importantes quantités de DMA avant restauration du fait de dépôts massifs de résidus sulfureux sans confinement adéquat (Maqsoud *et al.*, 2022). Dans le cadre de la restauration (2008-2009), une couverture monocouche granulaire d'environ 1 m d'épaisseur a été installée sur des zones confinées par des digues étanches, avec une nappe piézométrique maintenue au-dessus de l'interface résidus/couverture. L'installation s'est faite sur la zone nord du site, avec un réseau de piézomètres pour surveiller les niveaux d'eau et la chimie des eaux. Les résultats de surveillance hydrogéochimique ont montré que le système a maintenu les résidus sous saturation permanente, la production additionnelle de DMA a été efficacement contrôlée, et la qualité des eaux souterraines montrait une amélioration progressive après l'installation. Les mesures piézométriques ont montré que le système maintient

en permanence les résidus sous la nappe, empêchant ainsi l'oxydation supplémentaire des sulfures (*Guide de bonnes pratiques en restauration minière dans un contexte de changements climatiques*, 2022).

Dans le cadre de la restauration du site de Manitou (Québec, Canada), une monocouche de résidus non acidogènes provenant de la mine Goldex a été déposée sur les résidus sulfureux afin de rehausser la nappe phréatique et de maintenir un degré de saturation élevée des matériaux réactifs, limitant ainsi l'oxydation des sulfures et la génération de DMA (e.g., Demers *et al.*, 2009; Ethier *et al.*, 2018a; Maqsoud *et al.*, 2016).

Bien que la nappe phréatique surélevée (NPS) combinée à un recouvrement monocouche réduise l'apport d'oxygène en maintenant un degré de saturation élevée dans les résidus et en limitant ainsi l'oxydation des sulfures et la génération de DMA (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Ouangrawa *et al.*, 2010), sa performance demeure fortement contrôlée par la position de la nappe. Une baisse piézométrique (saisonnière/interannuelle) peut entraîner une désaturation, accroître la diffusion de l'oxygène et favoriser une reprise de l'oxydation sous la monocouche (e.g., Ethier, 2018; Pabst *et al.*, 2018). Ainsi, cette approche nécessite un suivi hydrogéologique rigoureux à long terme, incluant l'instrumentation, l'analyse continue des conditions hydriques et, au besoin, des interventions de gestion des eaux afin d'assurer sa performance (Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2004a)

Par ailleurs, même si l'oxydation est atténuée, des risques géochimiques à long terme peuvent subsister, notamment la mobilisation et ou la lixiviation de certains éléments selon les conditions redox, le pH et les fluctuations hydrologiques, justifiant une surveillance prolongée (e.g., Maqsoud *et al.*, 2022; Rey *et al.*, 2020). Les observations expérimentales confirment le rôle clé de la position de la nappe dans la réduction du flux d'oxygène et du DMA dans les dispositifs NPS avec monocouche (Broda *et al.*, 2021; Demers *et al.*, 2013), ainsi que les modélisations numériques soulignent l'importance de la nappe comme paramètre déterminant de performance. Enfin, certains designs intègrent des matériaux fins à forte rétention d'eau pour maintenir la saturation lors d'abaissements temporaires et l'usage de résidus désulfurés non générateurs d'acide comme monocouche peut renforcer l'effet barrière à l'oxygène (Demers *et al.*, 2008).

2.3.2 Couvertures avec effets de barrière capillaire

Les couvertures à effet de barrière capillaire (CEBC) sont des systèmes multicouches conçus pour limiter la migration de l'oxygène jusqu'aux résidus sulfureux, afin de réduire l'oxydation des sulfures et ainsi limiter la génération de drainage minier acide (DMA) (e.g., (Aubertin *et al.*, 1995). Les CEBC sont une autre approche de restauration qui consiste à recouvrir les résidus réactifs de plusieurs types de sols ou matériaux géosynthétiques (e.g., Aubertin *et al.*, 1995; Clément, 2023; Pabst *et al.*, 2018).

La performance d'une CEBC dépend du maintien d'un degré minimal de saturation (S_r) dans la couche de rétention d'eau (généralement $S_r > 85\%$), seuil au-delà duquel la conductivité gazeuse demeure fortement réduite, limitant ainsi le transport diffusif de l'oxygène. Le maintien de cette condition hydrique est essentiel pour assurer le fonctionnement attendu de la couverture et la validité des résultats obtenus lors de l'essai. (e.g., Aubertin *et al.*, 2015; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2001b; Nicholson *et al.*, 1989). La technique est utilisée en climat humide pour limiter la migration des gaz vers les résidus miniers réactifs (e.g., Aubertin *et al.*, 2000; Bussière, Aubertin, *et al.*, 2003; Kim et Benson, 2004).

La technique de couverture à effet de barrière capillaire repose sur le contraste des propriétés hydriques entre des matériaux superposés en conditions non saturées. Lorsqu'un matériau fin est placé au-dessus d'un matériau grossier, la différence de succion à l'interface limite le transfert de l'eau vers la couche sous-jacente, créant une barrière capillaire efficace (e.g., Bussière *et al.*, 2015; Ross, 1990). En pratique, une CEBC est constituée de plusieurs couches de matériaux de granulométries contrastées (généralement trois à cinq), chacune remplissant des fonctions spécifiques liées au contrôle hydrique et gazeux (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Nicholson *et al.*, 1989) (Figure 2.5).

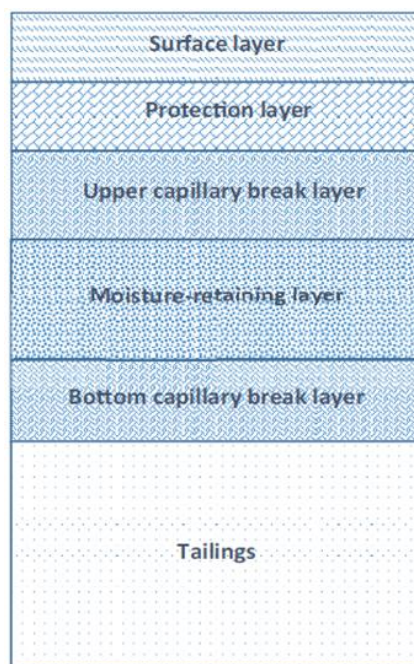


Figure 2.5 Schéma d'une CEBC (tiré de Demers et Pabst, 2021)

Par exemple, pour une CEBC de trois couches, la couche en profondeur est généralement constituée de matériel grossier et sert à créer une rupture capillaire (*bottom capillary break layer* ou *bottom CBL*). Une couche composée de particules fines avec une faible conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) est insérée au centre et joue un rôle de rétention d'humidité (*moisture retaining layer* ou MRL). Enfin, une couche protectrice formée de grains grossiers (*upper CBL*) est placée par-dessus la surface pour limiter l'évaporation (e.g., Aubertin, 1995; Bussière, 1999; Bussière et Guittonny, 2020). Dans le cas d'une CEBC à cinq couches, deux couches supérieures (*couche de surface* et *couche de protection*) apportent une protection supplémentaire contre les phénomènes naturels. Le nombre de couches et leurs matériaux peuvent varier en fonction de la situation; certaines couches peuvent être combinées et avoir plus d'un rôle (Demers et Pabst, 2021). La figure 2.5 présente une CEBC typique de cinq couches avec deux couches protection (*Protection Layer* et *Surface Layer*) placées par-dessus la couche CBL. Lors d'un écoulement vertical entre les couches vers la MRL, les différentes propriétés hydrauliques non saturées des trois couches créent un effet de barrière capillaire qui maintient une saturation élevée (> 85%) dans la MRL, ce qui limite significativement les flux d'oxygène (e.g., Bussière, 1999; Nicholson *et al.*, 1989).

Les méthodes de restauration par CEBC ou NPS avec couverture monocouche ont démontré une efficacité dans la réduction des flux d'oxygène vers les rejets. Cependant, ces techniques ne

garantissent pas nécessairement une bonne qualité des effluents, parce que d'autres processus géochimiques et hydrologiques peuvent continuer à générer des contaminants même avec un apport d'oxygène réduit (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Jamieson *et al.*, 2015; Nordstrom, 2011)

Sur des sites miniers où les résidus ont déjà été exposés longtemps à l'air avant la mise en place de la CEBC, la géochimie interstitielle des résidus est déjà altérée caractérisée par un pH faible et une accumulation de métaux et de sulfates dans les eaux interstitielles (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2010). Dans ces matériaux préoxydés, les processus d'oxydation indirecte et la dissolution de minéraux secondaires peuvent se poursuivre après l'installation du recouvrement, tandis que les eaux interstitielles déjà contaminées continuent de migrer vers l'extérieur (e.g., Jamieson *et al.*, 2015; Nordstrom, 2011). Par exemple, sur le site Lorraine (Témiscamingue) au Québec, même après la mise en place d'une CEBC et une réduction des flux d'oxygène en dessous de l'objectif de design (20-40 g O₂/m²/an), l'eau de sortie des drains avant traitement passif ne respecte toujours pas les critères de rejet québécois, malgré une amélioration hydrogéochimique notable avec le temps. Cela illustre bien que la CEBC seule ne suffit pas à rétablir une bonne qualité d'effluents à court terme (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Genty *et al.*, 2016).

Des expériences contrôlées en colonne réalisés par Clément (2023) ont montré que l'ajout de matériaux modifiés (par ex. amendements alcalins comme la dolomie ou géocomposite bentonitique) peut améliorer la qualité de l'eau en diminuant certaines concentrations métalliques, mais même avec ces modifications, les concentrations des sulfates restaient élevées sur de longues périodes (> 900 mg/L pendant plus d'un an). Également, des travaux de modélisation numérique couplant la migration d'eau, le transport de l'oxygène et les réactions géochimiques ont montré que sur des résidus oxydés à l'origine, une CEBC seule peut limiter l'oxygène, mais n'élimine pas complètement la production de contaminants dans l'effluent, surtout à court terme, car les réactions internes et les gradients chimiques continuent d'entraîner des concentrations élevées de métaux et de sulfates (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Molson *et al.*, 2008)

2.4 Outils de caractérisation post-restauration de sites oxydés

Il peut être difficile d'évaluer le comportement d'un site restauré tel qu'un parc à résidus oxydé et de suivre l'efficacité d'un recouvrement à grande échelle. Bien que ce suivi soit réalisable et obligatoire selon la loi, à l'aide d'une instrumentation appropriée (teneur en eau, flux d'oxygène, qualité des eaux), il demeure coûteux et opérationnellement exigeant (e.g., Aubertin *et al.*, 2015;

Bussière *et al.*, 2021). Cette présente quelques outils utilisés pour évaluer les sites oxydés restaurés.

Les modèles physiques et les essais en laboratoire (colonnes, lysimètres) constituent des outils régulièrement utilisés permettant de reproduire les conditions non saturées et d'évaluer les mécanismes de transfert hydrique et gazeux dans les recouvrements (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Stormont et Anderson, 1999). Par ailleurs, les modèles numériques couplant l'écoulement de l'eau, le transport de l'oxygène et les réactions géochimiques permettent également de mieux comprendre le comportement hydrogéochimique des recouvrements et d'évaluer l'efficacité des mesures de restauration ainsi que l'évolution à long terme du drainage minier (e.g., Amos *et al.*, 2015; Molson *et al.*, 2005, 2008 ; El-Affani *et al.*, 2025) . En complément, les approches de caractérisation minéralogique et géochimique demeurent essentielles pour évaluer le risque environnemental à long terme et comprendre la distribution spatiale des contaminants dans les résidus miniers, notamment par l'identification des phases secondaires et des processus de rétention ou de remobilisation des métaux (Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2010; Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCCC), 2020).

2.4.1 Essai cinétique en colonnes laboratoire

Les essais cinétiques sont très souvent utilisés pour l'évaluation du comportement géochimique des rejets miniers et pour suivre la qualité de l'eau dans différents contextes. Plusieurs types d'essais cinétiques sont utilisés dans l'industrie minière pour le contrôle et le suivi du DMA, chacun présentant des avantages et inconvénients (Bouzahzah *et al.*, 2014; Lapakko, 2002; MEND, 2001b, 2009). Les principaux essais cinétiques réalisés en laboratoires sont les cellules d'humidité et les colonnes. En plus de ces essais en laboratoire, les essais sur parcelles de terrain sont couramment utilisés pour la prédiction du DMA (Plante *et al.*, 2021; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009). Les paramètres généralement suivis incluent le pH, l'acidité/alcalinité, les concentrations en sulfates, ainsi que les métaux et métalloïdes dissous dans les eaux de lixiviation, puisqu'ils constituent des indicateurs clés de l'intensité des réactions d'oxydation des sulfures et du potentiel de génération du DMA (Paktunc, 1999; MEND, 2009; Dold, 2017). Le suivi de ces paramètres permet également d'apprécier l'efficacité des stratégies de restauration ou de limitation du DMA, notamment en évaluant leur capacité à réduire la mobilisation des contaminants et à améliorer la qualité des eaux générées (Demers *et al.*, 2015; Bussière *et al.*, 2009). Par ailleurs,

certaines essais cinétiques instrumentés permettent de quantifier la consommation d'oxygène et de suivre l'évolution des concentrations de gaz interstitiels, principalement O₂ et CO₂, fournissant ainsi des informations essentielles sur l'intensité des processus d'oxydation des sulfures, l'activité biogéochimique et l'efficacité des mécanismes limitant le transport diffusif de l'oxygène dans les systèmes restaurés (Elberling et al., 1994; Meldrum et al., 2001; Dagenais et al., 2005). Dans la pratique, les essais cinétiques consistent à soumettre les matériaux échantillonnés à des cycles de mouillage et séchage pendant une longue durée, puis à suivre les changements dans la qualité des lixiviats et dans la minéralogie des matériaux sujets à l'essai (e.g., Lottermoser, 2015; MEND, 2009; Villeneuve, 2004).

Pour le contexte de cette étude, nous ne présenterons que les essais cinétiques en colonnes de laboratoire. Les essais cinétiques en colonnes de laboratoire sont réalisés à partir des montages de colonnes fabriqués de PVC ou plexiglas, dans lesquels on introduit des rejets miniers. Plusieurs types d'essais en colonne sont disponibles avec des diamètres entre 5 à 60 cm, des hauteurs variant de 60 à 300 cm et la quantité du matériel utilisé pouvant atteindre plus d'une tonnes (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; MEND, 1991; Morin *et al.*, 1997). Le but principal des essais en colonne laboratoire est de simuler les conditions du terrain afin de déterminer le taux de production d'acide, de suivre la qualité de l'eau et à consolider les résultats des essais statiques (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Benzaazoua *et al.*, 1998). On applique ensuite un rinçage (continu ou discontinu), avec de l'eau distillée ou une autre solution aqueuse qui est récupérée après un temps de drainage plus ou moins long au bas de la colonne (Villeneuve, 2004). Dans certains cas, un niveau d'eau (ou une pression/succion d'eau correspondante) peut être maintenu à un endroit précis par rapport à la base de la colonne (e.g., Benzaazoua *et al.*, 2004; Bouzazhah *et al.*, 2014). Les colonnes peuvent être instrumentées à différentes hauteurs dans la colonne, permettant ainsi de mesurer certaines paramètres des rejets à caractériser (e.g., Aachib, 1997; Aubertin *et al.*, 1995). D'autres paramètres comme le niveau de la nappe d'eau, le débit d'écoulement et l'inoculation de microorganismes peuvent également être expérimentés ou contrôlés (Aachib *et al.*, 1993; Bussière *et al.*, 1997). Les essais en colonne de laboratoire ont l'avantage de pouvoir tester des scénarios de restaurations pour la prévention du DMA (e.g., Dagenais, 2005; Demers, 2008; Ouangrawa *et al.*, 2010). Bien que ces essais permettent d'évaluer le taux d'oxydation-neutralisation minéraux engagés dans le processus réactionnel, il est important de s'assurer que les minéraux solubles dans les conditions

de l'essai ont été lessivés avant d'arrêter l'expérience (Aubertin, Bussière et Bernier, 2002). La figure 6 montre l'exemple de colonnes d'essai au laboratoire.

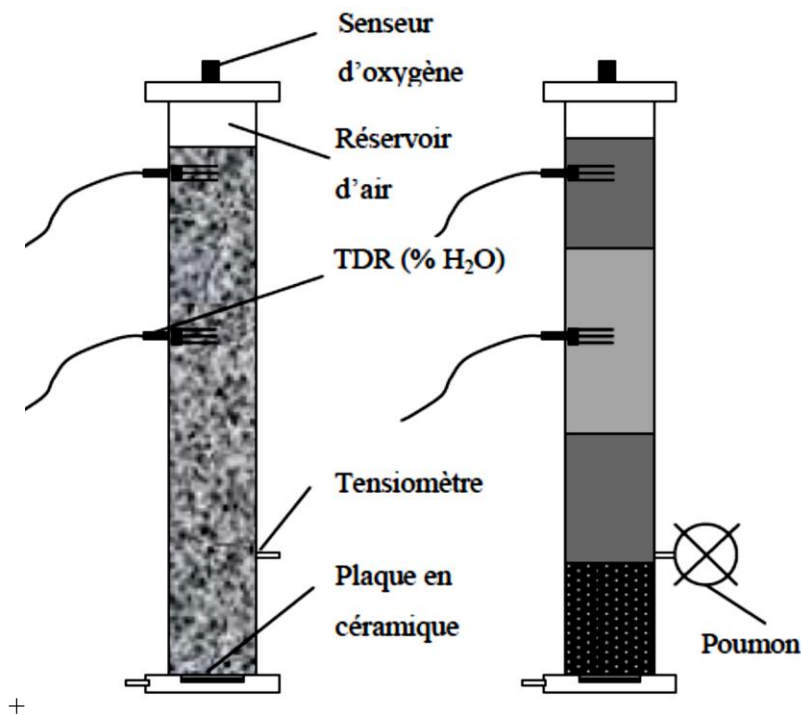


Figure 2.6 Schéma de colonnes d'essai pour des rejets et pour l'évaluation d'une couverture multicouche (tiré de Villeneuve, 2004).

On retient que, les essais en colonnes constituent des modèles physiques de laboratoire permettant de reproduire, à petite échelle et sous conditions contrôlées, certains processus hydrogéochimiques observés sur le terrain. Leur principal intérêt réside dans la possibilité de contrôler et de suivre les paramètres clés influençant le comportement des matériaux étudiés. Selon les objectifs poursuivis, ces essais sont utilisés pour évaluer le comportement géochimique des rejets miniers (e.g., Éthier, 2011; Wilson *et al.*, 2018), tester des procédés de traitement du drainage minier (Amos *et al.*, 2004; Ben Ali *et al.*, 2019) ou encore évaluer la performance de méthodes de restauration (e.g., Aubertin *et al.*, 1995; Demers *et al.*, 2008; Pabst *et al.*, 2017a). Les colonnes sont généralement instrumentées afin de suivre l'évolution des conditions hydriques et géotechniques, notamment la teneur en eau volumique (θ), la succion matricielle (ψ) et le degré de saturation (S_r), estimé à partir de la teneur en eau volumique (θ), de la porosité (n) (Larochelle. *et al.*, 2019) et la courbe de rétention d'eau (CRE) (Chapuis *et al.*, 2007).

Par ailleurs, pour un recouvrement de type CEBC, la configuration d'une colonne exige le maintien d'un degré minimal de saturation ($S_r > 85\%$) afin d'assurer un bon fonctionnement de la couverture, essentielle pour la qualité de résultats de l'essai (Aubertin *et al.*, 1995).

Finalement, le démantèlement des colonnes à la fin des essais, combiné à une caractérisation post-expérimentale des matériaux, permet de confronter les observations directes aux mesures enregistrées par les sondes et ainsi de valider les mécanismes interprétés durant l'essai (e.g., Bussière *et al.*, 2004; Maqsoud *et al.*, 2009).

2.4.2 Caractérisations minéralogiques et géochimiques

Les données de caractérisations minéralogiques et géochimiques sont importantes dans le suivi post-restauration notamment pour évaluer l'évolution chimique des matériaux et l'efficacité des mesures de restauration (ex. couvertures, amendements, contrôle hydrique). Ces analyses minéralogiques et géochimiques des rejets oxydés sont déterminantes dans la compréhension de leurs comportements à long terme (e.g., Jambor, 1994; Seal II et Foley, 2002). La qualité des eaux du DMA est liée aux réactions minéralogiques (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Plumlee, 1997). Plusieurs minéraux secondaires peuvent apparaître lors de l'oxydation des sulfures, entraînant une séquestration temporaire ou permanente de certains métaux (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015; Plumlee, 1997). La qualité des eaux d'exfiltration est la résultante des mécanismes réactionnels qui gouvernent l'altération des sulfures, la neutralisation d'acide, de la vitesse relative de ces réactions et de l'accessibilité des minéraux qui contribuent à ces réactions (Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 1996). La caractérisation minéralogique et l'analyse chimique peuvent permettre d'expliquer comment la signature chimique des eaux et des solides associés à un gisement minéral sont intimement liées.

Dans un contexte de restauration minière, les caractérisations minéralogiques et géochimiques constituent des outils essentiels du suivi post-restauration puisqu'elles permettent d'évaluer l'évolution des matériaux réactifs, la stabilité des phases secondaires et l'efficacité des mesures de contrôle du drainage minier acide (DMA), notamment les recouvrements, amendements et stratégies de contrôle hydrique ((Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCCC), 2020 ; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009; Aubertin *et al.*, 2002). Le suivi post-restauration repose généralement sur une approche intégrée combinant le suivi géochimique des eaux de surface et souterraines, la caractérisation

minéralogique des matériaux en place ainsi que des essais cinétiques afin de relier l'évolution de la qualité des eaux aux processus de dissolution, de précipitation, de neutralisation et de mobilité des contaminants (Paktunc, 1999; Demers *et al.*, 2015; Dold, 2017). Dans le contexte québécois, les travaux menés par le groupe IRME–UQAT–Polytechnique ont démontré que l'évaluation de la performance des systèmes restaurés, notamment les couvertures avec effet de barrière capillaire (CEBC), nécessite de coupler le suivi hydrogéologique, les mesures de saturation, les flux d'oxygène et la caractérisation géochimique afin de mieux comprendre les mécanismes contrôlant l'évolution post-restauration des résidus réactifs (Dagenais *et al.*, 2005; Bussière *et al.*, 2003; Molson *et al.*, 2008). Des travaux plus récents réalisés au Québec et au Canada montrent également que l'utilisation de matériaux modifiés ou désulfurés dans les systèmes de recouvrement peut améliorer le contrôle de l'oxydation des sulfures et la performance à long terme des couvertures, renforçant ainsi la pertinence d'une approche intégrée couplant caractérisation minéralogique, suivi géochimique et modélisation hydrogéochimique réactive (Boulanger-Martel *et al.*, 2021; Larochelle *et al.*, 2019; Maqsood *et al.*, 2021).

Les techniques minéralogiques et microanalytiques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie dispersive en énergie (MEB-EDS), ainsi que les analyses synchrotron de type fluorescence X (μ -XRF) et spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES/EXAFS), constituent des outils essentiels pour identifier les phases primaires réactives (p. ex., sulfures résiduels) et les phases secondaires formées lors de l'altération des rejets miniers (oxydes et oxyhydroxydes de Fe, sulfates secondaires, carbonates), lesquelles contrôlent souvent la mobilité des contaminants et la chimie des eaux post-restauration (Paktunc, 1999; Walker *et al.*, 2005; Jamieson *et al.*, 2015). (Walker *et al.*, 2005) Ces approches permettent également de suivre l'évolution spatio-temporelle des assemblages minéraux en réponse aux conditions hydrogéochimiques imposées par les mesures de restauration, notamment les recouvrements limitant l'intrusion d'oxygène, et de mieux comprendre les mécanismes de dissolution, de passivation, de précipitation et de coprécipitation responsables des signatures observées dans les eaux de drainage (Bussière *et al.*, 2003; Molson *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2023).

2.4.3 Analyses synchrotron

Les analyses synchrotron, en particulier μ -XRF et XANES, offrent un niveau de résolution supplémentaire en permettant de déterminer l'état d'oxydation et la spéciation fine des métaux et

métalloïdes (p. ex., As, Fe, S), établissant ainsi un lien direct entre minéralogie et géochimie, essentiel pour comprendre les mécanismes de production ou d'atténuation du DMA dans les systèmes restaurés (Walker *et al.*, 2005; Jamieson *et al.*, 2015).

La compréhension approfondie des processus géochimiques et minéralogiques qui se produisent au sein des rejets oxydés sous des couvertures dans le cadre de restauration, particulièrement après des décennies, reste un domaine de recherche actif et crucial pour optimiser la performance des méthodes de restauration à long terme (Moncur *et al.*, 2005). L'application de techniques avancées basées sur le rayonnement synchrotron offre une opportunité unique d'investiguer la spéciation des métaux et la minéralogie des phases solides à l'échelle micrométrique (Carbone *et al.*, 2011). Cette approche permet de caractériser les phases sulfurées et oxydées, offrant ainsi des informations essentielles sur la stabilité géochimique des rejets et l'efficacité de ces méthodes de restauration au fil du temps (Lindsay *et al.*, 2015). L'impact à long terme de ces couvertures sur la mobilité des éléments traces et la réactivité des minéraux résiduels n'est pas entièrement compris, nécessitant des analyses détaillées des interactions complexes entre les rejets, les matériaux de couverture et l'environnement hydrologique (Zhang *et al.*, 2023). Dans le cadre de ce projet, ces techniques offrent une approche de pointe pour comprendre les mécanismes de transformation minéralogique, la distribution des concentrations des métaux et ainsi mieux évaluer la performance à long terme du recouvrement. Elles apparaissent comme une alternative d'analyse de la spéciation des contaminants (métaux) dans des phases minéralogiques complexes, y compris les phases amorphes ou mineures difficilement détectables par d'autres techniques (Salvarredy-Aranguren *et al.*, 2008).

La présente section propose une revue actualisée des techniques basées sur le rayonnement synchrotron appliquées à la caractérisation des rejets miniers oxydés et à l'évaluation des processus contrôlant les concentrations des éléments traces dans un contexte de restauration. Bien que les applications spécifiquement centrées sur des rejets oxydés sous CEBC demeurent encore limitées dans la littérature, plusieurs travaux démontrent la pertinence de ces approches pour documenter l'évolution minéralogique et géochimique des rejets restaurés. Les méthodes telles que la micro-fluorescence X (μ -XRF) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES/EXAF) permettent d'obtenir une cartographie à haute résolution et une information de spéciation essentielle pour identifier les phases porteuses (p. ex. oxyhydroxydes de Fe, sulfates secondaires) et mieux comprendre les mécanismes d'immobilisation ou de relargage des contaminants (e.g., Loredó-Portales *et al.*, 2020; Rahimabadi *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2023). Ainsi, l'intégration de

ces outils contribue à renforcer l'interprétation des processus post-restauration et à soutenir l'évaluation de l'efficacité à long terme des CEBC comme approche de gestion durable des résidus miniers. Les analyses synchrotron, comme illustré par la figure 2.7 tirée de Sedigh et al. (2020), reposent sur l'utilisation de faisceaux de rayons X hautement collimatés et intenses permettant une résolution spatiale et énergétique exceptionnelle.

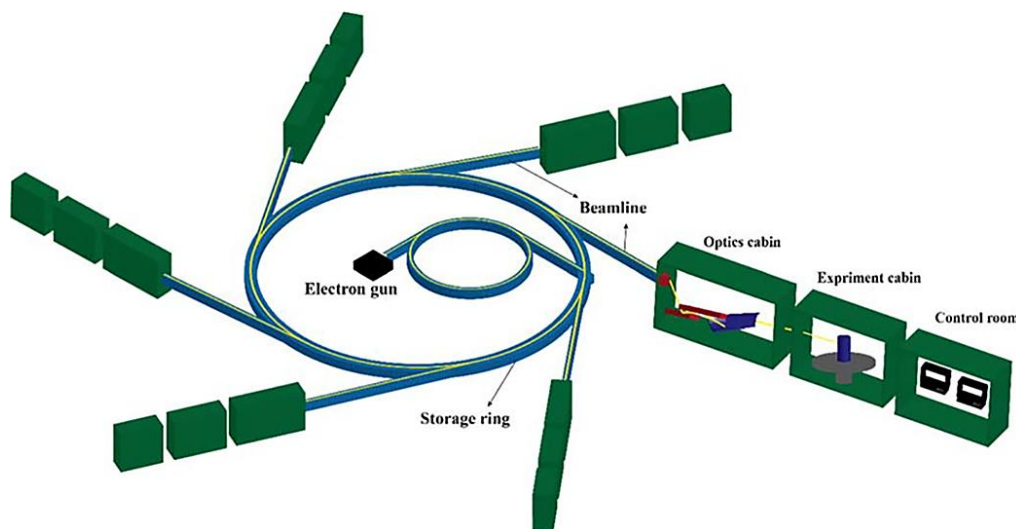


Figure 2.7 Revue des applications synchrotron à la caractérisation des matériaux, spectrométrie des rayons X, tirée de Sedigh et al. (2020)

La μ XRF permet la cartographie élémentaire à l'échelle micrométrique, offrant une visualisation détaillée de la distribution des métaux (Fe, Zn, Ni, As, U) dans des matrices complexes comme les résidus sulfureux. En parallèle, la spectroscopie XANES fournit des informations sur la spéciation chimique et l'état d'oxydation des éléments, ce qui est crucial pour évaluer la stabilité des phases ferriques secondaires et des minéraux porteurs de contaminants (e.g., Smieska *et al.*, 2023; Yang et Chen, 2025). Ces approches intégrées permettent de relier la composition élémentaire à la dynamique géochimique du site Lorraine.

Au Canadian Light Source (CLS) à Saskatoon, la ligne de lumière BioXAS-Imaging est un beamline multi-résolution combinant cartographie par fluorescence X (XRF), ainsi que les spectrométries d'absorption XAS (XANES/EXAFS), permettant de caractériser la distribution élémentaire et la spéciation chimique des éléments lourds à haute résolution spatiale dans des échantillons complexes. Le BioXAS-Imaging opère entre environ 5 et 21 keV et peut être utilisé en modes macro et micro pour obtenir des cartes élémentaires suivies de mesures μ -XANES ciblées sur des zones d'intérêt identifiées dans les cartes XRF, ce qui rend possible l'identification des

états d'oxydation et des phases minérales de contaminants à l'échelle micrométrique dans des matrices hétérogènes (e.g., Canadian Light Source, 2025; Vu *et al.*, 2024).

Ces capacités ont été exploitées pour étudier des contaminants métalliques dans des résidus miniers et des tailings. Par exemple, Situm *et al.* (2020) ont développé une méthodologie de cartographie par μ XRF suivie de μ -XANES pour déterminer la distribution et la spéciation chimique d'uranium à très faible concentration dans des résidus de l'installation de gestion des résidus de McClean Lake (JEB TMF, Saskatchewan). Cette approche a mis en évidence la puissance combinée de la cartographie élémentaire et de la spectroscopie d'absorption pour caractériser des espèces métalliques dans des matrices de déchets sulfatés complexes (e.g., Canadian Nuclear Safety Commission, 2018; Foster *et al.*, 2011; Hayes *et al.*, 2014)

Plusieurs études ont utilisé des spectroscopies synchrotron (μ -XRF, μ -XANES, EXAFS) pour déterminer la spéciation des éléments métalliques à l'échelle micrométrique dans des rejets et sols miniers oxydés (e.g., Hayes *et al.*, 2014; Henderson *et al.*, 2014; Nieva *et al.*, 2019). Ces approches permettent notamment d'identifier des phases secondaires d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse qui jouent un rôle crucial dans l'immobilisation des métaux libérés par la dissolution oxydative des sulfures (phyto- ou abiotiques) et de contraindre leurs environnements chimique et structuraux (eg., Bao *et al.*, 2022; Lopes *et al.*, 2021; Monico *et al.*, 2020; Nieva *et al.*, 2019).

Nicholls (2025) a utilisé la cartographie XANES et la microscopie de fluorescence X pour étudier la spéciation du cobalt dans des résidus riches en pyrite, montrant que le Co est majoritairement associé à des phases ferriques secondaires, influençant ainsi sa mobilité. De même, Hudson-Edwards *et al.* (2013) ont utilisé des analyses synchrotron XANES pour caractériser la spéciation de l'As dans des phases ferriques secondaires formées lors de l'altération de rejets miniers (schwertmannite dans cette étude), démontrant le rôle des oxyhydroxydes de Fe dans la stabilisation des métaux en phase solide dans des environnements oxydés liés aux rejets aurifères.

Dans le contexte de sites restaurés, les techniques synchrotron offrent un potentiel unique pour explorer les interfaces critiques entre les zones oxydées et réduites des résidus. Elles permettent notamment de déterminer si les métaux (Fe, Ni, Zn, Cu) sont piégés dans des phases ferriques stables ou remobilisés dans la zone capillaire, et d'identifier les minéraux secondaires responsables de la rétention du soufre et du fer.

2.5 Suivi de la qualité des eaux post-restauration

La surveillance de la qualité de l'eau sur les sites restaurés est cruciale pour évaluer l'efficacité de la restauration (El Hamidi *et al.*, 2025). En effet, comme indiqué dans les sections précédentes, l'oxydation des minéraux sulfurés constitue un processus majeur de dégradation de la qualité des eaux souterraines, particulièrement exacerbée par les activités minières, même après restauration. Dans ce contexte, la mise en œuvre de programmes de suivi rigoureux est indispensable pour évaluer l'efficacité à long terme de ces méthodes de restauration et pour détecter toute réactivation des processus d'oxydation (Bussière *et al.*, 2021). La complexité est plus accentuée dans le cas de restauration des sites présentant des résidus préalablement oxydés, où la remobilisation d'éléments séquestrés dans des phases secondaires avant la mise en place d'une couverture peut influencer la géochimie des eaux interstitielles.

Le suivi et la surveillance de ces sites restaurés doit donc considérer les interactions complexes entre l'oxydation continue des sulfures, la dissolution des phases secondaires et la mobilité des contaminants, afin d'assurer l'efficacité à long terme des mesures de confinement. Cette surveillance doit intégrer une approche multidisciplinaire afin d'évaluer non seulement la performance des couvertures mais aussi les évolutions géochimiques sous-jacentes qui peuvent impacter la qualité de l'eau sur le long terme (Lindsay *et al.*, 2015). La compréhension de ces mécanismes géochimiques est donc primordiale pour le développement de stratégies de surveillance robustes, capables de détecter précocement les altérations de la qualité de l'eau et d'adapter les mesures de restauration (e.g., Jiao *et al.*, 2023; Kaasalainen *et al.*, 2019; Zappala *et al.*, 2025). De plus, il est impératif de surveiller la variabilité temporelle des concentrations en polluants ainsi que les changements géochimiques à long terme pour obtenir des résultats représentatifs de la zone étudiée et des variations environnementales (e.g., Clemente et Huntsman, 2019; Ghosh et Panigrahi, 2024; Sullivan et Drever, 2001). L'intégration d'outils hydrogéologiques et géochimiques est fortement recommandée pour une caractérisation complète et une évaluation de la qualité de l'eau dans ces environnements complexes.

2.5.1 Méthodes de suivi

Pour répondre à ces exigences, une méthodologie de suivi de la qualité des eaux est très souvent développée, intégrant des mesures in situ et des analyses en laboratoire pour une caractérisation complète des paramètres physico-chimiques et des concentrations en contaminants (Bussière *et al.*,

2021). Cette approche comprend l'échantillonnage des eaux souterraines et de surface, ainsi que l'analyse des éléments chimiques présents, afin d'établir un diagnostic précis de l'état du site et de détecter d'éventuelles altérations géochimiques (e.g., Gouvernement Canada, 2022; Lindsay *et al.*, 2009). Le suivi implique également l'utilisation d'organismes vivants (par exemple, des invertébrés ou des poissons) comme indicateurs de la qualité de l'eau (Environnement Canada, 2001). Une évaluation continue des processus d'oxydation des sulfures et des effets de la remobilisation des métaux est essentielle pour la mise en œuvre de cette surveillance (e.g., Gunsinger *et al.*, 2006; Moncur *et al.*, 2015).

2.5.2 Paramètres de suivi

Les paramètres de suivi post-restauration varient selon le type de site restauré, les contaminants présents et les objectifs de restauration, mais visent généralement à évaluer la qualité des eaux, la stabilité géochimique des matériaux et la récupération des fonctions écologiques du milieu (Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009; Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCCC), 2020). Dans le contexte des sites miniers restaurés, le suivi repose généralement sur une combinaison de paramètres physico-chimiques, biologiques et écotoxicologiques afin d'évaluer à la fois les performances environnementales du système restauré et les risques résiduels de contamination (Gouvernement du Canada, 2022; Aubertin *et al.*, 2002).

- Paramètres physico-chimiques : le suivi inclut généralement le pH, la température, la conductivité électrique, le potentiel redox (Eh), l'oxygène dissous, la turbidité, les matières en suspension, les sulfates, l'alcalinité/acidité et les concentrations en métaux dissous (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, etc.), paramètres reconnus comme indicateurs de l'évolution du drainage minier acide et de la mobilité des contaminants (Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009; Dold, 2017; Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCCC), 2020).
- Paramètres biologiques : l'évaluation biologique peut inclure la diversité et l'abondance des communautés aquatiques (macro invertébrés benthiques, phytoplancton, poissons), la présence d'espèces indicatrices de perturbation ainsi que la bioaccumulation des contaminants dans les organismes aquatiques, afin d'évaluer la récupération écologique du milieu restauré et les effets biologiques résiduels (Gouvernement du Canada, 2022;

Environment and Climate Change Canada, 2018, Canadian Environmental Quality Guidelines, 2012).

- Paramètres écotoxicologiques : des essais de toxicité aiguë ou chronique sur l'eau et les sédiments sont fréquemment utilisés afin d'évaluer les effets potentiels des contaminants résiduels sur les organismes aquatiques, incluant la présence de substances toxiques persistantes ou bioaccumulables (Gouvernement du Canada, 2022; Canadian Environmental Quality Guidelines, 2007). Dans le contexte minier canadien, ces approches sont souvent combinées aux suivis physico-chimiques afin d'obtenir une évaluation intégrée de la performance post-restauration (Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009).

2.6 Synthèse d'outils de caractérisation post-restauration des sites oxydés

La caractérisation post-restauration d'un site minier oxydé nécessite une approche intégrée combinant essais géochimiques, caractérisation minéralogique, suivi hydrogéologique, mesures des gaz interstitiels et outils micro-spectroscopiques. Les essais statiques et cinétiques permettent d'évaluer le potentiel résiduel de génération d'acidité et l'évolution de la qualité des lixiviats, tandis que la minéralogie, le MEB-EDS et les analyses synchrotron permettent d'identifier les phases sources ou puits de contaminants. Les mesures hydriques et de consommation d'oxygène sont essentielles pour vérifier si les milieux restaurés, notamment les CEBC, limitent effectivement le transport d'O₂ vers les résidus sulfureux.

Le tableau 2.1 présente un résumé de la revue de littérature des outils majeurs de caractérisation déjà utilisés dans le cadre d'évaluation de sites restaurés.

Tableau 2.1 Synthèse des principaux outils de caractérisation post-restauration des sites miniers oxydés

Outil / approche	Principe / paramètres suivis	Rôle post-restauration	Résultats spécifiques obtenus dans la littérature	Références recommandées
Essais cinétiques en colonnes de laboratoire	Mise en contact contrôlée des résidus avec eau/air; suivi pH, sulfates, alcalinité/acidité, métaux dissous.	Évaluer la réactivité géochimique résiduelle et l'évolution des lixiviats après restauration.	Demers et al. (2015) montrent, au Québec, que des mélanges boues de traitement DMA-résidus/stériles peuvent être évalués par essais cinétiques pour limiter la génération acide et améliorer la qualité des lixiviats.	Demers <i>et al.</i> (2015); Price/MEND (2009); Dold (2017).
Essais statiques (ABA, NAG, soufre total, CNP)	Détermination du potentiel acidogène et neutralisant.	Classer les matériaux et établir le risque résiduel de DMA.	MEND recommande une approche intégrée combinant essais statiques, minéralogie et essais cinétiques; Parbhakar-Fox & Lottermoser montrent qu'une approche uniquement statique peut mener à des erreurs d'interprétation.	Price/MEND (2009); Parbhakar-Fox et Lottermoser (2015).
Analyses chimiques des lixiviats / eaux interstitielles	pH, Eh, CE, sulfates, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, alcalinité/acidité.	Suivre la qualité des eaux post-restauration et la mobilité résiduelle des contaminants.	Les paramètres chimiques permettent de relier la qualité des eaux aux processus d'oxydation des sulfures, neutralisation et mobilité métallique.	Price/MEND (2009); Demers <i>et al.</i> (2015); MRNF/MELCCFP.

Tableau 2.1 Synthèse des principaux outils de caractérisation post-restauration des sites miniers oxydés (suite)

Outil / approche	Principe / paramètres suivis	Rôle post-restauration	Résultats spécifiques obtenus dans la littérature	Références recommandées
DRX / XRD	Identification des phases cristallines (sulfures, carbonates, gypse, goethite, jarosite).	Identifier les phases sources d'acidité et les phases secondaires contrôlant les métaux.	Paktunc (1999) montre que les contraintes minéralogiques influencent fortement la prédiction du DMA; Hammarstrom et al. (2005) démontrent le rôle des sulfates secondaires.	Paktunc (1999); Hammarstrom et al. (2005); Dold (2017).
MEB-EDS / microscopie optique	Observation des textures d'altération et associations minérales.	Comprendre passivation, coprécipitation/adsorption et remobilisation des métaux.	Walker et al. démontrent la spéciation complexe de l'As dans les oxydes ferriques de Giant Mine (Canada).	Walker <i>et al.</i> (2005); Jamieson <i>et al.</i> (2015).
Minéralogie automatisée (QEMSCAN / MLA / EPMA)	Quantification des phases et textures réactives.	Quantifier les phases porteuses de contaminants et améliorer la prédiction du drainage.	La caractérisation minéralogique avancée améliore la compréhension des risques géochimiques et la conception de la restauration.	Jamieson <i>et al.</i> (2015); Parbhakar-Fox & Lottermoser (2015).
Analyses synchrotron (μ-XRF, μ-XRD, XANES, EXAFS)	Détermination de la spéciation fine et état d'oxydation des métaux.	Identifier les formes chimiques porteuses des contaminants.	Walker et al. utilisent μ-XANES/μ-XRD pour identifier la spéciation de l'As dans les résidus de Giant Mine.	Walker <i>et al.</i> (2005; 2015); Canadian Light Source (2025).

Tableau 2.1 Synthèse des principaux outils de caractérisation post-restauration des sites miniers oxydés (suite)

Outil / approche	Principe / paramètres suivis	Rôle post-restauration	Résultats spécifiques obtenus dans la littérature	Références recommandées
Gaz interstitiels et consommation d'oxygène	Mesure O ₂ /CO ₂ dans les pores et flux/consommation d'O ₂ .	Vérifier si la restauration limite réellement l'accès à l'oxygène.	Elberling et al. relient les flux d'O ₂ aux taux d'oxydation des sulfures; travaux québécois sur CEBC documentent la réduction du transport diffusif d'O ₂ .	Elberling <i>et al.</i> (1994); Dagenais <i>et al.</i> (2005); Bussière <i>et al.</i> ; (2009).
Instrumentation hydrogéologique	Piézométrie, teneur en eau, succion, température.	Vérifier le maintien de la saturation et le fonctionnement hydrique du système restauré.	Zhan et al. montrent le suivi d'une CEBC au parc LTA comme barrière à l'oxygène.	Zhan <i>et al.</i> (2009); Bussière <i>et al.</i> (2003); Boulanger-Martel <i>et al.</i> (2021).
Bilan hydrique / évaluation hydrologique	Quantification des flux : précipitation, infiltration, évapotranspiration, drainage, stockage.	Vérifier si les conditions hydriques favorisent le contrôle du DMA.	Les travaux québécois montrent que le comportement hydrique contrôle directement la saturation de la couche de rétention d'eau et la performance des CEBC.	Aubertin <i>et al.</i> (2002); Fala <i>et al.</i> (2005) ; Bussière et al. (2003).
Modélisation géochimique (PHREEQC / Visual MINTEQ / GWB)	Spéciation aqueuse, indices de saturation, dissolution/précipitation.	Interpréter les mécanismes géochimiques contrôlant la qualité des eaux.	Permet d'évaluer si Fe, sulfates, Ca, Ni, etc. sont contrôlés par gypse, carbonates, oxyhydroxydes ferriques ou adsorption/coprécipitation.	Parkhurst & Appelo (2013); (Gustafsson, 2016); Molson <i>et al.</i> (2008); Dold (2017).

Tableau 2.1 Synthèse des principaux outils de caractérisation post-restauration des sites miniers oxydés (suite)

Outil / approche	Principe / paramètres suivis	Rôle post-restauration	Résultats spécifiques obtenus dans la littérature	Références recommandées
Indices de saturation minérale	Calcul SI (>0 précipitation; <0 dissolution).	Vérifier les contrôles minéralogiques sur les eaux post-restauration.	Souvent utilisés pour démontrer le contrôle du gypse, ferrihydrite, goethite, calcite, jarosite, etc.	Nordstrom & Alpers (1999); Dold (2017).
Modélisation hydrogéologique / transport réactif	Simulation écoulement, saturation, O ₂ , transport des solutés.	Tester des scénarios long terme de performance post-restauration.	Molson et al. démontrent l'utilité des modèles couplés pour évaluer la réduction de diffusion d'O ₂ sous recouvrement.	(Aubertin <i>et al.</i> , 1995; Fala <i>et al.</i> , 2005; Molson <i>et al.</i> , 2012).
Caractérisation microbiologique	qPCR, ADN environnemental, métagénomique, activité microbienne.	Évaluer le rôle biotique dans oxydation des sulfures et cycle Fe–S.	Les microorganismes acidophiles accélèrent l'oxydation; certaines communautés peuvent favoriser l'atténuation via réduction des sulfates.	Johnson & Hallberg (2005); Blowes <i>et al.</i> (2014); Mendez-Garcia <i>et al.</i> (2015).
Extractions séquentielles / sélectives	Fractionnement des métaux entre phases opérationnelles.	Évaluer mobilité potentielle et phases porteuses.	Tessier et al. proposent une méthode canadienne de référence pour le fractionnement des métaux traces.	Tessier <i>et al.</i> (1979); Walker <i>et al.</i> (2005)
Évaluation de performance hydrogéologique des restaurations par CEBC/NPS	Combinaison de piézométrie, saturation, succion, profils O ₂ /CO ₂ , humidité.	Vérifier si les conditions nécessaires à la limitation de l'O ₂ sont maintenues.	Les travaux québécois montrent que la performance dépend du maintien d'une forte saturation dans la couche de rétention d'eau.	Aubertin <i>et al.</i> (2002); Bussière <i>et al.</i> (2003); Zhan <i>et al.</i> (2009); Boulanger-Martel <i>et al.</i> (2021).

2.7 Restauration du site Lorraine

Le site de la mine Lorraine, dont la restauration a débuté en 1998, fait partie des premiers sites miniers abandonnés au Québec sous la responsabilité du MRNF à avoir été restaurés. Dans cette ancienne mine, les résidus étaient principalement composés de pyrrhotite avec de la pyrite, de la chalcoppyrite et de la pentlandite. La mine Lorraine a été exploitée de 1964 à 1968 et laissée à l'abandon plusieurs décennies. Le parc à résidus a généré du DMA et des contaminations en sulfate (environ 2700 mg/l), Fe (7000 mg/l), Ni (11 mg/l), et Zn (0,3 mg/l). Le parc à résidus qui se trouve sur le site Lorraine consiste en un bassin de 15,5 ha contenant 600 000 tonnes de résidus acides. Les résidus sont stockés dans des conditions d'oxydoréduction variables sur le site. La nappe phréatique affleure dans le secteur nord du site, tandis que la nappe phréatique est située à quelques mètres sous la surface dans le secteur sud du site. Ces deux zones sont séparées par une zone intermédiaire où les résidus sont soumis à une remontée graduelle de la nappe phréatique du sud vers le nord (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Dagenais *et al.*, 2001; Genty *et al.*, 2016; Hotton *et al.*, 2020; Potvin *et al.*, 2009).

Le programme de restauration du site Lorraine, mis en œuvre par le MRNF afin de limiter la génération du DMA et réduire les contaminations environnementales associées, a été réalisé progressivement à partir d'un ensemble de mesures intégrées de restauration géotechnique, hydrogéologique et géochimique documentées dans les rapports techniques du ministère (MRNF) et les travaux subséquents de suivi post-restauration (MRNF, 1996; Dagenais *et al.*, 2005). Les principales étapes du programme comprenaient :

- le démantèlement des infrastructures minières existantes et la gestion sécuritaire des matériaux résiduels (MRNF, 1996) ;
- la récupération et la gestion des épanchements de résidus miniers et des sols contaminés afin de limiter les sources résiduelles de contamination (MRNF, 1996) ;
- l'adoucissement des talus ainsi que l'amendement des sols naturels afin d'améliorer la stabilité physique et favoriser l'établissement de conditions propices à la restauration du site (MRNF, 1996) ;
- la mise en place d'une CEBC destinée à limiter l'intrusion d'oxygène vers les résidus sulfureux réactifs, conformément aux critères de conception développés au Québec pour le

contrôle du DMA. Les flux d'oxygène mesurés sont demeurés conformes aux objectifs de conception et, dans certains cas, inférieurs aux seuils ciblés ($\approx 20\text{--}40 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) (Nastev & Aubertin, 2000; Aubertin et al., 2002; Dagenais et al., 2005) ;

- la construction d'un système de traitement passif constitué notamment de drains dolomitiques localisés au sud et à l'ouest du parc à résidus afin de traiter les exfiltrations contaminées collectées au pied de la digue (MRNF, 1996).

La CEBC installée dans le cadre de la restauration du site Lorraine est constituée de trois couches illustrées à la figure 2.8:

- une couche de sable de 30 cm d'épaisseur placée à la base du recouvrement donc au-dessus des résidus,
- une couche de 50 cm de silt au-dessus de la couche de sable ;
- une couche de 30 cm de sable et gravier.

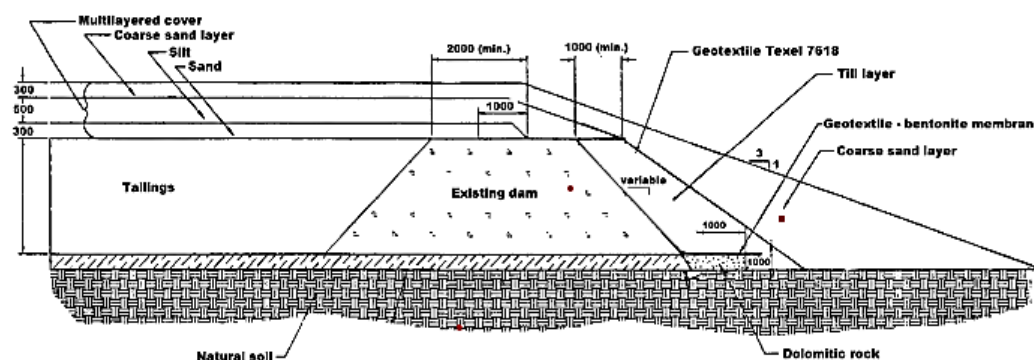


Figure 2.8 Coupe transversale CEBC construite à Lorraine adjacent à la digue (Dagenais et al., 2001)

Plusieurs puits d'observation et piézomètres ont été installés sur la CEBC afin de pouvoir suivre l'évolution des qualités d'eau dans le parc à résidus, qui sont illustrés à la figure 2.9.

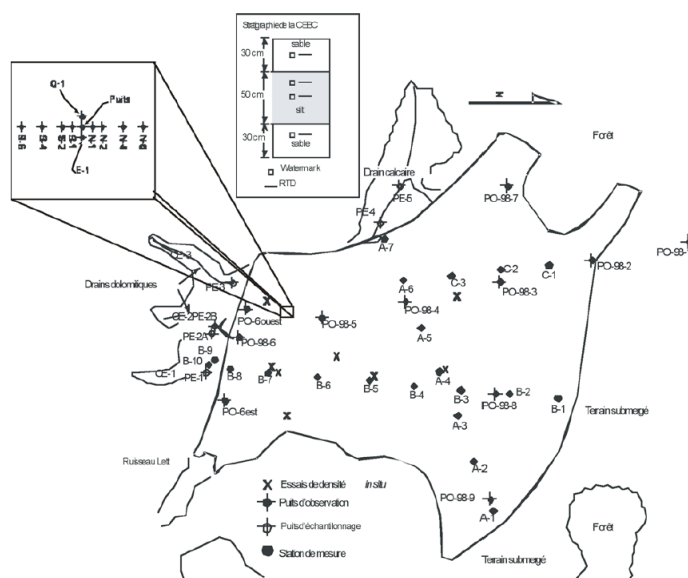


Figure 2.9 Configuration de la CEBC et emplacement des stations de monitoring (tirée de Dagenais, 2005).

Les différents suivis et évaluations, notamment l'étude réalisée 10 ans après la restauration par CEBC du parc à résidus de Lorraine (Bussière *et al.*, 2009), montrent des résultats encourageants. Une amélioration de la qualité de l'eau interstitielle des rejets était observée. Par exemple, la concentration en Ni est de 0.5 mg/l alors qu'elle était de 11 mg/l en 1999. Les teneurs en sulfates sont passées de 2700 à 2000 mg/l entre 1999 et 2000, pour augmenter à 4 500 mg/l en 2003 et diminuer par la suite, atteignant ainsi 2200 mg/l (figure 2.9) (Bussière *et al.*, 2009; e.g., Bussière *et al.*, 2009; Genty *et al.*, 2016; e.g., Potvin *et al.*, 2009).)

Le traitement passif installé à l'époque, à savoir des drains dolomitiques, a permis d'améliorer la qualité de l'eau provenant des rejets miniers, mais sans toutefois réussir à atteindre les niveaux exigés par la réglementation (e.g., Jouini *et al.*, 2020; Potvin *et al.*, 2009).

La Figure 2.10 présente les variations des concentrations en Fe, en S, en Ni et en Zn dans le P0-6 et les trois drains dolomitiques pour la période s'étendant de 1999 à 2007. (Potvin *et al.*, 2009).

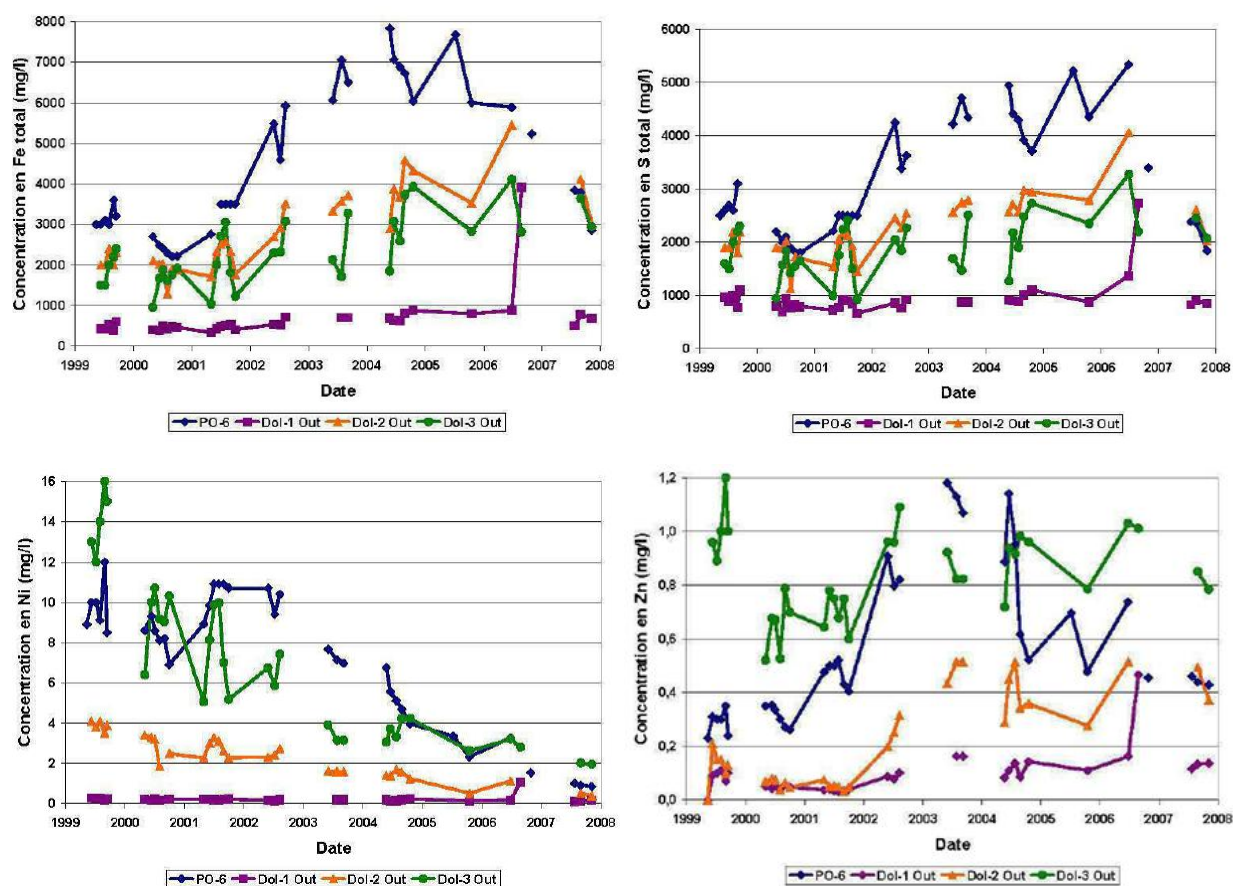


Figure 2.10 Variations des concentrations en Fe, en S, en Ni et en Zn en fonction du temps pour le puits P0-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

2.7.1 Amélioration du système de traitement passif (DAC et DOC)

Comme mentionné dans la section précédente, il était nécessaire au site Lorraine de développer un système de traitement passif performant pour atteindre les objectifs de qualité de l'effluent final après restauration. En outre, les drains dolomitiques et calciques installés en début de restauration ont présenté une différence dans leur efficacité dans le temps (Potvin *et al.*, 2009). Ainsi, une composante du système de traitement passif (le drain dolomitiques DOL-3) a été remplacée par un système de traitement passif multi-unités. Cette nouvelle approche de traitement, un biofiltre passif sulfato-réducteur ou BPSR, mesurant 40 m de long sur 3 m de large et 1 m de profondeur (environ 120 m³), a permis la rétention d'environ 93% du fer en moyenne pendant les quatre premiers mois de fonctionnement, avant de perdre en efficacité (figure 2.10) (Genty *et al.*, 2016). Ces travaux ont mis en évidence que le design des différentes unités utilisées dans de tels systèmes de traitement est essentiel pour en prolonger l'efficacité (Jouini, 2019).

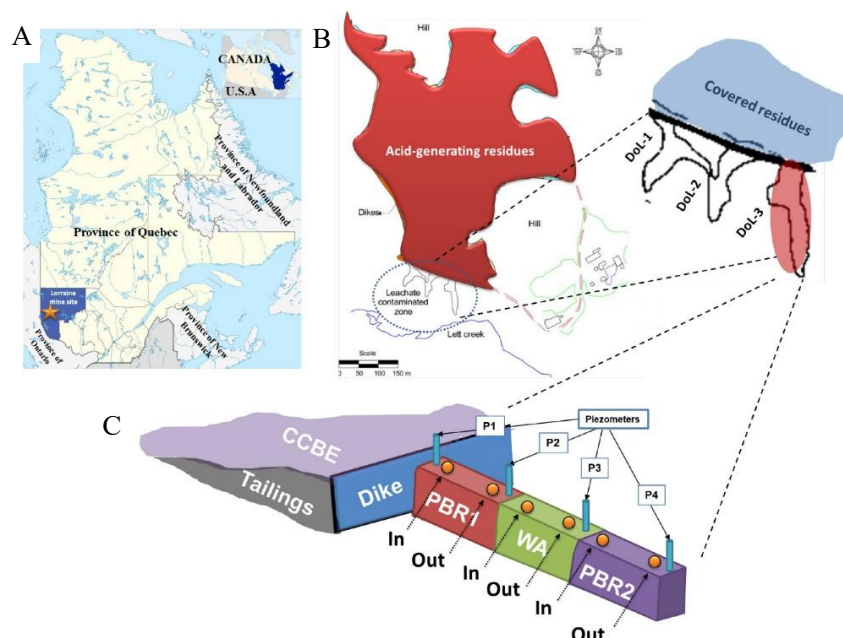


Figure 2.10 A) Localisation du site Lorraine, B) plan de restauration du site et C) système de traitement passif installés sur le site (Jouini et al., 2019)

2.7.2 Influence du changement climatiques sur la CEBC

Dans le contexte du site Lorraine, la prise en compte des changements climatiques est particulièrement importante, puisque la performance à long terme de la couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) repose sur le maintien de conditions hydriques favorisant une forte saturation de la couche de rétention d'eau, condition essentielle à la limitation du transport diffusif de l'oxygène vers les résidus sulfureux réactifs (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière *et al.*, 2003). Une modification durable du régime hydrique induite par les changements climatiques pourrait ainsi influencer les processus de transfert d'eau et de gaz, et par conséquent affecter indirectement les réactions d'oxydation des sulfures, la stabilité géochimique des matériaux et l'évolution de la qualité des eaux interstitielles post-restauration.

Dans cette perspective, la vulnérabilité climatique de la CEBC du site Lorraine a été évaluée par modélisation numérique hydrogéologique à l'aide du logiciel SEEP/W, dans le cadre de travaux récents portant sur l'impact de scénarios climatiques futurs sur la performance du recouvrement (Hotton, 2019; Hotton *et al.*, 2020). Le modèle numérique bidimensionnel (2D), calibré à partir de données météorologiques et hydrogéologiques acquises sur le site entre 2001 et 2003, a permis de simuler différentes conditions climatiques extrêmes caractérisées notamment par une augmentation

des précipitations et des températures moyennes projetées pour le Québec (DesJarlais *et al.*, 2010; Ouranos, 2015).

Les résultats montrent que, malgré certaines modifications du comportement hydrogéologique du système (variations de flux d'eau, redistribution de l'humidité et fluctuations saisonnières accrues), les effets de barrière capillaire demeurent globalement maintenus et la couche de rétention conserve un degré de saturation élevé ($S_r > 85\%$), seuil reconnu comme nécessaire au maintien d'une faible diffusion de l'oxygène dans les CEBC performantes (Hotton, 2019; Hotton *et al.*, 2020; Aubertin *et al.*, 2002). Toutefois, ces résultats suggèrent également que des changements durables des conditions hydroclimatiques pourraient modifier localement les conditions d'oxydation et, à plus long terme, influencer les processus hydrogéochimiques responsables de la mobilisation des contaminants et de l'évolution de la qualité des eaux du site Lorraine, ce qui renforce la pertinence du suivi post-restauration réalisé dans le cadre de cette étude.

2.7.3 Influence de la végétation sur la CEBC

Dans la stratégie de suivi d'une CEBC, la succession végétale sur le recouvrement constitue un aspect important (Bussière et Guittonny, 2020). Sur le site de Lorraine, la colonisation par les arbustes a été observée dès le début des travaux de construction. En 2008, la profondeur maximale des racines des arbres était de 1,7 m et elles atteignaient déjà la couche de rétention d'humidité (Smirnova *et al.*, 2011). Deux décennies après la mise en restauration, il est estimé que la végétation couvre environ 51% de la superficie du site, avec la présence d'espèces adultes du même âge que la CEBC (Proteau *et al.*, 2021). L'augmentation des espèces d'arbres à feuilles caduques à racines superficielles et moyennes, au détriment des espèces de conifères à racines superficielles et profondes, peut impacter la performance de la CEBC à long terme (Botula *et al.*, 2019). En outre, la performance des CEBC pourrait évoluer dans le temps en raison de la présence racinaire capable d'influencer la couche de rétention de l'eau. Pour le moment, la colonisation racinaire ne s'étend qu'à 10 cm de profondeur de la couche de rétention d'eau dans la CEBC installée sur Lorraine, ce qui permet d'assurer encore la performance globale du recouvrement (Proteau *et al.*, 2020). Également, l'activité de la rhizosphère engendre une consommation en oxygène tendant à soutenir cette performance (Proteau *et al.*, 2021).

La figure 2.11 montre quelques images du début de la restauration jusqu'en 2022, date de notre visite du site.



Figure 2.11 Vue en images du site minier Lorraine (1997-2022)

a) Avant les travaux de restauration en 1997; b) après la construction de la CEBC en 1999; c) avec la croissance de la végétation en 2017 (d'après Dagenais, 2005, Bussière *et al.*, 2009 et Proteau *et al.*, 2021) et 2022 pendant la campagne de forages.

La CEBC du site Lorraine a démontré sa capacité à contrôler le flux d'oxygène lié à la production de DMA (Bussière *et al.*, 2009). Néanmoins, l'efficacité à long terme d'une couverture peut être influencée par certains facteurs tels que les cycles de gel-dégel (Dagenais, 2005) les changements climatiques (Hotton, 2019) et le couvert végétal (Proteau *et al.*, 2021). Des travaux réalisés au Québec et au Canada ont démontré que l'installation d'une couverture sur des résidus oxydés, bien qu'efficace pour réduire la diffusion de l'oxygène et ralentir les processus d'oxydation, n'est pas suffisante pour garantir une amélioration rapide et durable de la qualité des effluents. Les études menées sur des sites de Lorraine et Manitou ont révélé que la persistance de la charge sulfatée et métallique dans les solutions interstitielles découle de la géochimie héritée des résidus, déjà fortement altérés avant la mise en place de la couverture. Ces observations confirment que les processus internes de dissolution des minéraux secondaires et les mécanismes d'oxydation indirecte demeurent actifs même sous des conditions à faible apport en oxygène

Ainsi, la CEBC, à elle seule, constitue une mesure de confinement physique et hydrogéotechnique essentielle, mais non suffisante pour atteindre la conformité en matière de qualité d'effluent à court

terme. Une gestion intégrée, combinant la couverture avec des mesures complémentaires telles que des amendements alcalins, des drains réactifs ou des traitements passifs, apparaît nécessaire pour optimiser la performance environnementale et prolonger la durabilité des restaurations (e.g., Bussière et Guittonny, 2020; Bussière *et al.*, 2006; Neculita *et al.*, 2007).

Plusieurs travaux de recherches ont été réalisées sur le site Lorraine post-restauration. La figure 2.12 résume les principales contributions scientifiques complétées, notamment, celles de Nastev & Aubertin (2000) ; Bernier (2002) ; Dagenais (2005) ; St-Arnault (2005) ; Maqsoud *et al.* (2007) ; Neculita (2008) ; Potvin (2009) ; Bussière *et al.* (2009) ; Smirnova *et al.* (2011) ; Genty (2012) ; Genty *et al.* (2016) ; Rakotonimaro (2017) ; Hotton *et al.* (2020) ; Proteau *et al.* (2020a, b; 2021) ; Botula *et al.* (2024).

Ces études se sont concentrées sur l'amélioration des systèmes de traitement passifs, la performance de la CEBC face aux changements climatiques et à la recolonisation végétale du site restauré. Le programme de surveillance mis en place a évalué principalement la performance des effets de barrière capillaire et l'évolution de la qualité de l'eau, mais il n'aborde pas le comportement hydrogéochimique des rejets oxydés sous le recouvrement, ni les effets de la position variable de la nappe phréatique à travers le site ainsi que les mécanismes géochimiques susceptibles de contrôler la qualité des eaux de pores après la restauration.

Les travaux réalisés dans cette thèse participent donc à un ensemble de recherches scientifiques effectuées depuis plus de 20 ans par les équipes de l'IRME-UQAT et de Polytechnique Montréal dans le cadre du suivi post-restauration de l'une des premières mines abandonnées oxydées et ayant été restaurées par une CEBC.

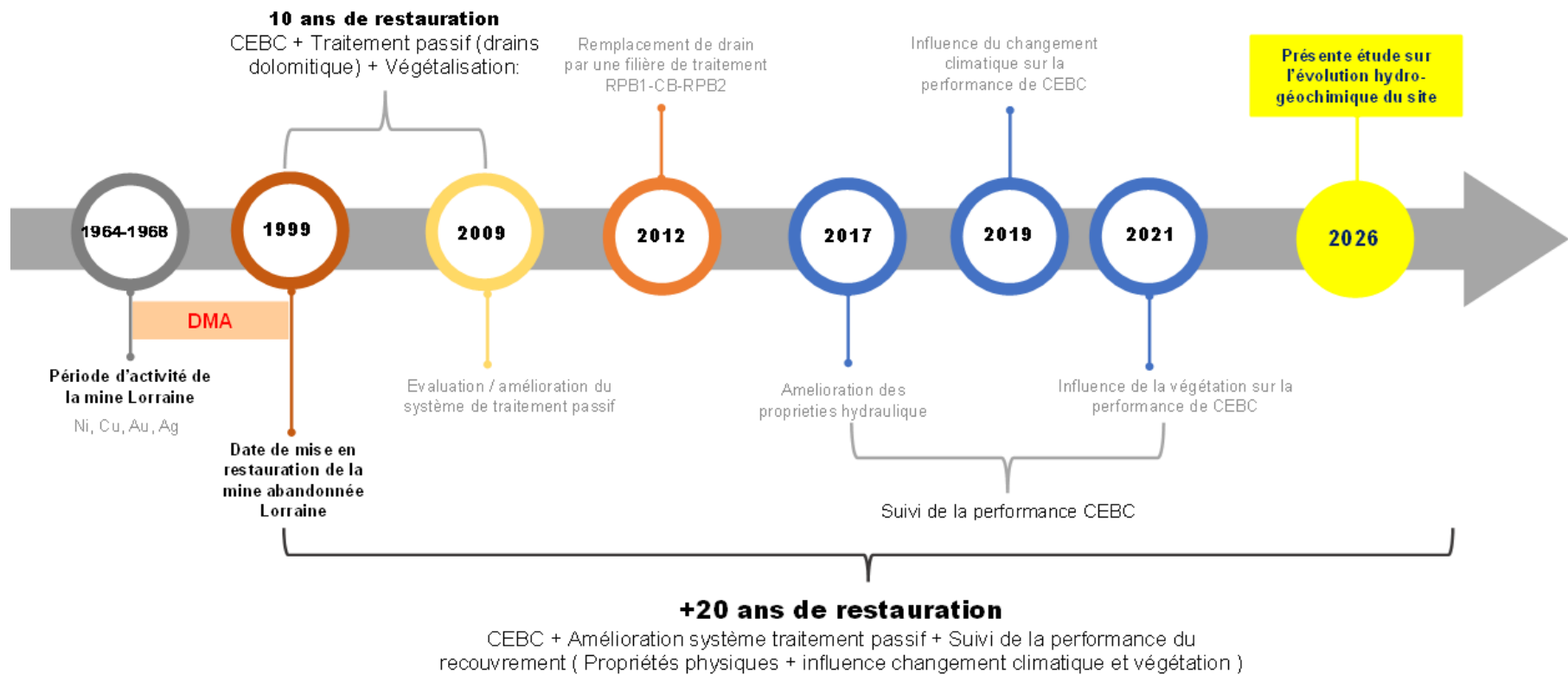


Figure 2.12 Synthèse de travaux dans le cadre du suivi post- restauration de Lorraine (inspiré de Jouini 2019)

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente l'ensemble des travaux réalisés pour comprendre l'état géochimique et minéralogique du parc à résidus de l'ancienne mine Lorraine (Québec) dans un contexte de suivi post-restauration. Il décrit d'abord le cadre de l'étude et l'historique du parc à résidus restauré, ensuite, les stratégies et procédures d'échantillonnage des résidus miniers et des eaux interstitielles, depuis la collecte sur le terrain jusqu'au conditionnement, à la conservation et au traitement au laboratoire sont présentés. Les protocoles de préparation des échantillons ainsi que les méthodes de caractérisation géochimique (éléments majeurs, traces et métalloïdes) et minéralogique sont détaillés. L'approche d'analyses intégrées et multidisciplinaires adoptée vise à relier la composition et l'évolution des résidus aux signatures chimiques des eaux interstitielles. En combinant ces mesures, ce chapitre fournit le cadre méthodologique nécessaire pour évaluer la stabilité géochimique post-restauration et comprendre les processus contrôlant la mobilisation ou la rétention des contaminants.

3.1 Présentation du site Lorraine

Le site à l'étude est l'ancienne mine Lorraine, située dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue (47°22'N, 78°59'O), au Québec, Canada (Figure 3.1a). Il est localisé dans le canton de Gaboury, à environ 130 km au sud de Rouyn-Noranda et à proximité de la municipalité de Latulipe-et-Gaboury. L'accès au site s'effectue à partir de Latulipe par la route 382, puis par un chemin forestier en gravier d'environ 14 km se dirigeant vers le sud jusqu'au site minier.

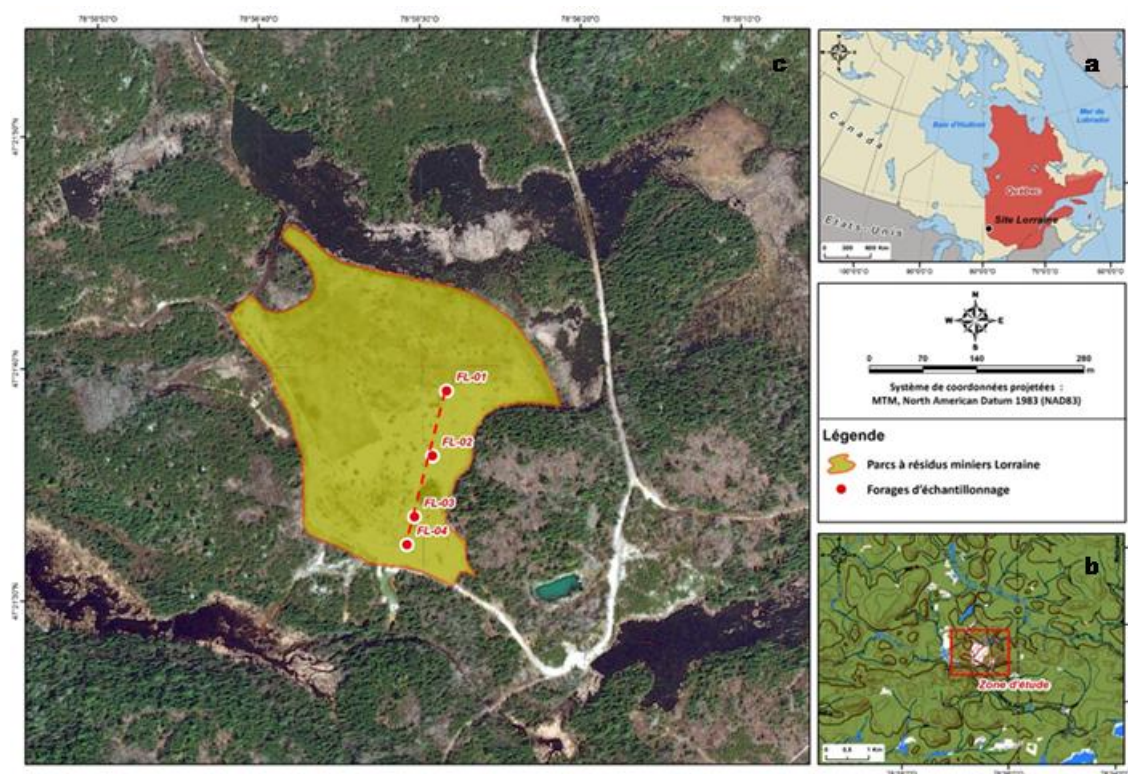


Figure 3.1 a) Localisation de la mine Lorraine au Québec, Canada. b) Zone d'étude c) Points de forages et d'échantillonnage

3.1.1 Géologie

La géologie du site Lorraine (Figure 3.2) est caractérisée par des séquences volcaniques inférieures de composition ultramafique-mafique (komatiites, péridotites, basaltes, faible SiO_2 -haut MgO) (Descarreaux, 1967; Kish, 1966) et des unités sédimentaires supérieures (schistes, grès, conglomérats) contenant des sulfures de Ni et de l'Ag-Au (e.g., Barnes *et al.*, 1993; Bouchaib, 1992). Sur Lorraine, les sulfures se présentent sous la forme de lentilles étendues enrichies en Ni-Cu (contenues principalement dans la pyrrhotite et la pentlandite) au contact entre le gabbro et les basaltes tholéiitiques, recouvrant l'unité komatiitique basale (Barnes *et al.*, 1993; Charlton, 2004). La mine a été exploitée pendant quatre ans à partir de 1964 pour extraire du Ni et du Cu, ainsi que de l'Ag et de l'Ag accessoirement, puis a été abandonnée pendant plus trois décennies (Dagenais *et al.*, 2001). Le parc à résidus a généré du DMA et une contamination par le SO_4 (2700 mg/l), le Fe (7000 mg/l), le Ni (11 mg/l) et le Zn (0,3 mg/l) (Genty *et al.*, 2016).

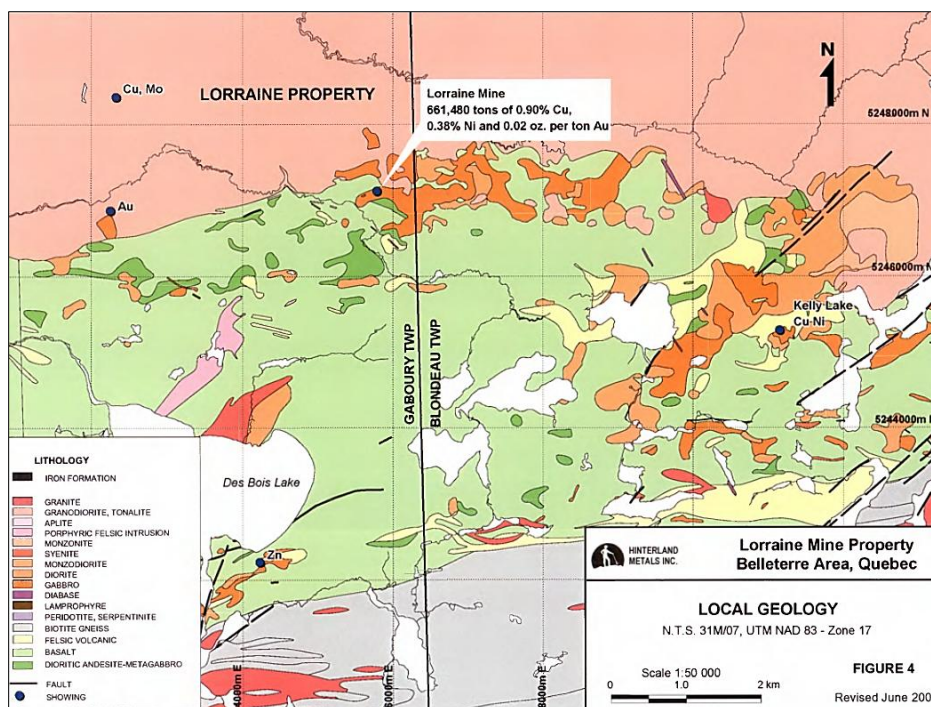


Figure 3.2 Carte de la géologie locale de l'ancienne mine Lorraine ; tiré de Technical report on the Lorraine mine property (Charlton, 2004)

3.1.2 Topographie et végétation

La topographie de la région est ondulée et constituée principalement de collines pouvant atteindre de 10 à 30 m de hauteur (figure 3.3). Le parc à résidus était bordé à l'est et à l'ouest par des petites collines. La majorité du site minier se draine vers le ruisseau Lett localisé à environ 100 m au sud du parc à résidus. Le ruisseau Lett s'écoule en général vers l'ouest jusqu'à la rivière des Bois, elle-même tributaire de la rivière Fraser qui alimente le lac des Quinze (MRNF, 1996) (figure 3.3).

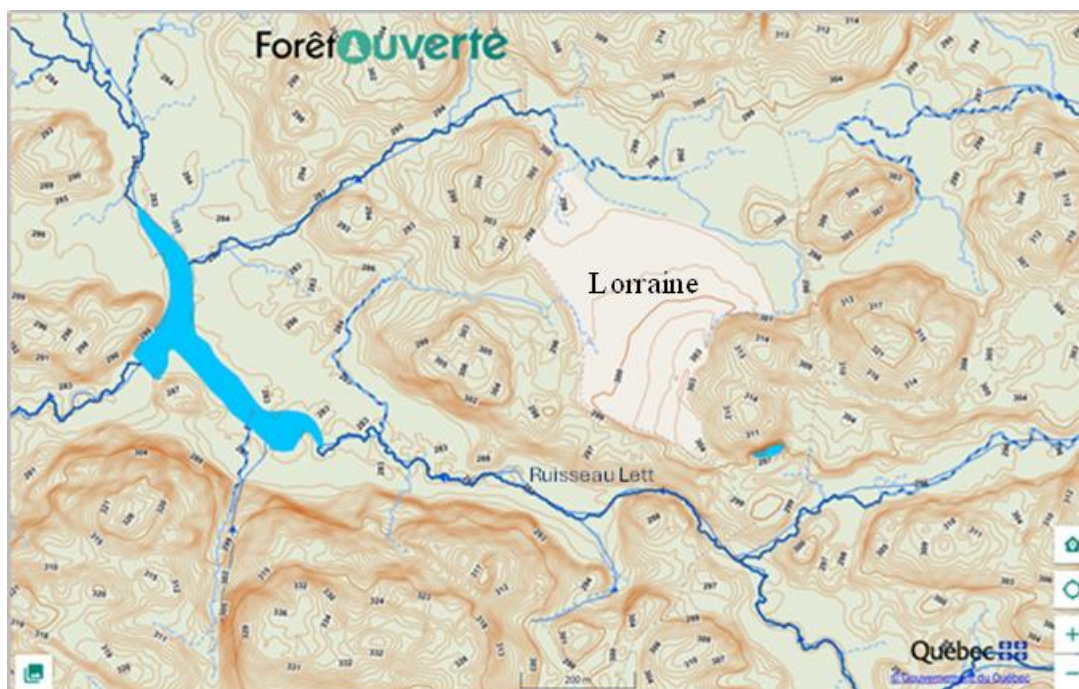


Figure 3.3 Courbe de niveau lidar 1 m et lit d'écoulement potentiel du site Lorraine :

<https://www.foretouverte.gouv.qc.ca/>

Le couvert végétal présent sur l'ensemble du site minier Lorraine est typique d'une régénération de la zone de bétulaie jaune à sapin, adjacent à la zone de l'érablière à bouleau jaune et sapin. Il est constitué principalement de bouleaux blancs, d'épinettes noires et d'aulnes rugueux, complété par la présence d'essences variées telles que le peuplier faux-tremble, le mélèze laricin, le bouleau jaune, le sapin baumier, le saule et certaines variétés de pins. Les secteurs humides regroupent principalement des aulnes, des mélèzes et des épinettes noires, tandis que les secteurs mieux drainés présentent une composition plus diversifiée (MRNF, 1996).

La zone d'étude correspond à un bassin d'environ 15,5 ha renfermant approximativement 600 000 tonnes de résidus générateurs d'acide, déposés dans des conditions d'oxydoréduction (Redox) spatialement variables. Dans le cadre de la restauration du site Lorraine, une couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) a été mise en place afin de limiter le transport de l'oxygène vers les résidus sulfureux réactifs. Les principales caractéristiques géométriques et fonctionnelles de cette couverture sont résumées au Tableau X (Nastev & Aubertin, 2000). Par ailleurs, le comportement hydrogéologique du site est marqué par un gradient nord-sud de la nappe phréatique : celle-ci affleure dans la portion nord, tandis qu'elle se situe à plusieurs mètres de profondeur au sud, les

deux secteurs étant reliés par une zone intermédiaire soumise à une remontée progressive de la nappe vers le nord (Bussière et al., 2009).

Tableau 3.1 Principales caractéristiques de la couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) du site Lorraine

Composante de la CEBC	Matériau	Épaisseur (cm)	Fonction principale	Justifications hydrogéotechnique	Référence
Couche de protection/sur face	Sable et gravier	30	Protection contre l'érosion, drainage de surface, support végétation	Réduction de l'érosion et stabilité mécanique	Nastev & Aubertin (2000)
Couche de rétention d'eau	Silt	50	Maintien d'un degré élevé de saturation	Réduction de la diffusion d'O ₂ grâce à un Sr > 85 %	Nastev & Aubertin (2000); Aubertin <i>et al.</i> (2002)
Couche de bris capillaire	Sable	30	Contrôle du flux capillaire et limitation migration O ₂	Création du contraste granulométrique nécessaire à l'effet barrière capillaire	Nastev & Aubertin (2000); Bussière <i>et al.</i> (2003)
Substrat sous-jacent	Résidus miniers sulfureux réactifs	N/A	Source potentielle de DMA	Contrôle nécessaire de l'oxydation sulfureuse	Bussière <i>et al.</i> (2009)

3.2 Approche méthodologique du projet

3.2.1 Compilation données historiques

La collecte et la compilation des données historiques du site après restauration ont été réalisées à l'aide des archives et bases de données du MRNF. Ce sont des rapports de travaux réalisés par l'équipe du professeur Michel Aubertin de l'École Polytechnique de Montréal (aujourd'hui appelée Polytechnique Montréal) : (i) contrat SDM-R-96-23; (ii) rapport d'avancement 1-Projet CDT2427, (juin 1999); (iii) rapport de surveillance des travaux par DESSAU-SOPRIN (août 1999); rapport final de conception du programme de restauration de Lorraine-Entraco (mars 1996). Des données d'analyses des sols et de qualités des effluents du parc à résidus avant la mise en restauration sont également disponibles (Département des génie civil, géologique et mine de l'École Polytechnique de Montréal, février 1997).

3.2.2 Campagne d'échantillonnage

Pour mener à bien les activités de forages prévues dans ce projet de thèse, un cahier d'activité de campagne a été élaboré conformément au guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales du MELCC, qui regroupe une série de cahiers traitant de l'échantillonnage de différentes matrices environnementales.

La campagne d'échantillonnage a été précédée par une visite préliminaire d'identification des zones de forages en coordination avec le MRNF. L'échantillonnage des résidus du site Lorraine a été réalisé à l'été 2022. Des forages ont été réalisés afin de collecter des échantillons de résidus à différents niveaux de profondeur du nord au sud du parc à résidus (Figure 3.4 a et b) et (tableau 3.1)

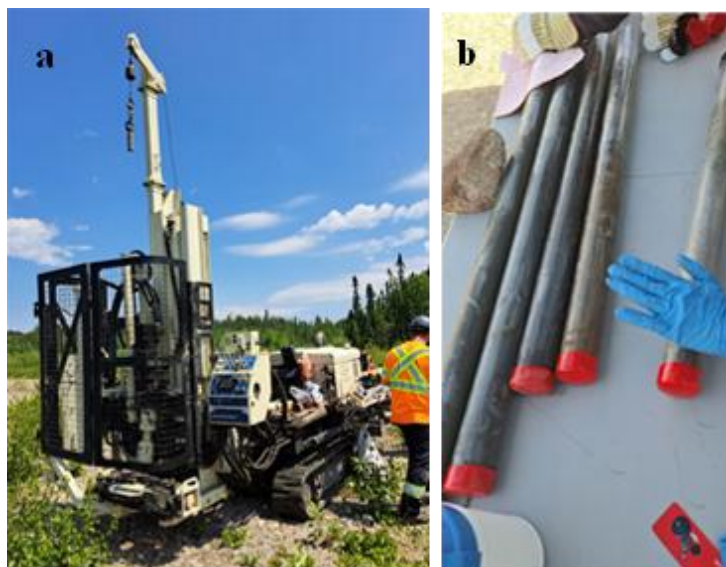


Figure 3.4 a) Foreuse Geoprobe 7822DT en cours d'utilisation à Lorraine et b) sections de carottes de résidus du forage 1

Tableau 3.2 Description des points d'échantillonnage sur le site Lorraine

Identification	Coordonnées (GPS)	Localisation	Profondeur (m)	Description
FL01	47°21'38.93"N 78°56'28.51"O	Au nord du parc	4,10	Endroit où la nappe phréatique affleure à la surface du recouvrement
FL02	47°21'36.14"N 78°56'29.42"O	Au centre à équidistance de FL-01 et FL-03	5,54	Endroit où la nappe phréatique affleure près de la surface de façon intermittente
FL03	47°21'33.52"N 78°56'30.57"O	Au sud distant de quelques dizaines de mètres du FL-03	4,55	Dans une zone intermédiaire où la nappe fluctue à des niveaux plus ou moins élevés.
FL04	47°21'32.32"N 78°56'31.04"O	Au sud du parc	5,92	Endroit où la nappe phréatique semble être très basse.

Les carottes ont été prélevées à l'aide d'une foreuse mobile 7822 DT de Geoprobe et équipée d'une tarière à tige creuse par la compagnie Technofor. Les échantillons de carottes ont été recueillis dans des tubes de 119 cm en plastique en utilisant des tests de pénétration standard. Une fois récupérés, tous les échantillons de carottes ont été immédiatement scellés à l'aide de bouchons en polyéthylène basse densité (PEBD) et de ruban en vinyle. Les carottes de 5 cm de diamètre et de longueur moyenne de 119 cm ont ensuite été découpées à l'aide d'une scie en deux carottes de 59 cm ou trois carottes de 39,3 cm et rangées dans les glacières avec des blocs réfrigérants (*ice packs*) pour être transportées et entreposées au laboratoire de l'URSTM et congelées. Au total, 4 forages ont été effectués en différentes zones sur le parc à résidus restauré (en amont, à l'intermédiaire et en aval), jusqu'à environ 6 m de profondeur, de façon à atteindre le sol naturel sous les résidus. Le choix des points de prélèvement des échantillons de carottes a été considéré en espérant avoir des carottes dans toute la gamme des hauteurs de nappes (conditions géochimiques) possibles. Au total, 61 sections de carottes ont été générées et maintenues congelées à -4 degrés Celsius au laboratoire de l'URSTM en attendant leur préparation pour analyses.

L'approche méthodologique proposée dans ce projet de recherche est illustrée par la Figure 3.5.

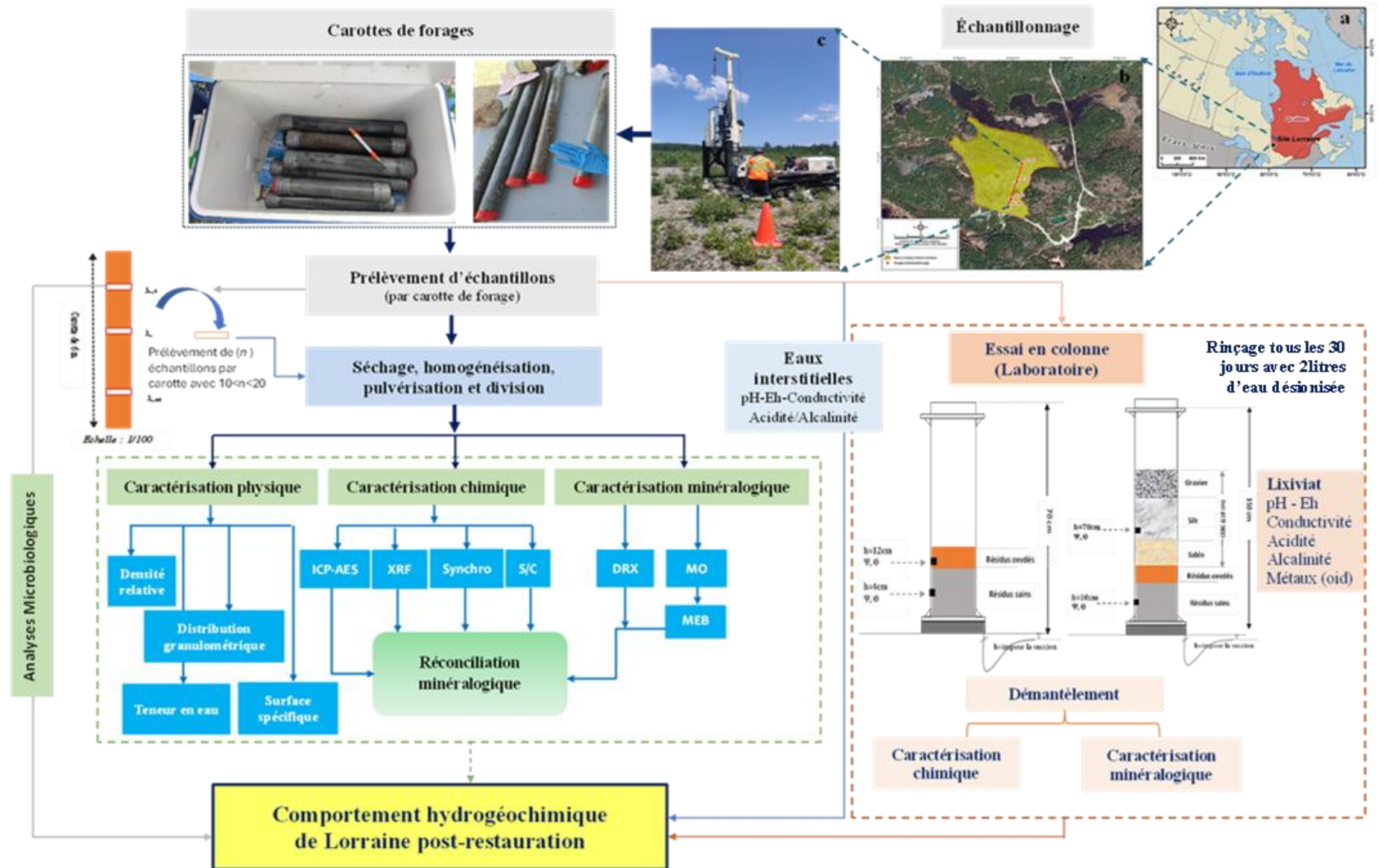


Figure 3.5 Schéma global de l'approche méthodologique du projet

Des analyses chimiques [soufre (S) et carbone (C) total au four à induction, analyse élémentaire après digestion acide suivie d'une spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)], minéralogiques [diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de dispersion des énergies (Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive Spectroscopy, MEB-EDS), physiques (densité relative des grains, distribution granulométrique) ont été réalisées afin de connaître les propriétés des rejets. Enfin, des investigations chimiques ont été réalisées au Canadian Light Source, à Saskatoon, telles que des cartographies μ XRF, ainsi que l'analyse XANES du fer et du nickel, afin de préciser la composition des minéraux secondaires et leur impact sur les qualités d'eau.

Des essais cinétiques en colonnes de laboratoire ont également été réalisés sur une période de 17 mois via des rinçages mensuels. Une colonne était constituée de résidus Lorraine sans recouvrement, et un autre constitué des mêmes rejets surmontés d'une couverture avec effets de barrière capillaire (CEBC).

3.2.3 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons a été réalisée au laboratoire URSTM-UQAT suivant les protocoles et normes du dit laboratoire. Sur chaque carotte FL-x de 4 à 6 m de longueur, plusieurs échantillons de solides ont été prélevés à différents intervalles pour analyses au laboratoire. Les méthodes utilisées pour préparer les échantillons aux fins de caractérisation est présentée à la Figure 3.6. Les échantillons ont été sélectionnées sur la base des données géochimiques historiques du site. Au total de 48 échantillons (en moyenne 12 échantillons par forage) d'environ 10 g chacun, comprenant des échantillons de résidus frais (X_A), de résidus partiellement oxydés de la zone intermédiaire (X_B) et des résidus oxydés (X_C) ayant été préparés. Chacun des échantillons est composé de fragments provenant de sections d'une profondeur « h » de carottes de forage. Un total de 61 sous-échantillons ont été soumis à des caractérisations multidisciplinaires. La sélection des sections de carottes a pris en compte la zone vadose, la zone saturée et la frange capillaire. La présence ou l'absence de section de résidus oxydés a également été considérée dans le protocole de prélèvement des sous-échantillons. Le protocole de prélèvement des sous-échantillonnage des carottes de résidus et les résultats d'observations visuelles sont présentés dans l'annexe A . Le tamisage, l'homogénéisation et la division des sous-échantillons ont été réalisés. Les étapes

d'homogénéisations, pulvérisation et divisions des sous-échantillons de la catégorie C1 (résidus oxydés-forage 1) sont illustrées à titre d'exemple dans la Figure 3.6.

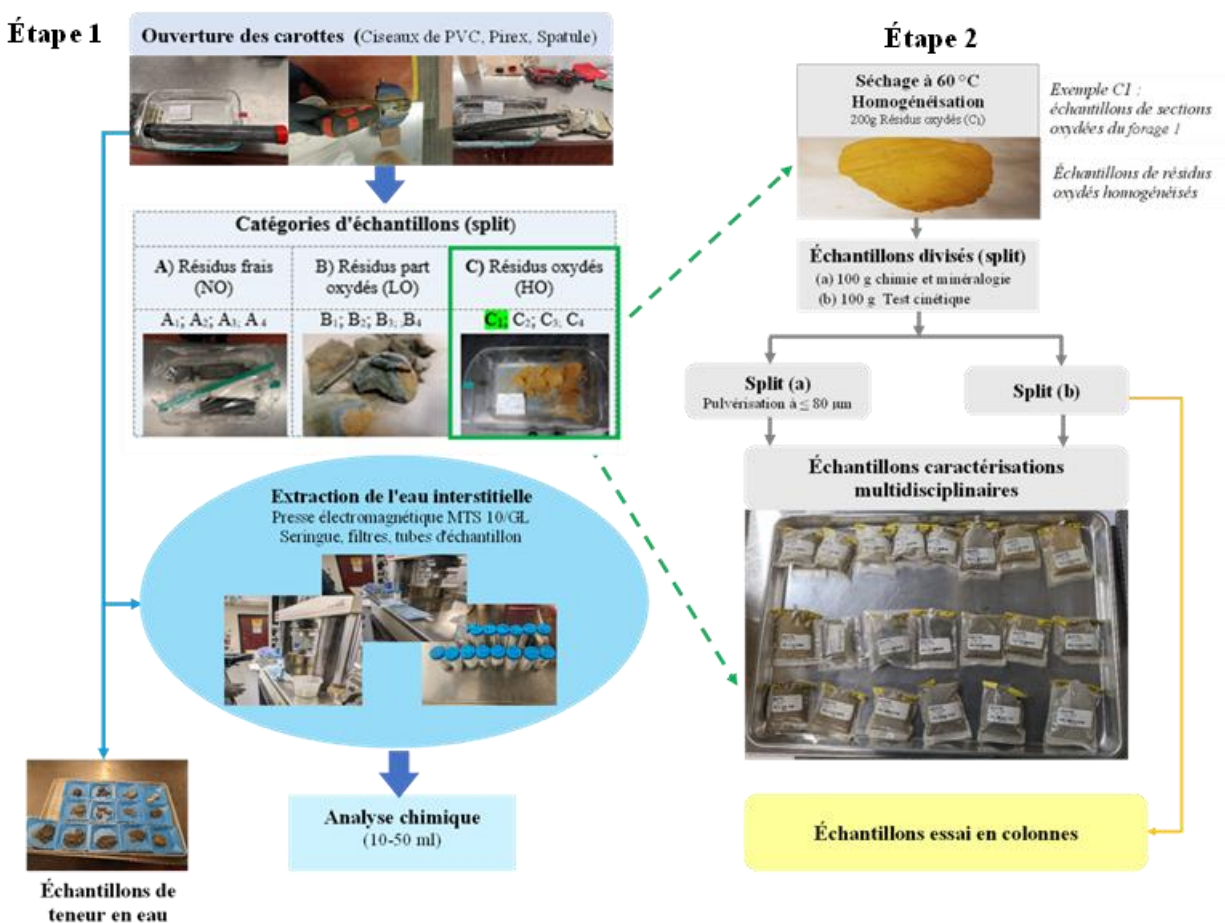


Figure 3.6 Schéma récapitulatif de la préparation des échantillons pour les caractérisations géochimique et minéralogique.

La préparation des échantillons a consisté à l'ouverture de carottes, l'extraction des eaux de pores (étape 1) et au séchage, l'homogénéisation et la division des échantillons (étape 2).

3.3 Caractérisations des résidus miniers post-restauration

Les travaux de caractérisation ont été réalisés sur les résidus sous le recouvrement afin de déterminer les principales caractéristiques géochimiques reliées à la géochimie des eaux de pores. La présente section vise à présenter les méthodes utilisées pour les travaux de caractérisation des propriétés physicochimiques et minéralogiques. Les méthodes de caractérisations géochimiques visant à décrire le profil hydrogéochimique actuel du site d'étude sont détaillées. Les propriétés

physico-chimiques et minéralogiques qui ont été déterminées comprennent la distribution granulométrique, la densité relative, la composition en soufre (%S) et en carbone (%C), la composition chimique élémentaire, la composition minéralogique des résidus sous le recouvrement et la qualité chimique des eaux de pores.

Cette section présente de façon succincte la méthodologie des essais standards et fréquemment utilisés dans le domaine pour la caractérisation des propriétés des matériaux. Le lecteur intéressé par ces méthodes peut se référer aux documents pertinents cités pour plus de détails. Des explications plus détaillées sont toutefois données pour décrire et présenter les méthodes d'analyse moins fréquemment utilisées telle que l'analyse par synchrotron dans le cadre de ce projet. Les détails concernant la caractérisation des résidus post-démantèlement des colonnes expérimentales de laboratoire sont également abordés dans cette section.

3.3.1 Granulométrie

Le diffractomètre laser (Malvern Mastersize) du laboratoire de l'URSTM a été utilisé selon la norme D442-63 (ASTM Committee D-18, on Soil and Rock & ASTM Subcommittee D1803, on Texture, 2007) pour déterminer la distribution granulométrique des particules présentes dans les résidus carottés. Cette technique de mesure se fonde sur le principe que l'angle de diffraction du faisceau de lumière est proportionnel à la taille de la particule. Les données d'intensité de diffusion de la lumière sont analysées afin de calculer la taille des particules (Merkus, 2009). L'équipement est doté d'un logiciel d'analyse permettant d'identifier les tailles des particules avec une précision de l'ordre $\pm 2\%$ sur le diamètre des particules ayant une taille comprise en 0,05 et 900 μm . En plus de permettre l'identification des tailles des particules pour les différents pourcentages passant (D_x ou x est le pourcentage passant sur la courbe granulométrique complète), les résultats permettent de calculer le coefficient d'uniformité (C_U) (équations 3.1).

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (3.1)$$

D_{10} : diamètre à 10% passant ;

D_{60} : diamètre à 60% passant.

3.3.2 Densité

La densité relative (Gs) a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micrometrics, modèle AccuPyc 1330) selon la norme ASTM D5550-06 (ASTM, 2006). Le principe de fonctionnement consiste à introduire une masse exactement connue d'un échantillon séché et broyé dans une chambre d'analyse de volume connu. De l'hélium est injecté dans cette chambre et l'appareil permet de mesurer la pression d'équilibre thermodynamique. Le volume de l'échantillon analysé est obtenu par déduction. À partir de la masse d'échantillon, il est alors possible de déterminer la densité relative des grains. Les résultats sont obtenus avec une erreur de l'ordre de 0,03% pour une cellule de 10 cm³.

3.3.3 Minéralogie

La composition minéralogique des résidus a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement CuK α) disponible à l'UQAT. Les diffractogrammes ont été acquis pour des angles de diffraction (2θ) compris entre 5 et 75°, avec un pas d'acquisition de 0,02°. L'identification des phases minérales a été réalisée à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA (version 5.2), tandis que leur quantification semi-quantitative a été effectuée par raffinement de type Rietveld avec le logiciel DIFFRAC.TOPAS (version 4.2) (Bruker, 2009; Roy, 2023). Cette approche permet d'estimer les proportions massiques des minéraux présents, bien que les phases représentant moins d'environ 1 % en masse puissent être difficilement quantifiables en raison du bruit de fond et de la superposition des pics (Guinebretière, 2002; Taylor & Hinczak, 2001). En complément, des sections polies ont été observées au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie de dispersion des rayons X (MEB-EDS) afin de préciser les relations texturales, d'identifier les phases fines ou mal cristallisées et de caractériser leur composition élémentaire, avec une précision analytique de l'ordre de 0,1 %.

3.3.4 Géochimie des résidus

3.3.4.1 Soufre et carbone

Les analyses des teneurs en soufre et en carbone total présents dans l'échantillon solide ont été réalisées dans les laboratoires de l'URSTM sur des échantillons de 10 à 15 mg à l'aide d'une fournaise à induction (Eltra CS-2000) couplée à un analyseur infrarouge selon la méthode MA.

301-CS 1.0 (CEAEQ, 2013). Le protocole d'analyse prévoit que l'échantillon soit placé dans un creuset en poudre d'os dans lequel on ajoute du fer pour faciliter l'induction de chaleur et du tungstène pour diminuer les effets d'éclaboussement du mélange lors de l'analyse. L'échantillon est par la suite inséré dans une chambre à combustion à température élevée (1360°C), saturée en oxygène qui sert de gaz pour transporter le soufre et le carbone oxydés (SO₂ et CO₂) vers l'analyseur. Le gaz résultant de la combustion passe dans un détecteur constitué de quatre cellules d'absorption infrarouge pour la détection et la quantification. Les limites de détection de l'appareil sont de 0,05% pour le carbone total et de 0,004% pour le soufre total alors que les limites de quantification sont respectivement de 0,16% et de 0,01%. Des échantillons de standards et de blanc de chimie sont généralement utilisés pour vérifier la qualité de l'analyse. L'erreur relative est d'environ 5%. (e.g., Bouzahzah *et al.*, 2014; Marmier, 2024)

3.3.4.2 Analyses FRX

La composition chimique totale des résidus a été déterminée par fluorescence des rayons X (FRX), une méthode analytique non destructive couramment utilisée pour réaliser des analyses globales de type whole rock des éléments majeurs et mineurs (Potts, 1992; Rollinson, 2014). Les analyses ont été réalisées sur des disques fusionnés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF) [préciser ici le modèle utilisé : ex. PANalytical Axios / Bruker S8 TIGER / Philips PW2400], selon les protocoles analytiques en vigueur au laboratoire. Les résultats sont exprimés en concentration massique (mg/kg) ou en pourcentage massique (%), puis convertis en oxydes afin de faciliter l'interprétation géochimique des assemblages minéraux et du potentiel de neutralisation/acidité des matériaux. Le principe de la FRX repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau primaire de rayons X, induisant une fluorescence secondaire caractéristique des éléments présents. Les concentrations sont déterminées par étalonnage à l'aide de matériaux de référence certifiés, reliant l'intensité du signal mesuré à la concentration élémentaire correspondante (Potts, 1992; Jenkins, 1999). Dans le cas des disques fusionnés, la méthode permet généralement de quantifier les éléments majeurs jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,01 % (exprimées en oxydes), avec une incertitude analytique typiquement inférieure à 5 % pour les éléments majeurs (Rollinson, 2014; Potts, 1992).

3.3.4.3 Analyses ICP

La composition chimique des échantillons solides a été déterminée après digestion acide totale ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) afin d'assurer une dissolution quasi complète de la matrice minérale, incluant les silicates et les phases sulfurées réfractaires. Les concentrations des éléments majeurs et traces ont été mesurées par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry; Perkin Elmer Optima 3100 RL), une technique adaptée à la quantification multi-élémentaire des concentrations modérées à élevées grâce à la mesure de l'intensité lumineuse émise par les éléments excités dans le plasma (Perkin Elmer, 2000; Villeneuve, 2004). Les concentrations obtenues dans les solutions de digestion (mg/L) ont ensuite été converties en concentrations massiques dans les solides (mg/kg) en fonction de la masse exacte de l'échantillon digéré.

Pour certains métaux et métalloïdes présents à très faibles concentrations, les analyses ont été complétées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry), une méthode offrant des limites de détection plus faibles que l'ICP-AES/ICP-OES grâce à la mesure du rapport masse/charge des ions produits dans le plasma (Villeneuve, 2004; Potts, 2012). Les résultats sont généralement exprimés en $\mu\text{g/L}$ ou mg/L selon les concentrations mesurées. L'erreur relative associée aux analyses chimiques des solides est estimée entre 5 et 10 %.

3.3.4.4 Analyse chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) a été utilisée pour la quantification des anions dissous dans les eaux interstitielles du site Lorraine ainsi que dans les lixiviats générés lors des essais en colonnes, afin d'évaluer l'évolution géochimique des résidus restaurés et les processus associés au drainage minier acide (DMA). Les analyses ciblaient principalement les anions indicateurs de l'altération géochimique et de la mobilité des contaminants, notamment les sulfates (SO_4^{2-}), utilisés comme traceurs de l'oxydation des sulfures, ainsi que les chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-), pouvant refléter les apports hydrogéochimiques ou les processus biogéochimiques du système (Vualu Ibula Mambenga, 2020; Marmier, 2024).

La séparation et la quantification des anions ont été réalisées par chromatographie ionique selon le protocole MA. 303 – Ions 3.2 du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), fondé sur la séparation des espèces ioniques par échange ionique dans une colonne

chromatographique, où les analytes sont retenus différemment par la phase stationnaire puis entraînés par une phase mobile sous pression (CEAEQ, 2023). Les anions soufrés réduits (thiosulfate, tétrathionate), lorsqu’analysés, ont été détectés par UV-Visible, tandis que les autres anions ont été quantifiés par détection conductimétrique.

Les échantillons d’eau issus des essais en colonnes ainsi que les eaux interstitielles extraites des carottes de résidus du site Lorraine ont été filtrés à 0,45 μm puis conservés à 4 °C jusqu’à l’analyse. Les anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et NO_2^-) ont été quantifiés à l’aide d’un chromatographe ionique Metrohm 883 Basic IC Plus, équipé d’une colonne Metrosep A Supp 5–150/4.0 et d’un détecteur conductimétrique avec suppression chimique. La phase mobile consistait en une solution carbonate/bicarbonate de sodium (3,2/1,0 mmol L^{-1}) pompée à un débit de 0,7 mL min^{-1} . Les concentrations ont été exprimées en mg L^{-1} et déterminées à partir de courbes d’étalonnage obtenues avec des standards multianalytes traçables couvrant une gamme de 0,1 à 50 mg L^{-1} . Les limites de détection variaient entre 0,02 mg L^{-1} pour NO_2^- et 0,05 mg L^{-1} pour SO_4^{2-} (Marmier, 2024).

3.3.4.5 Synchrotron

Des analyses chimiques des résidus par synchrotron ont également été réalisées au centre Canadien de rayonnement synchrotron (*Canadian Light Source*, ou CLS) à Saskatoon en 2023 et 2024. Les échantillons de résidus ont été sélectionnés de façon à couvrir les zones d’intérêt notamment : le front d’oxydation (couches sous-jacentes à la CEBC), la zone de transition capillaire (où la nappe phréatique intercepte les résidus) et la zone en profondeur (où les résidus sont supposé frais). Le rayonnement synchrotron a été utilisé pour identifier et de quantifier les éléments présents dans les échantillons à différentes profondeurs (e.g., Henderson *et al.*, 2014; Neuville *et al.*, 2014). La ligne BioXAS-Spectroscopy a permis de faire du XANES sur le Fe seulement (et un petit test sur le Ni à la toute fin). Ces analyses étaient effectuées sur la poudre libre sur un ruban collant double-face replié sur lui-même pour ajuster l’intensité du signal (Figure 3.8). La ligne BioXAS-Spectroscopy a permis également de faire de la cartographie μXRF sur les lames minces (figure 3.7).

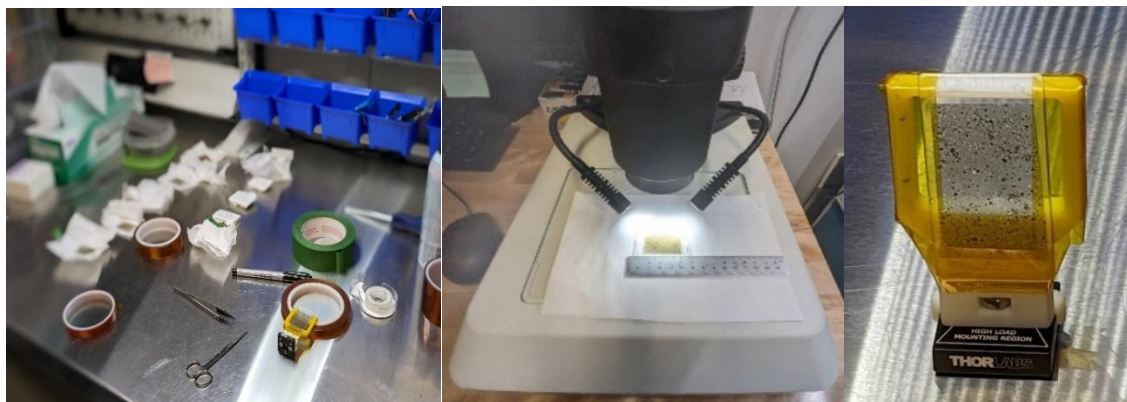


Figure 3.7 Préparation des échantillons pour l'analyse μ XRF

La ligne de faisceau principale BioXAS- Imaging est optimisée pour la détection de rayons X haute sensibilité sur des échantillons faiblement concentrés. La plage d'énergie est de 5 à 32 keV, la résolution DE/E de 1×10^{-4} , la taille du spot : 3 mm x 0,5 mm (l x H) à 12 keV et le flux : 1×10^{12} à 12 keV (Vu *et al.*, 2024). Les échantillons ont été examinés sur la ligne de faisceau de cartographie BioXAS en mode micro. En outre, la détermination des pics après restauration a été effectuée par fluorescence X pour chaque pixel, ainsi que la cartographie de l'échantillon en utilisant une énergie de faisceau fixée à 13450 eV (Strange et Feiters, 2008).



Figure 3.8 Préparation des échantillons pour l'analyse XANES

Les données de cartographie μ XRF ont été analysées à l'aide de pyMCA et les analyses XANES ont été réalisées à l'aide d'Athena. Un balayage grossier (1 x 1 cm, avec un pas de 20 μ m) a été effectué pour chaque échantillon, afin d'établir des cartes à pleine résolution (0,2 x 0,2 cm, avec des voxels de 5x5 μ m) (De Groot, 2005).

3.3.4.6 Distribution spatiale des ions majeurs et métaux dans les résidus

L'interpolation spatiale par la méthode Inverse Distance Weighting (IDW), réalisée à l'aide du logiciel Surfer (v28.4.300), a été utilisée afin de visualiser la distribution des paramètres géochimiques (Ni, Fe, Zn, Al, Ca et Mg) dans les résidus et d'identifier des zones de contraste hydro-géochimique. Cette approche déterministe est couramment utilisée en environnement minier pour illustrer des gradients spatiaux et guider l'interprétation des processus dominants lorsque la structure spatiale est mal contrainte ou que le nombre de points est limité, sans viser une prédiction quantitative exhaustive (e.g., Isaaks et Srivastava, 1989; BG Lottermoser, 2010; Reimann *et al.*, 2011; Webster et Oliver, 2007).

3.3.5 Microbiologie des résidus

Quatorze échantillons ont été prélevés sur l'ensemble des carottes à différentes profondeurs, congelées et acheminées dans une glacière à l'Université de Regina en Saskatchewan pour des caractérisations microbiologiques. Les échantillons ont été conservés dans un congélateur jusqu'au sous-échantillonnage. Les extractions d'ADN ont été réalisées à l'aide de kits d'extraction FastDNA SPIN Kit for Soil DNA Extraction (MP Biomedicals)

L'analyse des communautés microbiennes a été réalisée à l'aide du logiciel Mothur (v.1.48.0), selon le protocole opératoire standard MiSeq décrit par Patrick D. Schloss et collaborateurs (Kozich *et al.*, 2013). Les analyses ont été effectuées sur des réplicats biologiques en double provenant d'échantillons prélevés à trois profondeurs dans deux forages du site Lorraine. La caractérisation microbiologique ciblait la région V4 du gène de l'ARNr 16S, amplifiée à l'aide des amorces universelles 515F et 806R du Earth Microbiome Project (Caporaso *et al.*, 2012; Walters *et al.*, 2016).

Les séquences générées par séquençage Illumina MiSeq ont d'abord été assemblées par fusion des lectures appariées (paired-end reads) afin de produire des séquences contiguës (contigs) correspondant aux fragments amplifiés de la région V4. Les séquences obtenues ont ensuite été alignées avec la base de données SILVA database (v.102), puis soumises à un contrôle qualité visant à éliminer les séquences non alignées, les bases ambiguës ou redondantes, les homopolymères excessifs ainsi que les séquences chimériques. La classification taxonomique a ensuite été réalisée à l'aide de la base de données Ribosomal Database Project (RDP, v.9).

Les séquences d'origine eucaryote, mitochondriale et chloroplastique, ainsi que celles ne pouvant être classées au niveau du domaine taxonomique, ont été exclues du jeu de données. Les échantillons présentant une profondeur de séquençage insuffisante après traitement (échantillons 66 et 47) ont également été retirés, tandis que tous les autres contenaient au minimum 6 250 séquences. Le jeu de données final a été regroupé en unités taxonomiques opérationnelles (OTU), pour lesquelles une séquence consensus et une assignation taxonomique ont été déterminées. Les données ainsi obtenues ont finalement été exploitées afin d'identifier la présence de guildes métaboliques d'intérêt, notamment des microorganismes associés aux cycles biogéochimiques du fer et du soufre, incluant des bactéries apparentées aux groupes sulfoxydants.

3.3.6 Chimie eaux interstitielles

L'analyse chimique des eaux de pores a été réalisée pour comprendre la mobilité des contaminants dans les résidus miniers sous le couvrement. Elle permet d'évaluer l'efficacité des mesures de restauration et reste déterminante pour le suivi environnemental à long terme des sites miniers. Le protocole d'extraction d'échantillons représentatifs de l'eau interstitielle des résidus carottés a été développé au laboratoire de l'URSTM, selon Ortega-Guerrero *et al.* (1997). La technique utilise une presse électromagnétique rigide asservie MTS 10/GL pour réaliser l'extraction dans les argiles sensibles (e.g., Moncur *et al.*, 2013; Ortega-Guerrero *et al.*, 1997) via un dispositif expérimental adapté de Patterson *et al.* (1978). Il consiste en une cellule triaxiale modifiée appelée « cellule d'extraction » qui exerce une pression cellulaire sur l'échantillon (Figure 3.9). Une fois l'échantillon introduit dans le creuset de la presse mécanique, une tige métallique est placée sur l'échantillon de résidus qui est confiné à une pression d'extraction qui est la pression cellulaire (Patterson *et al.*, 1978). À la base de l'échantillon, une fente permet d'évacuer l'eau interstitielle. L'eau est récupérée à l'aide d'une seringue stérilisée directement reliée au dispositif d'extraction de l'eau afin d'éviter tout contact de l'eau avec l'atmosphère. Les échantillons d'eau interstitielle ont été prélevés dans les résidus de chaque forage à des profondeurs comprises entre 0,81 m et 5,33 m.



Figure 3.9 Dispositif d'extraction des eaux interstitielles des échantillons de carottes

Pour les analyses chimiques, une aliquote de 10 mL des eaux de pore dans chaque forage et à des profondeurs différentes ont été prélevées puis filtrée à $0,45\ \mu\text{m}$ afin de préparer les échantillons destinés à la quantification des métaux et métalloïdes par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Agilent 5800, et ont porté sur 30 éléments : aluminium (Al), argent (Ag), arsenic (As), barium (Ba), béryl (Be), bismuth (Bi), bore (B), cadmium (Cd), calcium (Ca), chrome (Cr), cobalt (Co), cuivre (Cu), fer (Fe), mercure (Hg), potassium (K), lithium (Li), magnésium (Mg), manganèse (Mn), molybdène (Mo), sodium (Na), nickel (Ni), plomb (Pb), sélénium (Se), silice (Si), strontium (Sr), soufre (S), tellure (Te), titane (Ti), uranium (U) et zinc (Zn). Conformément aux pratiques usuelles visant à stabiliser les échantillons et prévenir la précipitation ou l'adsorption des éléments dissous, les aliquotes destinées à l'ICP-OES ont été acidifiées à 2 % HNO_3 afin d'assurer leur conservation jusqu'à l'analyse.

Une seconde aliquote de ces eaux a également été prélevée, filtrée à $0,45\ \mu\text{m}$ pour l'analyse consacrée à la détermination des anions par chromatographie ionique (CI). Les anions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) ont été quantifiés par CI à l'aide d'un système Metrohm 883 Basic IC Plus, équipé d'une colonne Metrosep A Supp 5 - 150/4,0 et d'un détecteur conductimétrique avec suppression chimique (e.g., Marmier, 2024; Vualu Ibula Mambenga, 2020). La phase mobile consistait en une solution de carbonate/bicarbonate de sodium ($3,2/1,0\ \text{mmol L}^{-1}$) pompée à $0,7\ \text{mL min}^{-1}$. Les calibrations ont été effectuées à partir de standards multianalytes traçables (Thermo Scientific) couvrant la gamme $0,1\text{--}50\ \text{mg L}^{-1}$. Les limites de détection (LD) variaient entre $0,02\ \text{mg L}^{-1}$ (NO_2^-) et $0,05\ \text{mg L}^{-1}$ (SO_4^{2-}).

L'analyse conjointe des métaux/métalloïdes et des anions permet d'obtenir une lecture plus intégrée de la chimie des lixiviats, en cohérence avec l'objectif de suivi des processus géochimiques contrôlant la qualité de l'eau au cours des cycles de rinçage et d'écoulement.

Les principaux paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur l'ensemble des échantillons, incluant le pH, la conductivité électrique et le potentiel d'oxydoréduction (ORP), ces indicateurs étant essentiels pour interpréter l'état chimique du milieu et le comportement potentiel des espèces dissoutes. Le pH a été mesuré sur des échantillons non filtrés à l'aide d'un pH-mètre VWR SympHony B30PCI couplé à une électrode Thermoscientifique Orion GD. La précision de la mesure du pH est de 0,002 unité (Villeneuve, 2004). L'étalonnage a été effectué à partir de solutions tampons de pH 4, 7 et 10. L'ORP a été déterminé avec le même instrument, en utilisant une électrode Pt/Ag/AgCl, distincte de celle employée pour le pH, et calibrée à 240 mV au moyen d'une solution standard. La précision associée à cette mesure est de 0,02 mV (Villeneuve, 2004). La conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'un conductimètre VWR® Traceable® Expanded Range, préalablement calibré à 1413 μ S, avec une précision de 1 %. L'ensemble des analyses réalisées de la cadre de ce projet de thèse a été résumé dans le tableau 3.2.

Tableau 3.3 Récapitulatif des essais caractérisations sur les échantillons de carottes du parc à résidus de Lorraine restauré

Catégorie	Paramètre analysé	Méthode / Instrument	Norme / Référence	Principe / Objectif	Précision / Limite analytique	Type d'échantillon
Physique	Densité relative (Gs)	Pycnomètre à hélium	ASTM D5550-06	Mesure du volume réel des particules par déplacement d'hélium	$\pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$	Résidus solides
	Granulométrie	Granulomètre laser (Malvern Mastersizer)	ISO 13320	Distribution granulométrique par diffraction laser	0,02-2000 μm	Résidus solides
Géochimique	pH de pâte	pH-mètre avec électrode	ASTM D4972	Évaluation du potentiel acido-basique initial des matériaux	$\pm 0,02$ unité pH	Résidus solides
	Métaux / métalloïdes	Digestion totale 4 acides ($\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$) + ICP-AES / ICP-MS	EPA 3052 / protocole URSTM	Quantification des éléments majeurs et traces	erreur relative 5-10 %	Résidus solides
	Carbone et soufre total	Four à induction (ELTRA CS-2000)	ASTM E1915	Quantification C et S par combustion à haute température	$\pm 0,01 \%$	Résidus solides
	Composition chimique « roche totale »	Fluorescence X (FRX)	ASTM C114	Analyse globale (<i>whole rock</i>) des oxydes majeurs	$\text{LD} \approx 0,01 \%$	Résidus solides
	Spéciation élémentaire	$\mu\text{-XRF}$ / XANES (synchrotron)	protocole CLS / synchrotron	Distribution spatiale et état d'oxydation des éléments	haute résolution micrométrique	Résidus solides

Tableau 3.3 Récapitulatif des essais caractérisations sur les échantillons de carottes du parc à résidus de Lorraine restauré (suite)

Catégorie	Paramètre analysé	Méthode / Instrument	Norme / Référence	Principe / Objectif	Précision / Limite analytique	Type d'échantillon
Minéralogique	Phases minérales	DRX (Bruker D8 Advance) + raffinement Rietveld (TOPAS)	méthode Rietveld	Identification et quantification minérale	~1 % masse minimale	Résidus solides
	Texture / libération minérale	MEB-EDS (Zeiss Sigma 300 VP + Oxford Ultim Max)	protocole microscopie analytique	Morphologie, textures et composition élémentaire	précision élémentaire ~0,1 %	Sections polies
Microbiologie	Cultures bactériennes	Ensemencement sur milieu de culture	protocole microbiologie environnementale	Isolement et enrichissement bactérien	qualitatif	Résidus/eaux
	Structure des communautés microbiennes	Séquençage Illumina MiSeq du gène ARNr 16S (V4; amorces 515F-806R)	protocole MiSeq Mothur (Kozich et al., 2013)	Identification taxonomique et guildes métaboliques (Fe/S)	>6250 séquences/échantillon retenu	Résidus solides
Lixiviats colonnes et eaux interstitielles	pH	pH-mètre (VWR SympHony B30PCI)	Standard Methods 4500-H ⁺	Acidité/basicité des eaux	±0,02 unité pH	Lixiviats / eaux interstitielles
	pOR (Eh)	Électrode Pt corrigée ESH	ASTM D1498	Conditions redox	±0,2 mV	Lixiviats / eaux interstitielles

	Conductivité électrique	Conductimètre	Standard Methods 2510 B	Minéralisation ionique	$\pm 10 \mu\text{S cm}^{-1}$	Lixiviats / eaux interstitielles
--	-------------------------	---------------	-------------------------	------------------------	------------------------------	----------------------------------

Tableau 3.3 Récapitulatif des essais caractérisations sur les échantillons de carottes du parc à résidus de Lorraine restauré (suite)

Catégorie	Paramètre analysé	Méthode / Instrument	Norme / Référence	Principe / Objectif	Précision / Limite analytique	Type d'échantillon
Lixiviats colonnes et eaux interstitielles	Acidité / alcalinité	Titreur automatique	MA.315-Alc-Aci 1.0 (CEAEQ) / SM 2320 B	Capacité tampon des eaux	$\pm 1 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$	Lixiviats / eaux interstitielles
	Cations / métaux dissous	ICP-OES (PerkinElmer Optima 3000 DV)	EPA 6010D	Quantification multi élémentaire	erreur relative 5–10 %	Lixiviats / eaux interstitielles
	Anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^-)	Chromatographie ionique (Metrohm IC)	MA.303-Ions 3.2 (CEAEQ)	Quantification des anions dissous	LD 0,02–0,05 mg L^{-1}	Lixiviats / eaux interstitielles

3.4 Essais cinétiques en colonne

Cette section décrit les essais cinétiques en colonnes réalisés au laboratoire de l'URSTM-UQAT afin d'évaluer l'évolution hydro-géochimique des résidus du site Lorraine, avec et sans couverture de type CEBC.

3.4.1 Configuration et fonctionnement des colonnes

Deux colonnes instrumentées ont été montées afin de reproduire un scénario non restauré et un scénario restauré du site Lorraine : la colonne ROF (Résidus Oxydés et Frais), représentant des résidus exposés à l'oxygène atmosphérique, et la colonne ROFC (Résidus Oxydés et Frais avec Couverture), représentant les mêmes résidus protégés par une couverture à effet de barrière capillaire (CEBC). Les colonnes ont été soumises à des cycles répétés de mouillage–drainage (rinçage) pendant 510 jours afin de reproduire, sous conditions contrôlées, les fluctuations hydrologiques et hydro-géochimiques susceptibles d'influencer l'oxydation des sulfures, le transport de l'oxygène et l'évolution de la qualité des eaux dans les résidus miniers restaurés. Cette approche expérimentale est largement utilisée pour évaluer le comportement hydrogéologique et géochimique des résidus miniers réactifs ainsi que l'efficacité des méthodes de restauration, notamment les couvertures limitant le DMA (Demers *et al.*, 2008; Pabst *et al.*, 2011; Pabst *et al.*, 2017).

La colonne ROF est constituée d'un cylindre en Plexiglas® de 14 cm de diamètre et 90 cm de hauteur, tandis que la colonne ROFC est composée de deux sections superposées de mêmes dimensions (180 cm au total), afin d'intégrer la CEBC au-dessus des résidus (Figure 3.10). Dans chaque colonne, une épaisseur totale d'environ 20 cm de résidus (prélévés dans les 4 forages) a été mise en place, incluant une séquence stratifiée composée de 4 cm de résidus oxydés, 5 cm de résidus partiellement oxydés (soit environ 9 cm de résidus oxydés au total), reposant sur 11 cm de résidus non oxydés (« frais »). Les résidus ont été déposés par couches successives de 2 à 3 cm, puis légèrement compactés à l'aide d'un marteau Proctor afin d'assurer une mise en place reproductible; la porosité obtenue pour les résidus de Lorraine est d'environ 0,40 (Figure 3.11).

Dans la colonne ROFC, une CEBC d'environ 180 cm a été construite au-dessus des résidus (prélévés dans les 4 forages), incluant 30 cm de sable (couche de transition), 50 cm de silt (couche de rétention d'eau) et 30 cm de sable/gravier (couche de protection). Chacun des matériaux a été

mise en place par tranches successives et compactée avec une porosité moyenne d'environ 0,36 pour le sable, 0,38 pour le silt et 0,40 pour les résidus (annexe B). À la base des colonnes, un système de drainage comprenant un disque perforé en PVC et une pierre poreuse (0,5 bar) a été installé afin de faciliter l'écoulement, limiter la remontée d'air et permettre l'application d'une succion. Une succion constante de 2 m a été imposée à la base de chaque colonne afin de matérialiser la position basse de la nappe phréatique dans les conditions expérimentales. L'étanchéité à la base et aux jonctions (pour ROFC) a été assurée par des joints, et les parois internes ont été enduites de graisse pour limiter la formation de chemins préférentiels d'écoulement et/ou de migration de l'oxygène. Les colonnes sont restées ouvertes à l'atmosphère en partie supérieure durant les essais, permettant notamment de tenir compte de l'évaporation au cours des cycles et des flacons reliés à des tubes (U-tubes) ont été installés pour recueillir les différents lixiviats (Figure 3.10).

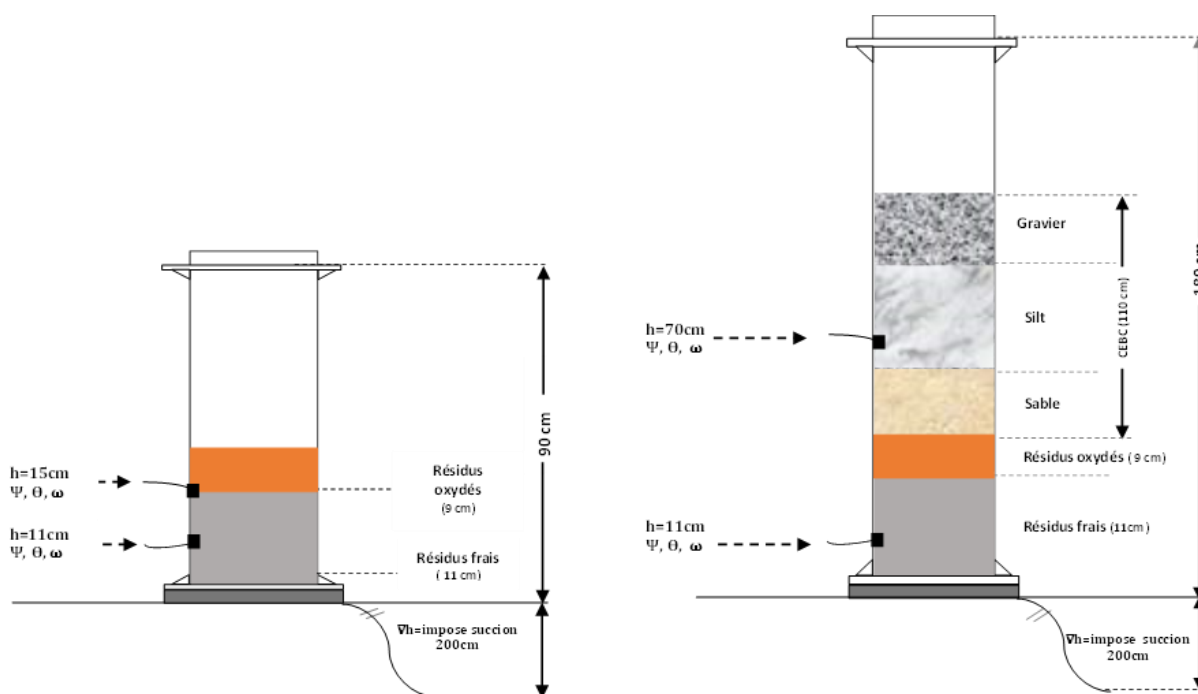


Figure 3.10 Schémas de montage des colonnes ROF et ROFC,

Enfin, les deux colonnes ont été instrumentées à l'aide de sondes EC-5 pour mesurer la teneur en eau volumique (θ) et de tensiomètres Omega remplis d'eau pour mesurer la succion (ψ), installés à proximité des sondes EC-5 (Figures 3.10 et 3.11). L'ensemble des paramètres de mise en place des différents matériaux pour chaque colonne est résumé dans l'annexe B.



Figure 3.11 Photos de montage des colonnes pour l'essai cinétique au laboratoire.

3.4.2 Rinçage des colonnes

Avant chaque cycle de drainage, les coupes en céramique étaient remplies d'eau déminéralisée selon le modèle d'eau équilibrée de Ouangrawa *et al.*, (2009) pour garder une saturation complète et des lectures précises. Les colonnes ont été mises en place dans les conditions les plus proches possibles observées sur le site : sable peu humide, silt presque saturé, et sable/gravier presque sec. Après un premier cycle de drainage, à la suite de l'ouverture de la vanne à la base, des cycles mensuels de mouillage et de drainage (séchage) ont été appliqués pour simuler, de manière simplifiée, mais contrôlée, les conditions climatiques naturelles. Les lixiviats ont été échantillonnés de façon mensuelle par les tubes qui contrôlent le niveau de l'eau à la base des colonnes pour des analyses chimiques. Le délai entre la collecte du lixiviat et l'ajout d'eau déionisée au haut des colonnes est d'environ deux jours pour le ROF et quatre jours pour le ROFC. Il faut noter que la céramique poreuse censée appliquer une succion et de favoriser le drainage des colonnes a présentée des défaillances le long des cycles de mouillage-séchage. Il n'a pas été possible de maintenir une succion à la base et une pompe péristaltique a été installée sur chaque colonne à partir du neuvième rinçage (270 jours) afin de réduire le temps d'écoulement des lixiviats à une moyenne de deux jours pour les deux colonnes.

Les colonnes ont été rincées tous les 30 jours avec environ 2000 cm^3 d'eau déionisée afin de reproduire, à l'échelle expérimentale, des épisodes périodiques de recharge hydrique et de favoriser des cycles répétés de mouillage-drainage représentatifs des conditions hydrogéologiques du site Lorraine. Pour une colonne de 14 cm de diamètre, ce volume correspond à une lame d'eau

équivalente d'environ 130 mm, calculée à partir du rapport entre le volume appliqué et la surface transversale de la colonne. Bien que cette recharge soit simplifiée par rapport aux conditions naturelles, elle vise à simuler un apport hydrique cumulé favorisant les processus de dissolution–précipitation, le transport des espèces dissoutes et l'évolution géochimique des résidus dans des conditions contrôlées. Des approches similaires basées sur des cycles périodiques de rinçage ont été largement utilisées afin d'évaluer l'évolution hydro-géochimique de résidus miniers réactifs et la performance des couvertures limitant le drainage minier acide (Demers *et al.*, 2008; Pabst *et al.*, 2011; Pabst *et al.*, 2017; Maqsoud *et al.*, 2021).

Le pH de l'eau de rinçage était d'environ 5,90, sa conductivité 53 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la teneur en calcium était d'environ 0,016 mg/L, celle en magnésium était sous la limite détectable ($< \text{MDL} \approx 0,001 \text{ mg/L}$), et celles des autres métaux analysés sont demeurées inférieures ou égales à 0,002 mg/L. Après environ 4 heures de contact entre l'eau de rinçage et les matériaux, la vanne au bas des colonnes a été ouverte et l'eau a pu s'écouler. Les colonnes ont ensuite été laissées à l'air libre pendant environ quatre semaines avant de commencer un nouveau rinçage ou « flush ».

3.4.3 Suivi géochimique des lixiviats

Dans le cadre du suivi géochimique des essais cinétiques réalisés en colonnes, les lixiviats produits à chaque cycle ont d'abord été pesés en fin de période d'écoulement, de manière à documenter quantitativement la production d'effluent associée aux conditions expérimentales appliquées. Cette étape constitue une base essentielle pour l'interprétation des résultats analytiques, notamment en vue de relier l'évolution des concentrations dissoutes aux volumes récupérés et à la dynamique des rinçages.

Pour les analyses chimiques, une aliquote de 10 mL de chaque lixiviat issus des colonnes a été prélevée puis filtrée à 0,45 μm afin de préparer les échantillons destinés à la quantification des métaux et métalloïdes par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Agilent 5800, et ont porté sur 30 éléments. Une aliquote supplémentaire de ces lixiviats a également été prélevé à la fin de chaque cycle d'écoulement, filtrés à 0,45 μm et conservés à 4 °C jusqu'à l'analyse consacrée à la détermination des anions par chromatographie ionique (CI). Les méthodes analyses utilisées ainsi que les principaux paramètres physico-chimiques mesurés sont identiques à ceux décrits dans la section 3.3.4.6 consacrée aux les eaux interstitielles. En plus, chaque lixiviat a également fait

l'objet d'une quantification de l'acidité et de l'alcalinité, afin de mieux caractériser le pouvoir tampon et le potentiel de neutralisation/acidification des solutions. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un titreur automatique Methrohm 848 Titrino plus, équipé d'une sonde de pH permettant d'identifier avec précision les points de fin de titrage, fixés à 8,3 pour la mesure de l'acidité et 4,5 pour la mesure de l'alcalinité. L'alcalinité a été déterminée par titrage avec une solution de H_2SO_4 0,02 N, tandis que l'acidité a été mesurée à l'aide d'une solution de NaOH 0,02 N. Pour des échantillons compris entre 10 et 500 mg CaCO_3/L , la précision attendue est de 1 mg CaCO_3/L (Villeneuve, 2004).

3.4.4 Démantèlement des colonnes

Les deux colonnes ont été démantelées après 17 rinçages (Figure 3.13). Les matériaux ont été démantelés par couches établies sur les observations macroscopiques. La colonne ROF (témoin) a été démantelée en couche suivante depuis le haut : 0-2 cm, 2-4 cm, 4-8 cm, 8-10 cm, 10- 14 cm et 14 -20cm soient six sections. Pour la colonne ROFC, neuf sections ont été prélevées au total à différentes profondeurs dans le silt, le sable et les résidus : trois sections dans le silt, une section dans le sables jouxtant les résidus et cinq sections dans les résidus.

Des observations visuelles ont été réalisées sur les matériaux (résidus et sable en contact avec les résidus) issus du démantèlement de chaque colonne. Des mesures de teneur en eau massiques ont également été réalisées sur les différentes sections (couches) échantillonnées. Des sous échantillons ont été prélevés dans chaque section de résidus démantelée afin de procéder à des analyses minéralogique et soufre-carbone post-démantèlement.



Figure 3.12 Photos du démantèlement des colonnes au laboratoire URSTM-UQAT

3.5 Calculs d'équilibre thermodynamique

Les analyses chimiques des lixiviats obtenus lors des cycles de rinçage ont été utilisées pour la modélisation géochimique de l'eau qui transite dans les colonnes et des équilibres chimiques qui tendent à s'y établir. On considère, en première analyse, que ce type de modélisation est applicable aux essais en colonnes pour un lixiviat en équilibre avec le milieu (Joanes, 1999). La modélisation géochimique est un outil fréquemment utilisé lors de travaux portant sur le drainage minier acide.

Dans cette étude, le logiciel Visual MINTEQ (version 3.1) (e.g., Felmy, 1984; Gustafsson, 2011), suivant la base de données MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991), a été utilisé pour calculer la spéciation des espèces chimiques en solution et les indices de saturation (IS) de divers minéraux dans chaque lixiviat à partir des qualités d'eau. La modélisation géochimique permet d'établir les indices de saturation des différentes phases minérales susceptibles d'être formées dans les colonnes et de connaître ainsi les précipités possibles. L'indice de saturation IS est défini comme le logarithme du rapport entre le produit ionique actuel (Q) de l'eau pour un minéral donné et sa constante d'équilibre thermodynamique (K) pour la réaction de dissolution/précipitation, soit $IS = \log (Q/K)$; il indique si l'eau est sous-saturée (dissolution, $IS < 0$), sursaturée (précipitation, $IS > 0$) ou en équilibre ($IS = 0$) (Appelo et Postma, 2004). Les valeurs sous la limite de détection ont été traitées comme des 0 afin de permettre au logiciel d'effectuer tout de même des calculs.

3.6 Qualité des eaux post-restauration

La méthodologie proposée dans cette section repose sur la compilation des données historiques avant restauration et des résultats du suivi post-restauration de Lorraine, réalisées à partir des archives et des bases de données fournies par le MRNF. Les résultats du suivi de la qualité des eaux des puits d'observations PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 après la restauration du site Lorraine ont été évalués, en plus de ceux des puits d'observation PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (transect), construits dans ce projet de recherche (figure 3.14). Trois campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en 2025 dans les puits d'observation du transect et dans PO-6: un premier échantillonnage au printemps (2025-05-20), un second en été (2025-07-29) et un dernier en automne (2025-10-28). Un accent particulier a été mis sur le puits d'observation PO-6 considéré comme représentatif du lixiviat exfiltrant du parc à résidus (e.g., Genty, 2012; Genty *et al.*, 2016; Neculita et Zagury, 2008). Le suivi de la qualité des eaux post-restauration du site Lorraine a été réalisé par des équipes du MRNF et de l'URSTM-UQAT et a couvert la période 1999-2025. Seuls les résultats d'analyses de certains paramètres d'intérêt tels que le pH et la conductivité électrique, ainsi que les concentrations en fer, sulfate, nickel et zinc (tableau 3.3) ont été considérés dans cette étude. Les incertitudes sur les valeurs trouvées dans la base de données ont été estimées de manière prudente à $\pm 0,2$ unité pour le pH et $\pm 10\%$ sur tous les autres paramètres de qualité de l'eau. L'évolution de la qualité de l'eau au cours des 25 dernières années a été présentée à partir de visualisation des données (graphiques temporels, cartes). Les qualités d'eau ont été comparées aux critères de la Dir019 montrés au tableau 3.3.

Tableau 3.4 Exigences en matière de qualité de l'eau - Directive 019 sur l'industrie minière
(MELCCFP, 2025)

Paramètres	Concentration mensuelle moyenne acceptable	Concentration maximale acceptable
Fe (mg/L)	3,00	6,00
Ni (mg/L)	0,50	1,00
Zn (mg/L)	0,50	1,00
pH	Min 6,5	Max 9,5

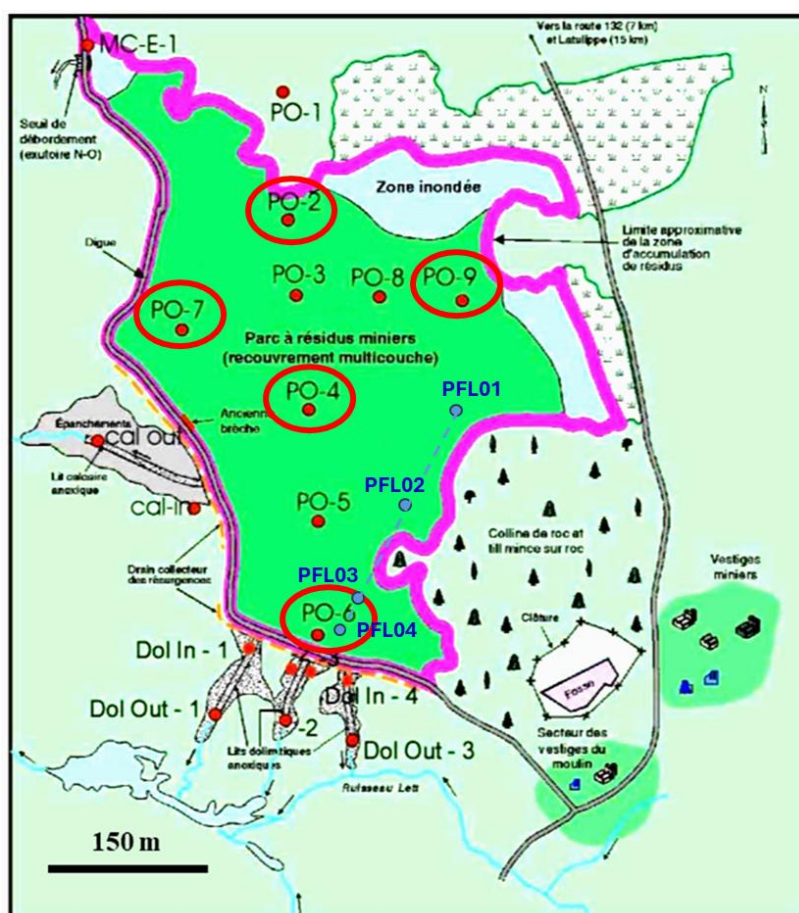


Figure 3.13 Carte de localisation des puits d'observation du site Lorraine

Les anciens puits (MNRF) sont encerclés en rouge et les nouveaux construits dans le cadre de ce projet sont représentés en bleu suivant le transect de forages (adaptée de Bernier, 2001).

Les analyses en composantes principales (ACP) ont été utilisés afin d'interpréter les résultats des qualités d'eaux issus du suivi des puits d'observations. Cette approche permet d'identifier les associations entre éléments d'intérêt, d'évaluer les gradients géochimiques liés aux processus d'oxydation et de précipitation secondaire, et de distinguer les regroupements de puits en fonction de leur localisation sur le parc à résidus. Les ACP ont très souvent été utilisées pour appuyer l'interprétation de l'évolution la qualité des eaux et dans plusieurs études hydrogéochimiques (e.g., Elghali *et al.*, 2019a; Maqsoud *et al.*, 2022; Maqsoud *et al.*, 2016).

Les données géochimiques des puits PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 issues des analyses des qualités d'eaux souterraines ont été regroupées par date, localisation des puits, paramètres et valeurs. Avant l'analyse, les valeurs ont été centrées et réduites afin de supprimer l'effet d'échelle entre variables d'unités différentes (Abdi et Williams, 2010). Les variables présentant un trop grand nombre de valeurs manquantes ou des distributions anormales ont été exclues. Le traitement des données a été effectué sous le logiciel Spyder (Python 3.12.4).

Dans le cadre de cette étude, un biplot d'analyse en composantes principales (ACP) basé sur les médianes annuelles a été utilisé afin de synthétiser l'information contenue dans les données hydrochimiques (e.g., Helena *et al.*, 2000; Shrestha et Kazama, 2007). Cette approche statistique permet une représentation graphique combinée, dans un même plan factoriel, des observations (années ou puits d'observation) et des variables chimiques d'intérêt, en projetant ces dernières (pH, SO_4^{2-} , Fe, Ni, Zn) sur les deux premiers axes principaux (CP1 et CP2), facilitant ainsi l'interprétation des processus géochimiques dominants (e.g., Gabriel, 1971; Reimann *et al.*, 2011).

La courbe de lissage LOWESS a également été utilisée pour illustrer la tendance temporelle générale des moyennes annuelles (pH, conductivité, Fe, SO_4 , Ni et Zn) dans les eaux du puits PO-6. Cette méthode de régression locale non paramétrique permet de représenter des relations potentiellement non linéaires en réduisant l'effet du bruit et en mettant en évidence la tendance sous-jacente des séries temporelles (e.g., Cleveland, 1979; Cleveland et Devlin, 1988). Les moyennes annuelles ont été accompagnées de barres d'erreur (écart-type), permettant d'appuyer l'interprétation du lissage descriptif et d'évaluer la variabilité des données (Rojo *et al.*, 2017).

La figure 3.15 résume l'ensemble des analyses de caractérisation physiques, géochimique, microbiologiques, minéralogique et synchrotron réalisées dans le cadre de ce projet.

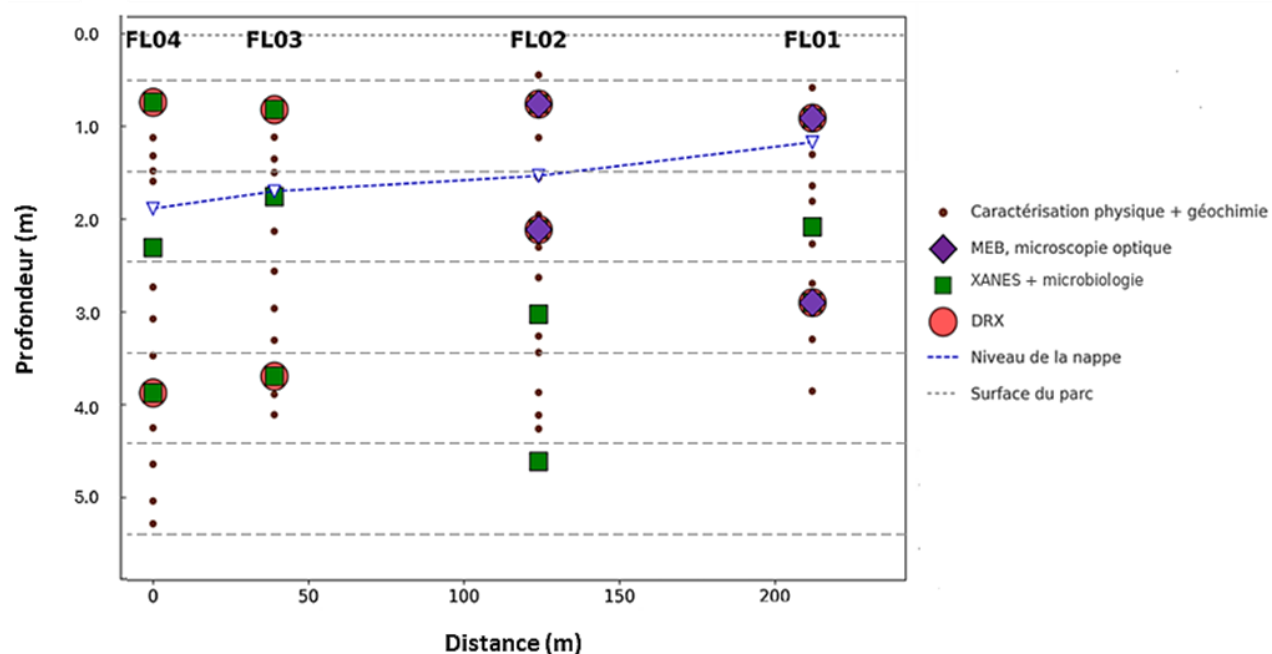


Figure 3.14 Coupe transversale conceptuelle du TSF montrant l'emplacement des sous-échantillons et leurs analyses.

La profondeur est exprimée en m sous le point le plus élevé (m.s.p.h.) de la surface du TSF, situé au sommet du FL02. La ligne pointillée avec un triangle inversé représente le niveau de la nappe phréatique observé lors des forages. Le point zéro correspond à la surface du parc.

CHAPITRE 4 PROFIL HYDROGÉOCHIMIQUE POST- RESTAURATION DU SITE LORRAINE

Ce chapitre présente les résultats d'analyses hydrogéochimique, vingt-cinq ans après la restauration de Lorraine afin de décrire la signature environnementale actuelle du parc à résidus (transect d'échantillonné). L'accent a été mis sur la caractérisation détaillée des résidus post-restauration, l'analyse des eaux interstitielles et souterraines pour comprendre les processus géochimiques majeurs qui influencent leur qualité. La section 4.1 présente les résultats des caractérisations multidisciplinaires détaillées des résidus et l'analyse de la qualité de l'eau interstitielle. La section 4.2 se penche ensuite sur les implications plus larges de ces résultats en analysant les données de la surveillance de la qualité des eaux des puits d'observation pendant la même période, tels que abordés dans l'article de conférence ICARD 2024 « Evolution of Porewater Quality over the First Two Decades Following Reclamation of the Abandoned Lorraine Mine, Quebec (Canada) ». Elle propose une mise à jour des résultats présentés dans cet article de conférence, en apportant des analyses statistiques pour appuyer leurs interprétations.

Sont présentés uniquement les résultats et leur interprétation en admettant que le contexte et la problématique ont été exposés au chapitre 1, qu'une revue de la littérature actualisée a été présentée au chapitre 2 et que le site d'étude ainsi que la méthodologie utilisée ont été décrites au chapitre 3.

4.1 Caractérisation géochimique et minéralogique des résidus et des eaux interstitielles post-restauration

Cette section traite spécifiquement des résultats de caractérisation géochimique, microbiologique et minéralogique des résidus vingt-cinq années après la mise en place de la CEBC, en soulignant la relation complexe entre les transformations minéralogiques au sein des résidus et la chimie de l'eau interstitielle qui en résulte. La compréhension de ces interactions est essentielle pour évaluer l'impact environnemental à long terme du site restauré et pour affiner les stratégies de restauration pour des sites similaires.

4.1.1 Géochimie des résidus

4.1.2 pH de pâte, soufre total et fer

La figure 4.1 présente l'évolution du pH de pâte (paste pH), des concentrations du soufre total (S) et du fer (Fe) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m). Les profils verticaux du pH de pâte, du S (mg/g), du Fe (mg/g), du Ca (mg/g), du Mg (mg/g), du Ni (mg/g) et du Zn (mg/g) sont présentés individuellement pour chacun des forages (FL04 à FL01) en fonction de la profondeur (m).

Le profil du forage 4 (FL04) s'étend de 0,74 m à 5,33 m de profondeur, avec une nappe phréatique positionnée à environ 1,91 m sous la surface du terrain (surface du recouvrement) au moment de l'échantillonnage. Le pH pâte varie de 2,11 à 5,64. Les valeurs les plus faibles (2,11 et 2,36) sont observées entre 0,74 m et 1,33 m. Sous la nappe, le pH varie principalement entre 2,81 et 3,46, avec une valeur plus élevée de 5,64 entre 4,33 et 4,73 m. Les concentrations en S varient de 13,7 à 87,1 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 13,7 et 31 mg/g. Sous la nappe, les concentrations augmentent jusqu'à 87,1 mg/g entre 3,94 et 4,33 m et restent comprises entre 48,3 et 84,7 mg/g en profondeur (Figure 4.1a). Les concentrations en Fe varient de 170 à 310 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles atteignent jusqu'à 310 mg/g. Sous la nappe, elles varient entre 170 et 250 mg/g dans les horizons intermédiaires et profonds (Figure 4.1b).

Le profil du forage 3 (FL03) s'étend de 0,71 à 4,56 m de profondeur et la nappe phréatique se situait à environ 1,72 m sous la surface du terrain (surface du recouvrement) pendant l'échantillonnage. Le pH pâte varie de 3,5 à 5,34. Les valeurs les plus faibles (3,5 et 3,69) sont observées entre 1,13 et 1,52 m, tandis que la valeur la plus élevée (5,34) est observée entre 0,82 et 1,13 m. Sous la nappe, le pH varie entre 4,39 et 4,74. Les concentrations en S varient de 12,9 à 157,2 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs augmentent de 12,9 à 141,5 mg/g entre 0,71 et 1,78 m. Sous la nappe, elles restent élevées, avec un maximum de 157,2 mg/g à des profondeurs comprises entre 1,78 et 2,16 m, puis varient entre 95 et 131 mg/g, avant de diminuer à 38 mg/g entre 4,18 et 4,56 m (Figure 4.1a). Les concentrations en Fe varient de 140 à 330 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 140 et 310 mg/g. Sous la nappe, elles atteignent 300 et 330 mg/g entre 2,60 et 3,96 m, et restent élevées à environ 310 mg/g en profondeur (Figure 4.1b).

Le profil du forage 2 (FL02) s'étend de 0,69 à 4,90 m avec une phréatique positionnée aux alentours de 1,55 m sous la surface du terrain (surface du recouvrement) au moment de l'échantillonnage. Le pH pâte varie de 3,17 à 7,92. Les valeurs les plus faibles (3,17 et 3,33) sont observées entre 0,85 et 1,98 m, tandis que les valeurs les plus élevées (7,4 et 7,92) sont observées entre 2,14 et 4,34 m. Les concentrations en S varient de 5,9 à 74,6 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 9,4 et 59,1 mg/g. Sous la nappe, les concentrations atteignent un maximum de 74,6 mg/g entre 2,67 et 3,08 m de profondeur, avec des variations comprises entre 22,4 et 74,6 mg/g (Figure 4.1a). Les concentrations en Fe varient de 120 à 190 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 120 et 140 mg/g, tandis que sous la nappe elles augmentent jusqu'à 160–190 mg/g entre 1,98 et 4,34 m (Figure 4.1b).

Le profil du forage 1 (FL01) s'étend de 5,8 à 3,97 m avec une nappe phréatique qui se situait à environ 1,55 m sous la surface du terrain (surface du recouvrement) pendant l'échantillonnage. Le pH pâte varie de 4,6 à 6,82. Les valeurs augmentent de 4,6 entre 5,8 et 9,2 m avec un maximum de 6,82 entre 2,30 et 2,74 m, puis diminuent à 5,61 entre 3,92 et 3,97 m. Les concentrations en S varient de 0 à 85,4 mg/g. Au-dessus de la nappe entre 5,8 et 1,18 m, les valeurs sont comprises entre 43,9 et 47,5 mg/g. Sous la nappe, les valeurs augmentent jusqu'à 85,4 mg/g entre 1,83 et 2,11 m, puis diminuent progressivement jusqu'à 0 mg/g entre 3,35 et 3,72 m, avant de remonter légèrement à 11,1 mg/g en profondeur (Figure 4.1a). Les concentrations en Fe varient de 120 à 230 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 1,30 et 1,60 mg/g, tandis que sous la nappe elles atteignent 230 mg/g entre 1,83 et 2,95 m, puis diminuent à environ 120 mg/g en profondeur (Figure 4.1b).

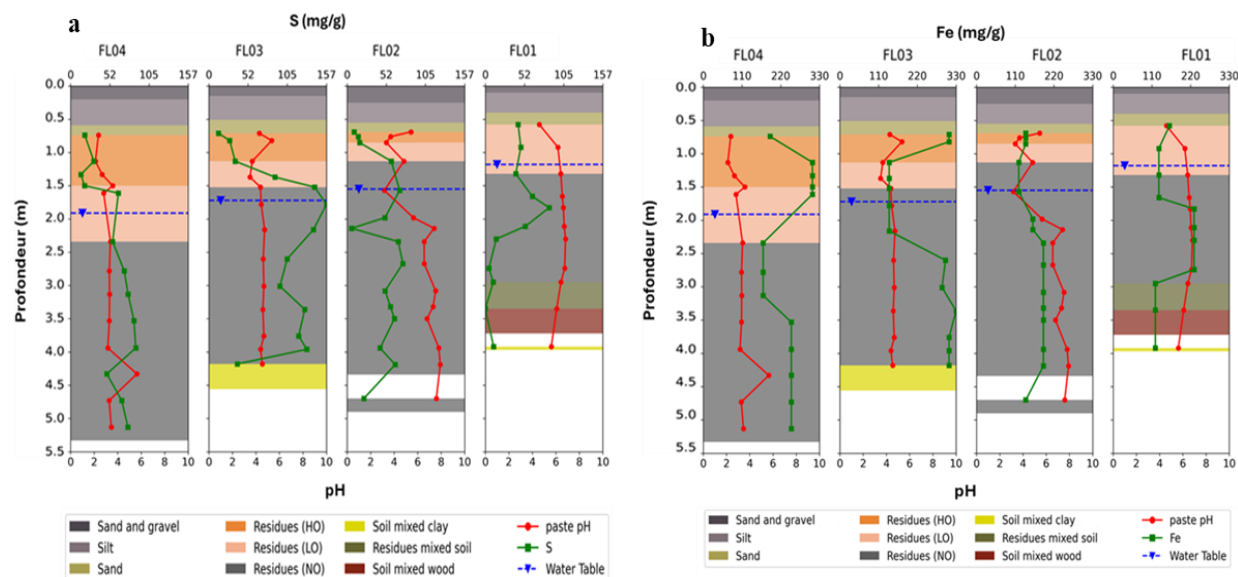


Figure 4.1 Évolution du pH, des concentrations de soufre (S) (a) et fer (Fe) (b) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m).

Les lignes bleues pointillées avec un triangle inversé représentent le niveau de la nappe phréatique observé lors du prélèvement des échantillons de carottes. Pour l'interprétation des références aux couleurs dans la légende de cette figure, les résidus non oxydés (NO), résidus partiellement oxydés (LO), résidus très oxydés (HO).

4.1.3 pH de pâte, calcium et magnésium

La figure 4.2 montre l'évolution du pH de pâte, des concentrations du calcium (Ca) et du magnésium (Mg) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m). Les profils verticaux du pH, du Ca (mg/g) et du Mg (mg/g) sont présentés individuellement pour chacun des forages (FL04 à FL01) en fonction de la profondeur (m).

Dans le FL04, les concentrations en Ca varient de 29 à 59 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 29 et 51 mg/g. Sous la nappe, elles augmentent à 59 mg/g entre 2,34 et 3,53 m, puis diminuent à 49 mg/g en profondeur (Figure 4.2a). Les concentrations en Mg varient de 24 à 32 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 24 et 32 mg/g. Sous la nappe, les valeurs restent comprises entre 26 et 32 mg/g (Figure 4.2b).

Dans le FL03, les concentrations en Ca varient de 29 à 69 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles varient entre 29 et 69 mg/g. Sous la nappe, les valeurs diminuent globalement de 29 à 40 mg/g entre 2,6 et 4,56 m (Figure 5a). Les concentrations en Mg varient de 24 à 41 mg/g. Au-dessus de

la nappe, elles sont comprises entre 24 et 41 mg/g. Sous la nappe, elles varient entre 24 et 28 mg/g entre 2,6 et 4,56 m (Figure 4.2a).

Dans le FL02, les concentrations en Ca varient de 61 à 69 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 67 et 69 mg/g. Sous la nappe, les valeurs diminuent pour se situer aux environs de 61 à 62 mg/g entre 2,34 et 3,94 m de profondeur, puis augmentent à 69 mg/g entre 4,7 et 4,9 m (Figure 4.2a). Les concentrations en Mg varient de 32 à 46 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 41 et 46 mg/g. Sous la nappe, les valeurs diminuent aux environs de 32 à 33 mg/g entre 2,34 et 4,34 m, puis augmentent à 41 mg/g entre 4,7 et 4,9 m (Figure 4.2b).

Dans le FL01, les concentrations en Ca varient de 56 à 73 mg/g. Au-dessus de la nappe (0,58 et 1,18 m), les valeurs sont comprises entre 63 et 73 mg/g. Sous la nappe, les concentrations diminuent à 56 mg/g entre 1,83 et 2,95 m, puis augmentent à 67 mg/g en profondeur entre 2,95 et 3,97 m (Figure 4.2a). Les concentrations en Mg varient de 29 à 46 mg/g. Au-dessus de la nappe, elles sont comprises entre 36 et 43 mg/g. Sous la nappe, les valeurs diminuent à 29 mg/g entre 1,83 et 2,95 m, puis augmentent à 46 mg/g entre 2,95 et 3,97 m (Figure 4.2b).

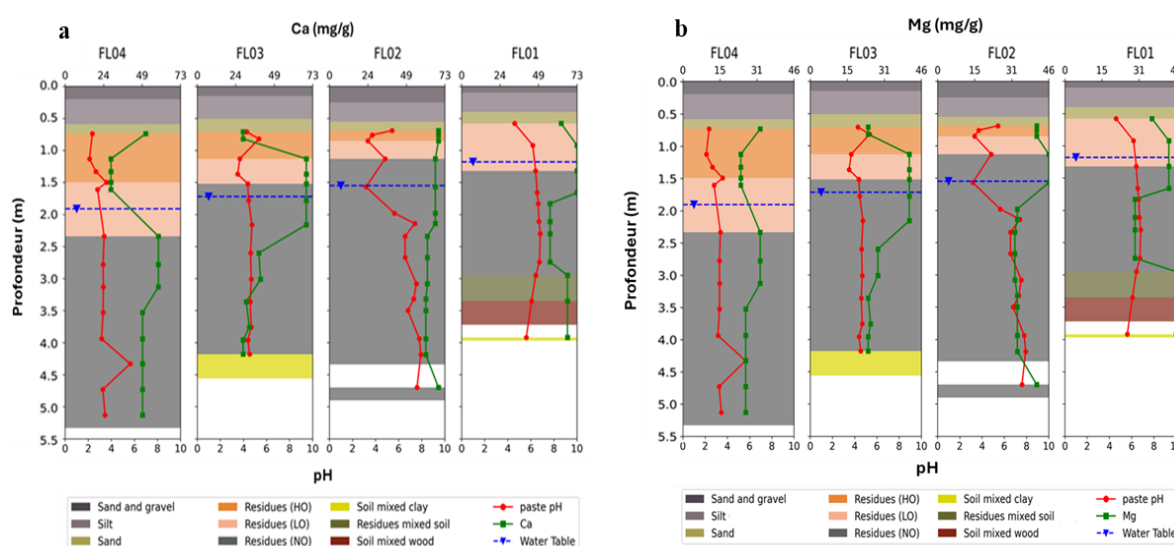


Figure 4.2 Évolution du pH , des concentrations de calcium (Ca) (a) et magnésium (Mg) (b) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m).

Les lignes bleues pointillées avec un triangle inversé représentent le niveau de la nappe phréatique observé lors du prélèvement des échantillons de carottes. Pour l'interprétation des références aux couleurs dans la légende de cette figure, les résidus non oxydés (NO), résidus partiellement oxydés (LO), résidus très oxydés (HO).

4.1.4 pH de pâte, nickel et zinc

Dans le FL04, les concentrations en Ni varient de 1,2 à 2,9 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 1,5 et 2,9 mg/g. Sous la nappe, elles varient entre 1,2 et 1,9 mg/g pour des profondeurs comprises entre 2,34 et 5,33 m (Figure 4.3a). Les concentrations en Zn varient de 0,07 à 0,11 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 0,07 et 0,11 mg/g. Sous la nappe, elles restent comprises entre 0,08 et 0,11 mg/g (Figure 4.3b).

Dans le FL03, les concentrations en Ni varient de 0,76 à 2,9 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 0,76 et 2,9 mg/g. Sous la nappe, les concentrations restent plus élevées et relativement constantes entre 2,3 et 2,9 mg/g à des profondeurs comprises entre 2,6 et 4,56 m (Figure 4.3a). Les concentrations en Zn varient de 0,07 à 0,11 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 0,07 et 0,11 mg/g. Sous la nappe, elles restent globalement stables autour de 0,07 et 0,10 mg/g (Figure 4.3b).

Dans le FL02, Les concentrations en Ni varient de 0,7 à 1,4 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 0,7 et 0,76 mg/g. Sous la nappe, les concentrations augmentent progressivement pour atteindre 1,4 mg/g entre 3,32 et 4,34 m, puis diminuent à 0,76 mg/g entre 4,7 et 4,9 m (Figure 4.3a). Les concentrations en Zn varient de 0,08 à 0,15 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont comprises entre 0,11 et 0,15 mg/g. Sous la nappe, les concentrations sont relativement stables entre 0,08 et 0,09 mg/g entre 2,34 et 4,34 m, puis augmentent à 0,11 mg/g en profondeur (Figure 4.3b).

Dans le FL01, les concentrations en Ni varient de à 1,8 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont très faibles entre 0.00074 et 0.0012 mg/g. Sous la nappe, elles augmentent à 0,74 mg/g entre 1,32 et 1,83 m, puis atteignent 1,8 mg/g à entre 1,83 et 2,95 m, avant de diminuer à 0,7 mg/g en profondeur (Figure 4.3a). Les concentrations en Zn varient de 0,0007 à 0,22 mg/g. Au-dessus de la nappe, les valeurs sont très faibles entre 0,0007 et 0,0008 mg/g. Sous la nappe, elles augmentent à 0,084 mg/g entre 1,32 et 1,83 m, puis atteignent 0,22 mg/g entre 1,83 et 2,95 m, avant de diminuer à 0,15 mg/g en profondeur (Figure 4.3b).

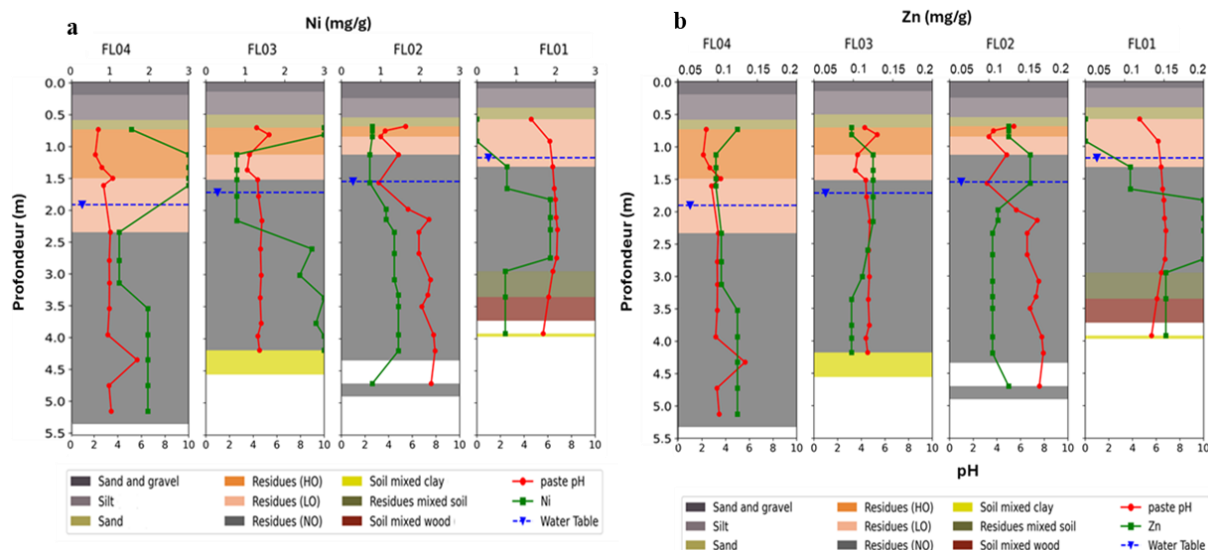


Figure 4.3 Évolution des concentrations de nickel (Ni) et de zinc (Zn) dans les résidus carottés en fonction de la profondeur (m).

Les lignes bleues pointillées avec un triangle inversé représentent le niveau de la nappe phréatique observé lors du prélèvement des échantillons. Pour l'interprétation des références aux couleurs dans la légende de cette figure, les résidus « frais » (NO), résidus partiellement oxydés (LO), résidus très oxydés (HO)

4.1.5 Comparaison des profils

L'ensemble des profils géochimiques des résidus carottés montre des variations du pH, de 2,11 à 7,92, du S, de 0 à 157 mg/g, du Fe, de 120 à 330 mg/g, du Ca, de 29 à 73 mg/g, du Mg, de 24 à 46 mg/g, du Ni, de 0,00074 à 2.9 mg/g, et du Zn, de 0,0007 à 0,22 mg/g en fonction de la profondeur et de la position relative à la nappe phréatique. Les positions de la nappe varient entre 1.18 m (FL01) et 1.91 m (FL04) pendant la campagne d'échantillonnage. Les valeurs les plus élevées en S sont observées dans FL03, tandis que les concentrations maximales en Fe sont également observées dans ce forage. Les valeurs de Ca et Mg varient à la fois au-dessus et en dessous de la nappe, avec des plages distinctes selon les forages. Les valeurs les plus faibles en Ni et Zn sont observées dans FL01 au-dessus de la nappe, tandis que les valeurs les plus élevées en Ni sont observées dans FL03 et FL04. Les concentrations en Zn présentent des variations plus limitées entre les forages. Les variations verticales sont observées dans l'ensemble des profils, tant au-dessus qu'en dessous de la nappe.

4.1.6 Distribution spatiale des ions majeurs et métaux dans les résidus

L'interpolation IDW des concentrations du Fe, Ca, Zn, S, Al, Mn, Ni, Mg et Na indique des variations dans les distributions des concentrations pour l'ensemble de ces éléments (Figure 4.4). Le fer (Fe) présente des concentrations comprises entre 112 800 et 360 800 $\mu\text{g/g}$, avec des zones de valeurs, élevées observées entre environ 2,0 et 4,5 m de profondeur dans la zone sud du transect (FL04 et FL03). Le calcium (Ca) varie entre environ 28 640 et 73 000 $\mu\text{g/g}$, avec des concentrations plus élevées dans la zone centre et nord (FL02 et FL01), notamment dans les horizons intermédiaires.

Le zinc (Zn) montre des concentrations comprises entre 66 et 175 $\mu\text{g/g}$, avec une distribution relativement homogène mais présentant des zones plus élevées vers FL01. Le soufre total (S) varie entre 1,0 et 14,7 %, avec des valeurs plus élevées observées dans les zones profondes et intermédiaires dans la zone des forages FL04 et FL03.

L'aluminium (Al) présente des concentrations comprises entre 45 280 et 73 000 $\mu\text{g/g}$, avec des variations latérales marquées entre les forages. Le manganèse (Mn) varie entre 975 et 1 536 $\mu\text{g/g}$, avec des concentrations plus élevées dans la partie nord du transect.

Le nickel (Ni) varie entre 546 et 3 544 $\mu\text{g/g}$, avec des enrichissements localisés principalement dans les zones intermédiaires. Le magnésium (Mg) présente des concentrations comprises entre 19 000 et 44 080 $\mu\text{g/g}$, avec des valeurs plus élevées observées dans FL02 et FL01. Enfin, le sodium (Na) varie entre 6 604 et 16 440 $\mu\text{g/g}$, avec des concentrations plus élevées dans les horizons supérieurs et intermédiaires du transect.

Dans l'ensemble, les profils interpolés mettent en évidence des gradients verticaux et latéraux des concentrations, avec des amplitudes variables selon les éléments et les positions le long du transect (Figure 4.4).

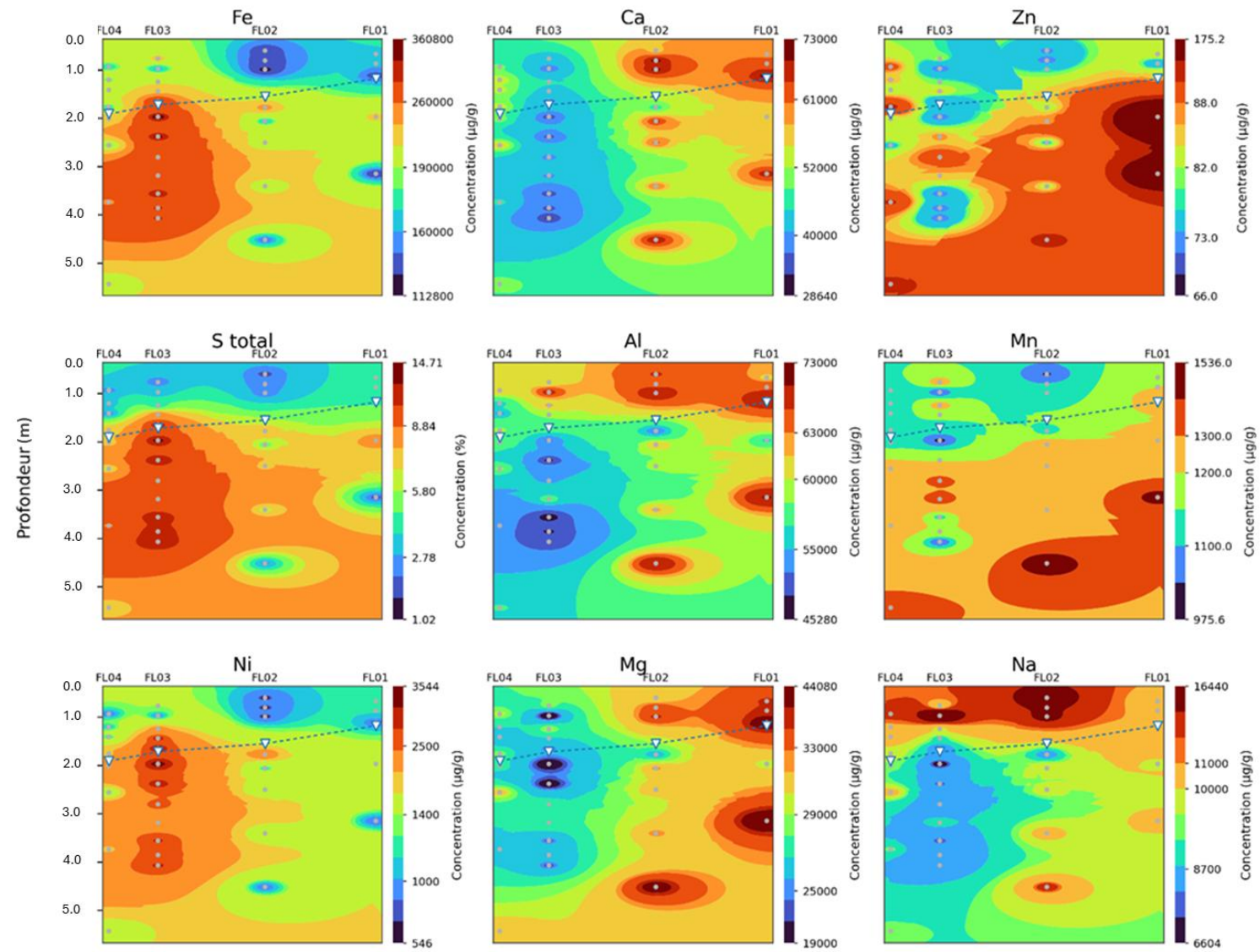


Figure 4.4 Coupes verticales des paramètres géochimiques (Fe, Ca, Zn, Stotal, Al, Mn, Ni, Mg et Na) interpolés.

La distance entre les forages FL01, FL02, FL03 et FL04 et la profondeur sont exprimées respectivement en mètre et sous le point culminant de la surface du TSF, situé au sommet de FL02. Les points gris représentent les sous-échantillons et leurs positions de prélèvement. La ligne bleue continue et le triangle bleu inversé indiquent le niveau de la nappe phréatique pendant l'échantillonnage.

4.1.7 Microbiologie

Les communautés microbiennes des forages 2 (FL02) et 4 (FL04) contenaient une abondance de bactéries apparentées à des acidophiles et à des bactéries sulfoxydantes et ferroxydantes connues, ainsi qu'à des microorganismes ferro-et/ou sulfato-réducteurs. Parmi celles-ci figurent des organismes des genres *Acidithiobacillus*, bactéries acidophiles oxydant le fer et le soufre. Des bactéries sulfato-réductrices, du genre *Desulfosporosinus* dont certaines souches étant modérément acidophiles, des bactéries anaérobies organotrophes du genre *Ignavibacterium* et des microorganismes communs associés aux sols et aux plantes, du genre *Burkholderia*. Les échantillons des résidus ont également révélé certains organismes classés comme *Geobacter* réducteur de fer de la famille des Geobacteraceae, des bactéries oxydant de fer hétérotrophe tolérant à l'acide du genre *Ferrithrix* et des oxydant de soufre et de fer tolérant à l'acide du genre *Sulfobacillus*.

Le tableau 4.1 ci-dessous résume les fonctions les plus probables au niveau genre, à utiliser comme hypothèses à tester par géochimie et marqueurs fonctionnels (qPCR).

Les sources potentielles : *Acidithiobacillus* (taxonomie et pH) ; *Sulfobacillus* (pH, métabolismes) ; *Ferrithrix* (pH très bas, couple redox Fe) ; *Desulfosporosinus* (SRB acidotolérantes, gamme de pH, donneurs/accepteurs) ; *Geobacter* (réduction dissimilatoire des métaux) ; *Burkholderia* (sol/rhizosphère, bénéfices/risques) ; *Ignavibacterium* (anaérobie fermentaire, pH neutre).

Tableau 4.1 Synthèse des principaux genres microbiens identifiés, de leurs potentielles fonctions métaboliques et implications biogéochimiques dans l'évolution post-restauration des résidus miniers du site Lorraine

Genres	Métabolisme	Donneurs / accepteurs d'e ⁻	pH (ordre de grandeur)	Indicateur oxique/anoxi- que	Implication / Restauration	Références
Acidithio- bacillus	Chimio-litho autotrophe acidophile ; oxydation du soufre (et, selon espèces, du Fe ²⁺) ; associé au DMA	Donneurs : S ⁰ , thiosulfate/polythio- nates, parfois Fe ²⁺ ; Accepteur : surtout O ₂ (strictement aérobie pour certaines espèces)	Acidophile, typiquement environ 2 et 4,5 (optimum variable selon espèce)	Oxique / micro- oxique	Accélère la production d'acidité et de sulfate ; régénère Fe ³⁺ oxydant ; augmente la mobilisation des métaux si sulfures disponibles	Quatrini & Johnson, 2019; Zhan <i>et al.</i> , 2019; Auld <i>et al.</i> , 2013
Sulfo-bacillus	Acidophile (souvent thermotolérant), mixotrophe ; oxydation Fe ²⁺ / soufre / minéraux sulfures ; biofilms sur pyrite	Donneurs : Fe ²⁺ , S ⁰ , sulfures ; accepteurs : O ₂ ; possibilité de croissance anaérobie avec Fe ³⁺ (selon espèces/conditions)	Environ 0,8 et 5,5 (optimum souvent entre 1,5 et 3)	Oxique à transition (tolère fluctuations)	Peut soutenir l'oxydation là où un peu de carbone organique est disponible ; peut maintenir des Eh « bio-lixiviation » favorisant la dissolution oxydante	Alazard <i>et al.</i> , 2010; Sánchez- Andrea <i>et al.</i> , 2015; Muyzer & Stams, 2008
Ferrithrix	Hétérotrophe extrêmement acidophile ; oxydation du fer ; capacités rapportées d'oxydation/réductio- n du fer selon conditions	Donneurs : organiques (ex. glycérine) ; accepteurs : Fe ³⁺ (réduction) ; peut oxyder Fe ²⁺ ; croissance avec extrait de levure	Très acide : pH min environ 1,6 ; optimum ~1,8	Transition (micro- oxique ↔ anoxique local)	Marque un micro- environnement avec carbone organique ; peut contribuer au cycle du fer et à la transformation de phases Fe ³⁺ porteuses de métaux	Johnson <i>et al.</i> , 2009

Tableau 4.1 Synthèse des principaux genres microbiens identifiés, de leurs potentielles fonctions métaboliques et implications biogéochimiques dans l'évolution post-restauration des résidus miniers du site Lorraine (suite)

Genres	Métabolisme	Donneurs / accepteurs d'e ⁻	pH (ordre de grandeur)	Indicateur oxique/anoxi- que	Implication / Restauration	Références
Geobacter	Réduction dissimilaire des métaux ; réduction Fe ³⁺ en conditions anoxiques	Donneurs : acétate/organique ; accepteurs : Fe ³⁺ (hydro)oxydes, parfois autres accepteurs selon espèces	Plutôt neutrophile ; cultures typiques autour de pH environ 6,8	Anoxique	Dissolution réductrice de phases Fe ³⁺ → relargage possible de métaux adsorbés ; peut aussi contribuer indirectement à immobilisation selon minéralogie (sulfures secondaires)	Jones <i>et al.</i> , 2015; Chen <i>et al.</i> , 2021; Lovley, 1991, Chen <i>et al.</i> , 2024 (Legacy Cu/Ni tailings)
Desulfo- sporosinus	Sulfato-réduction (SRB) acidotolérante/acido- phile ; sporulante ; tolérance aux métaux	Donneurs : acides organiques/alcools, sucres ; accepteurs : sulfate (aussi S ⁰ /thiosulfate ; parfois Fe ³⁺ / nitrate selon souches)	pH entre 3,8 et 7,0 (optimum environ 5,5)	Anoxique	Production de sulfure → précipitation de sulfures métalliques ; peut consommer l'acidité dans certaines configurations, mais sensible au pH très bas	Sánchez- Andrea <i>et al.</i> , 2015; Muyzer & Stams, 2008
Ignavibacte- rium	Anaérobie strict, fermentaire, chemo- organotrophe ; (écologie « proche » à confirmer en résidus)	Donneurs : organiques ; accepteurs : fermentation (pas de respiration oxique)	Optimum neutre : entre 7,0 et 7,5 (référence espèce type)	Anoxique	Indice d'une niche organique/anaérobie ; peut nourrir (via produits fermentaires) d'autres réducteurs (SRB/Fe-réducteurs)	Iino <i>et al.</i> , 2010; Auld <i>et al.</i> , 2013/2017

Tableau 4.1 Synthèse des principaux genres microbiens identifiés, de leurs potentielles fonctions métaboliques et implications biogéochimiques dans l'évolution post-restauration des résidus miniers du site Lorraine (suite)

Genres	Métabolisme	Donneurs / accepteurs d'e ⁻	pH (ordre de grandeur)	Indicateur oxique/anoxi que	Implication / Restauration	Références
Burkholderia	Bactéries de sol et rhizosphère ; interactions plantes (souvent bénéfiques), mais présence possible de lignées opportunistes/pathogènes	Donneurs : organiques variés ; accepteurs : selon espèces ; fréquemment associées aux racines	Très variable (souvent sols légèrement acides à neutres)	Souvent oxique/sub-oxique (zone racinaire)	Marque l'influence « sol/plantes » sur le parc restauré ; peut indiquer apport de C organique ; nécessite prudence (groupes pathogènes possibles)	(Compant <i>et al.</i> , 2008) ; Mendez & Maier, 2008; (Baker et Banfield, 2003)

4.1.8 Minéralogie

Les résultats DRX présentés au Tableau 4.1 doivent être considérés comme principalement semi-quantitatifs et interprétés avec prudence en raison des limites intrinsèques de la méthode et de la quantification par raffinement de Rietveld. Bien que les proportions minérales estimées par le logiciel soient reportées avec deux décimales, ce niveau de précision reflète principalement la sortie numérique du traitement mathématique et ne doit pas être interprété comme une précision analytique réelle. En effet, selon la cristallinité des phases, le recouvrement des pics, les effets de matrice et la présence de phases amorphes ou faiblement représentées, certaines phases minérales à faibles teneurs peuvent être difficilement détectées ou quantifiées de manière fiable. Ainsi, les valeurs rapportées doivent être interprétées comme des ordres de grandeur relatifs permettant surtout de comparer les assemblages minéralogiques entre échantillons plutôt que comme des concentrations absolues à haute précision (Bish et Post, 1993;2018; Roy, 2023).

Dans la zone oxydée, les échantillons (FL01-PS06 (0,91-1,31 m), FL02-PS06 (0,85-1,13 m), et FL04-PS07 (0,74-1,13 m)) montraient un assemblage dominé par quartz et des silicates (hornblende/édenite, plagioclases dont albite, muscovite, épidote, chlorite), accompagné de phases secondaires (goethite, jarosite, gypse, epsomite), tandis que la pyrite n’y apparaissait qu’en proportions faibles à résiduelles. Aucun carbonate n’a été identifié par DRX dans ces résidus oxydés, à l’exception de FL04-PS07 où la dolomite est estimée à environ 2% en masse, une teneur proche du seuil où l’incertitude de quantification devient plus élevée. À l’inverse, les résidus non oxydés (« frais ») FL01-PS12 (2,94-3,35 m), FL02-PS10 (2,14-2,33 m) et FL04-PS19 (3,94-4,32 m) présentaient des proportions de sulfures (pyrite et/ou pyrrhotite) avoisinant 8% en masse dans la plupart des échantillons, ainsi que de la magnétite autour de 5% en masse et de la dolomite pouvant atteindre environ 10% en masse (selon l’échantillon), ce qui traduit une minéralogie davantage préservée.

En complément, les observations au MEB ont permis de confirmer la présence des minéraux identifiés par DRX et de mettre en évidence des phases accessoires présentes à des teneurs trop faibles (ou trop hétérogènes) pour être quantifiées de façon robuste par DRX, notamment la sidérite, la chalcopryrite et la sphalérite. Cette approche croisée DRX et MEB renforce ainsi l’interprétation de l’assemblage minéralogique, en particulier pour les phases minoritaires susceptibles d’échapper à la quantification DRX.

Tableau 4.2 Minéralogie des échantillons de résidus miniers (% poids) déterminée par DRX dans les horizons oxydés et frais du site Lorraine restauré par CEBC.

Minéraux	FL01-PS06 Résidus oxydés	FL01-PS12 Résidus "frais"	FL02-PS06 Résidus oxydés	FL02-PS10 Résidus "frais"	FL04-PS07 Résidus oxydés	FL04-PS19 Résidus "frais"
Actinolite	7.0	3.7	7.8	7.3	7.5	8.2
Albite	8.9	11.0	10.8	9.6	9.3	11.2
Biotite	9.2	4.5	4.8	6.1	12.3	10.5
Chlorite	7.4	6.4	6.4	8.5	10.2	9.8
Dolomite	-	10.0	-	14.8	2.3*	7.7
Édenite	8.2	12.5	9.9	12.5	10.5	11.8
Épidote	8.8	12.1	10.4	8.8	-	-
Epsomite	5.7	-	3.7	-	-	-
Goethite	7.6	-	9.4	-	10.3	-
Gypse	10.3	-	9.6	-	13.7	-
Jarosite	3.6	-	4.0	-	-	-
Pyrite	0.6*	6.4	0.8*	5.6	1.1*	5.3
Pyrrhotite	-	8.3	-	6.6	-	10.5
Magnétite	4.7	9.1	5.5	6.1	6.6	10.7
Muscovite	11.0	10.8	10.6	9.1	8.4	9.4
Quartz	7.2	5.2	6.3	5.0	8.0	5.0

L'analyse au MEB a montré un assemblage en minéraux sulfureux, quartz, aluminosilicates et silicates ferromagnésiens légèrement différents selon les échantillons étudiés. La pyrite était contenue dans la quasi-totalité des échantillons frais observés, alors que dans les échantillons oxydés et partiellement oxydés, la pyrite montrait souvent des surfaces très altérées et contenant parfois des traces de nickel détectables, comme dans l'échantillon FL04-PS07 (Figure 4.5A). Les réponses aux réactions d'oxydation se manifestent souvent par la présence d'une couronne d'altération en oxyhydroxydes sulfates de Fe autour de la pyrite (e.g., Dagenais, 2005). Les analyses EDS ont permis d'observer, dans les échantillons oxydés FL01-PS06 et FL02-PS06, la présence de nombreux grains silicatés cimentés marqués par des pics Fe-S-O, cohérents avec des

minéraux secondaires tels que la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) et/ou la schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) (Schoepfer et Burton, 2021; Singer *et al.*, 2020) (Figure 4.5B). La figure 4.5C a permis d'observer un grain sous forme de plaquette, présentant un pic S très intense avec présence de O et Ca, suggérant le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

La présence de pyrite résiduelle et des phases secondaires révélée par les analyses DRX et MEB des résidus oxydés est typique des sites oxydés générateurs de DMA (e.g., Aubertin *et al.*, 1999; Dagenais, 2005; Moncur *et al.*, 2015).

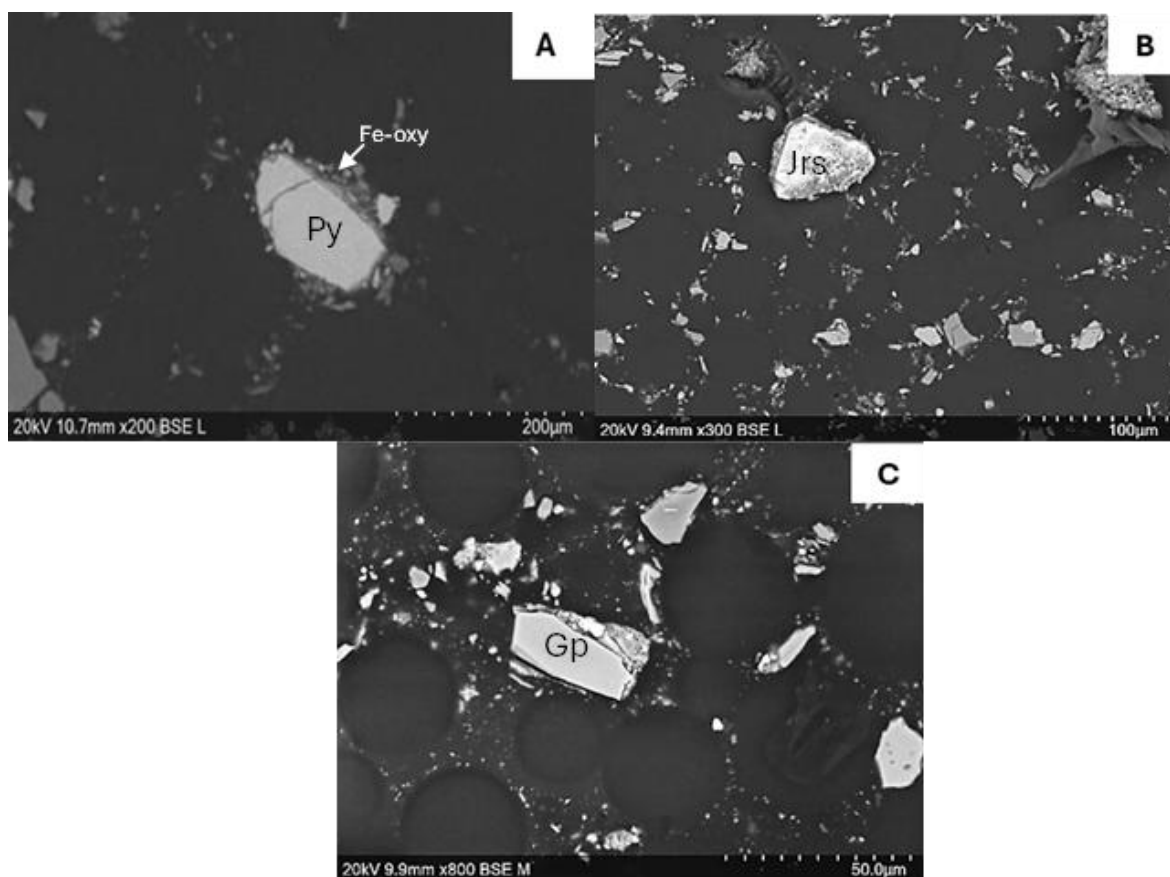


Figure 4.5 Images BSE A) d'un grain de pyrite (Py) pratiquement ceinturé par une couronne d'oxydation (Fe-oxy) et présentant une trace de nickel. B) de plages grises-claires d'un grain de jarosite (Jrs) C) d'une plaquette de gypse (Gp).

4.1.9 Composition chimique par synchrotron

Les analyses synchrotron réalisées sur la ligne BioXAS-Imaging du Fe, Ni, Ca et S ont permis de produire des cartes μ -XRF normalisées pour des échantillons des forages FL02 (A) et FL04 (B).

Ces cartes μ XRF illustrent la distribution spatiale du Ni, du Fe, du Ca et du S dans les échantillons de résidus de ces forages à différentes profondeurs (Figure 4.6). Pour chaque élément, les intensités sont représentées par une échelle de couleur allant de faibles valeurs (bleu) à des valeurs élevées (rouge).

Dans le forage FL02 (Figure 4.6A), les cartes montrent des variations de distribution selon la profondeur. Dans les horizons intermédiaires (p. ex., FL02-PS06) entre 0,85 et 1,13 m, le Fe et le Ca apparaissent sous forme de zones ponctuelles à diffuses, avec des intensités variables. En profondeur (p. ex., FL02-PS19) entre 4,69 et 4,89 m, ces éléments présentent une distribution plus étendue, avec des zones d'intensité plus élevées et plus continues. Le soufre (S) est observé sous forme de signaux dispersés dans l'ensemble des cartes, avec une intensité généralement faible à modérée. Le nickel (Ni) est détecté sous forme de signaux ponctuels et dispersés, avec une présence limitée dans les horizons intermédiaires et plus étendue en profondeur.

Dans le forage FL04 (Figure 4.6B), les cartes montrent également des distributions variables selon la profondeur. Dans les horizons supérieurs (p. ex., FL04-PS07) entre 0,74 et 1,13 m, le Fe est distribué sous forme de plages diffuses à ponctuelles avec des intensités modérées à élevées. Le Ca présente une distribution hétérogène, avec des zones localisées d'intensité variable. Le soufre (S) apparaît sous forme de signaux dispersés à l'échelle des cartes d'intensité. Le Ni est présent sous forme de points isolés et dispersés. En profondeur, les éléments Fe, Ca et S montrent des distributions plus étendues, avec des variations locales d'intensité, tandis que le Ni reste distribué de manière ponctuelle.

La comparaison visuelle entre les cartes d'intensités de FL02 (A) et FL04 (B) met en évidence des différences de distribution spatiale des éléments, tant en termes d'intensité que de continuité des signaux, pour l'ensemble des profondeurs considérées.

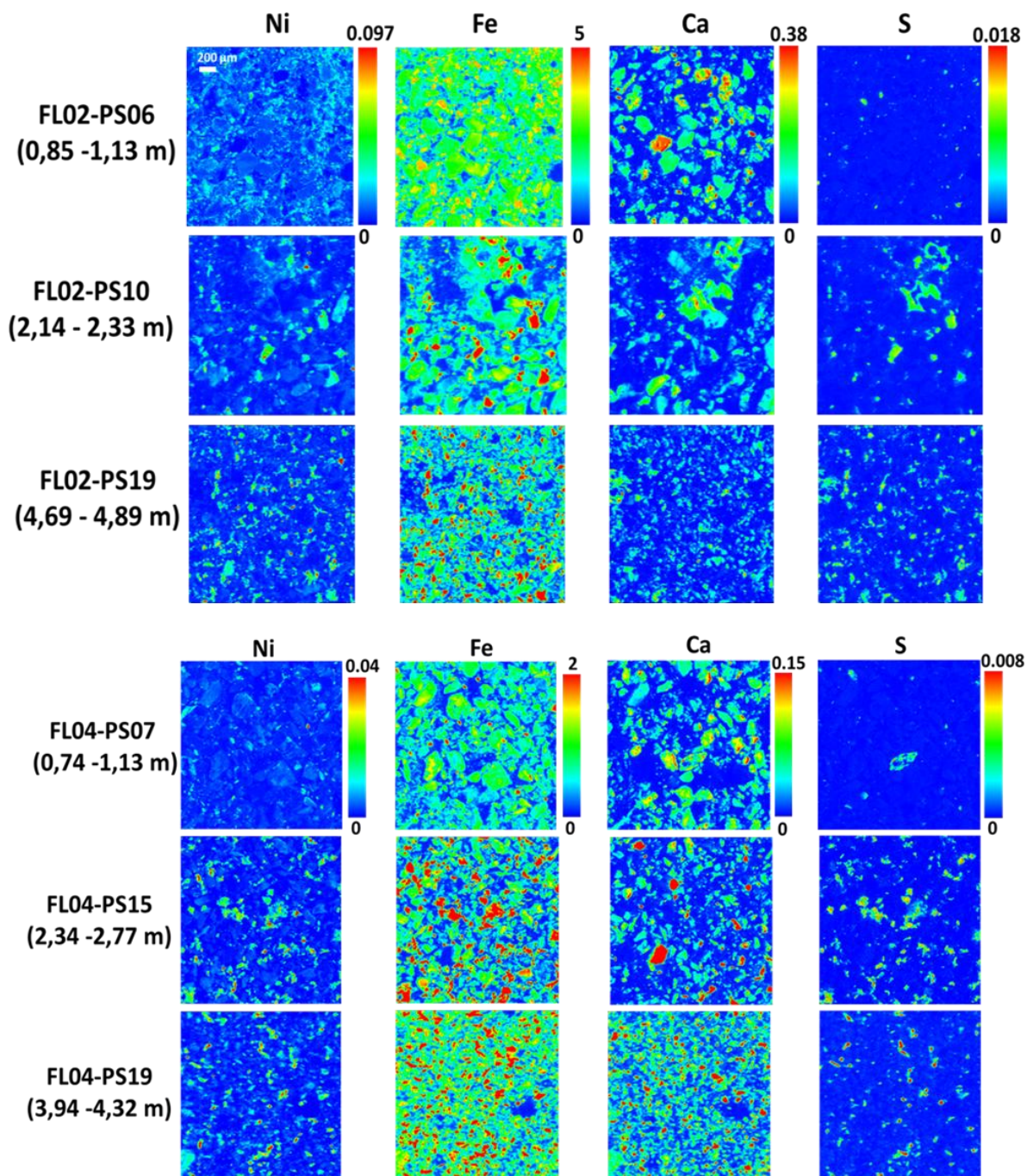


Figure 4.6 Cartes d'intensité μ XRF de Ni, Fe, Ca, et S dans les échantillons de résidus du forage FL02 (A) et FL04 (B) à différentes profondeurs.

La figure 4.7 présente les co-cartographies μ XRF pixel-à-pixel des associations Fe-S, Fe-S-Ca et Fe-Ni pour les mêmes échantillons de résidus des forages FL02 et FL04.

Dans les horizons superficiels oxydés (A), les cartes Fe-S montrent une distribution du Fe largement diffuse dans la matrice, tandis que le S apparaît sous forme de plages ponctuelles ou localisées.

Les cartes Fe-S-Ca mettent en évidence une distribution du Ca sous forme de zones localisées à diffuses, parfois associées spatialement aux zones enrichies en S. Les cartes Fe-Ni montrent une distribution du Ni sous forme de signaux ponctuels à diffus, répartis dans la matrice et localement associés à certaines zones enrichies en Fe.

Dans les horizons intermédiaires de résidus partiellement oxydés (B), les cartes Fe-S présentent des zones où les signaux de Fe et de S coexistent spatialement, avec des intensités variables. Les cartes Fe-S-Ca montrent une distribution hétérogène du Ca, avec des zones localisées d'intensité plus élevée, coexistant avec des domaines où le Fe et le S sont également présents.

Les cartes Fe-Ni indiquent une distribution du Ni à la fois ponctuelle et diffuse, avec des occurrences localisées dans certaines zones de la matrice.

Dans les horizons profonds où les résidus sont supposés frais (C), les cartes Fe-S montrent des zones où les signaux de Fe et de S sont spatialement associés et plus continus. Les cartes Fe-S-Ca présentent une distribution du Ca généralement distincte de celle du S, avec des zones de concentration localisées dans la matrice. Les cartes Fe-Ni indiquent une distribution du Ni sous forme de points isolés à localisés, avec une variabilité spatiale selon les échantillons.

La comparaison des profils FL02 et FL04 met en évidence des différences de distribution spatiale des éléments Fe, S, Ca et Ni, tant en termes de continuité que d'intensité des signaux, pour l'ensemble des horizons considérés.

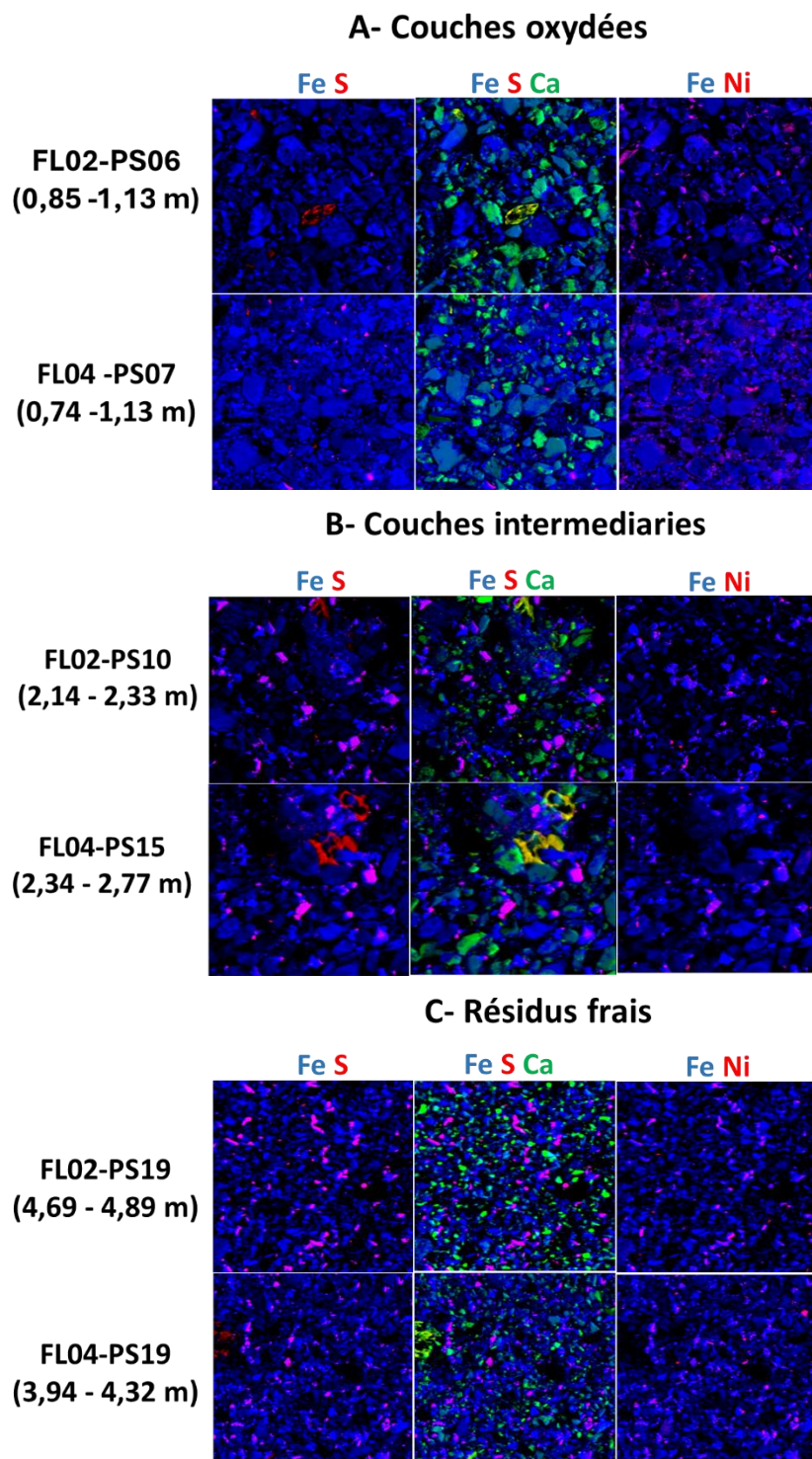


Figure 4.7 Cartes de co-cartographies Fe-S, Fe-S-Ca et Fe-Ni, de FL02 et FL04 à différentes profondeurs correspondant à des horizons superficiels (A), intermédiaires (B) et profonds (C). Les intensités relatives des éléments sont représentées par des échelles de couleur, avec le Fe en bleu, le S en rouge, le Ca en vert et le Ni en magenta.

4.1.10 Chimie des eaux interstitielles

La figure 4.8 présente les profils verticaux du pH, des concentrations en SO_4 , Fe, Ca, Ni, Zn, Mg et Al (en mg/L) des eaux interstitielles prélevées dans les carottes de forages FL01, FL02, FL03 et FL04.

Le pH varie globalement entre 3,1 et 7,3 selon les forages et la profondeur. Les valeurs les plus faibles sont observées dans les couches supérieures oxydées, tandis que des valeurs plus élevées sont mesurées à proximité et sous la nappe phréatique.

Les concentrations en sulfates (SO_4^{2-}) varient de quelques centaines à environ 2000 mg/L, avec des valeurs élevées observées dans les horizons supérieurs et intermédiaires de certains forages, notamment FL03 et FL04. Le fer dissous (Fe) varie de valeurs proches de 0 jusqu'à environ 300 mg/L, avec des concentrations plus élevées observées dans les horizons intermédiaires de FL03.

Les concentrations en calcium (Ca) varient d'environ 0 à 700 mg/L, avec des valeurs élevées observées dans les horizons intermédiaires et proches de la nappe dans FL01 et FL03. Le magnésium (Mg) varie entre 0 et environ 35 mg/L, avec des variations selon la profondeur et les forages.

Les concentrations en nickel (Ni) varient de valeurs proches de 0 jusqu'à environ 80 mg/L, avec des valeurs plus élevées observées dans les horizons intermédiaires et supérieurs de FL02 et FL03. Le zinc (Zn) varie entre 0 et environ 2,5 mg/L, avec des concentrations généralement faibles à modérées dans l'ensemble des profils.

Les concentrations en aluminium (Al) varient de valeurs proches de 0 jusqu'à environ 4 mg/L, avec des variations selon les forages et les profondeurs.

Dans l'ensemble, les profils montrent des variations verticales des paramètres physico-chimiques en fonction de la profondeur, avec des distributions distinctes entre les forages et entre les différents horizons identifiés par les bandes stratigraphiques.

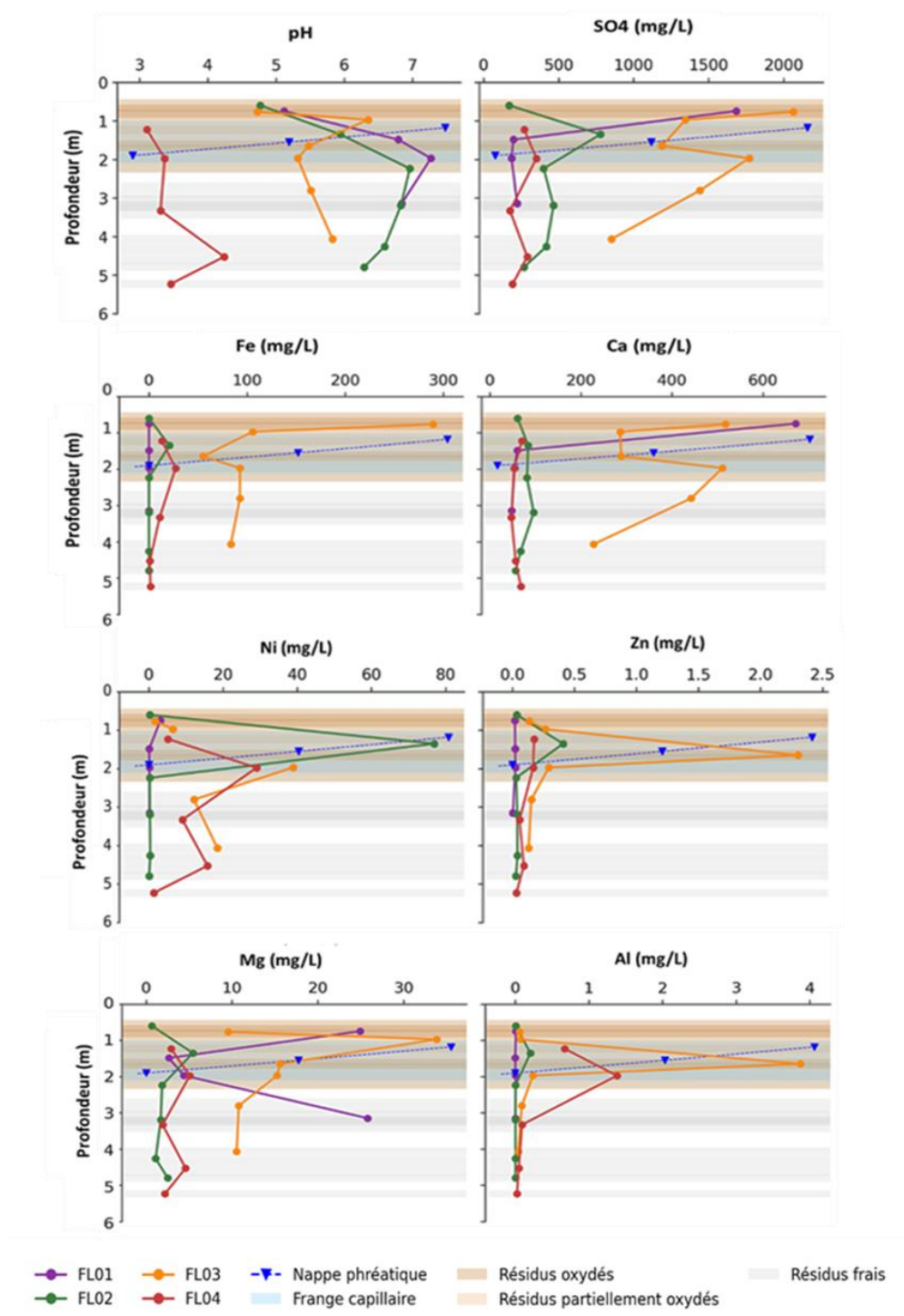


Figure 4.8 Profils de profondeur de la chimie de l'eau interstitielle des carottes de forages (FL01, FL02, FL03 et FL04) lors de campagnes d'échantillonnage juin 2022.

La ligne bleue continue et le triangle bleu inversé indiquent le niveau de la nappe phréatique. Les bandes horizontales (à titre indicatif) illustrent les couches de résidus oxydés, partiellement oxydé (front oxydation), résidus frais et la frange capillaire dans les résidus.

La figure 4.9 présente la carte thermique des coefficients de corrélation de Pearson entre le pH et les principaux ions dissous des eaux interstitielles.

Le pH montre des corrélations positives avec Mg et Mn, et des corrélations négatives avec SO_4^{2-} , Al, Ni et Zn. Les coefficients de corrélation observés incluent notamment des valeurs négatives de -0,47 entre le pH et SO_4^{2-} , -0,58 entre le pH et Al, et de -0,42 et -0,47 entre le pH et Ni et Zn, respectivement. Les relations entre les autres paramètres indiquent des corrélations positives entre SO_4^{2-} et Al (+0,64), entre Al et Ni (+0,43), ainsi qu'entre Fe et Al (+0,33). Des corrélations positives sont également observées entre Mg et Mn (+0,56), entre Ca et Ni (+0,38), et entre Ca et Zn (+0,33).

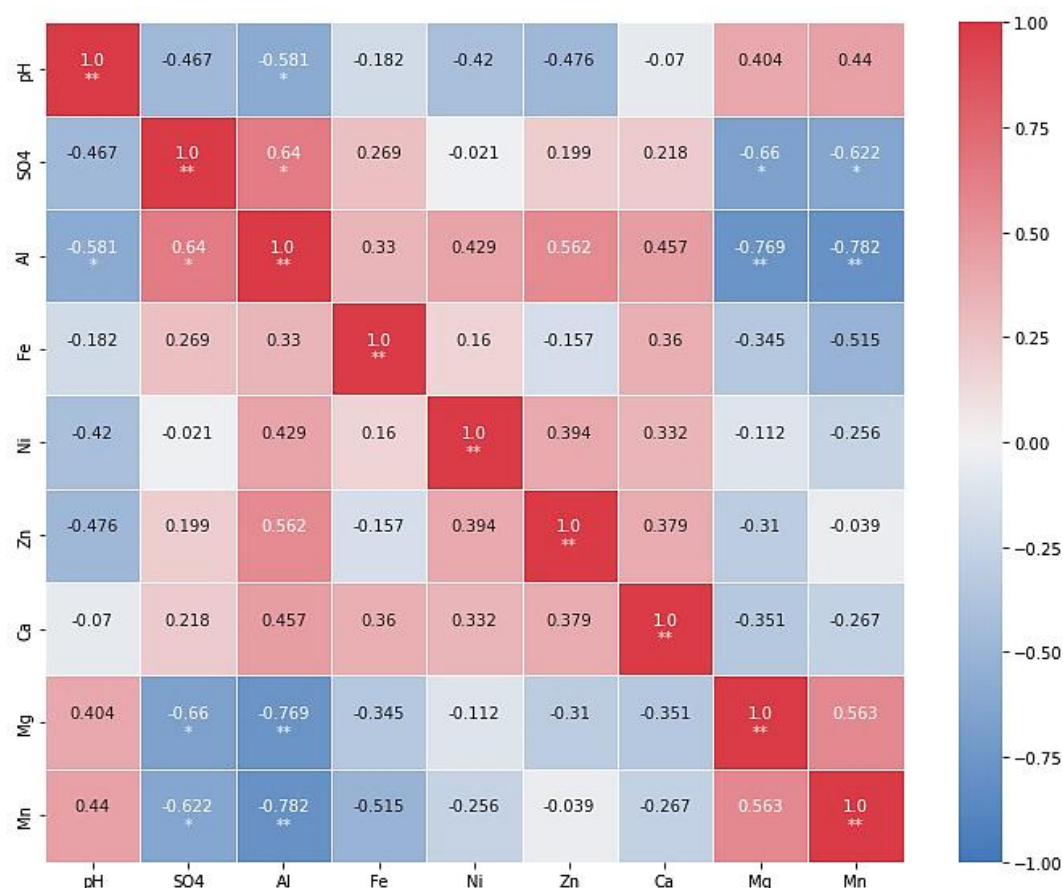


Figure 4.9 Carte thermique de corrélations de Pearson, pH - ions majeurs des eaux interstitielles.

Le rouge, le blanc et le bleu représentent respectivement les fortes corrélations positives, les faibles corrélations et les fortes corrélations négatives. Les symboles « * » et « ** » indiquent des corrélations significatives à $p < 0,05$ et $p < 0,01$, respectivement.

4.1.11 Interpretation des resultats de caractérisations multi-disciplinaires

La caractérisation géochimique des résidus carottés du site restauré de Lorraine met en évidence une structuration spatiale nette, contrôlée par la position de la nappe phréatique et les conditions hydriques induites par la CEBC. Le gradient Sud-Nord se traduit par une augmentation de la saturation en eau vers le nord, particulièrement dans les forages FL01 et FL02, limitant la diffusion de l'oxygène et réduisant l'intensité des processus d'oxydation. Cela se traduit par une influence directe sur la distribution verticale des éléments (S, Fe, Ca, Mg, Ni, Zn) et la position du front d'oxydation.

Les horizons oxydés ont montrés des concentrations faibles en sulfures et un enrichissement en sulfates. Des accumulations de sulfures sont également remarquées sous le front d'oxydation indiquant la persistance de sulfures partiellement réactifs, particulièrement dans la zone sud du transect (dans FL03 et FL04) où les pH de pâte inférieur à 5 révèlent une potentielle acidité résiduelle. À l'inverse, les conditions plus neutres observées au nord, où le pH de pâte restait globalement supérieur à 7, traduisent une neutralisation plus efficace dans cette zone.

Les profils d'eaux interstitielles confirment ce gradient sud-nord des concentrations dans les résidus, avec une transition vers des pH moins acides à proximité de la nappe. La variabilité conjointe des concentrations du Fe, du Ni et du Zn met en évidence des mécanismes de piégeage et de relargage liés aux phases ferriques secondaires, tandis que les variations du Ca et du Mg reflètent l'influence des phases neutralisantes et des réactions dissolution et/ou de la précipitation de composés comme le gypse. L'ensemble souligne le rôle structurant de la nappe dans le contrôle des gradients redox et du devenir des métaux (e.g., Blowes *et al.*, 2014)

La minéralogie révèle que les horizons oxydés sont dominés par des silicates relativement stables associés à des phases secondaires (goethite, jarosite, gypse, epsomite), traduisant une zone encore acide, d'oxydation des sulfures et de précipitation de sulfates et d'oxyhydroxydes ferriques. L'absence quasi généralisée de carbonates dans ces horizons confirme une faible capacité neutralisante, cohérente avec les pH mesurés et le maintien de conditions favorables à la formation de phases secondaires riches en Fe et en SO₄. À l'inverse, les couches profondes conservent une minéralogie primaire (pyrite ± pyrrhotite, magnétite, dolomite), en accord avec des conditions plus saturées et moins oxydantes voir réductrices. Les observations MEB-EDS montrent des grains de pyrite partiellement altérés entourés de couronnes d'oxyhydroxydes et de sulfates ferriques,

traduisant des processus de dissolution–recristallisation contrôlés par les gradients de pH et de redox.

Les résultats microbiologiques obtenus dans les carottes de résidus sous CEBC suggèrent que, malgré le caractère globalement oxydé du dépôt, le milieu demeure fortement hétérogène sur le plan redox. La détection simultanée de genres associés à l'oxydation du fer et/ou du soufre en contexte acide, comme *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus* et *Ferrithrix*, et de taxons liés à des processus réducteurs ou à des niches anoxiques, comme *Geobacter* et *Desulfosporosinus*, met en évidence la coexistence de micro-environnements oxiques, micro-oxiques et réduits dans un même profil de résidus (e.g., Johnson et Hallberg, 2003; Méndez-García *et al.*, 2015). Un tel milieu est plausible dans des résidus sulfurés restaurés, car les profils verticaux d'oxydation, la présence microbienne et la disponibilité des accepteurs d'électrons varient fortement avec la profondeur, l'humidité et l'histoire d'oxydation du matériau (e.g., Kock et Schippers, 2008). Toutefois, même si l'identification de ces micro-organismes à partir de la méthode de séquençage du gène 16S rRNA révèle leur présence dans les résidus, leur inférence réelle (activité) dans les différents mécanismes du DMA doit rester prudente. À l'échelle du genre, la présence d'un taxon ne démontre ni son activité métabolique effective ni son rôle dominant dans le fonctionnement biogéochimique local (Poretsky *et al.*, 2014).

Les analyses synchrotron (μ XRF) et les visualisations IDW confirment les profils géochimiques observés à différentes échelles. Les cartes μ XRF montrent, pour FL02, une transition progressive avec des valeurs élevées en Fe et Ca en profondeur et un signal en S diffus, tandis que FL04 présente des valeurs de Fe plus marquées dans les couches superficielles, avec un front d'oxydation plus développé. Les co-localisations Fe-S traduisent des zones actives de production et/ou de stockage d'acidité, alors que les associations Fe-S-Ca suggèrent la formation de sulfates secondaires. Les co-localisations ponctuelles Fe-Ni indiquent un contrôle du Ni par les phases ferriques secondaires ou par des produits d'altération de sulfures primaires. À l'échelle du transect, les cartes IDW mettent en évidence des valeurs élevées en Fe et Ni, ainsi que des valeurs distinctes en Zn et en Ca-Mg, reflétant des contrôles géochimiques différenciés. Bien que qualitative, l'interpolation spatiale confirme les tendances observées et renforce l'interprétation d'un profil fortement structuré par le degré de saturation et la position de la nappe.

En outre, l'ensemble des résultats met en évidence un contrôle multi-échelle des processus d'oxydation et de stabilisation, gouverné conjointement par les conditions hydriques et l'activité microbienne au sein du site restauré.

Ainsi, l'intégration des observations géochimiques, minéralogiques, micro-analytiques et spatiales démontre que la performance à long terme de la CEBC semble reposer avant tout sur un contrôle hydrique fin, où la position et la dynamique de la nappe gouvernent directement l'expression multi-échelle des processus d'oxydation et de stabilisation des résidus.

4.2 Évolution de la qualité des eaux souterraines post-restauration : analyse du suivi et interprétation statistique

L'évolution temporelle de la qualité des eaux dans les puits d'observations PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 ainsi que celle des puits d'observation PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 réalisés dans le cadre de ce projet de thèse en collaboration avec le MNRF (Figure 3.14) a été évaluée. Les résultats présentés couvrent la période 1999-2025. Certains de ces résultats ont été abordés dans l'article 248 - ICARD 2024, publié dans le « proceedings » de la conférence internationale sur le drainage minier acide (annexe C).

4.2.1 Évolution hydrochimique des eaux souterraines du parc à résidus

Les figures 4.10, 4.11, 4.12, 4.13; 4.14 et 4.15 ci-après montrent respectivement l'évolution du pH, de la conductivité, Fe, SO₄, Ni et Zn dans les eaux des puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 au cours de la première décennie (1999-2010) après la restauration.

4.2.1.1 pH

Le pH est resté bas inférieur à 4, avec des valeurs majoritairement entre 3 et 4 pour PO-6 alors que des élevées, entre 6,5 et 7,5, ont été observées pour PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9 dans les premières années après l'installation de la CEBC (Figure 4.10). Le seuil minimal pour le pH conformément aux exigences en matière de qualité de l'eau de la Directive 019 sur l'industrie minière (MELCCFP, 2025) de 6,5 a rarement été dépassé pour les puits d'observations PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9 durant période 1999-2000. Le pH acide au niveau du P06 laissait présager une acidité persistante dans le temps, tandis que dans les puits PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9, les valeurs de pH étaient restées plus

élevés, probablement parce que ces puits sont situés dans des zones moins affectées par le DMA ou influencés par des apports plus neutres en eau de pluie et de dilution.

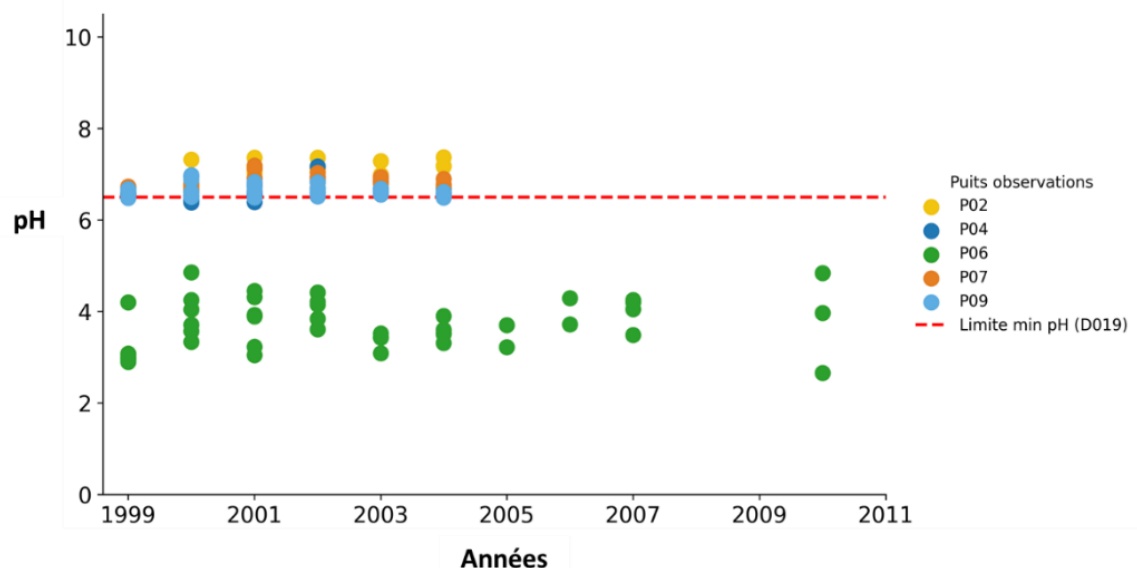


Figure 4.10 Évolution du pH dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010

4.2.1.2 Conductivité électrique

Les puits (PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9) montraient des niveaux plus bas de conductivité électrique se situant entre 1000-3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans la période 2002-2005. La conductivité électrique était élevée dans PO-6, atteignant souvent 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dans la même période (Figure 4.11). Le fait que le PO-6 ait conservé une conductivité élevée même après le recouvrement par CEBC, laisse suggérer un flux continu d'eaux chargées en ions (SO_4 , Fe, etc.), voir une zone de connexion hydraulique directe avec la nappe affectée. Le puit PO-6 a été considéré comme un point sensible, révélant que les ions produits par l'oxydation continuent à être transportés malgré la CEBC. Les autres puits plus ou moins à la périphérie du parc à résidus montraient une moindre charge ionique, signe d'atténuation partielle.

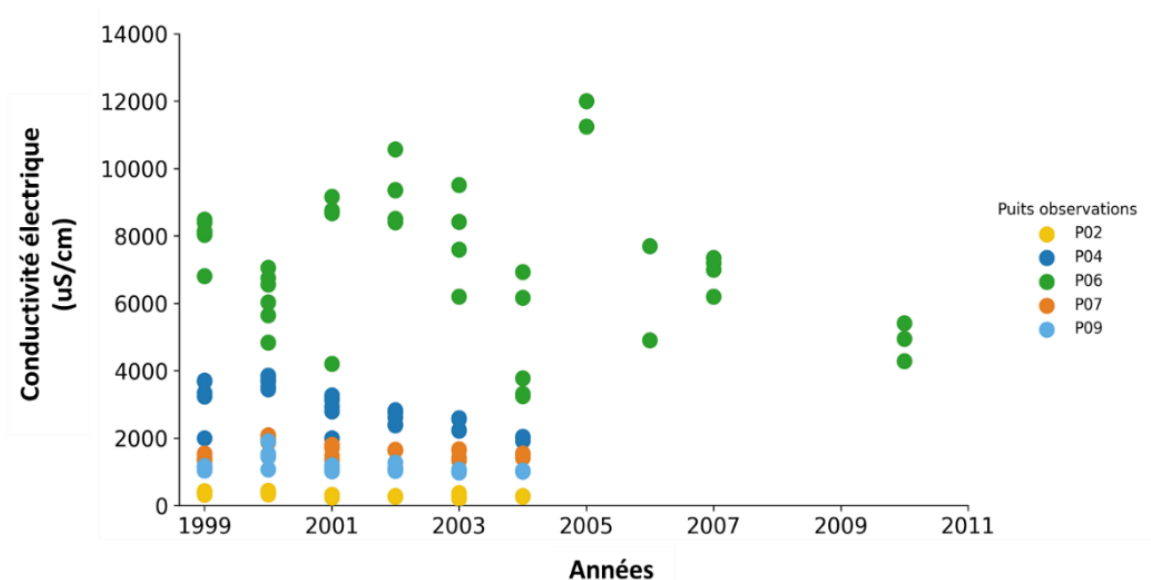


Figure 4.11 Évolution de la conductivité électrique dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010

4.2.1.3 Potentiel d'oxydoréduction (Eh)

Les puits PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9 présentent des valeurs de potentiel d'oxydoréduction faibles à modérées, généralement comprises entre 50 et 330 mV sur la période 1999–2004. Aucune donnée n'est disponible pour la période entre 2005 et 2010, bien que l'axe de la figure aille jusqu'en 2011. Ces niveaux de Eh traduisent des conditions suboxiques à modérément oxydantes, cohérentes avec des pH proches de la neutralité et des teneurs très faibles en Fe. En Ni et en Zn, indiquant une influence limitée du drainage minier acide dans ces secteurs. Dans le contexte d'une CEBC, ce signal est cohérent avec l'objectif de la restauration de restreindre la diffusion d'O₂ vers les résidus réactifs et de limiter l'oxydation.

À l'inverse, le puits PO-6 se distingue par des valeurs de Eh élevées (atteignant souvent 600 mV), révélant un environnement plus oxydant. Ce comportement est cohérent avec les valeurs de pH plus faibles, de concentrations de SO₄²⁻, de Fe et de métaux traces plus élevées observées dans la zone de PO-6. Le maintien d'un Eh élevé à PO-6 malgré la CEBC suggère une persistance locale de conditions oxydantes et/ou une hydrologie favorisant l'apport d'eaux oxydantes ou le transport des produits d'oxydation : PO-6 demeure ainsi un point sensible du système post-restauration.

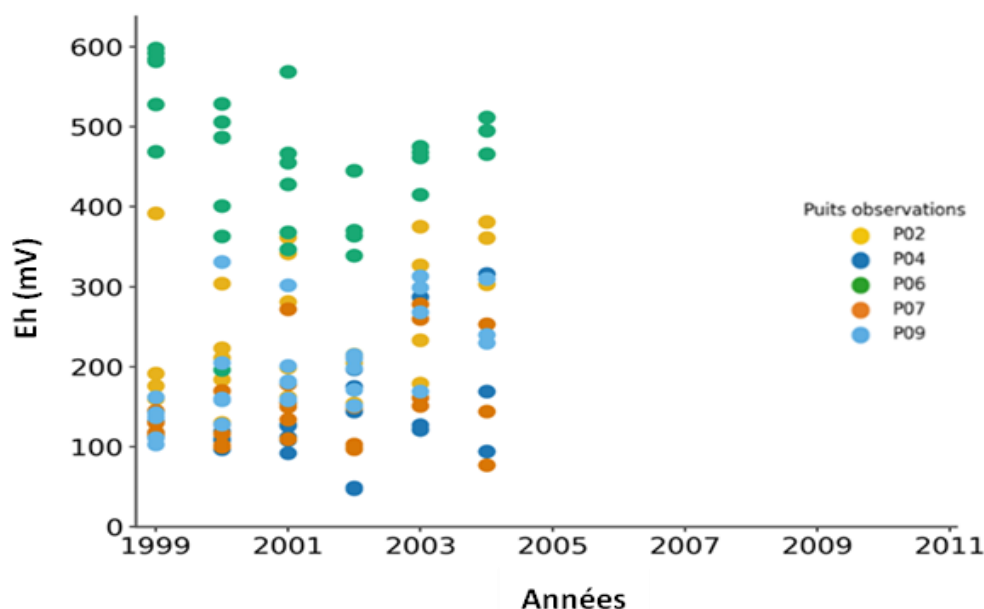


Figure 4.12 Évolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010

4.2.1.4 Fer

Les puits PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 montrent des valeurs très faibles en fer et même souvent non détectables en fer. Le puit PO-6 indique des concentrations très élevées de Fe entre 2000-8000 mg/L dans la période de 2002-2005, suivies d'une décroissance continue jusqu'à 2010 (Figure 4.12). La diminution progressive des concentrations en Fe observée entre 1999 et 2010 suggère une réduction graduelle de l'intensité des processus d'oxydation des sulfures après la restauration du site Lorraine. Cette évolution est cohérente avec la mise en place de la CEBC, dont le rôle principal est de limiter la diffusion de l'oxygène vers les résidus réactifs et, par conséquent, de réduire l'oxydation de la pyrite et d'autres sulfures générateurs d'acidité (Bussière et al., 2009; Aubertin et al., 2002). La baisse du flux d'oxygène entraîne généralement une diminution de la production d'acidité et du relargage de Fe dissous dans les eaux interstitielles et souterraines. Toutefois, la persistance de concentrations parfois élevées en Fe dans certains puits suggère que des processus résiduels d'oxydation peuvent subsister localement, notamment dans des zones partiellement saturées ou présentant un accès résiduel à l'oxygène. De plus, le Fe peut continuer à être mobilisé par dissolution de phases ferriques secondaires préalablement formées (ex. schwertmannite, jarosite ou oxyhydroxydes ferriques) ou par le lessivage progressif d'un stock historique accumulé avant la restauration (MEND, 1997; Blowes *et al.*, 2003). Ainsi, bien qu'une

CEBC efficace puisse réduire substantiellement les flux ferriques, une diminution complète du Fe dissous peut nécessiter plusieurs années, voire décennies, selon les conditions hydrogéologiques et géochimiques du site.

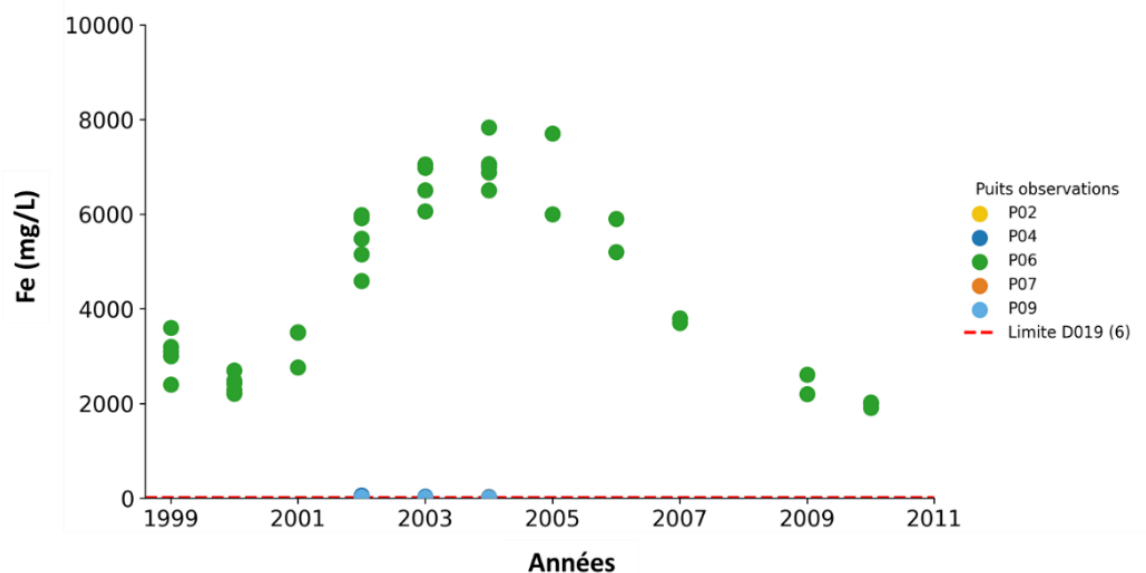


Figure 4.13 Évolution de la concentration du fer (Fe) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010

4.2.1.5 Sulfates

Les puits PO-4 et PO-9 montrent des concentrations nettement plus faibles inférieures à 2000 mg/L et relativement stables. PO-2 et PO-7, situés en périphérie du parc, affichaient des concentrations ponctuelles faibles inférieures à 1000 mg/L (Figure 4.13). L'absence de pics marqués suggère un environnement plus tamponné, probablement sous l'influence d'eaux de circulation latérale traversant des matériaux faiblement oxydés. Le puit PO-6 présente des concentrations en sulfates les plus élevées et la variabilité temporelle la plus marquée. Dès la période initiale post-restauration (1999-2000), les teneurs dépassaient localement 15 000 mg/L, traduisant la présence d'une zone de résidus fortement oxydés avant la mise en place de la CEBC. Entre 2002 et 2006, les concentrations atteignent un maximum avoisinant les 17 000 mg/L, correspondant vraisemblablement au lessivage des produits d'oxydation accumulés lors de la réhumidification progressive des résidus. Par la suite, une diminution nette est observée à partir de 2006, traduisant un ralentissement du processus d'oxydation consécutif au contrôle du flux d'oxygène sous la CEBC.

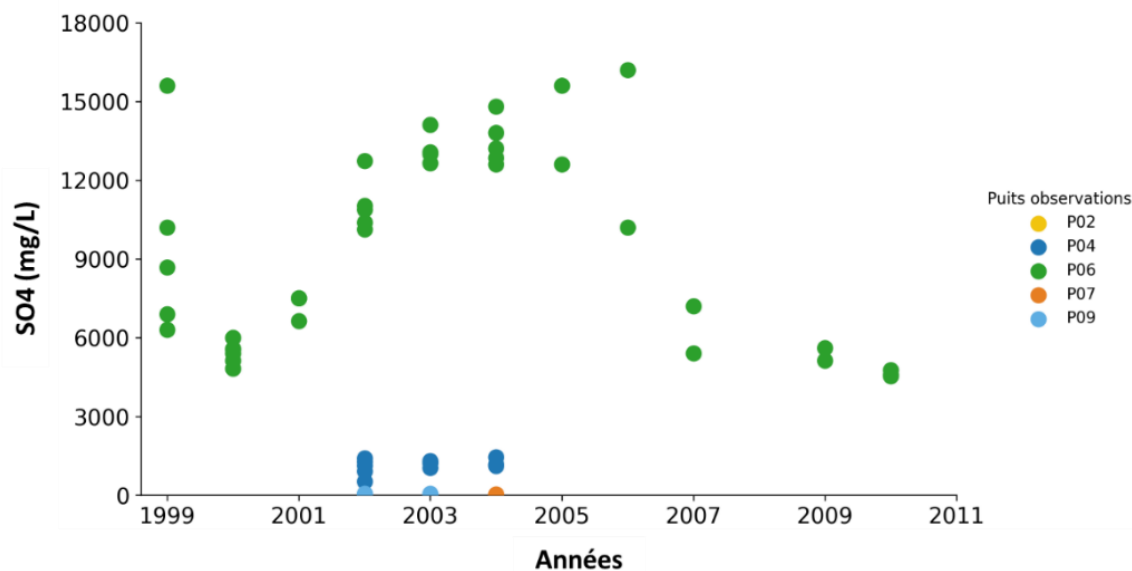


Figure 4.14 Évolution de la concentration du fer (Fe) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2010

4.2.1.6 Nickel

Les puits PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9 présente des valeurs de nickel très faibles tandis que le puits PO-6 montre des concentrations en Ni beaucoup plus élevées entre 4 et 10 mg/L dans la période 1999-2005, avant une forte diminution dans la période 2008-2011 (Figure 4.14). Le nickel est souvent associé à des minéraux sulfureux et peut être libéré en proportion à l'intensité de l'oxydation et du pH acide. Seulement, l'installation de la CEBC devrait réduire le flux d'oxygène et donc la libération de Ni vers les eaux d'écoulement. Les valeurs élevées de Ni dans les premières années suivant la restauration pourrait indiquer une libération massive liée aux nouvelles conditions réductrices potentielles. Cette tendance est bien visible dans le PO-6, où l'on a observé la décroissance de Ni après 2005 laissant suggérer une réponse retardée à la restauration.

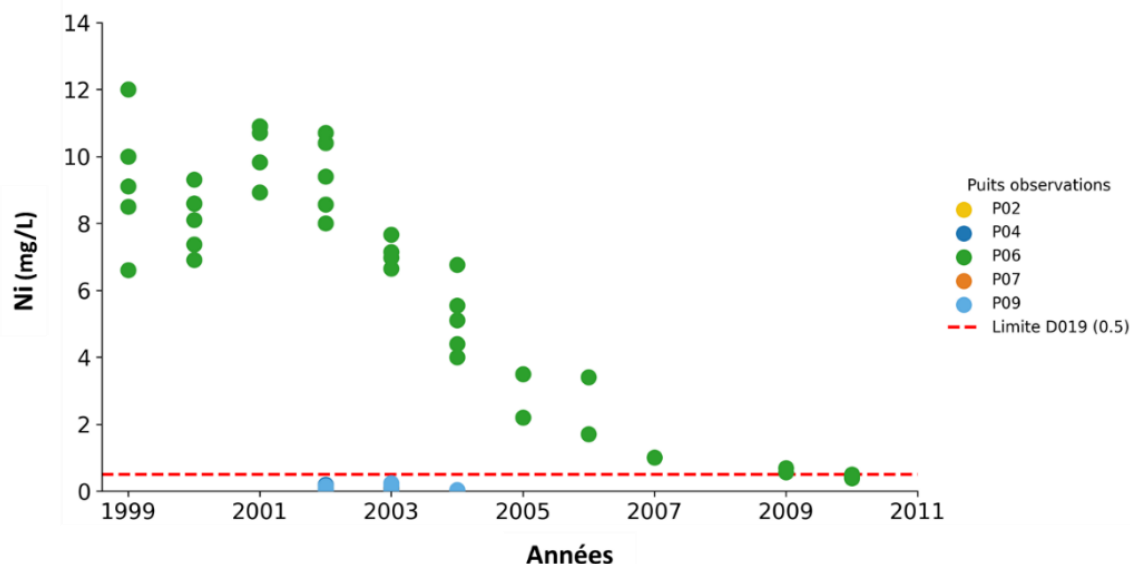


Figure 4.15 Évolution de la concentration du nickel (Ni) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2011

4.2.1.7 Zinc

Les concentrations de zinc dans les puits PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9 sont proches de zéro ou très faibles. Dans le puit PO-6, le zinc présente un pic entre 2001 et 2005 avoisinant 1,2 mg/L, puis a connu une baisse à partir de 2004 (Figure 4.15). Le zinc est souvent libéré lors de l'oxydation des sulfures ou de la dissolution de phases secondaires, surtout en milieu acide. La décroissance temporelle du Zn est cohérente avec une diminution de l'impact du DMA (effet de restauration). Aussi, le Zn est moins soluble à pH plus élevé, donc une augmentation du pH locale due à la CEBC pourrait favoriser la précipitation ou l'atténuation du Zn dans les eaux souterraines. Le puit PO-6 a montré de l'acidité durant la première décennie post-restauration.

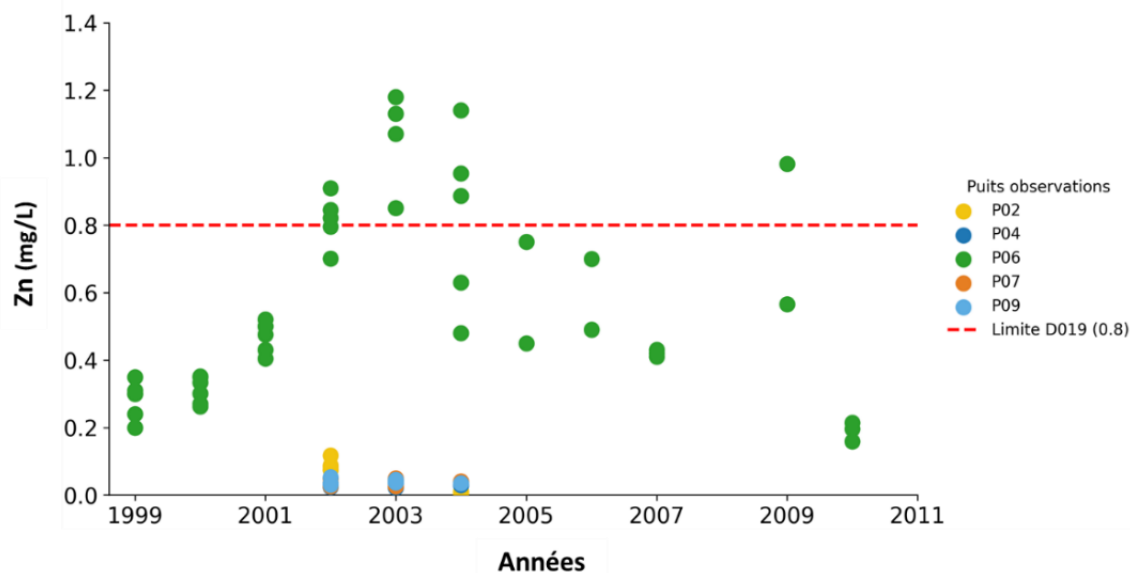


Figure 4.16 Évolution de la concentration du zinc (Zn) dans les puits d'observation PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pendant la période 1999-2011

Les tendances résumées au Tableau 4.3 montrent que le puits PO-6 se distingue des autres puits par un pH acide et par des concentrations initialement élevées en Fe, Ni et Zn durant les premières années suivant la restauration. Cette phase initiale suggère que ce secteur est demeuré influencé par des conditions géochimiques plus réactives, probablement liées au lessivage d'un stock de produits d'oxydation accumulés avant ou au début de la restauration, ainsi qu'à la dissolution possible de phases secondaires ferrifères et sulfatées. Après cette période transitoire, les concentrations diminuent progressivement, ce qui indique une amélioration graduelle de la qualité des eaux et une atténuation progressive de la mobilité des métaux. À l'inverse, les puits PO-2, PO-4, PO-7 et PO-9 présentent des variations plus limitées ou une stabilité relative, traduisant une hétérogénéité spatiale du comportement hydrogéochimique du site. Ces observations suggèrent que la réponse post-restauration dépend non seulement de l'effet limitant de la CEBC sur l'apport en oxygène, mais aussi de la position des puits, de la profondeur de la nappe, du degré de saturation des résidus et de la persistance locale de produits d'oxydation ou de zones réactives résiduelles (Bussière *et al.*, 2009; Genty *et al.*, 2016).

Tableau 4.3 Résumé du comportement géochimique des eaux PO-2, 4, 6, 7 et 9 (1999-2010)

Puits Observation	Dynamique pH	Tendances Fe, Ni et Zn	Évolution du SO₄	Interprétation hydrogéochimique
PO-2	pH stable entre 6,5 et 7,5	Métaux très faibles	SO ₄ faible et stable (< 2000 mg /L) et absence de pic notable après la restauration.	Secteur périphérique du parc à résidus (PAR) peu affecté par le drainage acide. L'influence du flux acide résiduel est marginale et la CEBC maintient des conditions neutres et peu oxydantes.
PO-4	pH neutre à légèrement acide	Très faibles Fe, Ni, Zn	SO ₄ modéré (1000-2500 mg /L) avec un profil stable au fil du temps.	Zone protégée et bien équilibrée hydrauliquement. La CEBC limite efficacement l'oxydation ; circulation d'eaux latérales peu contaminées.
¹PO-6	pH acide entre 3 et 4 avec une légère hausse tardive	Fe, Ni, Zn très élevés au début puis forte baisse vers la période 2008 - 2010	SO ₄ très élevé au départ (> 15 000 mg /L), pic entre 2002-2006 puis nette diminution après 2006.	Zone la plus réactive du PAR. L'évolution traduit la lessivage des produits d'oxydation accumulés avant la restauration, suivi d'un ralentissement net de la génération acide après stabilisation hydrique sous la CEBC.
PO-7	pH stable entre 6 et 7	Métaux faibles à traces	SO ₄ très faible (< 1000 mg /L) et irrégulier sans tendance marquée.	Zone périphérique peu oxydée. Faible production de sulfates liée probablement à des conditions réductrices locales et à la précipitation de phases secondaires sulfatées.
PO-9	pH stable entre 6,5 et 7	Métaux quasi nuls	SO ₄ modéré et stable (environ entre 1000 et 2000 mg /L). Pas de variations significatives.	Zone neutre représentant le comportement hydrogéochimique le plus stable du PAR. Le recouvrement semble agir efficacement et le drainage est fortement atténué.

¹ Le puits PO-6 a fait l'objet de suivi particulier.

4.2.2 Qualité des eaux souterraines de PO-6

Puisque le PO-6 a un comportement particulier, une interprétation détaillée des résultats obtenus est présentée dans ce qui suit.

Le puits d'observation PO-6 a été installé à une profondeur d'environ 4 mètres et traverse les résidus miniers situés sous la CEBC. PO-6 est localisé au sud du parc à résidu restauré, proche de la digue (789428E / 473590N) (Figure 3.14). La géochimie de l'eau prélevée dans ce puit a été considérée comme représentative de la composition des eaux du DMA alimentant le traitement passif (drain dolomitique Dol-3), construit en 1999 (e.g., Genty *et al.*, 2016; Neculita et Zagury, 2008). Les résultats présentés ici couvrent la période 1999-2025 et ne concernent que l'évolution quelques paramètres d'intérêt (pH, Conductivité, Fe, SO₄, Ni et Zn). Il faut cependant noter qu'il n'y a pas eu de suivi entre 2010 et 2025.

La synthèse des résultats de traitements statistiques, moyenne ($\bar{x}$) écarts-types (s) et nombre (n) des données de suivi des eaux souterraines de PO-6 durant cette période est présenté à l'annexe D.

4.2.2.1 pH

Le pH des eaux PO-6 était très acide à la fin des années 1990 se situant autour d'environ 3,2, puis a augmenté légèrement au début des années 2000 entre 3,5 et 4, pour rester globalement acide jusqu'à 2010 (environ 3,8). Les valeurs mesurées en 2025 ont montré une hausse significative à une valeur à environ 5,7. Cette remontée, bien que nette, demeure inférieure au seuil D019 (Figure 4.17). Un pH aussi bas est typique d'un DMA, générant acidité et sulfate, et maintenant en solution plusieurs métaux. Lorsque l'oxydation est freinée (par une barrière à l'oxygène), le pH remonte progressivement et la hausse tardive (après 2010) est cohérente avec une réponse à délai. Même si la CEBC limite l'apport en O₂, la masse de résidus peut contenir des réserves d'acidité et des phases secondaires qui continuent d'alimenter l'eau pendant des années avant épuisement (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Dold, 2014). La courbe de tendance LOWESS associée aux moyennes annuelles et l'écart type semble indiquer que l'augmentation du pH va se poursuivre de façon soutenue.

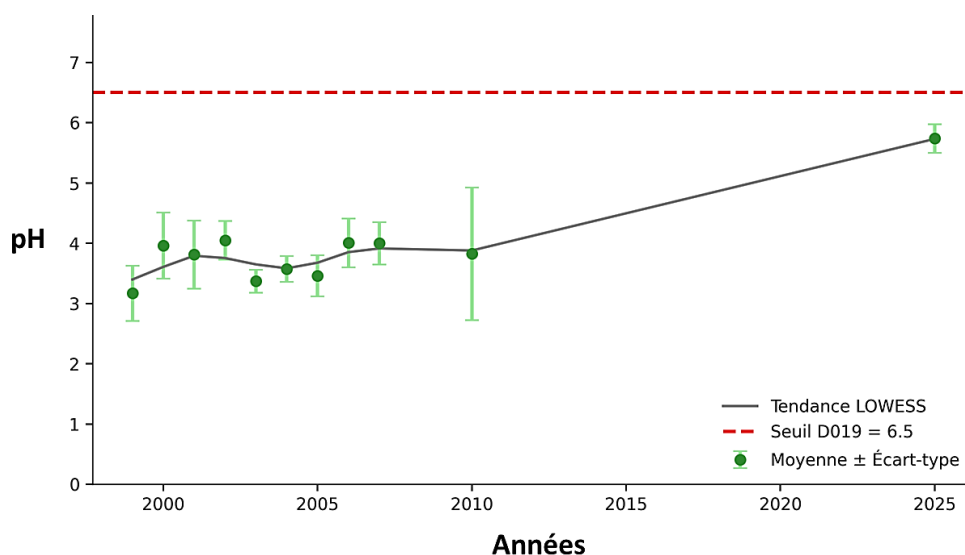


Figure 4.17 Évolution temporelle des moyennes annuelles du pH dans PO6

4.2.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique des eaux du puits PO-6 a fortement diminuée de 8000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 4880 puis 1680 $\mu\text{S}/\text{cm}$ entre 1999 et 2025, et le lissage LOWESS indique une tendance globale à la baisse (Figure 4.18). La conductivité est un bon indicateur de la charge ionique (sulfate, métaux dissous, cations majeurs) (Smith *et al.*, 2022). Sur les site affectés par le DMA, elle est souvent corrélée aux sulfates et aux métaux tels Fe, Ni et Zn (Leiva *et al.*, 2021). La baisse observée traduit une diminution du flux de solutés issus de l'oxydation des sulfures et ou un lessivage progressif des produits d'oxydation accumulés. C'est le signal attendu à moyen et long terme lorsque la production de sulfate et de métaux est réduite dans un contexte de restauration (Moreno-González *et al.*, 2022).

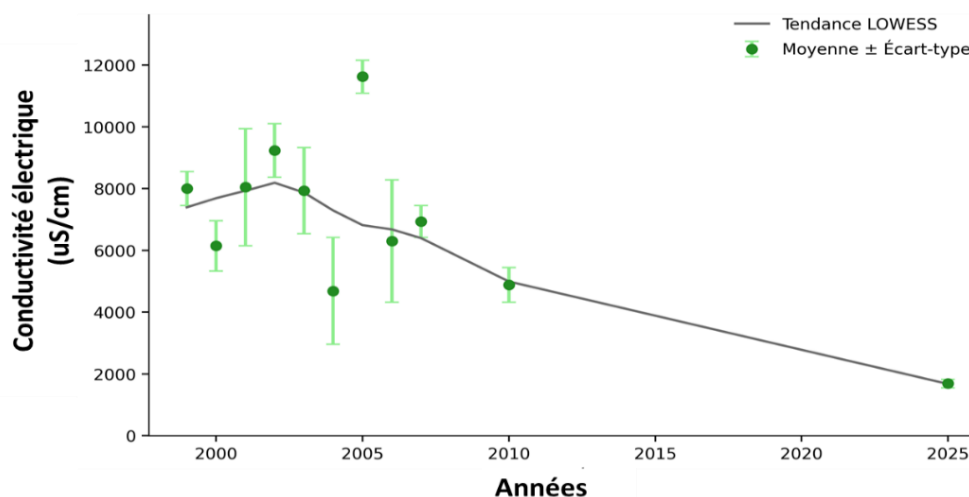


Figure 4.18 Évolution temporelle des moyennes annuelles de la conductivité électrique dans PO6

4.2.2.3 Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) mesuré dans le puits PO-6 montre une diminution nette à long terme, passant d'environ 559 mV (1999) à 191 mV (2025), et le lissage LOWESS met en évidence une tendance globale à la baisse (Figure 4.19). Cette évolution suggère une transition graduelle vers des conditions moins oxydantes, même si l'interprétation doit rester prudente en raison d'un grand hiatus de données entre 2005 et 2025 et d'une variabilité élevée en 2025 (écart-type important).

Le Eh est un paramètre intégrateur du statut redox : des valeurs positives élevées traduisent généralement un milieu oxydant (souvent associé à une plus grande disponibilité d'oxydants comme l'oxygène dissous), tandis que des valeurs plus faibles reflètent un milieu plus réducteur; c'est aussi un paramètre non spécifique, influencé par plusieurs couples redox (O_2/H_2O , Fe^{3+}/Fe^{2+} , etc.), d'où l'intérêt de l'interpréter conjointement aux autres paramètres.

La baisse observée à PO-6 est cohérente avec une réduction progressive de l'apport en oxydants et/ou de la capacité oxydante du système (p. ex. moindre production/présence de Fe(III) et conditions plus proches de la saturation), ce qui contribue à ralentir l'oxydation des sulfures et, par conséquent, à atténuer la génération de solutés typiques du DMA. Ce comportement correspond au signal attendu à moyen/long terme après la mise en place d'une CEBC, dont la fonction est précisément de limiter le flux d'oxygène vers les résidus réactifs en maintenant une couche de rétention d'eau à forte saturation.

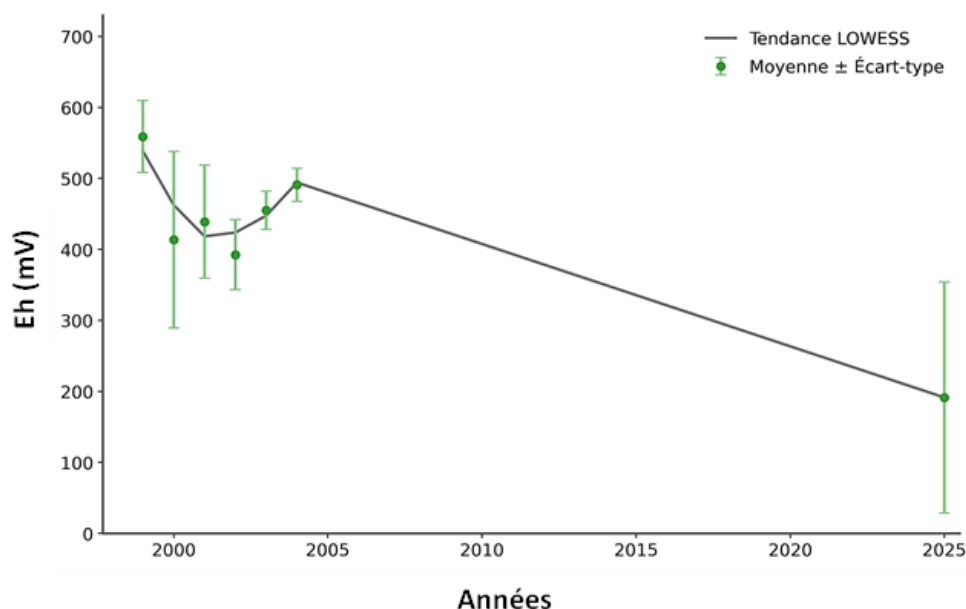


Figure 4.19 Évolution temporelle des moyennes annuelles du potentiel d'oxydoréduction (Eh) dans PO6

4.2.2.4 Fer

Les concentration de Fe ont très fortement diminué dans les eaux de PO-6 partant d'environ 3050 mg/L en 1999 pour atteindre des valeurs avoisants 243 mg/L en 2025 (Figure 4.20).

Malgré cette amélioration et la tendance LOWESS montrant une baisse prononcée et continue, les concentrations dépassent encore largement le seuil D019. Dans les milieux contaminés par le DMA, le fer dissous est abondant sous pH acide car la production de Fe (dissolution/altération de minéraux porteurs) est favorisée, et l'hydrolyse et ou la précipitation de Fe est limitée (tant que le pH demeure bas) (e.g., Nordstrom, 2020; Sánchez-España *et al.*, 2011). Lorsque la production acide est freinée par une CEBC efficace, le pH des eaux de parc à résidus augmente progressivement. Les formes hydrolysées du fer telles que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, deviennent stables et ont une solubilité beaucoup plus faible que les formes aqueuses à pH acide (España, 2007). Le Fe a tendance à précipiter sous forme d'oxyhydroxydes et ou d'oxysulfates, ce qui diminue sa fraction dissoute (Jönsson *et al.*, 2006). La baisse de Fe est donc cohérente avec la hausse pH et la baisse de la conductivité électrique. Cependant, la formation et la dissolution lente de phases secondaires de fer, notamment les oxyhydroxydes et oxysulfates peuvent continuer à libérer du fer pendant une période prolongée, jusqu'à ce que les réserves d'acidité et de produits d'oxydation soient largement consommées (Moncur *et al.*, 2005).

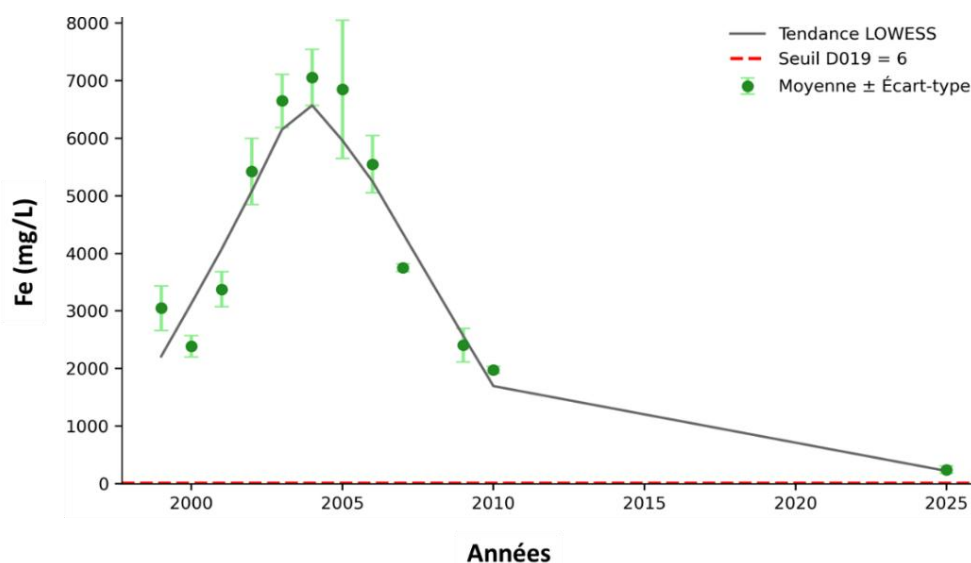


Figure 4.20 Évolution temporelle des moyennes annuelles du fer (Fe) dans PO6

4.2.2.5 Sulfates

Durant les premières années suivant la restauration (entre 1999 et 2005), les concentrations en sulfates (SO_4) sont élevées et présentent même une tendance croissante, suggérant que le PO-6 est encore fortement influencé par l'oxydation des sulfures et/ou par le lessivage de produits d'altération accumulés avant la restauration (Figure 4.21). Dans un contexte où le pH demeure relativement acide à PO-6, l'oxydation résiduelle des sulfures peuvent encore générer des sulfates, tandis que la dissolution progressive de minéraux secondaires sulfatés riches en Fe, tels que la jarosite ou la schwertmannite, peuvent contribuer au maintien de concentrations élevées en SO_4 dans les eaux souterraines. Au environ de 2005, une diminution progressive et soutenue des concentrations en SO_4 est observée, ce qui suggère une atténuation graduelle des processus de génération du drainage minier acide. Les valeurs mesurées de sulfates ont nettement chutées de 11 147 mg/L en 1999 pour atteindre les 1 681 mg/L en 2025. La trajectoire LOWESS montre un plateau au milieu des années 2000, puis une baisse soutenue. Cette tendance est cohérente avec une réduction progressive du flux d'oxygène attribuable à l'efficacité de la CEBC, combinée au lessivage et à l'épuisement progressif des produits d'oxydation facilement mobilisables accumulés dans les résidus. Toutefois, la persistance de concentrations non négligeables en SO_4 jusqu'aux dernières années de suivi indique que certains processus secondaires, notamment la dissolution retardée de phases sulfatées ou des zones localement encore réactives, continuent probablement de

contribuer à la charge dissoute du système (Bussière *et al.*, 2006; Blowes *et al.*, 2003; Genty *et al.*, 2016).

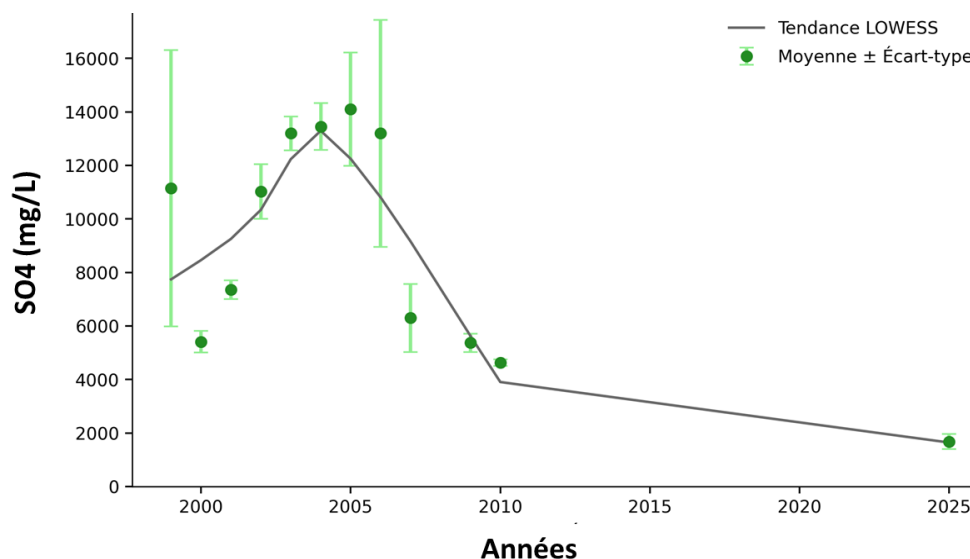


Figure 4.21 Évolution temporelle des moyennes annuelles des sulfates (SO₄) dans PO6

4.2.2.6 Nickel

Les concentrations de Ni ont diminuées de façon importante, passant de 9,37 mg/L en 1999 à 0,09 mg/L en 2025. La baisse majeure se situe aux alentours de 2010, puis la tendance se poursuit vers 2025 comme illustré par la courbe LOWESS (Figure 4.22). Le Ni est typiquement mobilisé dans les DMA; sa diminution peut refléter une réduction de l'oxydation et ou de la lixiviation (Equeenuddin *et al.*, 2013). Une remontée du pH peut favoriser une rétention accrue du Ni par adsorption et ou co-précipitation sur oxyhydroxydes de Fe, ou précipitation avec carbonates ou hydroxydes selon la géochimie locale des eaux (Olds *et al.*, 2013). Le Ni est généralement reconnu comme un métal relativement mobile dans les environnements miniers faiblement à modérément acides, notamment à des pH intermédiaires (entre 5 et 6), où son adsorption sur les phases ferriques secondaires demeure souvent limitée comparativement à d'autres métaux traces. Ainsi, la forte diminution des concentrations observée vers la fin de la période de suivi (2025) suggère une atténuation progressive de la source géochimique du Ni, vraisemblablement liée à une réduction de l'oxydation des sulfures nickélifères et/ou à l'épuisement progressif des stocks facilement mobilisables dans les résidus (Blowes *et al.*, 2003; Lottermoser, 2010; Genty *et al.*, 2016).

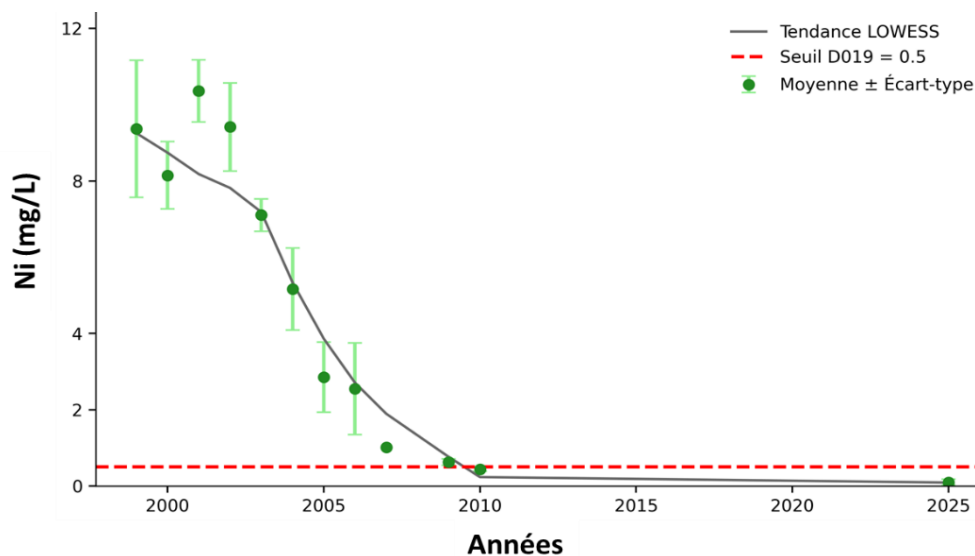


Figure 4.22 Évolution temporelle des moyennes annuelles du nickel (Ni) dans PO6

4.2.2.7 Zinc

Les concentrations de Zn ont globalement diminués dans le puits PO-6 passant de 0,28 mg/L en 1999 à 0,033 mg/L en 2025. En fonction du temps, la courbe de tendance LOWESS suggère un maximum au milieu des années 2000 suivi d'une décroissance forte et soutenue jusqu'à 2025 (Figure 4.23). Le Zn est généralement très soluble en milieu acide; sa baisse suit logiquement la réduction de la génération de DMA et la hausse progressive du pH (Hayes *et al.*, 2011). À pH plus élevé, le Zn peut être retiré de la phase dissoute par adsorption sur oxyhydroxydes de Fe/Mn et ou précipitation (selon alcalinité/carbonates) (e.g., Olds *et al.*, 2013; Sibrell *et al.*, 2007). La similitude des tendances de LOWESS pour Zn, SO₄, Fe et conductivité électrique est cohérent d'un DMA et renforce l'interprétation d'une diminution du flux ionique global depuis la mise en place de la restauration (Bussière *et al.*, 2009).

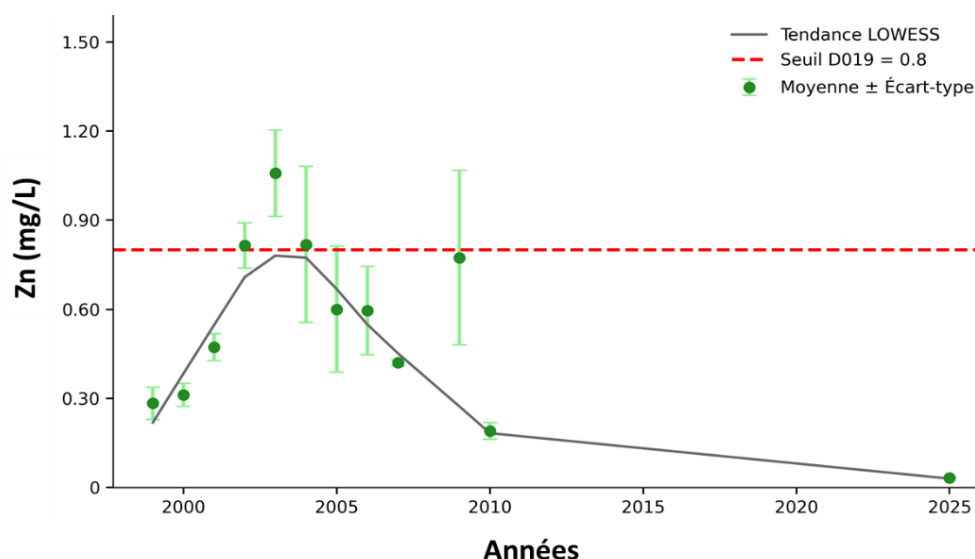


Figure 4.23 Évolution temporelle des moyennes annuelles du zinc (Zn) dans PO6

4.3 Analyses en composantes principales de la qualité des eaux de Lorraine

L'analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les médianes annuelles des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité) et des solutés/éléments (SO_4^{2-} , Fe, Ni, Zn) de la qualité des eaux souterraines des puits PO-2, PO-4, PO-6, PO-7 et PO-9 pour la période 1999-2025 a montré que les deux premiers axes (PC1 et PC2), expliquent 92,9 % de la variance totale, ce qui pourrait signifier que la quasi-totalité de la variabilité géochimique entre les puits d'observation est gouvernée par deux grands processus physico-chimiques dominants (Cloutier *et al.*, 2008). L'axe PC1 (84,2 %) montre des valeurs positives pour la conductivité électrique (Cond.), SO_4 , Fe, Ni, Zn (*charges +*) opposés à la valeur négative du pH (*charge -*) (tableau 4.3), signe d'oxydation des sulfures (pyrites/pyrrhotite), produisant des sulfates, du fer et autres métaux en solution sous des conditions oxydantes et acides (Dold, 2014; Nordstrom, 2011).

Tableau 4.4 Charges factorielles (PC1/PC2) et tops variables

Paramètres / Variables	PC1	PC2
Cond.	0,404	0,233
Fe	0,426	-0,384
Ni	0,352	0,775
SO ₄	0,430	-0,278
Zn	0,411	-0,326
pH	-0,421	-0,119
Ration de variance	0,84	0,086

PC1 est principalement structuré par SO₄²⁻, Fe, pH et Ni (|charges|), tandis que PC2 est dominé par Fe, Zn et Ni (|charges|). La direction/longueur des flèches indique respectivement le signe et l'importance de la contribution des variables.

La valeur élevée du PC1, environ 84,4%, traduit des eaux plus minéralisées, sulfatées et riches en métaux avec un pH plus faible suggérant l'intensité du signal d'un DMA. Ce type d'interprétation des axes d'ACP comme approches multivariées est souvent utilisées en hydrogéochimie pour classer les eaux et identifier les processus qui contrôlent leur évolution chimique (e.g., Cloutier *et al.*, 2008; Ghesquière *et al.*, 2015; Güler *et al.*, 2002). Des études de suivi post-restauration ont montré, par ACP, que le premier facteur (PC1) oppose généralement les eaux contaminées, riches en sulfates et métaux et à pH faible, aux eaux moins contaminées à pH plus élevé, et que le déplacement temporel des échantillons de PO-6 dans le plan factoriel permet de suivre l'amélioration graduelle de la qualité des eaux après restauration (e.g., Maqsoud *et al.*, 2022; Maqsoud *et al.*, 2016). L'axe PC2 (8,4 %) montre des corrélations négatives Fe/Zn sur PC2 indiquant que là où le Ni est relativement élevé, le Fe et le SO₄ tendent à être plus bas sur ce second gradient. Les valeurs de Ni se détachent fortement du signal principal (PC1), suggérant qu'il peut être contrôlé par des processus différents tels des sources de minéralisations et/ou des phases secondaires, ou par des conditions géochimiques spécifiques déterminant la distribution de Ni (pH, adsorption/désorption) (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Johnson *et al.*, 2000; Miller *et al.*, 2013).

La figure 4.24 met également en évidence des regroupements temporels des puits d'observation traduisant l'évolution progressive de la qualité géochimique des eaux du parc à résidus après la

mise en place du recouvrement CEBC. Le puits PO-6 est le plus représenté dans le plan factoriel, ce qui reflète sa sensibilité aux différentes variations sur le site. Les autres puits regroupés dans la zone négative de PC1, à proximité du vecteur pH semblent indiquer des zones, où les eaux sont plus neutres à légèrement acides et faiblement minéralisées (e.g., Dagenais, 2005; Pabst *et al.*, 2018).

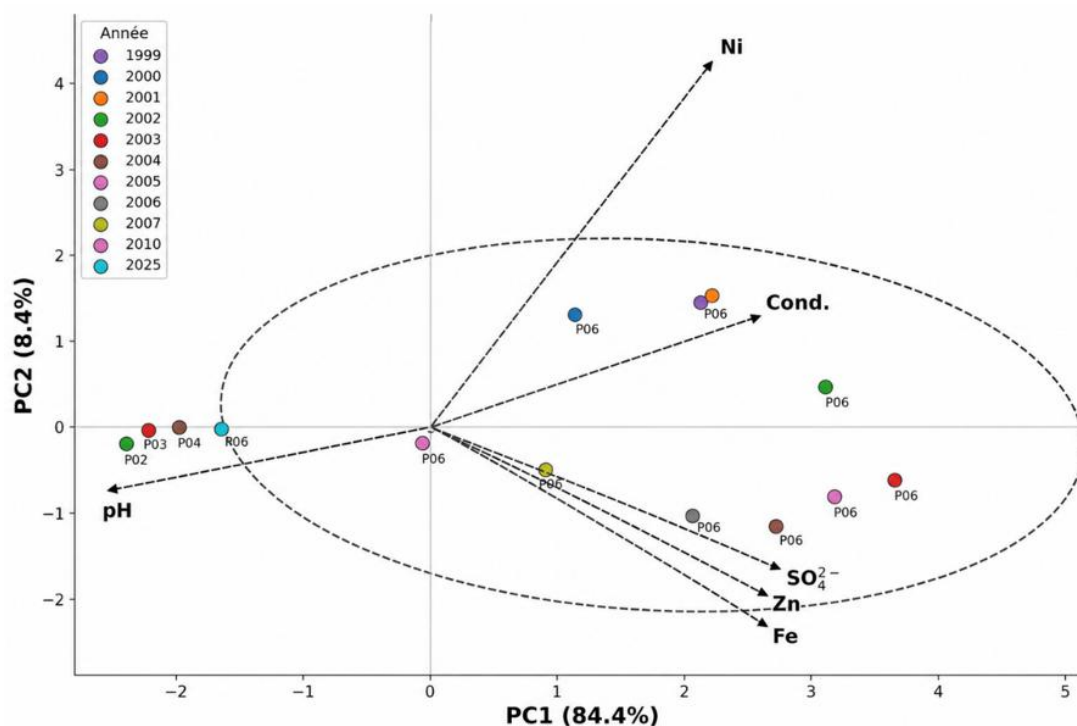


Figure 4.24 ACP – Médiane annuelle par années et puits d'observations

L'ACP inter-puits regroupée par périodes de l'ensemble des puits d'observation demeure descriptif. L'ACP (Figure 4.25), a permis de mettre en évidence une dynamique temporelle : 1999-2002, puis 2000-2006 et enfin 2007-2010 durant la première décennie après la restauration (représentée par des ellipses par période).

- Période 1999-2002: La quasi-totalité des puits étaient groupés du côté positif du PC1 avec de fortes concentrations en Fe, Zn, SO_4^{2-} , et conductivité et un pH bas. Cela laisse suggérer des eaux de puits encore acides après la restauration, probablement lorsque les résidus oxydés réagissent avec l'eau d'infiltration comme observé sur d'autres sites restaurés (e.g., Maqsooud *et al.*, 2016; Sracek *et al.*, 2004). Cette configuration indique un parc restauré de Lorraine en phase « oxydante », encore peu stabilisé (Dagenais *et al.*, 2001).

- Période 2003-2006: Les puits sont davantage étalés le long de PC1 et PC2 avec une baisse partielle des sulfates et métaux et un pH plus élevé (déplacement vers la gauche du biplot). Les valeurs observées dans les eaux des puits laissaient suggérer un début d'atténuation des processus acides et d'une redistribution des métaux (Fe, Zn, Ni). Cela correspond à la transition entre drainage acide et conditions plus neutres (effet positif de la restauration), observées sur d'autres sites restaurés du Québec où l'ACP oppose des eaux acides, riches en sulfates et métaux, à des eaux moins minéralisées et à pH plus élevé (Maqsoud *et al.*, 2022; Maqsoud *et al.*, 2016). Cette transition montre le comportement attendu de résidus pré-oxydés sous recouvrement, pour lesquels l'amélioration de la qualité de l'eau est graduelle et dépend fortement du maintien de conditions hydrauliques favorables limitant l'entrée d'oxygène (Pabst *et al.*, 2018; Rey *et al.*, 2020).
- Période 2007-2010 : Les résultats sont recentrés autour de l'origine avec un pH proche de la neutralité, de faibles teneurs métalliques, faible dispersion interannuelle. Le déplacement des valeurs moyennes de PC1 (+4 vers 0) et PC2 (de +1 vers 0) montre la diminution nette de l'intensité du DMA sur environ une décennie ainsi qu'une éventuelle stabilisation du comportement du Ni. Ce comportement est typique d'un site en phase de stabilisation post-restauration où les flux d'oxygène sont limités et les réactions d'oxydation ralenties (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Hotton *et al.*, 2020; Maqsoud *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2024).

La variance cumulée de 92,8 % des figures 4.24 et 4.25 appartient au modèle inter-puits distinct et sert uniquement de repère comparatif.

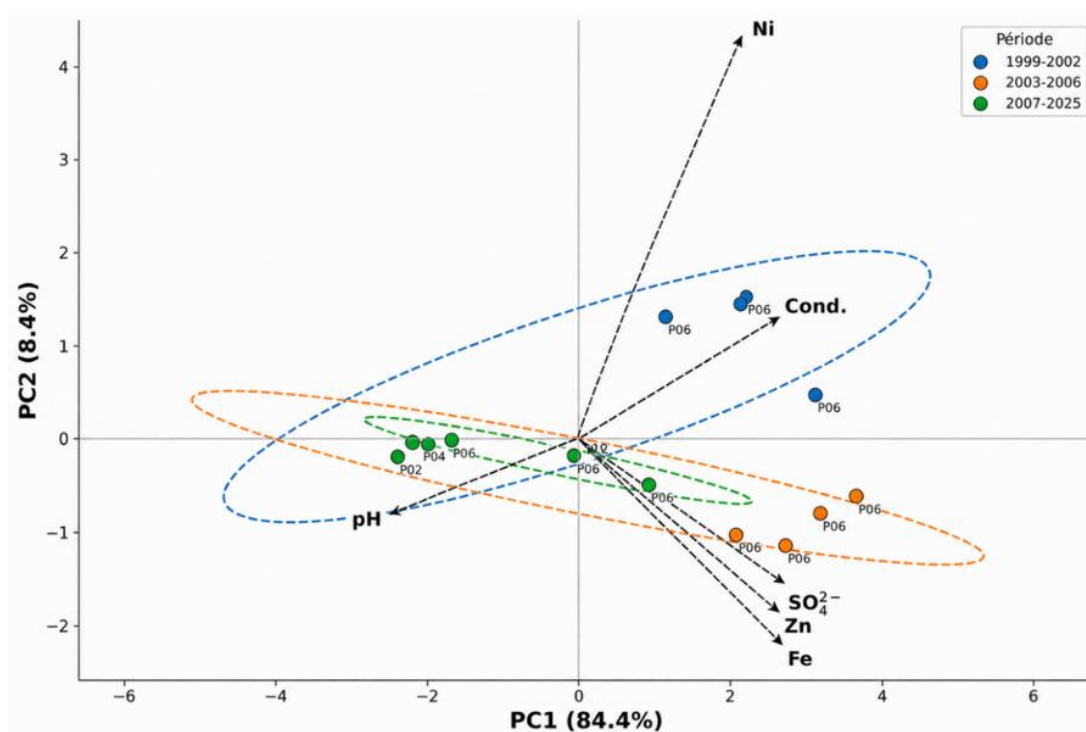


Figure 4.25 ACP – Médiane annuelle par périodes de l'ensemble des puits d'observation

L'ACP – Médiane annuelle par périodes de PO-6 (Figure 4.26) montre globalement deux gradients principaux décrivant la géochimie des eaux de ce puits d'observation avec 82,4 % de la variance totale dont PC1 (64,3 % de la variance) et PC2 (18,1 %). La figure 4.26 présente l'évolution de la géochimie des eaux de PO-6 sur trois périodes légèrement décalées de celles observées pour l'ACP l'ensemble des puits figure 4.25.

- Période 1999-2001: PO-6 se situent dans le quadrant positif de PC1 et PC2 et indique des concentrations élevées de Fe, Zn et SO_4^{2-} , couplées à une valeur basse de pH. Ce type de gradient dans un cadre ACP concorde également avec les travaux réalisés sur des sites restaurés du Québec, où les eaux les plus acides et contaminées se distinguent nettement des eaux moins minéralisées et à pH plus élevé dans le plan factoriel (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Maqsood *et al.*, 2022).
- Période 2002-2004 : les échantillons du puits PO-6 migrent progressivement vers des valeurs de PC1 légèrement négatives ou proches de zéro, tandis que les valeurs de PC2 demeurent près de zéro. Ce déplacement dans l'espace factoriel traduit une évolution de la composition chimique des eaux, caractérisée par une diminution graduelle des

concentrations en Fe, Zn et SO_4^{2-} , accompagnée d'une remontée du pH. Cette tendance suggère une atténuation progressive, quoique partielle, des processus associés au drainage minier acide (DMA), cohérente avec une réduction graduelle de l'intensité des réactions d'oxydation sulfureuse après restauration (Bussière *et al.*, 2009; Maqsoud *et al.*, 2016; Pabst *et al.*, 2018).

- Période 2005-2010 : les échantillons du puits PO-6 se positionnent majoritairement autour de valeurs négatives ou proches de zéro sur PC1, tandis que PC2 demeure neutre à légèrement négative. Cette distribution dans l'espace factoriel traduit une évolution de la composition chimique des eaux vers des conditions moins influencées par le drainage minier acide, caractérisées par une diminution des concentrations en métaux dissous et en sulfates, ainsi qu'une augmentation progressive du pH.

Par ailleurs, PC2 suggère que le Ni suit en partie une dynamique distincte de celle portée par PC1. Le rapprochement progressif vers zéro indique que le Ni devient moins dissocié du signal géochimique global, ce qui peut refléter une diminution de sa distribution et un contrôle possiblement important par des réactions secondaires telles que l'adsorption ou la coprécipitation sur les oxyhydroxydes de Fe.

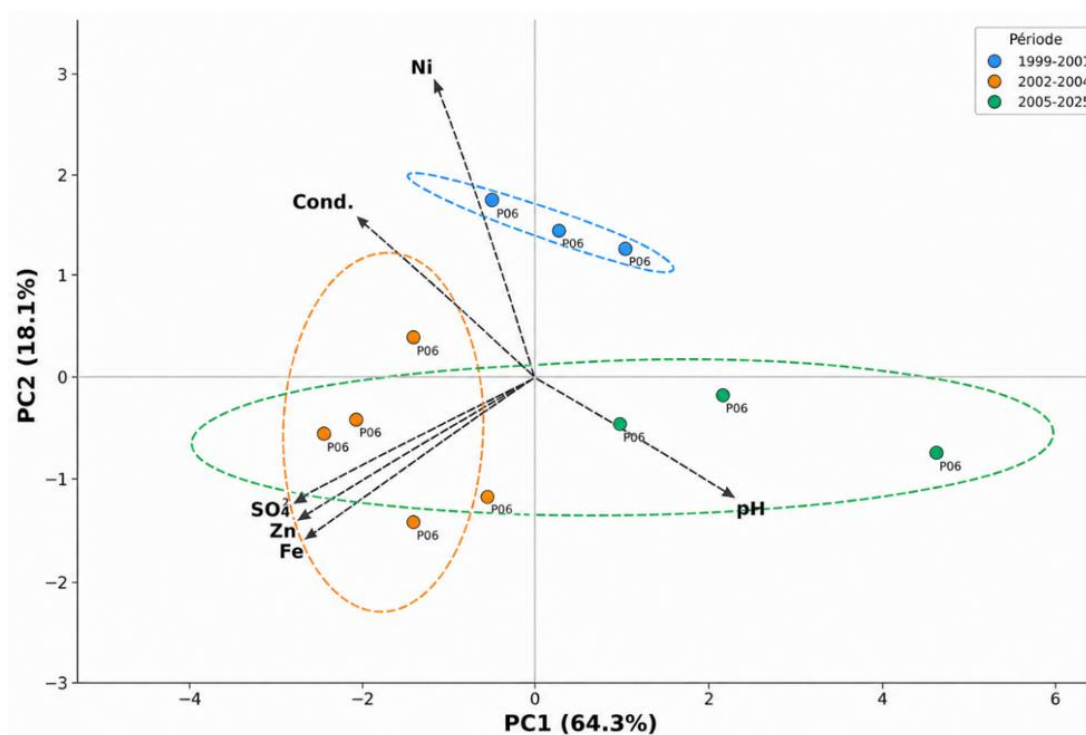


Figure 4.26 ACP – Médiane annuelle par périodes de PO-6.

4.4 Évolution comparée de la qualité des eaux souterraines de Lorraine

4.4.1 pH

Le puit PO-6 montrait un pH très acide fluctuant entre 3 et 4 jusqu'à 2010, puis a connu une augmentation pour atteindre la valeur de 5,7 en 2025 (Figure 4.27). Les puits PFL01 à PFL04 (2025) présentaient des pH plus élevés se situant entre 5,5 et 6,9 avec certaines valeurs proches de la neutralité. Les pH plus élevés aux puits PFL laissent suggérer que la zone d'échantillonnage (transect) est moins affectée par l'acidité comparé au PO6. Cela pourrait traduire un gradient de métaux, courant observé sur des site de DMA ou une dilution importante par des flux d'eau moins minéralisée dans la zone du transect d'échantillonnage. Également, sur des sites similaires, cette variabilité spatiale du pH a été attribuée à une atténuation locale liée à des conditions hydrogéologiques comme une plus grande dispersion ou une recharge plus importante (Nordstrom *et al.*, 2015). Les différences de pH entre les PFLs et le PO-6 montrent que la CEBC, en plus de contribuer à limiter le DMA peut s'accompagner d'une atténuation spatiale ou d'une hétérogénéité spatiale de qualité d'eau provenant principalement des années antérieures à la restauration et qui évolue lentement avec les années.

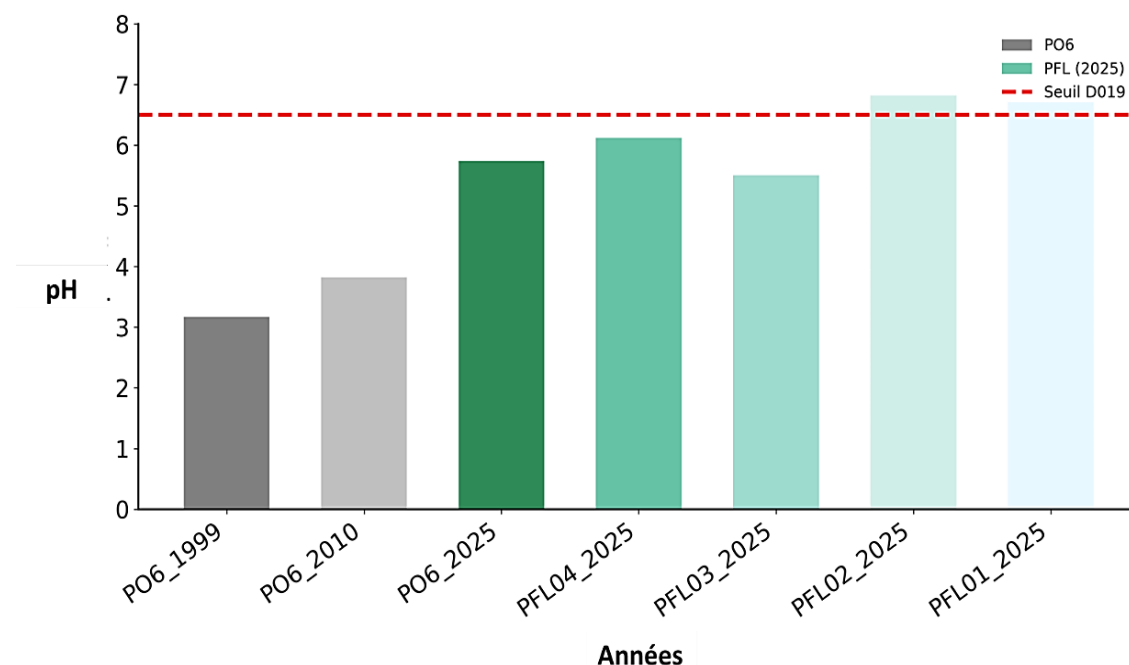


Figure 4.27 Évolution comparée du pH des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.4.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique a fortement diminué avec le temps dans le PO-6, les valeurs mesurées en 2025 avoisinent les 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (pour 8000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en 1999). Les puits PFLs (2025), affichaient des valeurs plus basses inférieures à 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ que dans le PO-6 (Figure 4.28). Ces valeurs de conductivité électrique basses dans les PFL par rapport à PO6 illustraient à une plus faible dispersion de la charge ionique dans cette zone du transect (zone périphérique) en 2025. Cette répartition différente de la conductivité électrique semble indiquer que les sources de solutés acides étaient spatialement confinées à des volumes restreints dans la zone de PO-6. La restauration semble avoir réduit la libération continue de solutés issus de l'altération des résidus réactifs. Ainsi, une conductivité électrique plus faible observée au niveau des PFL peut être interprétée comme un indicateur d'une diminution de la charge ionique dissoute et d'une réduction progressive de la migration des produits d'oxydation vers les eaux souterraines, traduisant une atténuation du drainage minier acide après restauration (King et Hynes, 1994; Maqsoud *et al.*, 2016).

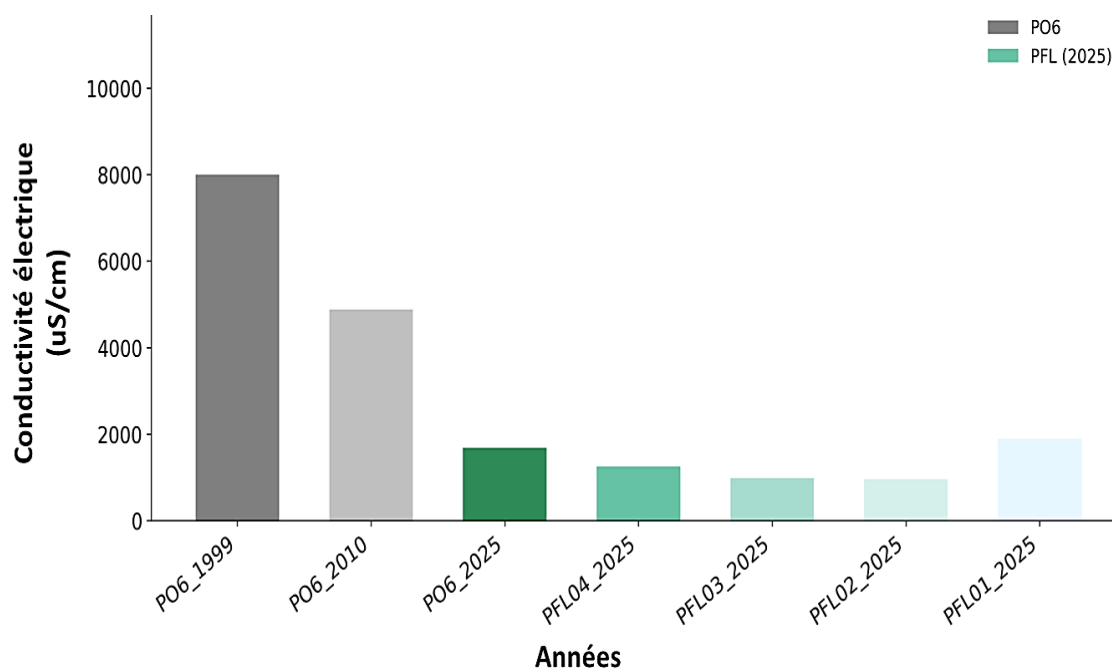


Figure 4.28 Évolution comparée de la conductivité électrique des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.4.3 Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) des eaux du puits PO-6 montre une diminution marquée à long terme, passant d'environ 486 mV en 1999 à 191 mV en 2025 (valeur non mesurée pour 2010) (Figure 4.29). En parallèle, les points du transect PFL_x (2025) affichent des Eh plus faibles que PO-6 en 2025, compris entre 60 et 170 mV (PFL01= 60 mV; PFL02 = 63 mV; PFL03 = 111 mV; PFL04 = 170 mV).

Ces valeurs d'Eh plus basses dans les PFLs par rapport à PO-6 traduisent des conditions moins oxydantes dans la zone périphérique du transect en 2025, donc une faible dispersion spatiale des conditions fortement oxydantes. Cette répartition suggère que les processus et/ou sources responsables d'un milieu plus oxydant (et donc potentiellement favorables à l'oxydation des sulfures et à la génération de produits d'altération) restent spatialement confinés à des volumes restreints autour de PO-6. La baisse d'Eh à PO-6 entre 1999 et 2025 est cohérente avec l'effet attendu d'une restauration par CEBC, qui réduit l'apport en oxydants (notamment via la limitation du flux d'O₂) et contribue à atténuer la persistance et l'extension des conditions oxydantes, ce qui appuie l'idée d'une non-extension des produits d'altération vers la périphérie (King et Hynes, 1994; Maqsood *et al.*, 2016).

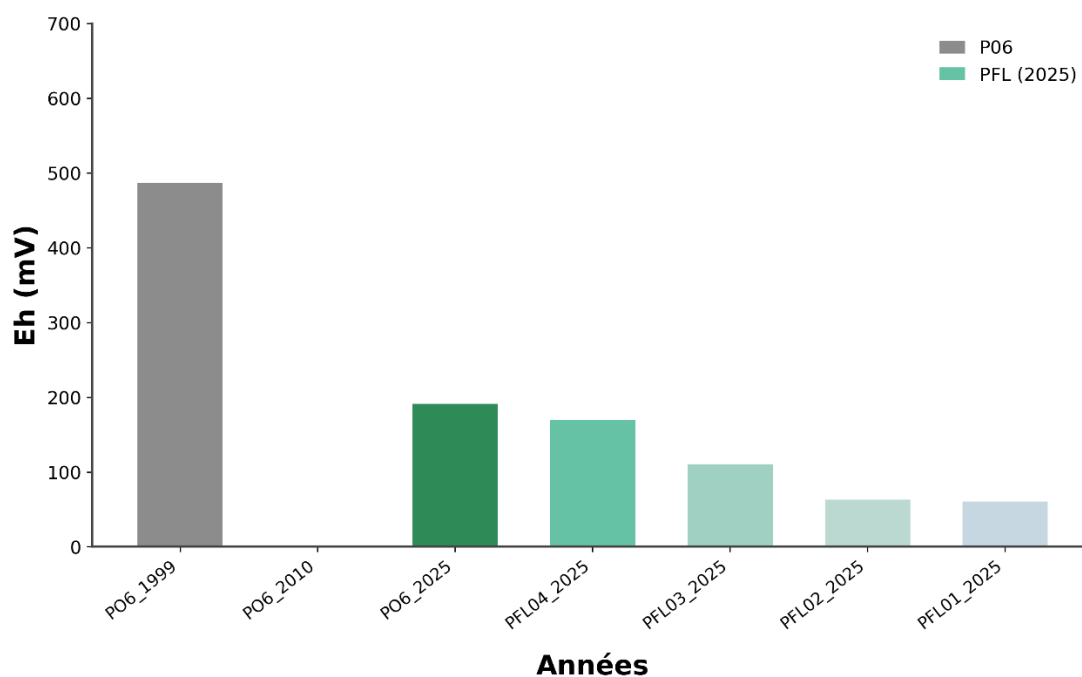


Figure 4.29 Évolution comparée du potentiel d'oxydoréduction (Eh) des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.4.4 Fer

Le fer (Fe) des eaux montre une diminution très marquée au puits PO-6 au cours du temps, passant d'environ 3050 mg/L en 1999 à 1977 mg/L en 2010 puis à 243 mg/L en 2025 (Figure 4.30). En 2025, les points du transect PFL affichent des teneurs nettement plus faibles que PO-6 (entre 0 à 119 mg/L), avec des concentrations de PFL02 à 0 mg/L; PFL01 à 4,8 mg/L; PFL03 à 104,5 mg/L; et PFL04 à 119,2 mg/L. Cette distribution spatiale indique que les conditions favorables à de fortes concentrations en Fe (production/transport liés au DMA) sont principalement confinées à la zone de PO-6 et ne s'étendent pas de manière significative vers la périphérie en 2025. Le fer dissous est un marqueur majeur des sites affectés par l'oxydation des sulfures, car l'oxydation de la pyrite libère simultanément Fe et SO_4^{2-} (et de l'acidité), et des teneurs élevées en Fe sont fréquemment associées au DMA et à des eaux riches en sulfates/métaux. La baisse observée à PO-6 est cohérente avec l'effet attendu d'une restauration par CEBC, qui réduit l'apport en oxydants (limitation du flux d' O_2), diminue la génération, le lessivage des produits d'oxydation et favorise l'atténuation (p. ex. précipitation/immobilisation du Fe lorsque les conditions s'améliorent), tandis que les faibles teneurs mesurées dans les PFLs laisse suggérer l'idée d'une non-extension des produits d'altération vers la zone du transect en 2025.

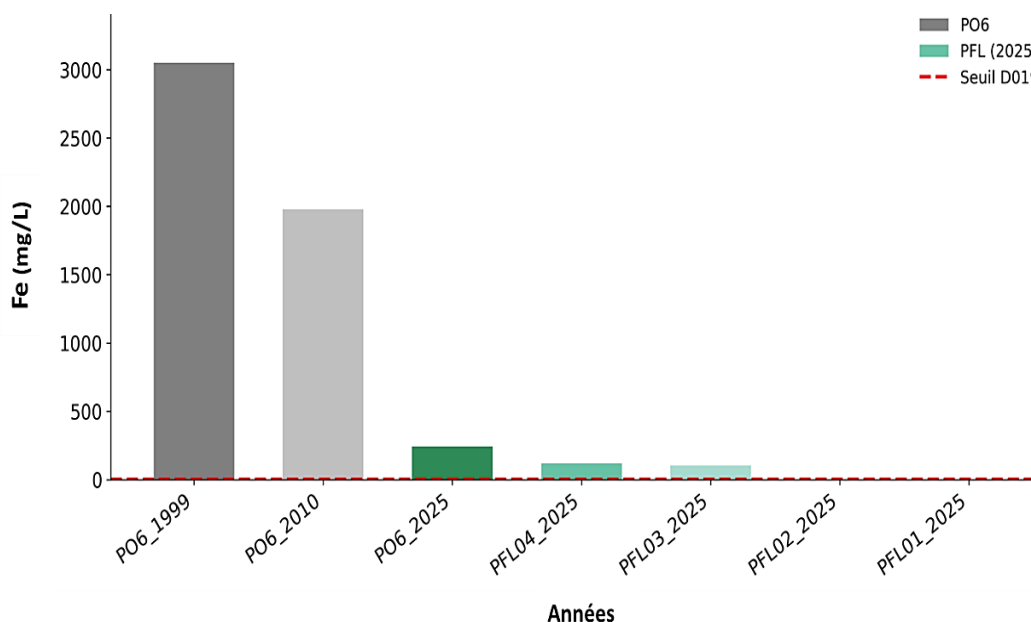


Figure 4.30 Évolution comparée du fer des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.4.5 Sulfates

Le puits PO-6 montre une diminution nette des concentrations en sulfates (SO_4^{2-}) entre 1999 et 2025 (avec une valeur encore élevée en 2010), traduisant une atténuation progressive du signal associé à la génération de DMA (Figure 4.31). Cette évolution est cohérente avec la dynamique attendue après restauration (p. ex. par CEBC), où la réduction du flux d'oxygène vers les résidus limite la cinétique d'oxydation des sulfures et, à moyen/long terme, diminue la production et/ou le lessivage des sulfates accumulés dans les résidus oxydés (Nordstrom, 2011; 2015).

En 2025, les points du transect PFL01–PFL04 présentent des concentrations en sulfates nettement plus faibles que celles de PO-6, indiquant une faible dispersion spatiale des eaux les plus chargées. Cette distribution spatiale suggère que les produits d'altération sulfatés sont principalement confinés autour de PO-6 et qu'ils n'ont pas migré de manière importante vers la zone du transect, ou que les conditions hydrogéologiques favorisent une migration limitée. Par ailleurs, des mécanismes de rétention/atténuation peuvent contribuer à réduire les concentrations en sulfates, notamment via l'association avec des phases ferriques secondaires (oxyhydroxydes de Fe) et des zones de transition hydrogéochimique où les eaux deviennent moins impactées (Singer & Stumm, 1970).

Ainsi, la comparaison PO-6 vs PFLs renforce l'interprétation d'un site post-restauration où la production et/ou la présence de sulfates est localement marquée (PO-6), tandis que le transect périphérique en 2025 reflète des conditions moins affectées, compatibles avec une non-extension significative des produits d'altération sulfatés.

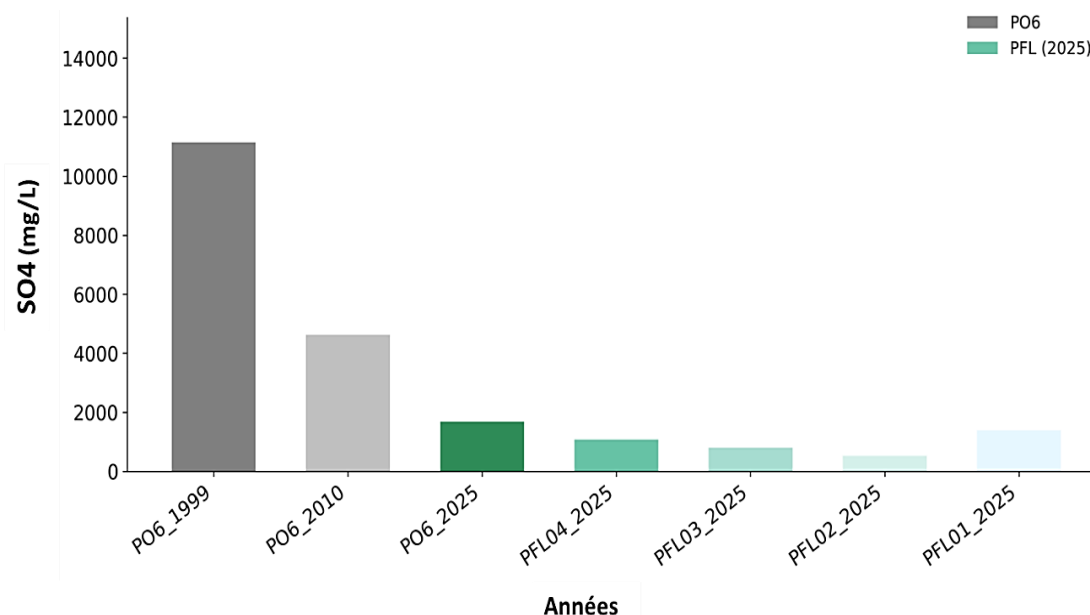


Figure 4.31 Évolution comparée des sulfates des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.4.6 Nickel

Le nickel (Ni) montre une diminution très importante au puits PO-6 entre 1999 et 2025, indiquant une atténuation marquée du signal métallique (Figure 4.32). Cette baisse est cohérente avec les mécanismes attendus après restauration par CEBC, où la réduction progressive de l'oxydation des sulfures et l'amélioration des conditions géochimiques limitent la mise en solution des métaux. Par ailleurs, le Ni peut être efficacement retiré de la phase dissoute par sorption et/ou coprécipitation sur des oxydes/hydroxydes de Fe et d'Al, processus fréquemment observé dans les eaux de DMA en atténuation ou en traitement passif (Johnson & Hallberg, 2005; Olds *et al.*, 2013).

En 2025, les puits du transect PFL01–PFL04 présentent des teneurs en Ni faibles, souvent proches de zéro et nettement inférieures à celles observées à PO-6 (Figure 4.32). Cette distribution spatiale suggère une faible extension des eaux enrichies en Ni vers la zone du transect. L'absence quasi totale de Ni dans les PFLs peut s'expliquer par une dilution par des eaux plus neutres/moins impactées, et/ou une rétention géochimique efficace lors du transport, via sorption/complexation sur des phases solides secondaires (oxyhydroxydes, argiles) et coprécipitation avec des phases ferriques, ce qui réduit fortement la mobilité du Ni en conditions moins acides (Padilla *et al.*, 2022).

Ainsi, la comparaison PO-6 vs PFLs renforce l'interprétation d'un site où les sources et conditions favorisant la mobilité du Ni sont principalement confinées à la zone encore réactive (PO-6), tandis que le transect échantillonné en 2025 reflète une atténuation et/ou une rétention empêchant une dispersion du Ni dissous.

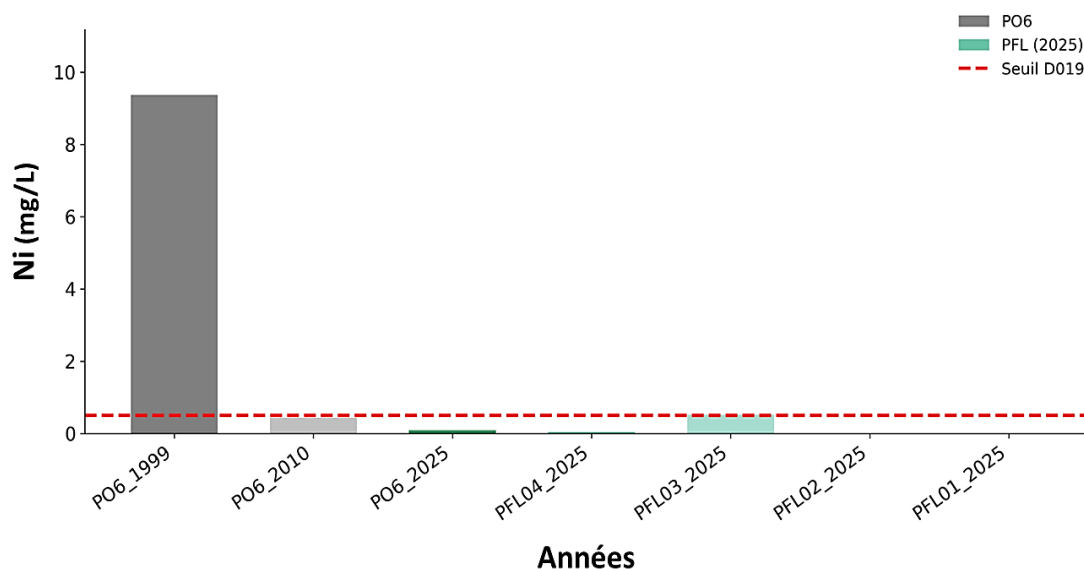


Figure 4.32 Évolution comparée du nickel des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.4.7 Zinc

Le zinc (Zn) présente une diminution significative dans le puits PO-6 depuis la restauration, avec une baisse des concentrations moyennes de 0,28 mg/L (1999) à 0,19 mg/L (2010) puis 0,033 mg/L (2025) (Figure 4.33). Toutes ces valeurs demeurent inférieures au seuil D019 (ligne pointillée rouge, 0,8 mg/L), ce qui indique une amélioration marquée du point de vue réglementaire, en plus de l'atténuation géochimique observée. Cette évolution est cohérente avec un site où la mobilité du Zn diminue à mesure que les conditions s'améliorent (hausse relative du pH, baisse de la charge métallique et sulfatée). Le Zn est plus soluble en milieu acide, mais devient progressivement moins mobile lorsque le pH augmente, notamment par adsorption et/ou coprécipitation sur des phases secondaires riches en Fe (oxyhydroxydes), mécanisme observé lors des transitions de pH sur des sites restaurés (Benjamin, 1983).

En 2025, les puits du transect PFL01 à PFL04 présentent des teneurs globalement faibles en Zn (entre 0,009 et 0,284 mg/L), confirmant une faible dispersion du Zn dissous (Figure 4.33). Les

valeurs les plus basses sont observées à PFL01 (0,009 mg/L), ce qui suggère une atténuation avancée (dilution et/ou rétention sur phases solides secondaires). Le puits PFL03 se distingue toutefois par une concentration plus élevée (0,284 mg/L), comparable à PO-6 en 1999, ce qui peut indiquer un secteur localement plus influencé par des eaux résiduelles plus impactées et/ou des conditions moins favorables à la rétention du Zn (p. ex. pH plus faible et capacité d'adsorption/coprécipitation moindre). Dans l'ensemble, la comparaison spatiale suggère que les conditions favorisant la mobilité du Zn sont principalement confinées au voisinage de PO-6, avec des concentrations significatives localisée au niveau de PFL03 contrairement à tout le transect.

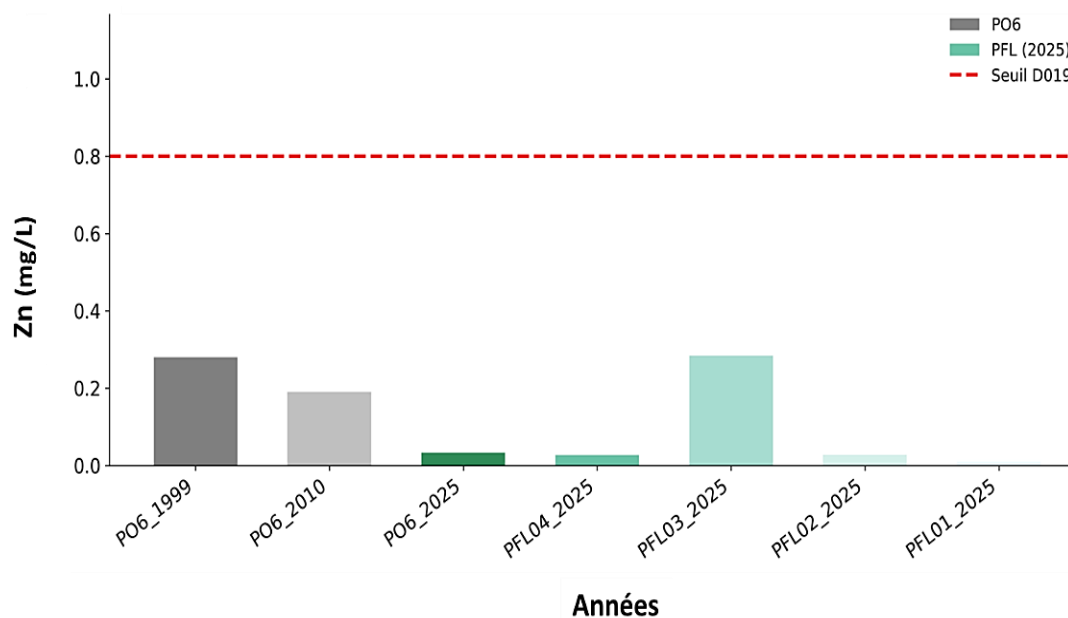


Figure 4.33 Évolution comparée du Zinc des eaux : puits PO-6 (1999-2010-2025) vs transect PFL01, PFL02, PFL03 et PFL04 (2025)

4.5 Conclusion chapitre 4

Ce chapitre avait pour objectif de décrire la signature hydro(bio)géochimique actuelle du parc à résidus et d'évaluer la qualité des eaux souterraines post-restauration. L'intégration des caractérisations des résidus (géochimie incluant l'appui d'interpolations spatiales, microbiologie, minéralogie et μ XRF), de la chimie des eaux interstitielles et de l'évolution temporelle de la qualité des eaux souterraines issue du réseau de puits d'observation (tendances LOWESS et ACP) montre clairement que la restauration a entraîné une atténuation globale du signal du DMA à l'échelle du site, tout en laissant persister un héritage géochimique lié à l'oxydation antérieure des sulfures, particulièrement dans la zone du puits d'observation PO-6.

Dans les résidus échantillonnés dans ce projet, la distribution verticale des métaux et des ions majeurs demeure principalement contrôlée par les phases secondaires ferriques et sulfatées, en particulier au niveau du front d'oxydation et à proximité de la frange capillaire. Les oxyhydroxydes de Fe jouent un rôle central en tant que réservoir réactif capable de piéger ou relarguer des éléments selon les conditions pH-Eh, tandis que la précipitation de gypse semblait moduler les concentrations de Ca et SO_4 sans éliminer l'acidité. La μXRF , le denombrement divers micro-organismes et la chimie des eaux interstitielles semblent confirmer ces mécanismes (SO_4 élevé à pH modérément acide, colocalisations Fe-Ni et Ca-S), suggérant un piégeage des métaux traces tant que les phases ferriques restent stables, mais soulignant aussi une sensibilité potentielle à une évolution redox pouvant remobiliser des métaux.

L'intégration des résultats du suivi à long terme (1999–2025) des eaux souterraines, des analyses spatiales et de l'ACP met en évidence une évolution hydrogéochimique globalement maîtrisée du parc à résidus restauré par CEBC, structurée autour d'un fort gradient de réactivité interne. Les zones périphériques apparaissent peu affectées par le drainage minier acide, caractérisées par des conditions neutres à faiblement oxydantes, traduisant une circulation d'eaux latérales peu contaminées et un bon équilibre hydrique imposé par le recouvrement. À l'inverse, certaines zones internes du parc se distinguent par une réactivité continue, initialement dominée par le lessivage des produits d'oxydation hérités de la phase pré-restauration, suivi d'un ralentissement marqué de la génération acide après stabilisation hydrique sous CEBC. Le puits PO-6, représentatif des eaux alimentant le système de traitement passif, enregistre cette dynamique temporelle avec des signatures typiques du DMA (Fe, SO_4 , Ni, Zn élevés et pH faible), confirmant la persistance d'une source résiduelle contrôlée mais atténuée dans le temps. L'ACP corrobore ces observations en montrant que la variabilité géochimique est dominée par un processus principal d'oxydation des sulfures (PC1), opposant clairement les paramètres de contamination (SO_4 , Fe, métaux) au pH. La comparaison entre les séries temporelles de PO-6 et les profils spatiaux récents (transect PFL) confirme ainsi une dissociation nette entre zones stabilisées et zones réactives résiduelles, soulignant que la CEBC joue un rôle déterminant dans la limitation de l'oxydation et la stabilisation hydrogéochimique, tout en laissant persister des hétérogénéités locales héritées et contrôlées par les conditions hydriques et les gradients de transport.

CHAPITRE 5 ESSAI EN COLONNE DE LA CEBC LORRAINE

Ce chapitre présente les résultats des travaux d'essais cinétiques réalisés à partir de colonnes de laboratoire, conçus comme analogues au site de Lorraine avant et après sa restauration par une CEBC. L'objectif principal était d'évaluer le comportement géochimique des résidus Lorraine, à l'échelle de laboratoire, dans le cadre d'une restauration. Plus spécifiquement, il s'est agi d'identifier et d'évaluer les paramètres hydrochimiques majeurs susceptibles de contrôler la qualité des lixiviats issus des rinçages des colonnes. La conception et la mise en œuvre expérimentale des deux colonnes (pré-et post-restauration) est décrite dans le chapitre 3. Les résultats de mesures de la teneur en eau volumique, de la succion et de l'évolution géochimique des lixiviats au cours des essais sont présentés ici. Les résultats des caractérisations chimiques et minéralogiques des résidus après démantèlement des colonnes, ainsi que l'interprétation des résultats des calculs thermodynamiques réalisés à l'aide du logiciel Visual MINTEQ, y sont également présentés.

5.1 Comportement hydrique des colonnes expérimentales

5.1.1 Quantité de lixiviats recueillis

Pour rappel, les essais se sont déroulés sur un total de 510 jours pour les deux colonnes et ont comporté 17 cycles de mouillage et de drainage. Les cycles avaient une durée moyenne de 4 semaines. Au début de chaque cycle, environ 2000 mL d'eau déminéralisée étaient ajoutés par le haut des colonnes. Le volume de lixiviat recueilli à la fin de chaque cycle et durant tout l'essai est représenté par la Figure 5.1

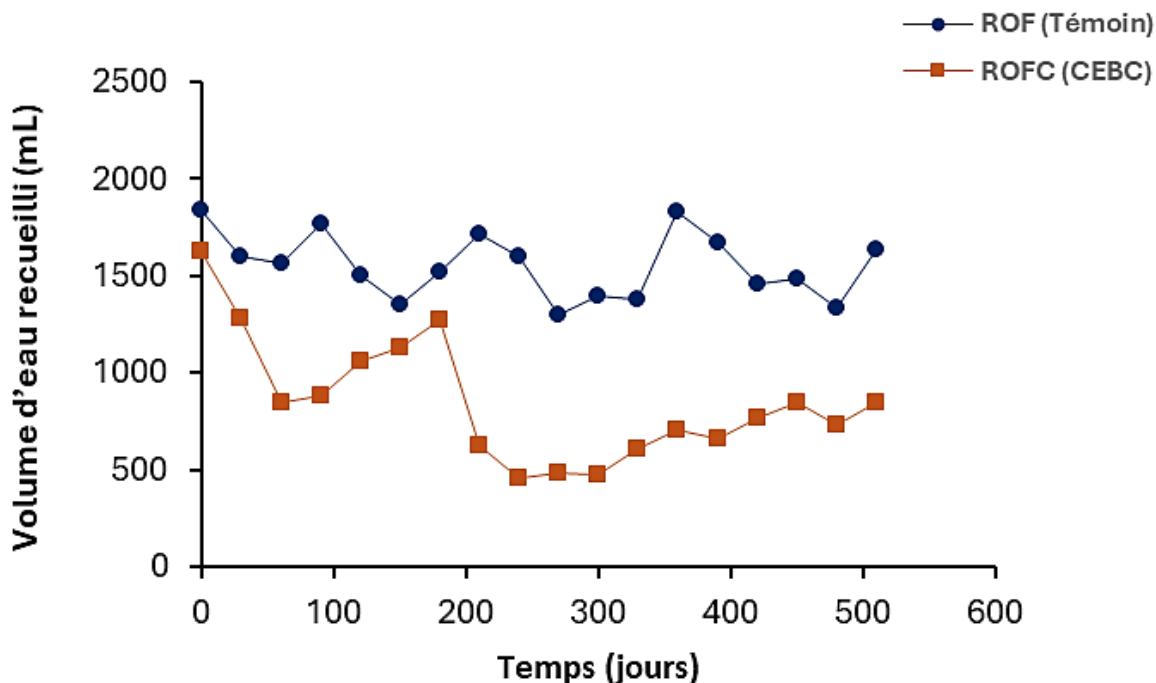


Figure 5.1 Évolution de la quantité d'eau recueillie (cm^3) durant les cycles de drainage.

Les volumes de lixiviats recueillis étaient compris en moyenne entre 862 cm^3 et 1533 cm^3 pour les deux colonnes (Figure 5.1). On observe que les volumes d'eau recueillis (lixiviats) à la fin de chaque cycle de mouillage-drainage étaient inférieurs aux volumes d'eau déminéralisée ajoutés avant chaque cycle. Ces volumes de lixiviats étaient également différents selon les cycles de rinçage et selon la colonne. Les variations notées dans les volumes de lixiviats recueillis et stockés, peuvent être attribuées à la différence des matériaux constituant les deux colonnes, à l'évaporation ainsi qu'aux fuites d'eau observées au niveau des points de fixation des sondes (qui ont été réparées durant l'essai). La colonne ROFC, qui comprends un recouvrement de type CEBC, a produit un volume moins important de lixiviat comparé à la colonne ROF, constituée uniquement de résidus. Les volumes de lixiviats recueillis durant l'essai pour la ROF étaient compris entre 65% et 91% par rapport aux 2000 mL d'eau de rinçage ajoutée, et se situaient entre 23% et 81% pour la ROFC.

5.1.2 Teneur en eau volumique et saturation

Rappelons que les porosités de mise en place des résidus et du silt dans les colonnes ROF et ROFC sont respectivement $n = 0,4$ et $n = 0,38$. Les figures 5.2 et 5.3 montrent respectivement l'évolution des teneurs en eau volumique $\text{TEV}(\theta)$ dans les colonnes ROF et ROFC. Les sondes EC-5 ont été calibrées et les mesures effectuées toutes les 4 heures. L'incertitude de la sonde est d'environ $\pm$

0,03. Les différents cycles de mouillage et drainage caractérisés par une augmentation et une baisse de la TEV sont illustrés par les pics sur les graphiques (Figure 5.2). Les mesures de θ initiales dans les résidus frais à environ 11 cm de la base de la colonne ROF étaient relativement élevées, indiquant une teneur en eau oscillant entre 0,30 et 0,35 m^3/m^3 et qui s'est stabilisé autour de 0,35 m^3/m^3 , représentant un degré de saturation d'environ 87,5% après 250 jours. Les valeurs TEV mesurées dans les résidus oxydés à environ 15 cm de la base de la colonne ROF étaient globalement autour 0,20 m^3/m^3 , correspondant à une saturation d'environ 40%. Les résidus oxydés, contrairement aux résidus frais, contiennent des phases secondaires qui présentent souvent des agrégations et micro-fracturation susceptibles de modifier la distribution des pores, la conductivité hydraulique et la rétention capillaire (e.g., Blowes *et al.*, 2003; Lindsay *et al.*, 2015).

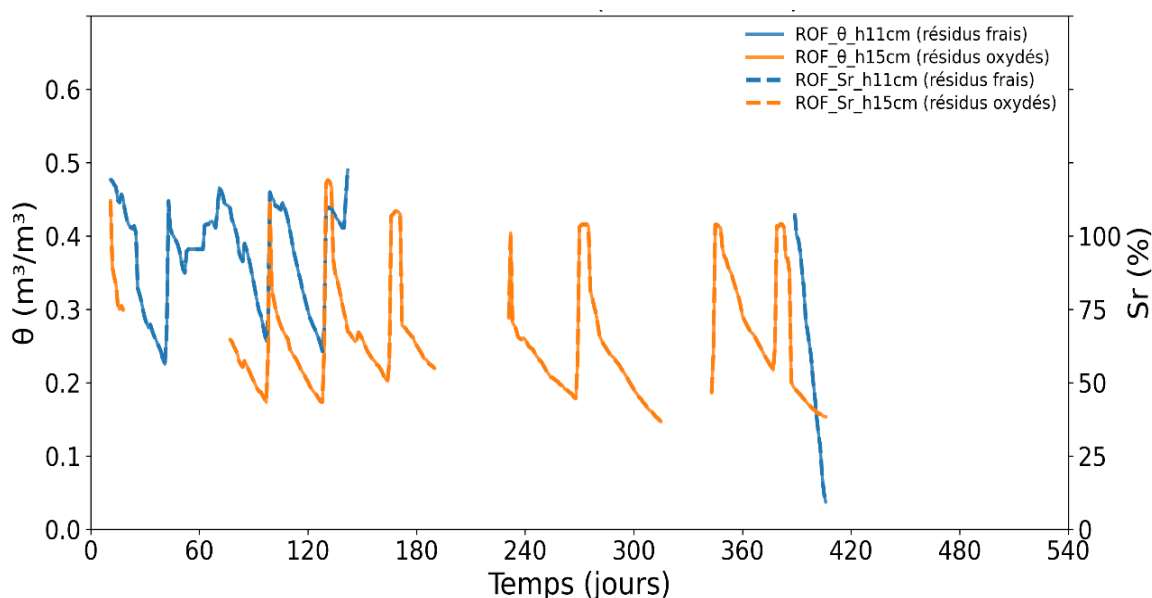


Figure 5.2 Teneurs en eau volumique (θ) et degré de saturation (S_r) des résidus dans la colonne ROF (Témoin) durant les cycles de mouillage et drainage

Pour la colonne ROFC (CEBC), seule la sonde installée dans la couche de silt (CRH) à environ 70cm de la base de la colonne a enregistré des mesures de TEV. L'autre sonde de teneur en eau volumique placée à 11cm de la base dans les résidus frais est restée dysfonctionnelle pendant la durée de l'essai ou les valeurs mesurées étaient en deçà du seuil de détection. Les mesures de θ dans le silt de la colonne ROFC se situait globalement entre 0,25 et 0,35 (m^3/m^3), soit un degré de saturation compris entre 66 et 92% ($n = 0,38$), avec des pics transitoires lors des phases de mouillage (Figure 5.3). Il est toutefois important de relativiser ces valeurs au critère de performance

hydrique habituellement visé pour une CEBC, où la couche fine est conçue pour maintenir un S_r généralement supérieur à 85% afin de réduire la migration d'oxygène (e.g., Bussière *et al.*, 2001; Cosset et Aubertin, 2010; Nastev et Aubertin, 2000). Dans ce cadre, le seuil $S_r = 85\%$ correspond ici à θ environ égale à $0,323 \text{ m}^3/\text{m}^3$, les valeurs de θ enregistrées durant les essais indiquent que la couche atteint ce niveau pendant les épisodes humides ($\theta \geq 0,32$), mais qu'elle peut descendre sous le seuil durant certains épisodes de drainage ($0,25 < \theta < 0,30$), correspondant à une réponse cyclique mouillage-drainage.

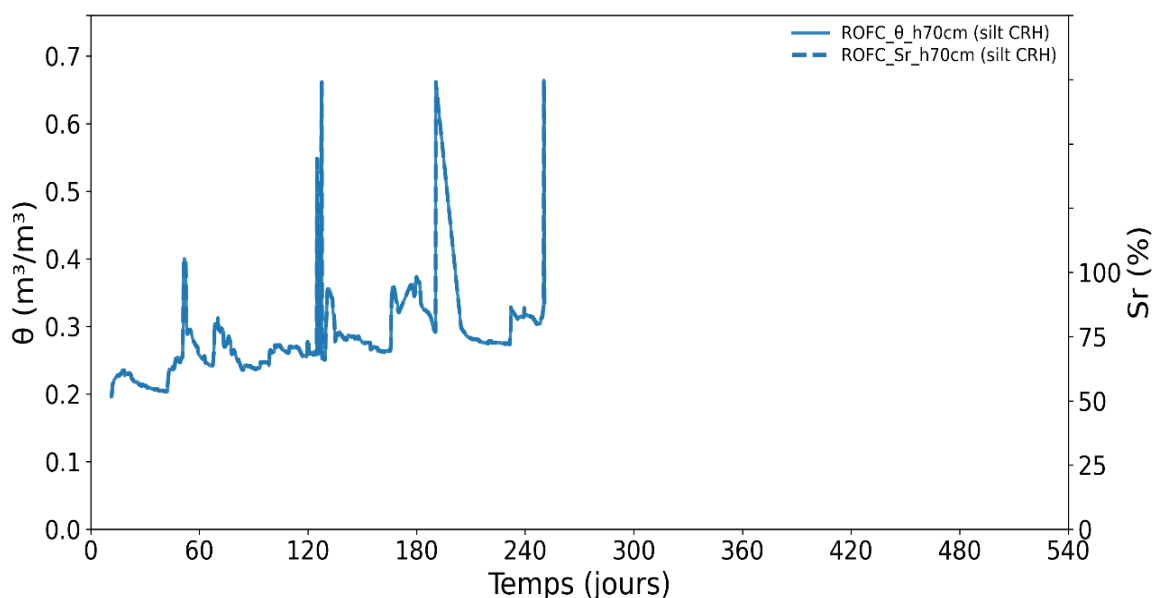


Figure 5.3 Teneurs en eau volumique (θ) et degré de saturation (S_r) du silt dans la colonne ROFC (CEBC) durant les cycles de mouillage et drainage

5.1.3 Succion matricielle

La figure 5.4 présente les mesures de succion (ψ) relevées sur toute la durée de l'essai pour la colonne témoin ROF. Les deux tensiomètres installés respectivement dans les résidus frais et oxydés effectuaient des mesures toutes les 12 heures. Les mesures de succion les plus élevées ont été observées dans la couche de résidus oxydés placée par-dessus les résidus frais avec un plafonnement à 230 kPa à partir du 180^{ième} jour. Dans cette couche de résidus oxydées de la colonne témoin, on observe également une chute rapide de ψ lors du mouillage et une augmentation progressive pendant le drainage. Ce comportement est typique des colonnes cinétiques de résidus non recouverts, où l'évaporation peut entraîner des succions élevées dans les matériaux (Aubertin *et al.*, 2003; Bussière, 1999). À l'inverse, la succion dans les résidus frais situés en dessous des

résidus oxydés montrait des valeurs modérées allant de 20 à 100 kPa avec une tendance progressive à l'augmentation durant l'essai.

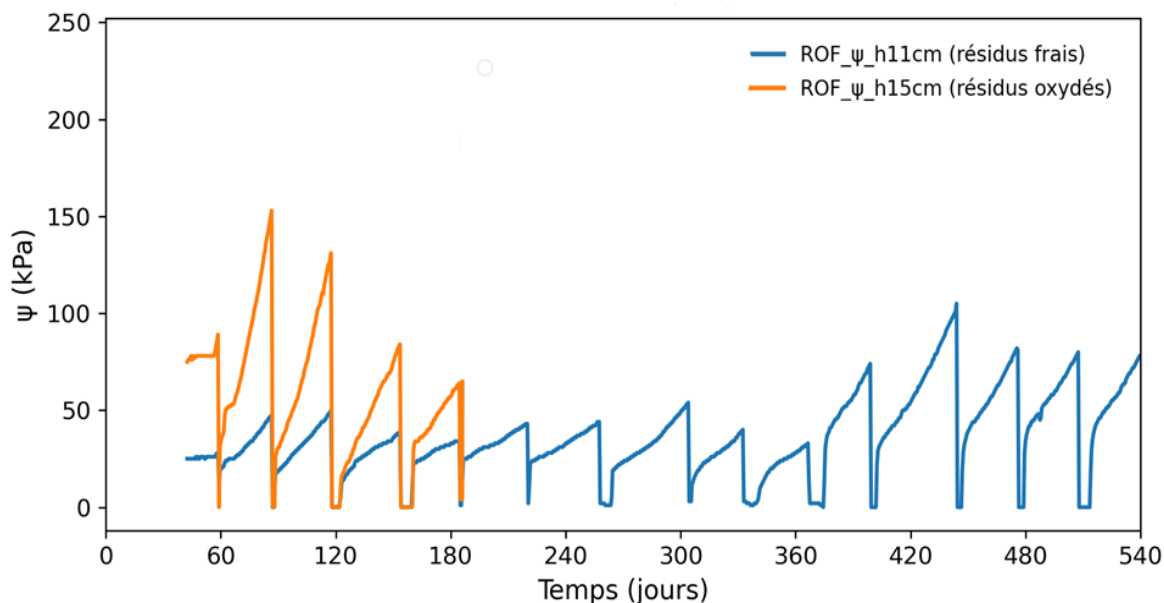


Figure 5.4 Succion dans la colonne ROF durant les cycles de mouillage et drainage

Dans la colonne ROFC, les valeurs de succion dans la couche de rétention d'eau (silt-CEBC) n'ont pas été enregistrées par la sonde, probablement par dysfonctionnement de celle-ci. En revanche, les succions mesurées dans la couche de résidus frais de la colonne ROFC indiquaient des valeurs entre ψ entre 10 et 55 kPa (Figure 5.5). On remarque des périodes prolongées de faible succion (ψ oscille entre 10 et 15 kPa) et les succions modérées ($\psi_{\max}$ avoisinant 55 kPa). Ce comportement laissait supposer une infiltration contrôlée par la CEBC et un drainage limité par la faible conductivité non saturée du silt (Bussière *et al.*, 2006). Ces résultats suggèrent que les résidus situés sous la barrière capillaire sont restés relativement humides, grâce à la barrière capillaire provenant de la couche de silt sus-jacente. Globalement, le comportement hydrique observé dans la colonne ROFC indiquait une stabilité hydrique maintenant des conditions d'humidité favorables essentielles pour contrôler les flux d'oxygène, conformément aux études antérieures en laboratoire et sur le terrain mené sur des colonnes à CEBC (Bussière *et al.*, 2006; Mbonimpa *et al.*, 2003).

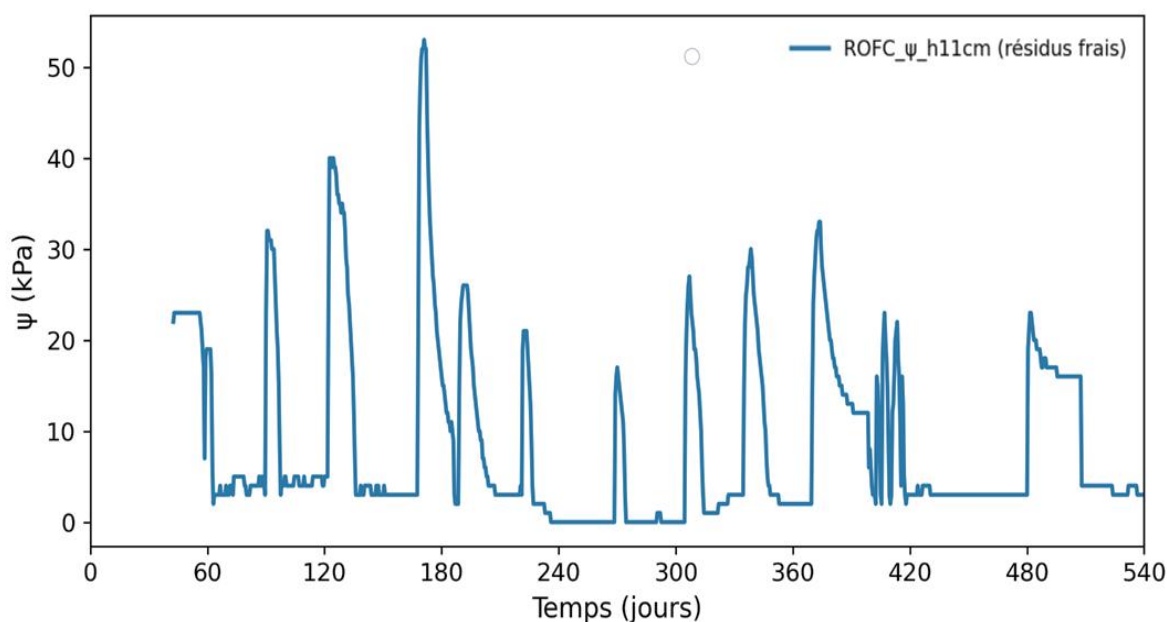


Figure 5.5 Succion dans la colonne ROFC durant les cycles de mouillage et drainage

5.2 Géochimie des lixiviats

5.2.1 pH et conductivité électrique

La figure 5.6 présente l'évolution du pH et de la conductivité électrique pendant la durée de l'essai. Environ 30 jours après le début de l'essai, la valeur du pH du lixiviat de la colonne témoin (ROF) est faible, autour de 5,4, alors que celle du lixiviat de la colonne CEBC (ROFC) est de 7,4 (Figure 5.6a). Cela laisse suggérer un effet bénéfique de la CEBC dès le début de l'essai.

Au cours des cycles successifs de mouillage-drainage, le pH dans la ROF augmente, passant de 6,6 à 6,9 entre 60 et 350 jours, indiquant une phase transitoire où l'acidité est temporairement limitée (dilution/épuiement des acides facilement mobilisables et/ou capacité tampon résiduelle).

Toutefois, entre 380 à 510 jours, le pH du témoin diminue, se situant entre 5,2 et 6,4, ce qui traduit des conditions acides lors des derniers cycles mouillage-drainage. À l'inverse, le pH de la ROFC est élevé et relativement stable, entre 7,4 et 8,0 sur la même période, ce qui laisse suggérer un milieu tamponné et une atténuation pendant l'essai. En somme, la CEBC a stabilisé le pH en limitant les conditions favorables à l'oxydation pendant les phases drainantes.

Les valeurs de conductivité électrique sont significatives dans les deux colonnes durant les 30 premiers jours, avec un pic à environ 4,2 mS/cm dans le témoin (Figure 5.6b). Ce pic précoce dans

ROF est typique d'une phase de "flush" initial, correspondant à la mise en solution rapide d'ions facilement mobilisables (sels dissous, produits d'altération préexistants) et/ou des processus de mise en charge ionique. Par la suite, les valeurs mesurées de conductivité diminuent et se stabilisent entre 2,0 et 2,6 mS/cm pour les lixiviats des deux colonnes. La conductivité électrique des lixiviats de la ROFC présente une dynamique différente de celle de la ROF, ce qui est cohérent avec une CEBC qui limite l'accès à l'oxygène et la libération de solutés lors des phases drainantes. À la fin de l'essai, les valeurs de conductivité électriques sont quasi identiques dans les deux colonnes, suggérant que la charge ionique est davantage contrôlée par un épuisement des fractions lessivables.

La colonne ROFC se distingue surtout par un pH élevé et une réponse stabilisée, alors que la colonne ROF montre un pic initial de conductivité significatif et une acidification en fin d'essai. Ces valeurs de pH et conductivité électrique sont cohérentes avec une CEBC qui atténue l'oxydation des résidus, et donc limite la génération d'acidité.

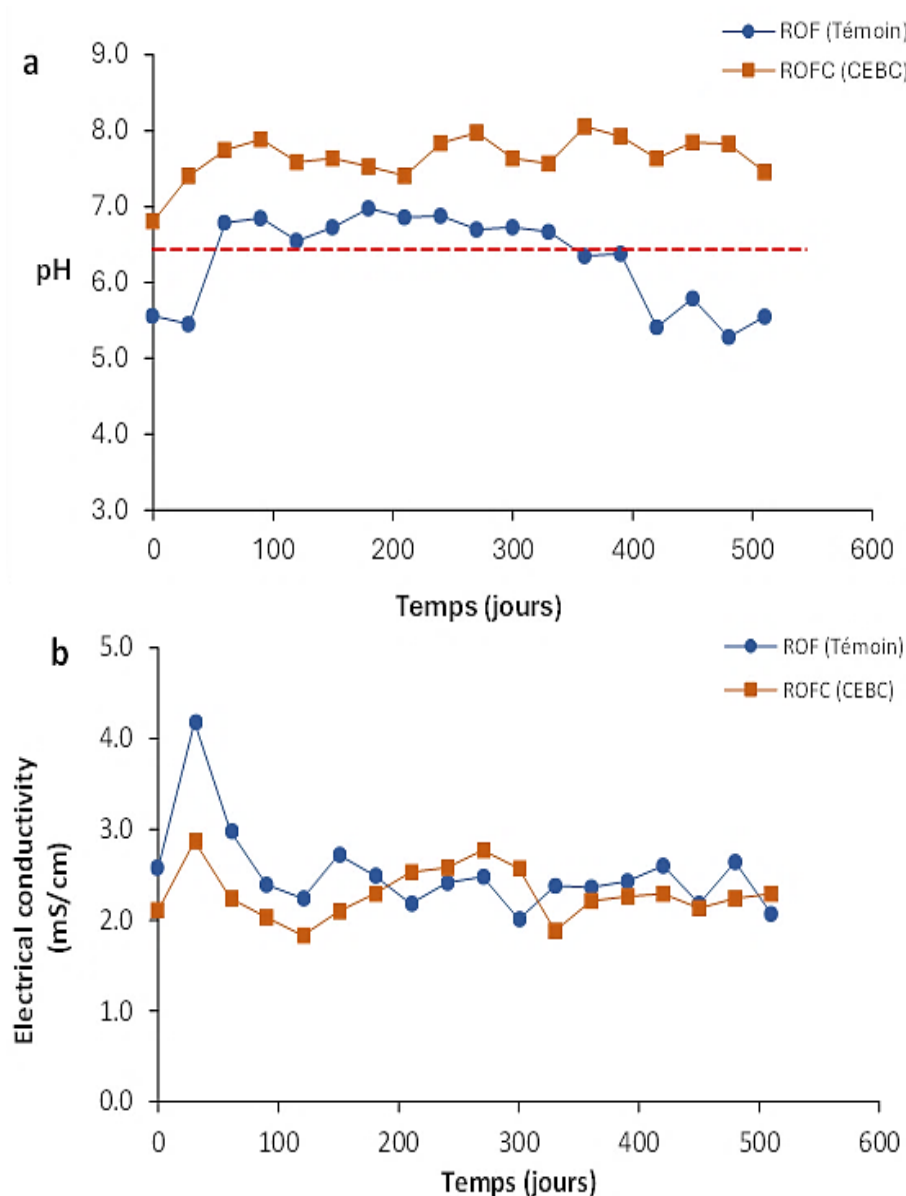


Figure 5.6 Évolution du pH (a) et de la conductivité électrique (b) durant les cycles de mouillage et drainage. La ligne pointillée rouge représente la limite inférieure de la Directive 019 pour le pH.

5.2.2 Potentiel d'oxydoréduction

Les valeurs de potentiel d'oxydoréduction (Eh) mesurées dans les lixiviats sont élevées et positives dans les deux colonnes, indiquant un milieu globalement oxydant. La valeur Eh mesurée varie entre 300 et 600 mV (Figure 5.7), avec peu de différences entre les colonnes. Ces valeurs de Eh traduisent une disponibilité en oxydants (notamment O₂ dissous et/ou couples redox ferriques),

cohérents avec l'oxydation des phases sulfurées résiduelles et/ou le lessivage de produits d'oxydation déjà présents dans le matériau au début de l'essai.

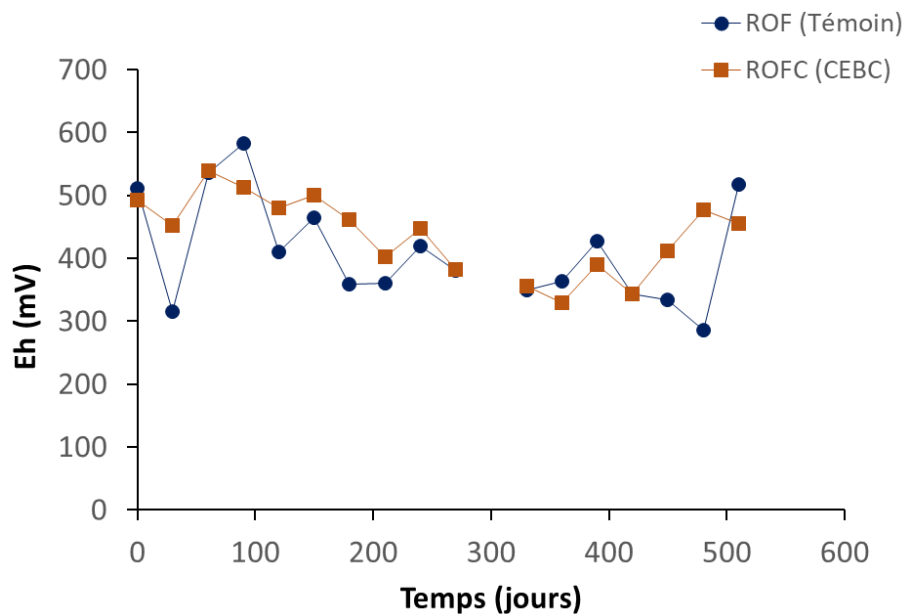


Figure 5.7 Évolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) durant les cycles de mouillage et drainage.

5.2.3 Sulfates

Des concentrations en sulfates (SO_4) dans les lixiviats des deux colonnes sont similaires, avec des valeurs significatives dans la colonne ROF (3237 mg/L) que dans la colonne ROFC (1949 mg/L), pendant les 30 premiers jours de l'essai (Figure 5.8). Ces concentrations initiales traduisent une phase de “flush” liée au lessivage d'ions présents sous forme de sels sulfatés secondaires et/ou l'oxydation des sulfures, qui génère du sulfate en solution.

Au cours des cycles de mouillage-drainage, les concentrations en SO_4 , mesurées à environ 1800 mg/L. La colonne témoin présente des concentrations en SO_4 plus élevée avec un pic précoce, ce qui suggère une production et/ou lessivage plus marqué au début de l'essai. À l'inverse, la colonne CEBC montre une réponse globalement “tamponnée”, avec des variations moins significatives et, une tendance à la baisse à la fin de l'essai.

La Figure 5.8 montre que les deux colonnes affichent des concentrations significatives en sulfates, mais que la colonne ROFC tend à atténuer (les valeurs maximales), ce qui est cohérent avec une

diminution progressive du potentiel de génération de DMA sous condition CEBC au cours des cycles mouillage-drainage.

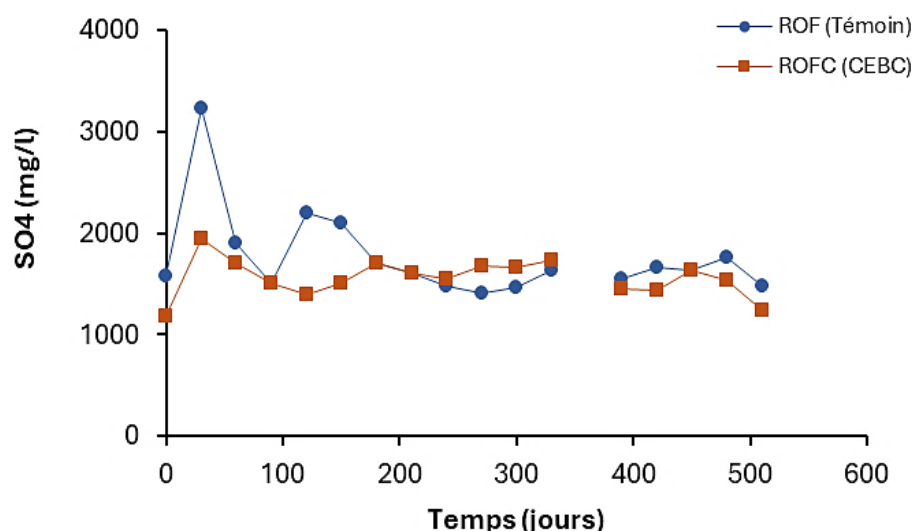


Figure 5.8 Évolution des concentrations en sulfates durant les cycles de mouillage et drainage

5.2.4 Fer et aluminium

Durant les 40 premiers jours de l'essai, la colonne ROF présente des concentrations en Fe à environ 6 mg/L, puis celles-ci baissent à 0 mg/L après 60 jours (Figure 5.9a). Cela laisse suggérer que la fraction facilement lessivable de Fe et/ou Fe dissous présent dans les pores est évacué, suivie d'une période où, à pH plus élevé, le Fe tend à être immobilisé (précipitation/adsorption sous formes d'oxydes-hydroxydes), réduisant fortement sa concentration dans le lixiviat. La colonne ROFC montre au contraire des concentrations en Fe quasi nulles durant l'essai, à l'exception d'une période transitoire entre 280 et 320 jours où les concentrations en Fe augmentent à 4 mg/L, avant de baisser. Cette réponse ponctuelle suggère une mobilisation limitée (p. ex. lessivage d'un stock résiduel ou changement hydrologique temporaire), mais sans maintien d'un régime de relargage. À la fin de l'essai, la différence entre les deux colonnes est significative, la ROF présente des concentrations élevées en Fe à 400 jours d'essai, avec pics entre 13 et 25 mg/L, alors que la ROFC affiche des concentrations proches de zéro. Cette hausse tardive du Fe dans le témoin est cohérente avec une ré-activation des réactions d'oxydation lors des phases de drainage (entrée d'air, réoxygénation), générant des conditions favorables à la remise en solution du Fe (et/ou à la dissolution de phases ferriques sous acidification). Elle est cohérente avec la diminution du pH du témoin et la variabilité redox observée (Figures 5.6a et 5.7).

Les concentrations en aluminium (Al) sont faibles dans la colonne ROFC durant de l'essai, à environ 0,01 mg/L (Figure 5.9b). Cette tendance est cohérente avec un milieu globalement tamponné (pH élevé), moins sujet aux flux d'oxygène et à l'oxydation des sulfures, conditions qui limitent la dissolution et le transport de l'Al. Dans la colonne ROF, l'Al est également faible durant au début de l'essai, puis augmente après 400 jours, atteignant 0,17 mg/L à la fin de l'essai. L'aluminium est sensible aux conditions de pH, peut être mobilisé lorsque le pH baisse et des phases solides telles les hydroxydes/aluminosilicates sont déstabilisées. Cette augmentation tardive est cohérente avec les conditions oxydantes dans le témoin lors des derniers cycles mouillage-drainage.

La Figure 5.9 montre que la colonne CEBC atténue la mobilisation du Fe et de l'Al. À l'inverse, la colonne témoin passe d'un régime initial « flush et immobilisation » à un régime tardif où les cycles de drainage favorisent des périodes oxydants/acides capables de remobiliser le Fe (pics majeurs) et l'Al (hausse progressive). Ces résultats confirment que, dans les deux colonnes, Fe et Al sont des indicateurs sensibles des bascules hydrogéochimiques induites par les cycles mouillage-drainage, et que la CEBC joue un rôle stabilisateur en limitant les conditions propices à leur relargage.

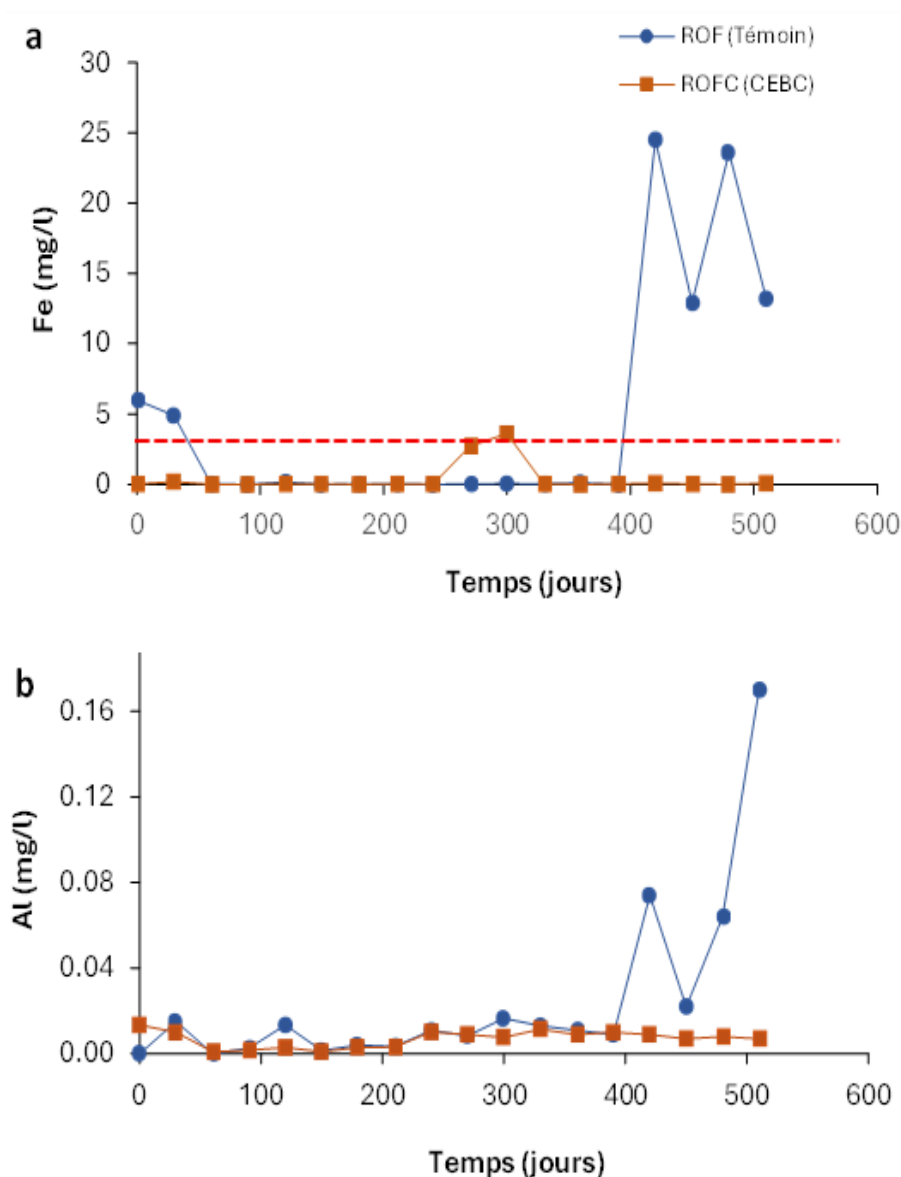


Figure 5.9 Évolution des concentrations en fer (a) et en aluminium(b) durant les cycles de mouillage et drainage. La ligne pointillée rouge représente le seuil de la Directive 019 pour le fer.

5.2.5 Nickel et zinc

La colonne ROF présente des concentrations de Ni (à l'échelle logarithmique) élevées, entre 10 et 20 mg/L durant les 60 premiers jours, puis une diminution progressive jusqu'à environ 1 mg/L à 280 jours (Figure 5.10a). Ensuite, entre les 90ième et 270ième jours, on a observé une diminution progressive de Ni dans la ROF. Enfin, une augmentation est observée à partir de 300 jours, avec des valeurs atteignent 40 mg/L en fin d'essai (510 jours). Cette dynamique est cohérente avec un

mobilisation initiales des fractions présentent dans les eaux pores, puis une phase transitoire d'atténuation, suivie d'une réactivation tardive de la mobilité du Ni en fin d'essai, cohérents avec les variations redox et le relargage métallique observés.

À l'inverse, la colonne ROFC montre des concentrations de Ni plus faibles au début de l'essai, se situent entre 0,5 et 2 mg/L pendant les 60 premiers jours, puis diminue à partir du 90^{ième} jours atteignant 0,1 mg/L à la fin de l'essai. Ce comportement suggère que la CEBC limite la persistance de conditions favorables à la dissolution du Ni et favorise son immobilisation par sorption/coprécipitation sur des phases secondaires, notamment oxyhydroxydes de Fe/Al).

Le Zn présente une réponse plus pulsée que le Ni. Dans la colonne ROFC, on observe un pic précoce très marqué entre 0 et 100 jours, atteignant environ 4 mg/L, puis un second pic autour de entre 240 et 320 jours (jusqu'à 3,5 mg/L), avant une baisse durable vers des valeurs faibles inférieures à 0,3 mg/L après 340 jours. Ce profil est cohérent avec un milieu où le Zn est d'abord mobilisé par le lessivage de fractions très solubles (p. ex. sels sulfatés secondaires riches en Zn) lors des premières séquences hydriques, puis progressivement piégé lorsque le milieu se stabilise (hausse et/ou maintien du pH, formation de phases secondaires), notamment via l'interaction avec des oxyhydroxydes de fer qui jouent un rôle majeur dans la stabilisation/immobilisation du Zn.

Dans la colonne ROF, les concentrations de Zn restent globalement plus faibles au début de l'essai (pics à 1,5 et 1,7 mg/L entre 0 et 100 jours), puis deviennent épisodiques avec des hausses plus tardives à 1,7 mg/L entre 350 et 470 jours. Cette remontée tardive, laisse suggérer des réponses aux variabilité redox et relargage de Fe/Al (déstabilisation géochimique), cohérente avec des épisodes où les phases drainantes favorisent la ré-oxygénation et la mobilisation des produits d'altération (ou la dissolution/transformation de phases secondaires), augmentant temporairement la concentration dissoute en Zn. Des expériences en colonne montrent bien que la disponibilité en oxygène (et sa limitation) contrôle fortement les taux de relargage des métaux.

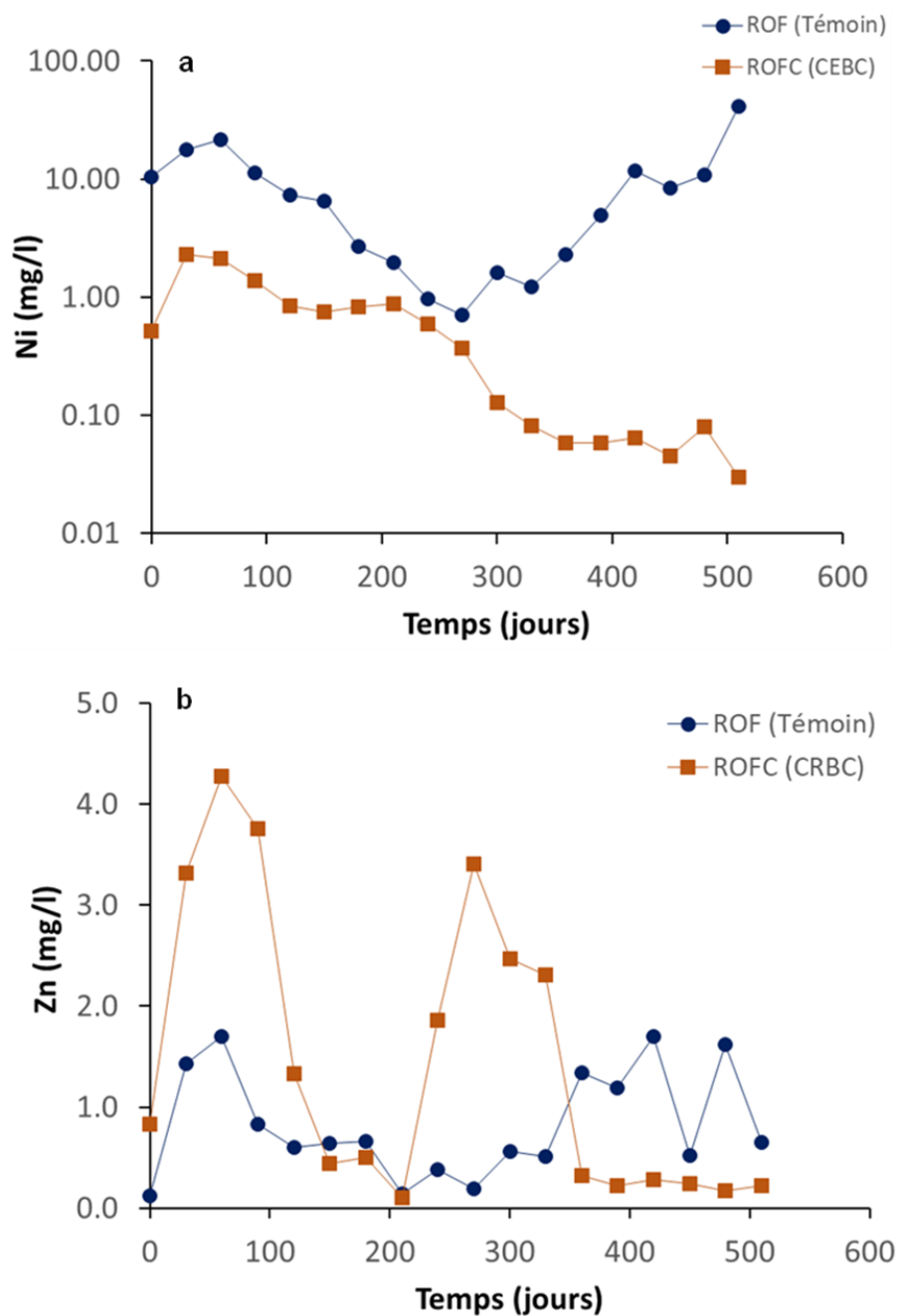


Figure 5.10 Évolution des concentrations en nickel (a) et zinc (b) durant les cycles de mouillage et drainage

5.2.6 Calcium, magnésium et manganèse

Les courbes d'évolution du calcium (Ca) dans les colonnes ROF et ROFC sont globalement très proches, avec des variations modérées se situant majoritairement entre 600 et 1000 mg/L. En début de l'essai entre 0 et 150 jours), ROF présente des valeurs légèrement plus élevées, entre 900 et

1000 mg/L que ROFC, plutôt entre 650 et 800 mg/L, puis les deux courbes convergent à partir de 180 jours vers un plateau se situant entre 700 et 800 mg/L (Figure 5.10a). À la fin de l'essai (510 jours), les concentrations sont très similaires dans les deux colonnes, avoisinant 750 mg/L. Cette quasi-superposition suggère que la dynamique du Ca est dominée par des processus de dissolution et/ou lessivage de phases très solubles, par exemple sels et phases carbonatées et/ou par un contrôle tampon peu sensible aux différences de régime redox imposées par la CEBC. Le Ca apparaît comme un indicateur plutôt conservatif, reflétant davantage le stock de phases dissoutes disponibles que les périodes oxydantes liées aux cycles de drainage.

Le magnésium (Mg) montre une réponse beaucoup plus contrastée entre les colonnes. Dans la ROF, un pic de 160 mg/L est observé au début de l'essai, suivi d'une diminution et d'une stabilisation à 40 mg/L à la fin de l'essai. À l'inverse, dans la ROFC, le Mg présente aussi un pic initial de 120 mg/L, mais il est suivi d'une décroissance progressive beaucoup plus forte, avec des concentrations inférieures à 10 mg/L en fin d'essai (Figure 5.10b). Cette divergence indique que le Mg est plus sensible que le Ca aux conditions géochimiques imposées par la CEBC. La colonne CEBC semble limiter la mobilisation durable du Mg (diminution de la dissolution acide, meilleure stabilité pH/redox et/ou rétention accrue sur phases secondaires), alors que le témoin conserve un niveau de Mg plus élevé, compatible avec une mobilisation continue lors des cycles de drainage.

Les concentrations de manganèse (Mn) présente une dynamique particulière. Dans la ROF, un pic au tout début de 65 mg/L est suivi d'une baisse rapide vers des concentrations proches de zéro sur la durée de l'essai, puis d'une légère remontée en fin de l'essai à 10 mg/L. Dans la ROFC, le Mn est au contraire modéré et étalé dans la durée de l'essai (Figure 5.10c).

Les concentrations en Mn augmentent jusqu'à 30 mg/L dès le début, ensuite entre 280 et 320 jours, puis diminuent graduellement pour se stabiliser entre 3 et 5 mg/L en fin d'essai. Ces comportements suggèrent une forte composante de flush initial (mobilisation de Mn^{2+} labile) et un contrôle ultérieur par les conditions pH/redox et par la formation de phases secondaires capables d'immobiliser le Mn. La colonne CEBC apparaît ici comme un milieu tamponné, et qui conduit à une stabilisation finale à de faibles concentrations.

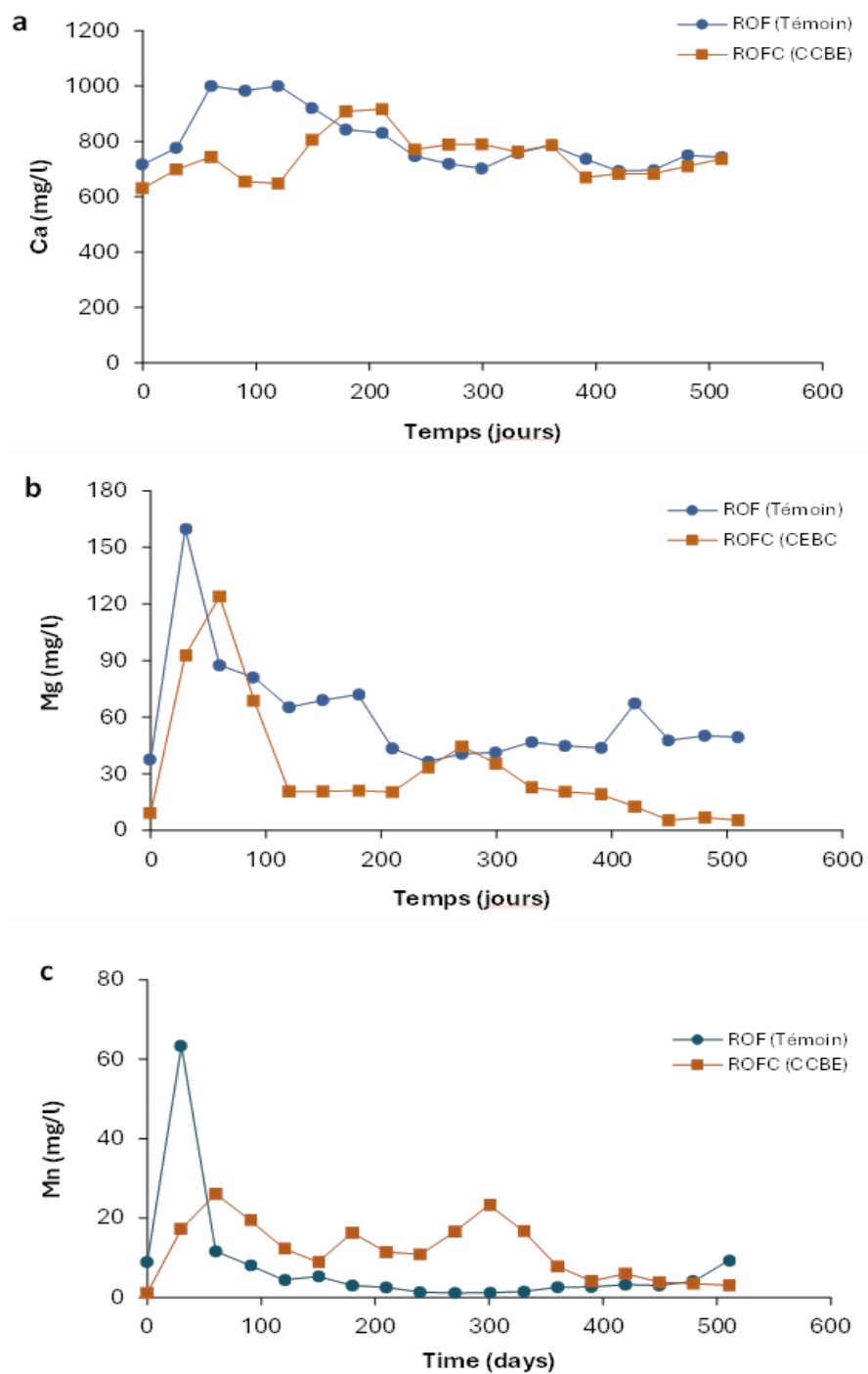


Figure 5.11 Évolution des concentrations en calcium (a), magnésium (b) et manganèse (c) durant les cycles de mouillage et drainage

5.3 Cinétiques apparentes et flux dissouts

La réactivité apparente des matériaux dans des colonnes peut être étudiée en analysant l'évolution des charges cumulées normalisées de certaines espèces. La charge cumulée normalisée (Q_{norm}) qui correspond à la masse totale d'un élément libéré par une colonne sur toute la durée de l'essai a été calculée pour évaluer les cinétiques de certains éléments tels que le fer, le sulfate, le nickel et le zinc. La Q_{norm} peut se calculer suivant l'équation (5.1)

$$Q_{norm} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times V_i}{M_{résidus}} \quad (5.1)$$

Q_{norm} : charge moyenne cumulée normalisée ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

C_i : concentration à l'échantillon i ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

V_i : volume drainé à i (L)

$N=17$ (nombre d'échantillons)

$M_{résidus}$ = masse à l'échantillon i (kg)

L'analyse des courbes des charges cumulées normalisées du SO_4 (Figure 5.12a) montre que la charge de SO_4 augmente presque linéairement jusqu'à environ 9000 mg/kg dans la ROF pendant qu'elle s'est stabilisée autour de 1600 mg/kg dans la colonne ROFC à partir du 300^{ième} jours de l'essai. Les valeurs de Fe (Figure 5.12b) étaient faibles et quasi stables sous la CEBC (ROFC) avec une petite hausse après 300 jours, de même que dans la colonne témoin (ROF) avec des pics tardifs entre 420 et 500 jours. Les valeurs Q_{norm} de Ni (Figure 5.12c) ont montré une hausse rapide au début de l'essai (durant 150 jours), puis un quasi-plateau jusqu'au 360^{ième} jour et une augmentation plus importante à partir de 480 jours, atteignant 50 mg/kg. À l'inverse, les valeurs Q_{norm} de Ni (Figure 5.11d) sont demeurées entre 0 et 2 mg/kg dans la ROFC durant tout l'essai. Les valeurs cumulées normalisées de Zn indiquent une libération initiale rapide dans les deux colonnes (jusqu'à 120 jours), puis stabilisation dans la ROFC et libération plus prolongée et forte dans la ROF à partir de 330 jours.

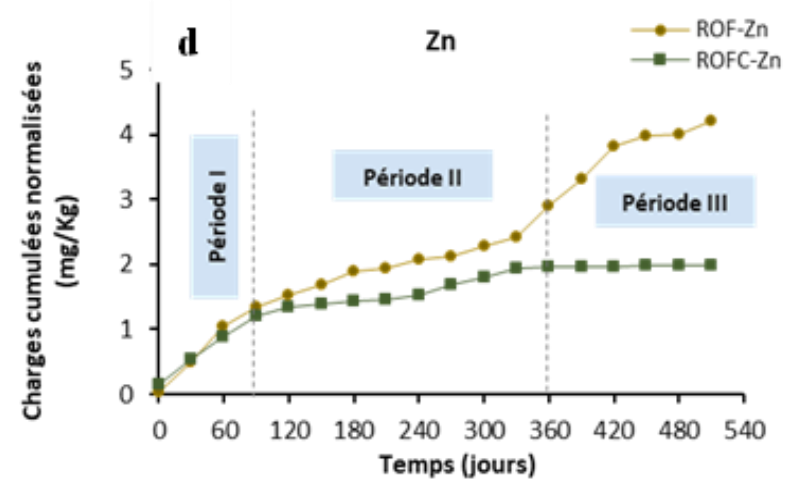
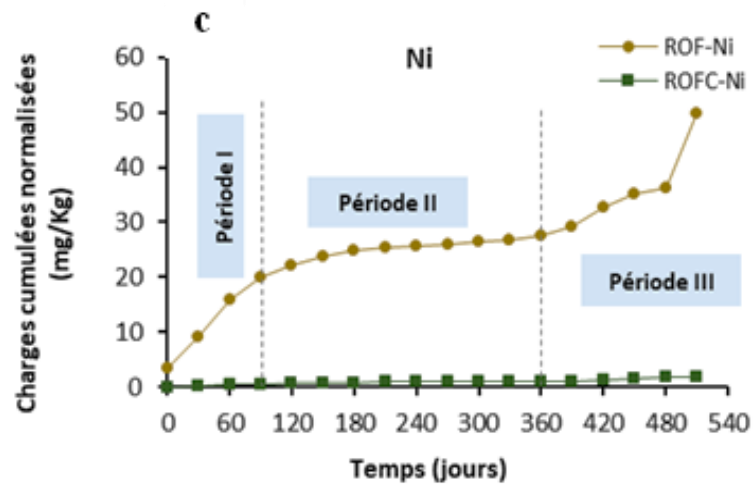
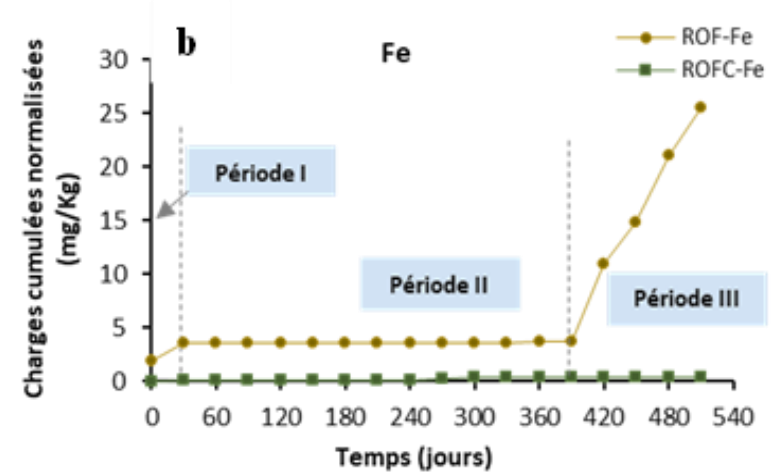
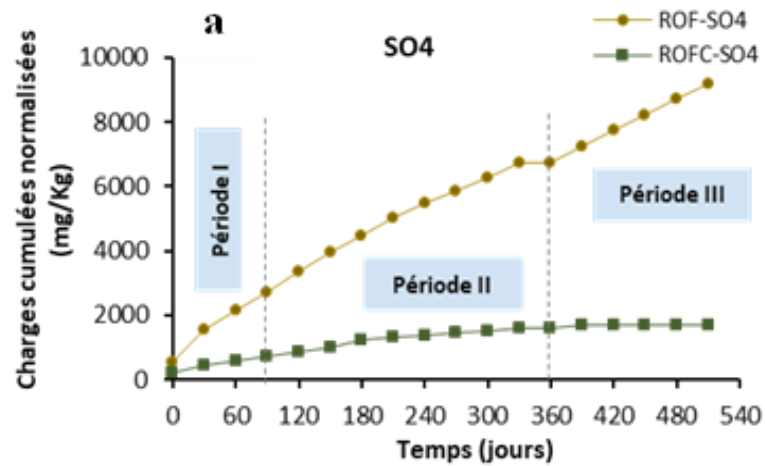


Figure 5.12 Cinétiques apparentes et contrôles de la CEBC sur les flux de SO₄, Fe, Ni et Zn durant l'essai.

Les cinétiques apparentes observées pour SO_4 , Fe, Ni et Zn durant l'essai laissent apparaître globalement trois périodes matérialisées par des changements de pente: une période (I) de transition hydrogéochimique après la mise en place entre 0 à 90 jours, une période (II) de rééquilibrage hydrogéochimique entre 90 à 360 jours, et une période (III) quasi-stationnaire entre 360 à 510 jours. Les flux apparents (pentes) de chaque période sont exprimés par l'équation (5.2).

$$Flux_{période}(pente) = \frac{Q_{norm}(t_{fin}) - Q_{norm}(t_{début})}{t_{fin} - t_{début}} \quad (5.2)$$

Une incertitude calculée par la méthode par percentile (P5-P95) sur les variations de charge cumulée normalisée $\Delta Q_{norm}(t)$ a été associée aux valeurs des flux apparents par période et aux taux de réduction. Cette approche statistique permet de préserver la structure temporelle du processus cumulatif et fournit une estimation acceptée des incertitudes sur les paramètres cinétiques dérivés (flux apparents) (e.g., Davison et Hinkley, 1997; Tibshirani et Efron, 1993).

Les flux apparents par périodes de SO_4 , Fe, Ni et Zn durant l'essai sont présentés à la figure 5.13. La colonne ROF montre des flux élevés et quasi constants de sulfates sur les trois phases alors que la colonne ROFC indique des flux de SO_4 fortement réduits, avec une décroissance nette au fil du temps (Période I > Période II > Période III) (Figure 5.13a). Le flux apparent du Fe dans la ROF est quasi nul en début de l'essai (période I), puis augmente significativement au cours des périodes II et III; contrairement à celui de la ROFC où le flux de Fe reste quasi nul jusqu'à la fin de l'essai (Figure 5.13b). Le flux apparent de Ni augmente modérément en ROF dans les périodes I et II, puis explose en période III. Dans la ROFC, le flux de Ni reste très faible et presque nul durant toute la durée de l'essai (Figure 5.13c). Le flux apparent de Zn est réduit sous CEBC, mais l'effet est moins spectaculaire et les incertitudes sont plus larges, avec des périodes (I et II) où ces flux sont restés non négligeables (Figure 5.13d).

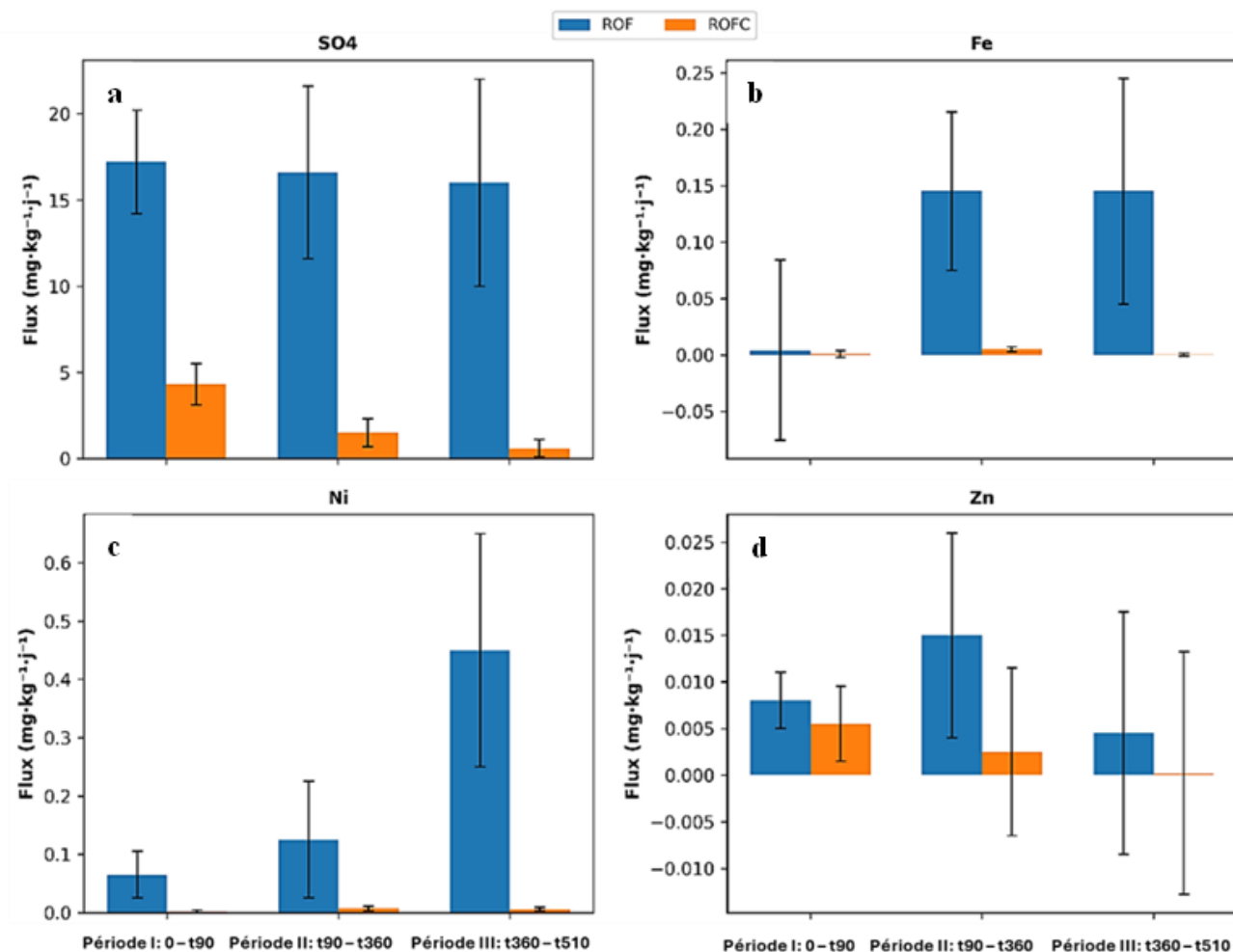


Figure 5.13 Flux apparents par périodes de SO₄, Fe, Ni et Zn durant l'essai cinétique en colonne.

Le taux de réduction de SO₄, Fe, Ni et Zn quantifiant la diminution relative de la charge cumulée normalisée exportée dans la colonne avec CEBC par rapport à la colonne témoin a également été déterminé par périodes ainsi que pour la durée totale de l'essai. Ce taux est souvent utilisé pour évaluer l'efficacité d'une couverture dans sa capacité à minimiser le relargage de certains métaux, comparativement à un témoin non couvert (e.g., Bussière *et al.*, 2004; Demers *et al.*, 2008). Le taux de réduction (%) est basé sur le rapport de la charge cumulée normalisée dans un intervalle de temps bien défini et peut être s'exprimer suivant l'équation (5.3).

$$\text{Réduction (\%)} = \left(1 - \frac{Q_{\text{norm, ROFC}}}{Q_{\text{norm, ROF}}}\right) \times 100 \quad (5.3)$$

$Q_{\text{norm, ROFC}}$: charge cumulée normalisée dans la colonne ROFC à un temps donné (mg/kg)

$Q_{\text{norm, ROF}}$: charge cumulée normalisée dans la colonne ROF à un temps donné (mg/kg).

Le graphique 5.14 présente les taux de réduction par période des charges cumulées normalisées de SO₄, Fe, Ni et Zn. La colonne ROFC montrait dès la période I une baisse d'environ 80% de sulfates par rapport à la colonne ROF avec une stabilisation autour de 95% de réduction à la fin de la période III (Figure 5.14a). Les taux de réduction du fer restaient très variables avec de fortes incertitudes. On a observé une baisse avoisinant les 100% en période III (Figure 5.14b). Pour le nickel, le taux de réduction est resté relativement constant pendant les trois périodes et supérieur à 95% (Figure 5.14c). La baisse du Zn s'est faite de façon graduelle sous la colonne CEBC, d'abord une faible réduction d'environ 20 % dans la période I, puis un taux de réduction autour de 50% enregistré en période II. À la fin de l'essai, la ROFC affichait une réduction de près de 100% (Figure 5.13d).

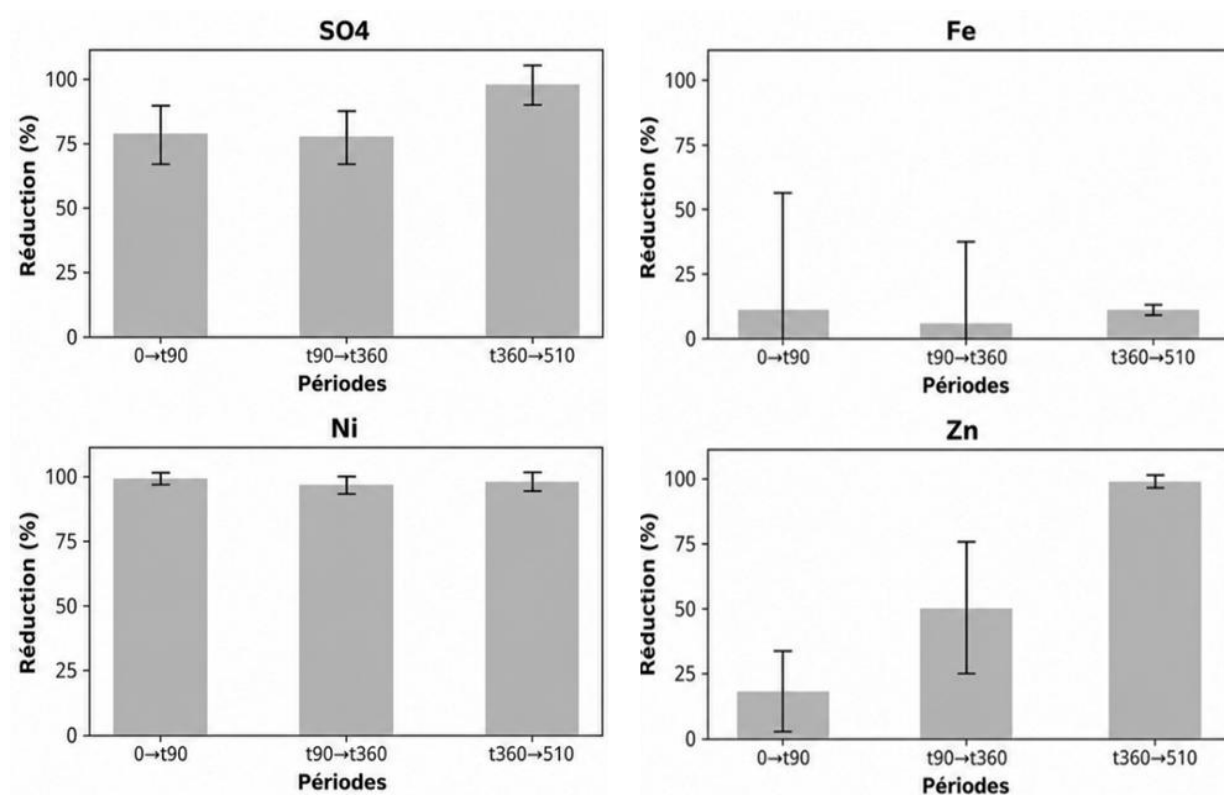


Figure 5.14 Taux de réduction des charges cumulées normalisées de SO₄, Fe, Ni et Zn par périodes.

Dans la figure 5.14, pour le Fe, les intervalles bootstrap ont été remplacés par l'intervalle physiquement plausible [0–100 %] afin d'éviter l'affichage de valeurs non interprétables (>100 % ou <0 %), reflétant une forte variabilité statistique plutôt qu'une réduction physiquement impossible.

L'évaluation des cinétiques apparentes et le contrôle de la CEBC sur les flux finaux de Fe, SO₄, Ni et Zn montre une réduction importante des charges dans la colonne ROFC durant l'essai. La figure 5.15 présente l'efficacité de la CEBC à travers le taux réduction des charges cumulées normalisées finales pour Fe, SO₄, Ni et Zn. À la fin de l'essai (510 jours) la ROFC indiquait une baisse de 81 à 85 % pour SO₄, 8 à 10 % pour Fe, 95 à 97 % pour Ni et 55 à 60 % pour Zn.

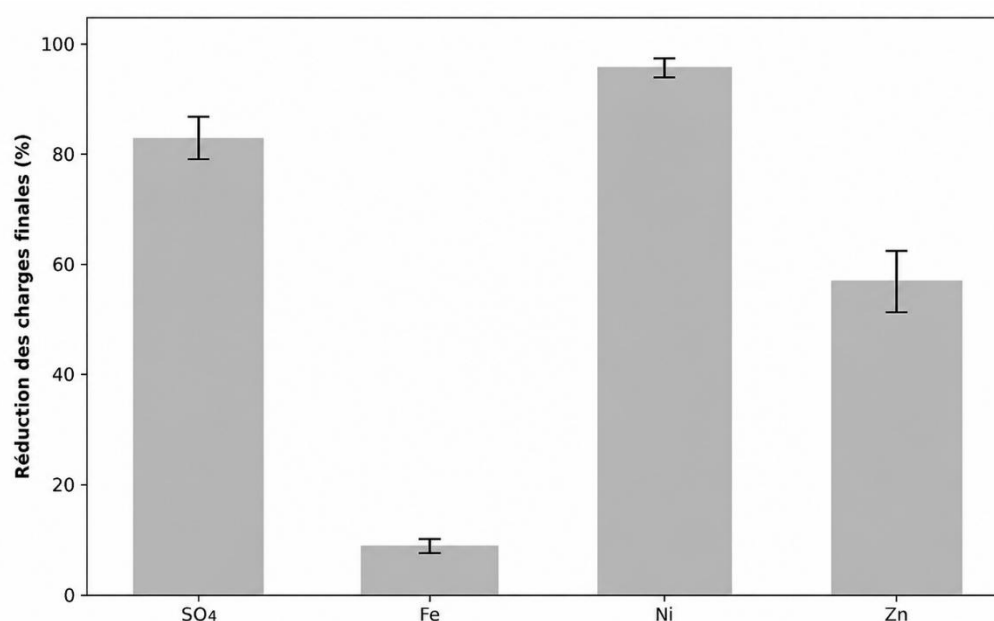


Figure 5.15 Taux de réduction des charges cumulées normalisées finales de SO₄, Fe, Ni et Zn durant tout l'essai cinétique (% efficacité de la CEBC).

5.4 Calculs d'équilibre thermodynamique et diagrammes de Pourbaix

La modélisation géochimique à partir du logiciel Visual MINTEQ 3.1 a permis d'établir les indices de saturation des différentes phases minérales susceptibles d'être formées dans les colonnes et de connaître ainsi les précipités possibles. Les phases minérales considérées dans les calculs d'indices de saturation (IS) ont été sélectionnées afin de refléter les processus géochimiques attendus dans des résidus sulfureux oxydés restaurés par une CEBC. L'IS est défini comme le logarithme du rapport du produit d'activité ionique (IAP) réel de la solution et de la constante du produit de solubilité thermodynamique (K_{ps}) du minéral. L'IS est calculé à partir de la formule $IS = \log(IAP/K_{ps})$. Lorsque $IS > 0$, le minéral présente une forte propension à précipiter, $IS = 0$ peut traduire un équilibre du minéral et pour $IS < 0$, le minéral présente une dissolution dominante ou l'absence de précipitation. Les résultats de IS sont interprétés suivant le type de colonne (ROF vs

ROFC), l'évolution temporelle (flush), et les conditions géochimiques associées aux zones oxydées ou moins altérées lorsque pertinent.

Dans le cadre de cette étude sur des colonnes simulant un recouvrement de type CEBC, les variations hydriques et les flux d'oxygène imposés par la barrière capillaire influencent indirectement le pH, le potentiel rédox (Eh) et les réactions d'oxydation des sulfures, ce qui conditionne la formation des phases secondaires et la distribution des métaux. Les valeurs de IS ont donc été interprétées en tenant compte de ces contraintes hydrogéochimiques. Enfin, plusieurs incertitudes doivent être reconnues, notamment l'hypothèse d'équilibre thermodynamique souvent non atteinte pour les oxyhydroxydes de fer et certaines phases amorphes, les approximations liées aux équilibres redox dans les codes géochimiques, ainsi que les différences entre conditions de laboratoire et conditions de terrain. Malgré ces limites, les IS obtenus dans le cadre cette étude ont été utilisés comme un outil pour l'interprétation des mécanismes de contrôle géochimique.

5.4.1 Indice de saturation et concentrations dissous

Les graphiques d'évolution des indices de saturation (SI) de certains minéraux au cours des cycles de rinçage des colonnes ROF et ROFC sont présentés à la Figure 5.18. Les résultats montrent que les lixiviats de la colonne ROFC présentent plus fréquemment des indices de saturation positifs ($SI > 0$), particulièrement pour certains minéraux carbonatés, indiquant des conditions géochimiques plus favorables à leur stabilité thermodynamique ou à leur précipitation potentielle. Cette tendance peut être attribuée à des conditions hydro-géochimiques plus tamponnées dans la colonne restaurée, cohérentes avec un pH généralement plus élevé et une plus faible intensité des processus d'oxydation sulfureuse. À l'inverse, la colonne ROF présente des fluctuations plus marquées des indices de saturation au cours des cycles de mouillage-drainage, traduisant une plus forte sensibilité aux variations hydro-géochimiques associées aux processus d'oxydation et de lessivage (Parkhurst & Appelo, 2013; Blowes et al., 2014).

L'IS du gypse reste très proche de zéro durant tout l'essai, suggérant un contrôle thermodynamique du Ca et SO_4 par la solubilité du gypse.

La goethite et la ferrihydrite montrent des IS globalement positifs dans les deux colonnes pendant toute la durée des essais cinétiques. La K-Jarosite a montré un IS très variable pour les colonnes

ROF et ROFC durant l'essai. La hausmannite est globalement restée sous-saturée dans la colonne témoin et proche de l'équilibre à sursaturée dans la CEBC (Figure 5.18).

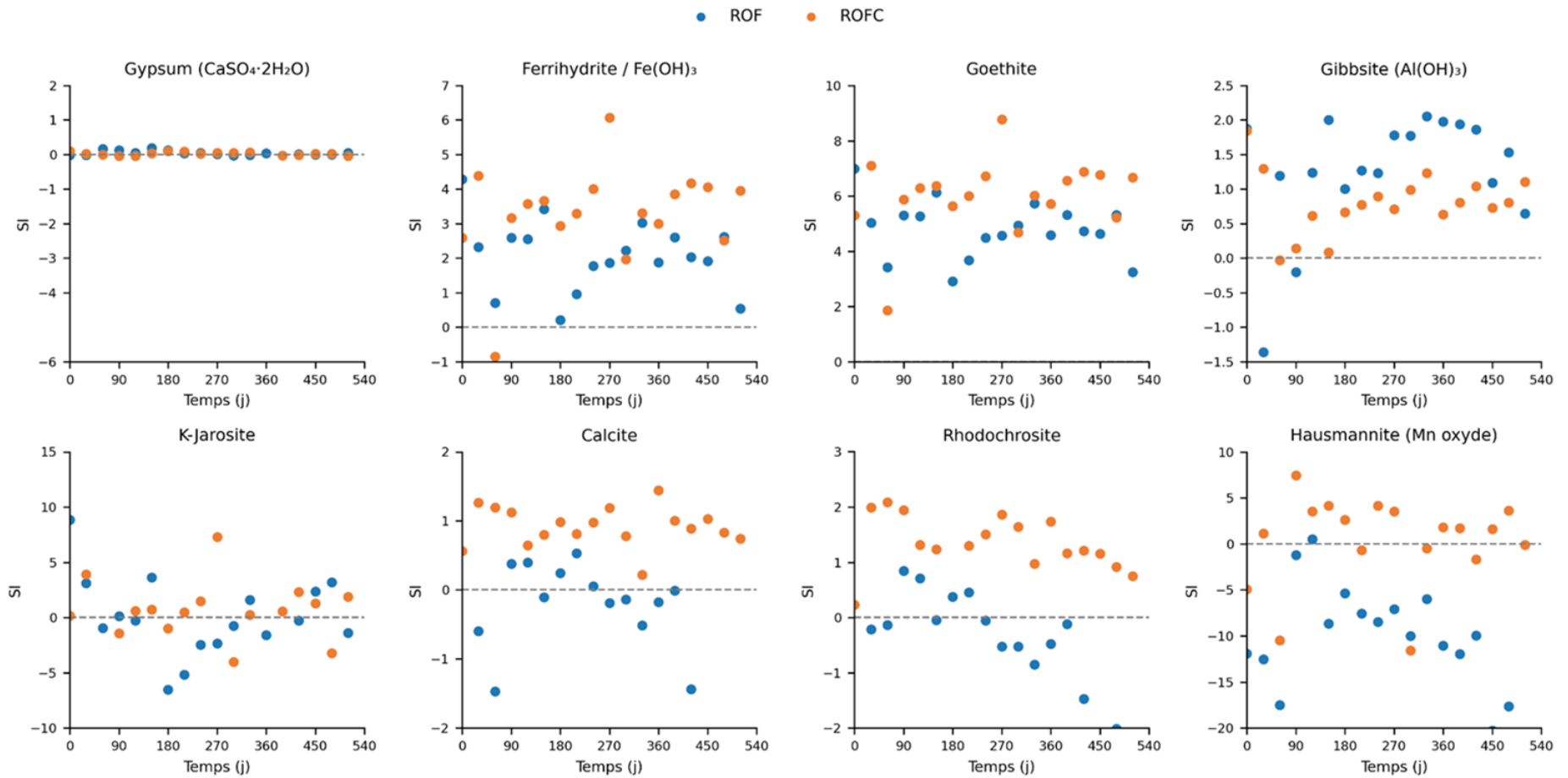


Figure 5.16 Évolution des indices de saturation minérale (IS) au cours des cycles de rinçage des colonnes ROF et ROFC.

Le graphique de l'évolution des concentrations en fer dissout en fonction de l'IS de la Ferrihydrite pour les lixiviats des colonnes ROF et ROFC (Figure 5.19) montre un Fe dissout très faible sur la durée l'essai alors que SI (Ferrihydrite) est élevé et même souvent supérieur à 4 pour les deux colonnes. Bien que la ROF indiquait des concentrations dissoutes plus importantes avoisinant les 25 mg/L, les lixiviats des deux colonnes semblaient sursaturés (du point de vue thermodynamique) par rapport au $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La Ferrihydrite semble contrôler la solubilité de Fe dans la colonne ROFC comparée à la ROF, où le Fe élevé suggère plutôt un contrôle par l'oxydation des sulfures.

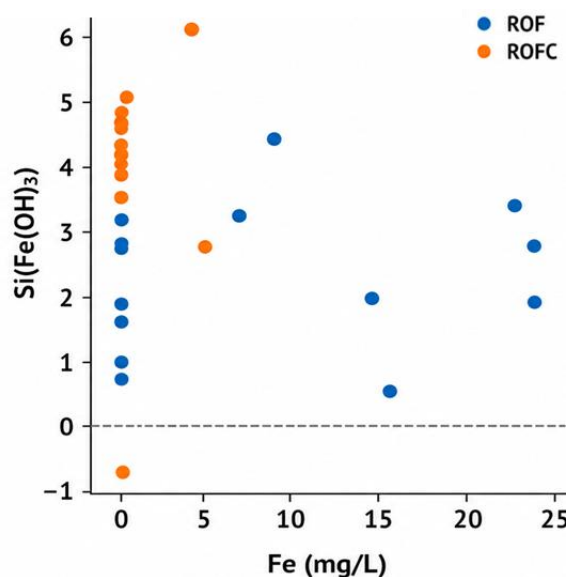


Figure 5.17 Relation entre les concentrations en fer dissout et la saturation des oxyhydroxydes de fer (Ferrihydrite) dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC

Le graphique des concentrations en Mn dissout en fonction de la saturation de la hausmannite dans les lixiviats des deux colonnes (Figure 5.20) renforce l'idée que ROF est majoritairement sous-saturé en Hausmannite ($\text{IS} < 0$) alors que ROFC tend vers la sursaturation ($\text{IS} \geq 0$), suggérant un possible contrôle minéralogique Mn-oxyde dans la colonne CEBC.

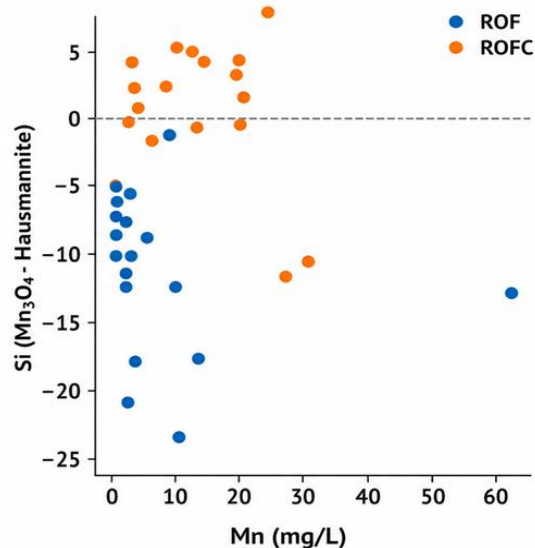


Figure 5.18 Relation entre les concentrations en Mn dissous et la saturation de Hausmannite dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC.

5.4.2 Indice de saturation et pH

La figure 5.21 présente la relation entre le pH des lixiviats et les indices de saturation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de la Ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), de la goethite, de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), de la K-Jarosite, de la calcite, de la rhodochrosite (MnCO_3) et de la hausmannite (Mn_3O_4) dans les colonnes ROF et ROFC. L'ensemble des graphiques laisse apparaître deux profils géochimiques différents avec une colonne témoin affichant des IS plus variables souvent négatifs pour des carbonates et oxydes de manganèse, et des IS positifs pour les phases ferriques. La colonne CEBC montre plutôt des IS globalement positif pour l'ensemble des paramètres sélectionnés. Le IS du gypse est quasi nul dans les deux colonnes indiquant une très faible sensibilité apparente au pH. La ferrihydrite et la goethite montrent un $\text{IS} > 0$ pour les deux colonnes sur presque tout le domaine de pH rencontré durant les essais. La gibbsite indique également un $\text{IS} > 0$ autour de 2 pour le ROF avec une tendance à la baisse dans ROFC ($\text{IS} = 1,3$). Le IS de la K-Jarosite est plus dispersé, se situant entre -6 et +4 dans la ROF et -4 et +4 pour la ROFC. La calcite et rhodochrosite montrent un IS négatif tendant vers l'équilibre dans le ROF et un $\text{IS} > 0$ dans la ROFC. La hausmannite montre une différence très marquée avec un $\text{IS} < 0$ pour ROF et un IS compris entre 0 et +6 pour la ROFC. L'augmentation du pH dans la colonne CEBC, passant de 6,8 à 8,1, favorise le potentiel d'hydrolyse, l'oxydation et/ou la formation de minéraux secondaires de Mn, expliquant la hausse de IS.

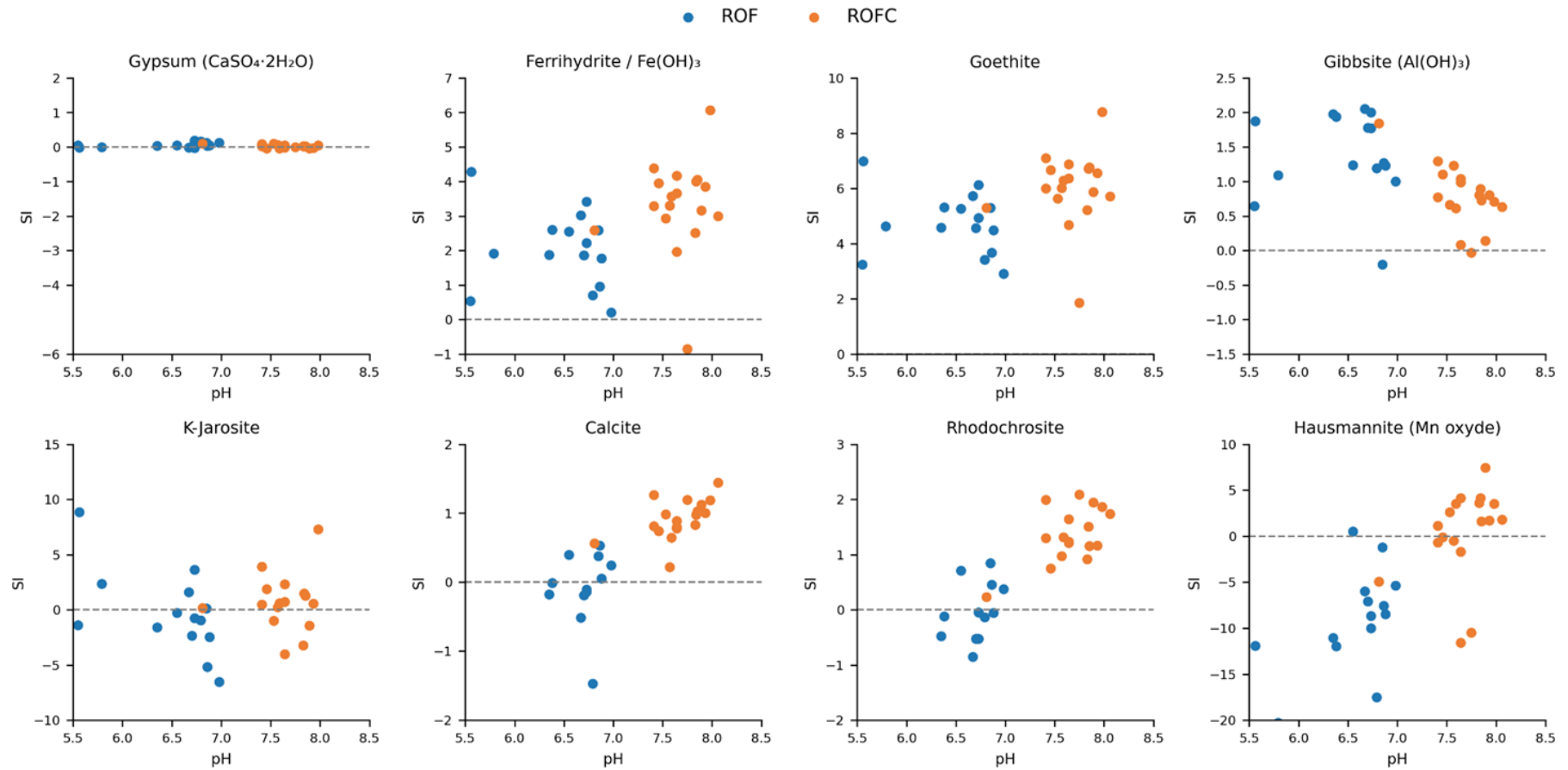


Figure 5.19 Influence du pH des lixiviats et les indices de saturation des phases minérales dans les colonnes ROF et ROFC.

5.4.3 Indice de saturation et Eh

La figure 5.22a suggère que dans la colonne ROFC, le fer est majoritairement contrôlé par la précipitation et/ou adsorption des oxyhydroxydes de Fe, tandis que la colonne ROF indique en plus des concentration de fer dissous (mélange Fe^{2+} et Fe^{3+}), probablement issu de la cinétique des réactions d'oxydation et des particules colloïdales d'oxyhydroxydes de Fe ayant passé à travers la filtration 0,45 μm , d'où quelques valeurs plus élevées. La figure 5.22b montre une relation plutôt diffuse entre le IS Ferrihydrite et Eh. Lorsque le Eh augmente, la fraction de fer dissous (Fe^{3+}) devrait augmenter, ce qui favoriserait l'hydrolyse et donc un IS ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) plus positif. Cela n'apparaît pas vraiment pour les colonnes ROF et ROFC, ce qui indique que le Eh seul ne contrôle pas la saturation vis-à-vis de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans les lixiviats des colonnes ROF et ROFC. Dans des essais en colonne, le Eh mesuré est très souvent un potentiel mixte contrôlé par plusieurs couples ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, S^6/S^{2-} , MO, etc.). Il renseigne sur un état redox apparent, mais pas un "Eh d'équilibre" unique. Bien qu'un Eh plus oxydant favorise théoriquement la conversion de Fe^{2+} en Fe^{3+} , la sursaturation en ferrihydrite dépend ici surtout du pH, de la concentration en Fe dissous et de la spéciation du fer. Le caractère largement positif des IS suggère que les deux colonnes sont thermodynamiquement favorables à la précipitation d'oxy(hydr)oxydes ferriques, avec une tendance plus marquée dans la colonne ROFC, cohérente avec des conditions plus neutralisantes associées à la CEBC.

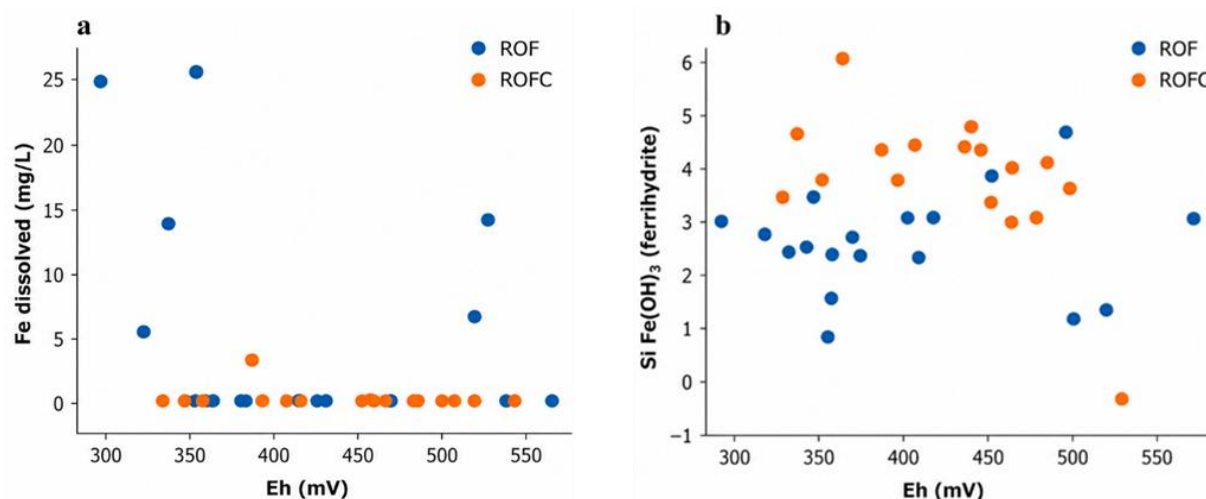


Figure 5.20 Relation entre Fe dissous (a), IS Ferrihydrite (b) et Eh dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC

La figure 5.23a montre des IS (K-jarosite) très dispersés à Eh similaires. La formation et ou la précipitation de la jarosite n'est pas contrôlé uniquement par un "gradient redox", mais par la combinaison d'autres facteurs, notamment l'acidité effective, la charge sulfatée, la spéciation du Fe, et l'apport en K (Blowes *et al.*, 2014). La figure 5.23b montre que la hausmannite est davantage favorisée dans la colonne ROFC, où les IS sont globalement plus élevés et souvent proches de l'équilibre. À l'inverse, la colonne ROF reste majoritairement sous-saturée vis-à-vis de cette phase. Cette différence est cohérente avec des conditions plus tamponnées et plus favorables à la précipitation des oxydes de Mn dans la colonne avec CEBC, alors que la cinétique lente de l'oxydation du Mn limite l'expression d'un contrôle direct par le Eh (Stumm et Morgan, 1996).

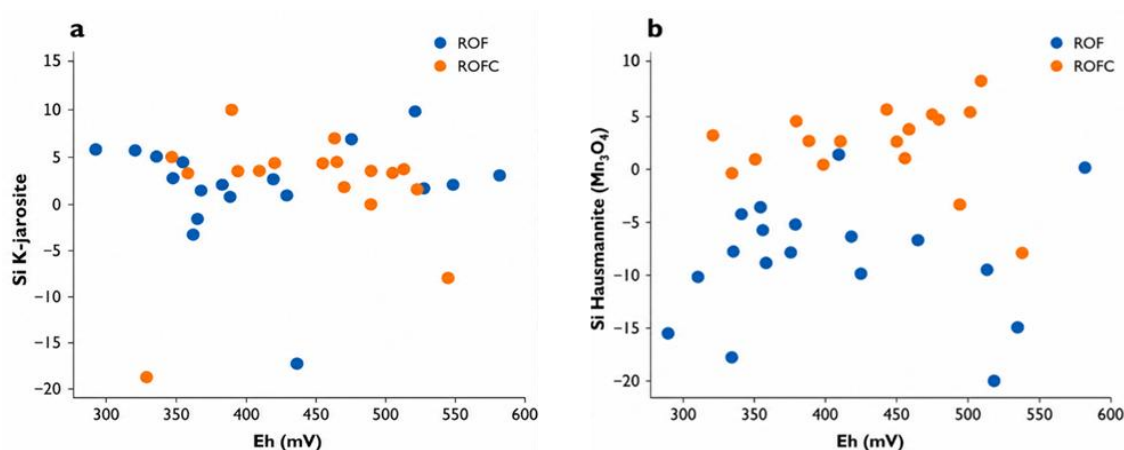


Figure 5.21 Relation entre SI Jarosite (a), SI Hausmannite (b) et Eh dans les lixiviats de colonnes ROF et ROFC

5.5 Interprétation modélisation géochimique et diagrammes Eh-pH

5.5.1 Modélisation géochimique

Dans cette section, les IS issus de Visual MINTEQ sont utilisés pour interpréter, au fil des rinçages, la plausibilité d'un contrôle des concentrations de Ca et SO₄ par le gypse, d'un contrôle du Fe et/ou de l'Al par précipitation d'oxyhydroxydes, et des mécanismes de rétention et/ou relargage des métaux dans des conditions imposées par la CEBC. Dans des essais en colonnes de type recouvrement CEBC, les oxyhydroxydes de Fe apparaissent généralement sous des formes peu stables (amorphes) et leurs réactions peuvent être limitées par la complexation, la cinétique et l'hétérogénéité des résidus (Blowes *et al.*, 2003; Lindsay *et al.*, 2015; Nordstrom, 2011). Bien qu'un IS > 0 indique une sursaturation thermodynamique, cela n'implique pas nécessairement une précipitation immédiate. Par ailleurs, la concentration de Fe dissous obtenue après filtration à 0,45 µm doit être interprétée comme dissous opérationnel pouvant inclure des colloïdes et /ou nanoparticules de Fe, ce qui peut maintenir des concentrations apparentes élevées même lorsque des phases solides sont thermodynamiquement favorisées. Enfin, les valeurs de Eh mesurées pendant l'essai et intégrées dans les analyses des valeurs de IS doivent être considérées comme un indicateur redox apparent et interprété conjointement avec le pH, le Fe dissous (filtré à 0,45 µm) et le Eh, plutôt que comme un état d'équilibre strict Fe²⁺/Fe³⁺ (Nordstrom *et al.*, 2015). Ainsi, les valeurs d'IS et de Eh restent des contraintes thermodynamiques et non une preuve de minéral précipité.

La relation entre le pH et l'IS des oxyhydroxydes de fer a permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels de neutralisation et hydrolyse du fer dissous. Lorsque le pH augmente dans la colonne CEBC, les phases de fer dissous (Fe³⁺) ont tendances à précipiter, ce qui tend à diminuer la concentration de Fe dissous (Blowes *et al.*, 2003; Nordstrom, 2020). Le contrôle du pH sur la solubilité des ions Al apparaît également à travers la différence de IS du gibbsite dans les deux colonnes. Dans la ROF, milieu plus acide, les concentrations en ions Al³⁺ présentent souvent des valeurs mesurables mais faibles, alors que dans la ROFC, milieu plus proche de la neutralité, ces ions tendent à précipiter sous la forme de Al(OH)_{3(s)}. Ce comportement géochimique des lixiviats sous un recouvrement, limitant l'apport en oxygène et modifiant le régime hydrique, est bien documenté par les travaux de restauration du DMA (Demers et Pabst, 2021; Pabst *et al.*, 2018).

La K-jarosite est contrôlée de manière conjointe par le pH, les sulfates, le Fe et le K, le potassium jouant un rôle stœchiométrique équivalent à celui du Fe dans la formation de la phase. Le Eh constitue également un facteur déterminant, car la précipitation de la K-jarosite n'est thermodynamiquement possible que sous des conditions suffisamment oxydantes permettant la formation et la stabilité du Fe^{3+} ; à des Eh plus faibles, cette phase devient instable au profit du Fe^{2+} dissous (Blowes *et al.*, 2014). Les différences observées entre la ROF et la ROFC traduisent ainsi un contrôle couplé pH-Eh, où la transition d'un milieu acide et oxydant vers un milieu plus tamponné modifie la stabilité relative des phases ferriques, conduisant d'un milieu dominé par les sulfates de fer (ex. jarosite) vers un contrôle plus important par les oxy(hydr)oxydes de Fe tels que la ferrihydrite et la goethite (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015).

Les concentrations en Ca et SO_4 dans les deux colonnes restent fortement dépendantes de la précipitation et ou de la dissolution du gypse. Les valeurs d'IS du gypse quasi nulles suggèrent un équilibre de ce minéral dans les colonnes (Blowes *et al.*, 2003; International Network for Acid Prevention (INAP), 2009). L'indice de saturation positif de la calcite révélé notamment dans la ROFC soutient l'idée que cette colonne dispose encore d'une réserve de carbonates qui continue à stabiliser le pH, tout en favorisant la co-précipitation ou l'adsorption de métaux sur les oxyhydroxydes de Fe et d'Al.

En outre, la colonne ROFC indique la possibilité de la formation de la hausmanite. Toutefois, l'oxydation et la précipitation des phases Mn restent dépendantes du pH (et du Eh) et est généralement plus lentes cinétiquement que celles du fer. Un pH plus élevé augmenterait la probabilité de sursaturation vis-à-vis de phases Mn oxydées, mais des paramètres tels que la microbiologie peuvent jouer un grand rôle dans la formation et ou la précipitation des oxydes de Mn (Stumm et Morgan, 1996). La formation de ces oxydes est souvent catalysée par des processus microbiens et conduisent à la formation de phases amorphes ou faiblement cristallisées très réactives (Madison *et al.*, 2013; Tebo *et al.*, 2004). Les oxydes de Mn jouent par ailleurs un rôle important dans la rétention des métaux traces dans les environnements miniers oxydés

5.5.2 Diagrammes Eh-pH

Les valeurs de pH et Eh mesurées dans les lixiviats issus des colonnes ROF et ROFC ont été projetées dans des diagrammes de Eh-pH des espèces du fer calculés pour $a(\text{Fe}) = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ afin d'illustrer les domaines thermodynamiques possibles. Cette projection fournit un cadre qualitatif;

les frontières dépendent de l'activité totale en Fe et l'Eh mesuré ne reflète pas nécessairement un état d'équilibre (Figures 5.24 et 5.25). De même le diagramme de Pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10^{-6} mol L⁻¹ a été utilisé pour une visualisation graphique qualitative des zones probables de stabilité de Mn (Figures 5.26).

La colonne ROF affiche des valeurs de Eh entre 280 et 580 mV et à des pH compris entre 5.3 et 7.0, avec des épisodes de Fe dissous plus élevés (Figure 5.24). Lorsque le fer dissous augmente, une partie des points (valeurs) se rapprochent davantage du champ où Fe²⁺ peut être plus stable du point de vue thermodynamique suivant la ligne Fe(OH)₃/Fe²⁺. Bien que le milieu soit globalement oxydant, les relargages semblent être contrôlés par la cinétique des réactions d'oxydation et/ou par la remobilisation de phases ferriques amorphes dans les résidus (Blowes *et al.*, 2003; Nordstrom, 2020). Dans la colonne ROFC, où le pH est plus haut, se situant entre 6.8 et 8.1, et où le Eh est souvent plus élevé, compris entre 330 et 540 mV, le contrôle des phases ferriques par précipitation est généralement favorisé, ce qui se traduit par des IS de la ferrihydrite supérieurs à 0, comme déjà mentionné dans les sections précédentes. Les concentrations de Fe dissous tendent donc à rester très faibles. Le diagramme Eh–pH de Fe se place majoritairement dans une zone où les phases Fe³⁺ solides (Fe(OH)₃(s)) sont plausibles, ce qui vient renforcer les observations et analyses des IS.

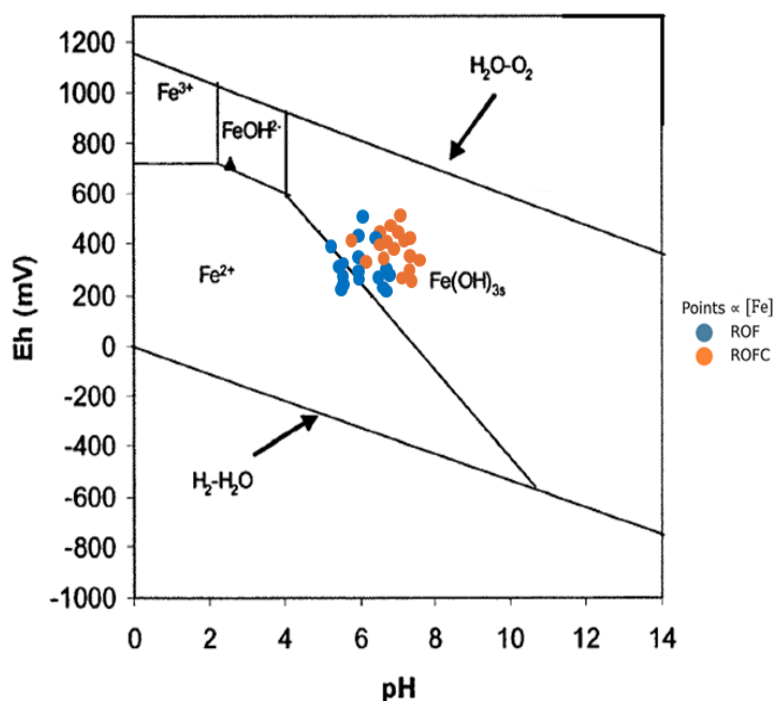


Figure 5.22 Diagramme Pourbaix Fe des colonnes ROF et ROFC pour la durée de l'essai cinétique en laboratoire (adapté de Dagenais, 2005).

Des études antérieures sur des échantillons de résidus prélevés sur le même site (Lorraine) ont montré des conditions de pH et Eh variables dans les lixiviats des colonnes expérimentales. Le diagramme Pourbaix du Fe des colonnes réalisées situaient les lixiviats près de la limite de stabilité entre le Fe^{2+} (dissout) et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ferrihydrite) pour les colonnes avec recouvrement, et montrait des conditions se plaçant davantage du côté du domaine où Fe^{2+} reste stable pour la colonne restée à l'air libre (Dagenais, 2005).

Pour rappel, dans les travaux de Dagenais (2005), des essais en colonnes laboratoire ont été réalisés à partir des résidus « frais » de Lorraine. La première colonne (Col1) d'une hauteur de 140 cm était constituée de 41 cm de résidus frais recouverte de sable (50cm) et un niveau d'eau de façon à ce que la hauteur de résidus au-dessus du niveau phréatique soit équivalente au ψ_{90} mesuré pour la colonne, une deuxième colonne (Col2) constituée de 40 cm de résidus frais recouverte de sable (51cm) et un niveau d'eau de façon à ce que la hauteur de résidus au-dessus du niveau phréatique soit équivalente au 0.5 fois ψ_{90} et une troisième colonne (Col3) constituée de 42cm de résidus frais recouverte de 42cm d'eau (figure 3.6a, Dagenais, 2005). Les trois montages de colonnes visaient à tester des méthodes de restauration par recouvrement de résidus potentiellement générateur de DMA (PGA). Les colonnes Col1 et Col simulaient la NPS avec monocouche et la colonne Col3 un recouvrement en eau.

La projection des conditions Eh–pH des lixiviats des colonnes ROF et ROFC (2026) sur le diagramme de Pourbaix du Fe de Dagenais (2005) montre un déplacement global des points vers des pH plus élevés par rapport aux données historiques du site Lorraine (Figure 5.25). Cette évolution suggère qu'à l'échelle de plus de deux décennies après la restauration, les lixiviats évoluent vers des conditions plus proches de la neutralité, ou faiblement alcalins, cohérentes avec une réduction de la production nette d'acidité liée à la limitation de l'oxydation des sulfures sous couverture à effets de barrière capillaire (Bussière *et al.*, 2004; Molson *et al.*, 2008). Malgré cette limitation de l'apport diffusif d'oxygène, les Eh mesurés demeurent globalement oxydants, ce qui est fréquent dans un contexte de drainage minier où le potentiel redox mesuré représente un état apparent contrôlé par plusieurs couples rédox plutôt qu'un équilibre strict $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Nordstrom, 2011). Dans ces conditions, les points de 2026 se placent majoritairement dans un domaine où la formation d'oxyhydroxydes ferriques devient thermodynamiquement plausible, suggérant un contrôle croissant du fer dissous par hydrolyse et précipitation de phases telles que la ferrihydrite,

particulièrement dans la colonne ROFC où le pH est plus élevé (Blowes *et al.*, 2003; Nordstrom, 2011).

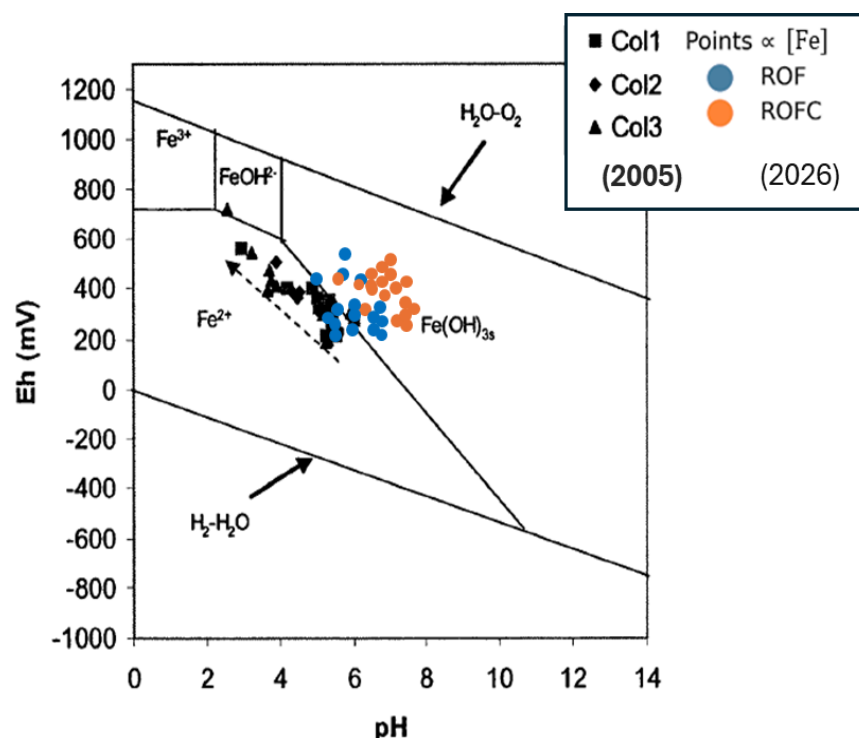


Figure 5.23 Projections des conditions Eh et pH des lixiviats des colonnes ROF et ROFC (2026) sur le Diagramme Pourbaix Fe des col 1 et col 2 des travaux de Dagenais 2005 (adapté de Dagenais, 2005)

Le diagramme de Pourbaix de Mn (Figure 5.26) montre que les lixiviats des colonnes évoluent globalement sous conditions oxydantes où les oxydes de Mn (Mn^{4+} , Mn^{3+}) sont potentiellement favorisés sur le plan thermodynamique. Avec des domaines de pH plus élevés dans la ROFC, l'oxydation de Mn^{2+} et/ou la stabilisation d'oxydes de Mn devient plus plausible, et la sorption et/ou la co-précipitation sur oxy(hydr)oxydes (Fe/Mn) est facilitée (Dublet-Adli *et al.*, 2021). Dans le ROF, le pH plus faible rend la rétention du Mn par précipitation d'oxydes/hydroxydes moins "efficace" en pratique, et favorise la persistance de Mn^{2+} dissous (Neculita et Rosa, 2019). Cependant, la persistance de Mn dissous malgré ces conditions implique que le couple rédox du Mn n'est pas à l'équilibre, l'oxydation de Mn(II) étant lente sans catalyse et sensible au pH; des réductions locales peuvent régénérer Mn^{2+} . Dans ce contexte, la variabilité des IS de l'hausmannite suggère que des oxydes mixtes (Mn^{2+} , Mn^{3+}), peuvent représenter des phases candidates plausibles ou transitoires, sans exclure une évolution ultérieure vers des phases Mn^{4+} , plus stables (Le Bourre, 2020).

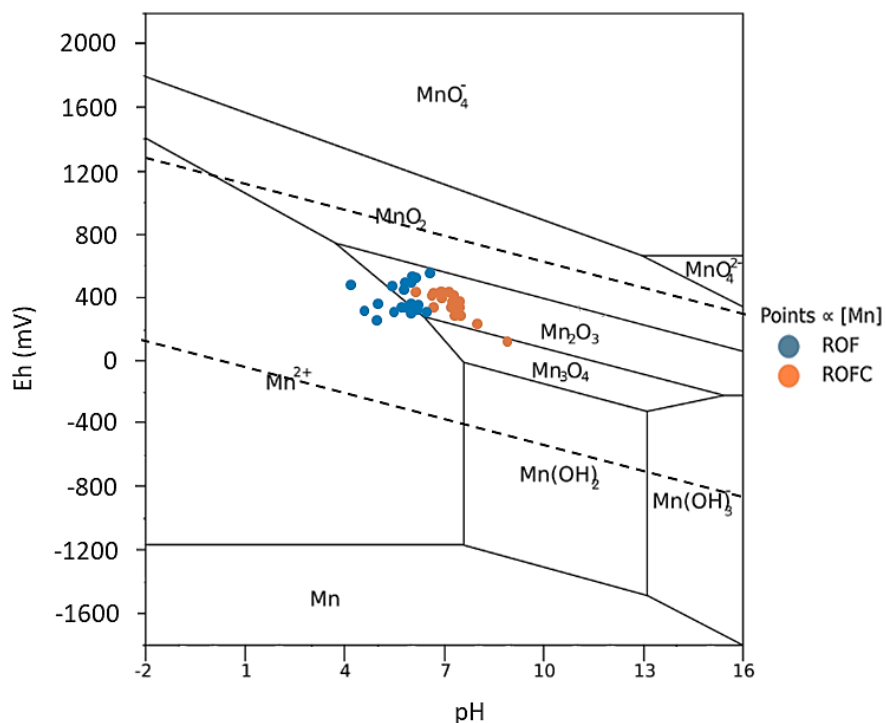


Figure 5.24 Diagramme de Pourbaix montrant les phases thermodynamique stables possibles du manganèse des colonnes ROF et ROFC.

Adapté de Crapnell et Banks, 2022. Les limites représentant la présence à 50/50% des états sont illustrées par des traits pleins et la stabilité de l'eau dans le système par des traits pointillés.

5.6 Démantèlement des colonnes

Le démantèlement des colonnes a commencé une semaines après le dernier cycle de rinçage, soit 522 jours après le début des essais cinétiques. Des observations visuelles des colonnes ont permis d'observer les dépôts de gypse et d'oxyhydroxydes de fer au bas des deux colonnes aux points de jonctions des sondes de mesure de teneur en eau et de succion. Des fuites sporadiques ont également été observées vers la fin des essais à certains de ces points de jonctions, notamment au niveau du joint central de la ROFC (Figure 5.27).

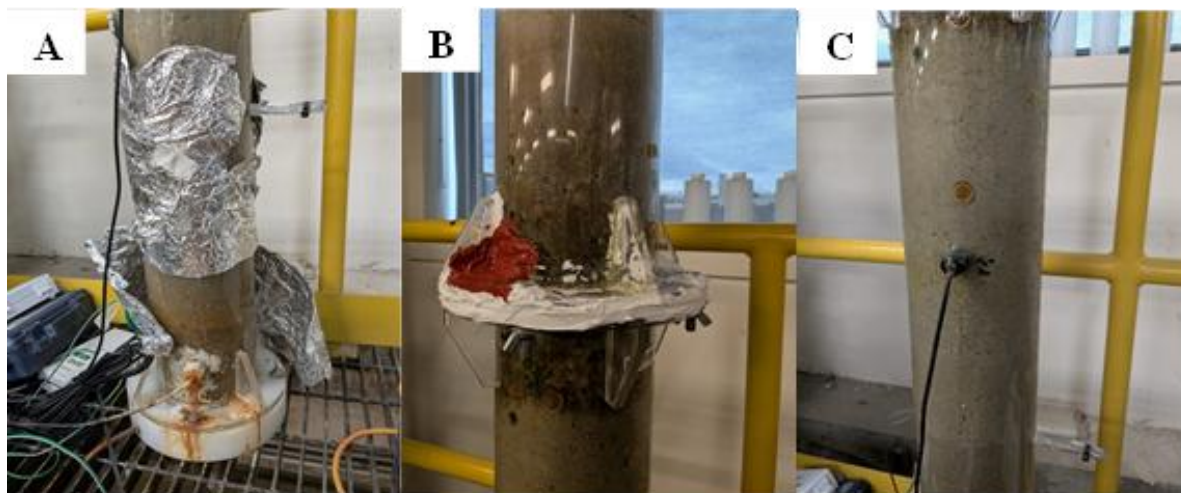


Figure 5.25 Photos d'observations visuelles de la colonne ROFC.

Montrant le dépôt de gypse et d'oxyhydroxydes de fer au bas de la colonne (A), la fuite au niveau du joint central réparée (B) et la zone de fuite au niveau de la jonction de la sonde TEV (C).

Le démantèlement des matériaux (résidus, silt et sables) s'est fait par tranches ou sections dans chaque colonne. Six tranches ont été récupérées dans les résidus de la colonne ROF et neuf tranches dans la colonne ROFC : trois dans la couche de rétention d'humidité (CRH), cinq dans les résidus et une tranche dans la couche de sable juxtaposée aux résidus (Figure 5.28). Chaque tranche a été pesée. Dans la CRH (silt), une première tranche a été prélevée en haut, une seconde au milieu (à proximité de la sonde TEV), et enfin la troisième tranche dans le bas du silt. La teneur en eau massique de chaque section prélevée a été déterminée. Des analyses minéralogiques et chimiques ont été également réalisées au fin de comparaison avec les caractéristiques initiales des résidus utilisés pour le montage de la colonne témoin (ROF).

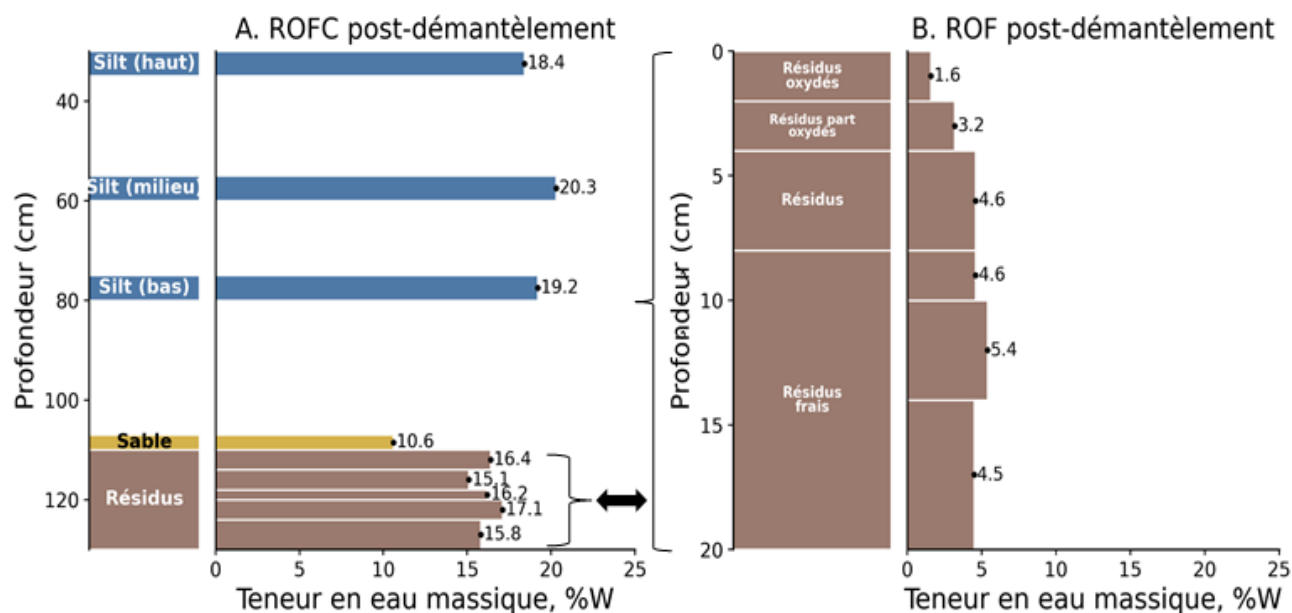


Figure 5.26 Comparaison des profils verticaux de teneur en eau massique dans les colonnes ROFC (A) et ROF (B) post-démantèlement.

Les barres horizontales représentent les intervalles d'échantillonnage, les points noirs les profondeurs moyennes et les valeurs de %W mesurées pour chaque sections (couches).

5.6.1 Apparence visuelle des résidus post-démentèlement

Les résidus issus de la colonne avec CEBC (ROFC) semblaient ne pas avoir pas changé (en comparaison à leur état initial au montage), contrairement aux résidus de la colonne ROF, qui présentaient des traces d'oxydation marquées par un renforcement de couleur orangée à brun de la couche superficielle des résidus oxydés. Des traces d'oxydation ont également été observées dans le flacon qui servait à recueillir les lixiviats, particulièrement dans celui de la colonne ROF. Le figure 5.29 montre les six sections recueillies après le démantèlement de la colonne témoin ROF.



Figure 5.27 Aspects des résidus récupérés après le démantèlement de la colonne ROF.

Les sections sont rangées en partant de la couche superficielle (0 -2 cm) à gauche sur la photo à la couche la plus profonde (14 -20 cm)

5.6.2 Teneur en eau massique

Les teneurs en eau massique (%W) dans le silt de la colonne ROFC et dans les résidus des deux colonnes ont été estimées après séchage des échantillons au four à 60 °C. L'ensemble des valeurs obtenues et calculé est présenté dans l'annexe F. La Figure 5.27 montre une comparaison des profils verticaux de teneur en eau massique dans les colonnes ROFC (Figure 5.27A) et ROF (Figure 5.27B) post-démantèlement. Dans ROFC, la couche de silt est restée nettement plus humide que le matériau sous-jacent, avec des teneurs en eau massique de 18,4 à 20,3% dans les silts, contre 10,6% dans le sable et 15,1 à 17,1% dans les résidus. À l'inverse, dans la colonne ROF, l'ensemble du profil de résidus reste beaucoup plus sec, avec seulement 1,6 à 5,4%. Les teneurs en eau massiques de la couche de silt de ROFC (compris entre 18,4 et 20,3%) correspondent à des teneurs en eau volumétriques d'environ 31 à 35 % et à des degrés de saturation de l'ordre de 86 à 94% à la fin. Aussi, les teneurs en eau massiques des résidus de la ROFC (comprises entre 15,1 et 17,1%) correspondent à des teneurs en eau volumétriques de l'ordre de 28 à 32% et à des degrés de saturation approximatifs de 70 à 79%, soit des valeurs nettement plus élevées que dans la colonne témoin ROF (annexe E). Cela indique que les résidus sous la CEBC ont été maintenus dans un état partiellement saturé.

5.6.3 Soufre, carbone et minéralogie

Ce paragraphe présente les analyses soufre-carbone et les analyses minéralogiques post-démantèlement réalisées sur les résidus de la colonne témoin ROF. Cette colonne qui représente le scénario « sans recouvrement » sert d'analogie au comportement du parc à résidus de Lorraine avant restauration par une CEBC. La colonne ROFC (avec CEBC) n'a pas fait l'objet d'analyses post-démantèlement dans la présente étude ; cela n'exclut pas la probabilité de présence de phases ferriques secondaires peu cristallines non observées visuellement. Les résultats obtenus pour la colonne ROF sont interprétés comme un outil de diagnostic des processus ayant contrôlé la réactivité durant l'essai en colonnes (oxydation des sulfures, consommation du pouvoir neutralisant, précipitation de sulfates ou oxyhydroxydes et redistribution verticale du soufre). Le tableau 5.1 résume l'évolution des teneurs en carbone total (C_{total}), en soufre total (S_{total}) et des principales phases minérales (DRX) des résidus de la colonne témoin ROF entre le début de l'essai et après démantèlement, selon les horizons échantillonnés de la colonne.

Tableau 5.1 : Comparaison des teneurs en C_{total} , S_{total} et des phases minérales clés des résidus de la colonne témoin ROF avant l'essai et après démantèlement.

		Horizons		
		0 –2 cm	8 –10 cm	14 –20 cm
C_{total} (%)	avant	0.08	0.2	0.46
	après	0.06	0.05	0.27
Réduction C_{total} (%)		25%	75%	41%
S_{total} (%)	avant	1.7	6.35	5.51
	après	0.53	5.3	5.35
Réduction S_{total} (%)		69%	16%	3%
Calcite (wt%)	avant	0	N/D	2.61
	après	0.02	0.118	0.533
Gypse (wt%)	avant	2.73	N/D	0.01
	après	0	5.357	2.543
Pyrrhotite (wt%)	avant	1.8	N/D	5.35
	Après ¹	0.59	5.065	10.067
Pyrite (wt%)	avant	N/D	N/D	0.02
	après	0.62	0.515	0.09
Jarosite (wt%)	avant	N/D	N/D	N/D
	après	1.99	1.345	0.531
Goethite (wt%)	avant	N/D	N/D	N/D
	après	15.98	10.615	1.676

Les analyses DRX et S/C réalisées sur les résidus post-démantèlement de la colonne témoin ROF ont montré une zone d'oxydation superficielle (0 –2 cm) avec forte diminution de S_{total} (69 %) et l'apparition de phases ferriques et sulfatées telles que la goethite et la jarosite. L'horizon (8 –10 cm) indiquait une forte consommation de C_{total} avoisinant 75 % et une importante rétention de sulfate sous forme de gypse et de jarosite, suggérant le transport descendant de sulfate et/ou acidité et de neutralisation/recapture à ce niveau. Dans la couche plus profonde (14 –20 cm) constituée de résidus « frais », le S_{total} avait peu varié, (environ 3%) mais C_{total} initial semble avoir diminué et du gypse apparaît, compatible avec un régime plus limité en O_2 mais affecté par le transit de solutions sulfatées (Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009). L'interprétation de ces résultats d'analyses DRX et S/C repose sur le rôle reconnu des minéraux sulfatés comme sources et/ou puits et des phases fer comme produits d'oxydation et d'hydrolyse, et elle doit être considérée avec les incertitudes liées à la spéciation du soufre (S_{total} vs sulfures et sulfates) et aux limites de détection de la DRX pour les phases peu cristallines (Dublet-Adli *et al.*, 2021).

5.7 Conclusion du chapitre 5

Ce chapitre visait à évaluer, à l'échelle de laboratoire, le comportement hydrogéochimique des résidus de la mine Lorraine dans un contexte de restauration en comparant deux trajectoires simulées par essais en colonnes : une colonne témoin (ROF) représentant un parc oxydé non restauré et une colonne (ROFC) analogue à un parc restauré par recouvrement avec effet de barrière capillaire. Les essais réalisés sur 510 jours montrent que la CEBC modifie profondément les conditions hydriques et géochimiques des résidus.

La ROF s'est maintenue relativement sèche avec un degré de saturation avoisinant 40% , favorisant la diffusion de l'oxygène, alors que la ROFC est restée fortement humide avec une saturation atteignant parfois 92% dans CRH, confirmant le rôle de la CRH dans le maintien d'un état de la saturation nécessaire pour limiter du flux d' O_2 .

La colonne témoin a évolué vers des conditions plus acides et a montré une libération prolongée de sulfates et de métaux, avec des relargages tardifs de Fe et de Ni, traduisant la poursuite de l'oxydation des sulfures. À l'inverse, la colonne CEBC a maintenu un pH proche de la neutralité et des concentrations plus faibles en métaux dissous, indiquant une atténuation importante des processus générateurs de drainage minier acide.

L'analyse des charges cumulées et des flux géochimiques confirme cette divergence de trajectoire. À la fin de l'essai, la CEBC entraîne des réductions importantes des charges cumulées, atteignant environ 81% pour SO_4 , 98,7% pour Fe, 96,1% pour Ni et 53% pour Zn. Cette amélioration est cohérente avec la réduction d'environ 75% du flux diffusif d'oxygène mesuré dans la colonne ROFC.

Les calculs thermodynamiques et diagrammes Eh–pH suggèrent que la chimie des lixiviats est contrôlée par la précipitation et/ou la dissolution de phases secondaires plausibles, notamment les oxyhydroxydes de Fe et d'Al et le gypse, qui contribuent à limiter la distribution des métaux sous les conditions plus neutres induites par la CEBC.

Enfin, les observations et analyses post-démantèlement confirment ces mécanismes. Dans la colonne ROF, les analyses DRX, S_{total} et C_{total} révèlent une zone d'oxydation superficielle (0–2 cm) caractérisée par une forte diminution de S_{total} avoisinant 69% et l'apparition de goéthite et jarosite. L'horizon intermédiaire (8–10 cm) montre une consommation importante de C_{total} (environ 75%) et une rétention de sulfates sous forme de gypse et jarosite, indiquant un transport descendant de solutions sulfatées suivi de neutralisation. En profondeur (14–20 cm), S_{total} varie peu mais la diminution de C_{total} et la présence de gypse suggèrent un milieu plus limité en O_2 mais affecté par le transit de solutions sulfatées, ces interprétations demeurant toutefois contraintes par les limites analytiques de la DRX pour les phases peu cristallines.

Dans l'ensemble, ces essais démontrent que la CEBC stabilise les conditions géochimiques et limite la libération de sulfates et de métaux. Le chapitre 6 va discuter de façon conjointe ces résultats expérimentaux et ceux du chapitre 4 portant sur le profil hydrogéochimique actuel du site Lorraine, afin de relier les mécanismes observés en laboratoire aux processus géochimiques observés in situ.

CHAPITRE 6 MODÈLE CONCEPTUEL DU COMPORTEMENT HYDROGEOCHIMIQUE DE LORRAINE

Ce chapitre a pour but de discuter de façon intégrée l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce projet de thèse. Il s'agit de mettre en lumière les processus observés à l'échelle des essais en colonnes, des analyses géochimiques, microbiologiques, minéralogiques, et du suivi de la qualité des eaux in-situ jusqu'à une compréhension du comportement hydro-géochimique post-restauration du site. Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont apporté des informations complémentaires sur l'évolution géochimique des résidus avant et après la restauration du site CEBC.

Toutefois, pris séparément, ces résultats ne permettent pas de saisir pleinement la complexité des processus en jeu, ni d'évaluer la performance et la durabilité de la restauration. La présente discussion vise donc à faire une synthèse de l'ensemble des observations issues de cette étude, à identifier les processus hydrogéochimiques dominants qui contrôlent la qualité des eaux du parc restauré, et à évaluer dans quelle mesure le CEBC assure la stabilité à long terme du site.

Cette discussion générale permet non seulement de proposer un modèle conceptuel du comportement hydrogéochimique de la zone d'étude du site Lorraine (le long du transect), mais aussi de mettre en lumière les limites et incertitudes associées à la démarche méthodologique utilisée dans le cadre de cette étude et de proposer des travaux et investigations supplémentaires.

6.1 Synthèse intégrée des principaux résultats

L'interprétation concomitante des résultats de caractérisations du site (Chapitre 4) et des essais cinétiques en colonnes (Chapitre 5) tentera d'apporter une compréhension globale de l'évolution hydrogéochimique du parc à résidus de la mine Lorraine vingt-cinq ans après sa restauration par CEBC.

6.1.1 Conditions pré-restauration des résidus

Les caractérisations initiales des résidus indiquaient que la géochimie du parc était historiquement dominée par l'oxydation de plusieurs sulfures, notamment la chalcopryrite, la pentlandite, la pyrrhotite et la pyrite, conduisant à la production de sulfates, d'acidité et à la mobilisation de métaux dissous, processus typiques du DMA dans les parcs à résidus sulfureux (Dagenais *et al.*,

2001; MRNF, 1996). Les signatures minéralogiques et géochimiques observées dans les résidus et les eaux interstitielles post-restauration témoignent encore de cet héritage géochimique, notamment par la présence de phases secondaires ferriques et sulfatées associées au front d'oxydation (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Dagenais, 2005; Genty *et al.*, 2016; Meite *et al.*, 2024). Ces phases, incluant les oxyhydroxydes de fer et les sulfates secondaires tels que le gypse ou la jarosite, constituent des réservoirs potentiels capables de contrôler la distribution des métaux par adsorption ou coprécipitation dans les conditions pH et Eh observées dans les résidus (e.g., Bigam et Nordstrom, 2000; Dold, 2014).

6.1.2 Lorraine post-restauration

L'évolution de la qualité d'eau post-restauration observée sur le site Lorraine suggère que l'installation de la CEBC a profondément modifié le comportement hydrogéochimique du parc. Les résultats de suivi montrent que la majorité des eaux souterraines présentent désormais des conditions proches de la neutralité et une minéralisation relativement faible, indiquant une atténuation durable du signal du DMA à l'échelle du site. Ce comportement est cohérent avec le comportement attendu dans le cadre d'une restauration par CEBC, dont l'efficacité repose sur le maintien d'une forte teneur en eau dans sa couche de rétention d'eau, limitant la diffusion de l'oxygène vers les résidus sulfureux et réduisant ainsi les taux d'oxydation des sulfures (e.g., Aubertin *et al.*, 2009; Bussière, Maqsoud, *et al.*, 2003; Bussière *et al.*, 2009). Les tendances temporelles observées dans les eaux souterraines, notamment l'évolution progressive vers des conditions moins acides dans certains puits, suggèrent une diminution progressive de l'influence des produits d'oxydation hérités de la période pré-restauration. Ce comportement peut refléter un lessivage partiel ou une redistribution de ces produits sous l'effet des flux hydriques, bien que leur persistance à long terme soit également largement documentée dans les résidus miniers recouverts (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015). Des études réalisées au Canada ont montré que l'évolution post-restauration résulte d'un équilibre entre transport hydrogéologique et contrôle géochimique, conduisant soit à une atténuation progressive des concentrations dissoutes, soit au maintien de zones réactives héritées (e.g., Maqsoud *et al.*, 2016; Molson *et al.*, 2005).

Les essais cinétiques en colonnes réalisés au laboratoire confirment ces mécanismes en reproduisant deux trajectoires hydrogéochimiques contrastées. La colonne témoin ROF, simulant un parc non restauré a évolué vers des conditions acides caractérisées par une production soutenue

de sulfates et un relargage progressif de métaux dissous, reflétant la poursuite de l'oxydation des sulfures dans des conditions relativement sèches et bien oxygénées. À l'inverse, la CRH de la colonne ROFC, analogue à un parc restauré par CEBC, est demeurée fortement saturée, limitant la diffusion de l'oxygène et maintenant un pH proche de la neutralité, avec des concentrations nettement plus faibles en métaux dissous. Les réductions importantes observées dans les charges cumulées normalisées de SO_4 , Fe, Ni et Zn ainsi que la diminution du flux diffusif d'oxygène corroborent le rôle central du contrôle hydrique dans la limitation de la génération du DMA, mécanisme largement documenté dans les études expérimentales sur les couvertures de type CEBC (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Bussière *et al.*, 2007; Dagenais *et al.*, 2005).

Dans la colonne avec CEBC, les observations montrent que des phases secondaires d'oxydation demeurent présentes à la fin de l'essai, malgré une réduction marquée des flux géochimiques. Cela suggère que ces phases ne sont pas entièrement éliminées, mais qu'elles peuvent subir une dissolution partielle, contribuant à la libération de sulfate, de calcium et de certains métaux dissous. Ce comportement est cohérent avec les travaux montrant que les produits d'oxydation agissent comme des réservoirs géochimiques transitoires, susceptibles de persister tout en étant progressivement remobilisés selon les conditions hydrogéochimiques (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014; Lindsay *et al.*, 2015).

Les observations minéralogiques post-démantèlement des colonnes ont également fourni un éclairage important sur les processus géochimiques impliqués. Dans la colonne témoin, l'apparition de phases telles que la goethite et la jarosite dans la zone superficielle confirme la transformation progressive des sulfures primaires en minéraux secondaires ferriques sous conditions oxydantes et acides, typique des environnements générateurs de DMA (e.g., Bigham et Nordstrom, 2000; Blowes *et al.*, 2014; Moncur *et al.*, 2015). La présence de gypse dans certains horizons indique par ailleurs un contrôle partiel des concentrations de Ca et SO_4 par précipitation, phénomène souvent observé dans les colonnes expérimentales de résidus miniers sulfatés où les solutions riches en sulfate interagissent avec des sources de calcium dans les résidus (Elghali *et al.*, 2019b).

6.2 Comparaison des observations terrain et en colonne de laboratoire

La comparaison des observations de terrain et des essais cinétiques en colonnes met en évidence une convergence notable quant aux mécanismes hydrogéochimiques dominants contrôlant

l'évolution post-restauration du parc à résidus de Lorraine, tout en révélant certaines divergences liées aux différences d'échelle et de conditions expérimentales. Dans l'ensemble, les deux approches convergent sur le rôle déterminant qu'a la CEBC à limiter la diffusion d'oxygène vers les résidus sulfureux et, par conséquent le DMA. Les conditions hydrogéochimiques généralement plus stables et moins acides observées tant dans les résultats de terrain et que dans ceux des essais en colonnes (ROFC) viennent confirmer cela. Le maintien d'une forte saturation ($S_r > 85\%$) dans la CRH diminue les flux diffusifs d' O_2 , principe fondamental du bon fonctionnement des CEBC dans le cadre d'un recouvrement de sur rejets sulfureux réactifs.

Les analyses minéralogiques post-démantèlement des colonnes et celles réalisées sur les résidus du site corroborent également la présence d'oxyhydroxydes de fer, de jarosite et de gypse au front d'oxydation, confirmant la transformation progressive des sulfures primaires et le rôle des phases secondaires dans le contrôle de la chimie des eaux interstitielles (e.g., Bigham et Nordstrom, 2000; Blowes *et al.*, 2014; Lindsay *et al.*, 2015; Moncur *et al.*, 2005; Moncur *et al.*, 2015).

Malgré cette cohérence globale, certaines divergences apparaissent entre les résultats issus des deux approches. Les essais en colonnes montrent une réduction très marquée des flux géochimiques et des concentrations en métaux dissous dans la configuration CEBC, alors que les observations de terrain révèlent encore localement une signature géochimique héritée de la période pré-restauration, notamment dans la zone sud du parc à résidus. Cette différence peut s'expliquer par l'hétérogénéité spatiale des résidus, la variabilité hydrogéologique du site et les conditions hydriques fluctuantes à l'échelle du parc à résidus, facteurs difficilement reproductibles en laboratoire (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Jambor *et al.*, 2003; Molson *et al.*, 2005). Les expériences en colonnes permettent en effet d'isoler les processus dominants dans un modèle simplifié et contrôlé, mais elles ne reproduisent pas parfaitement les gradients hydrauliques, les cycles saisonniers de saturation et les interactions hydrogéologiques complexes qui influencent le transport des contaminants dans les parcs à résidus restaurés.

Par ailleurs, les analyses minéralogiques révèlent que certaines phases secondaires peuvent constituer des réservoirs transitoires pour les métaux traces (Bigham et Nordstrom, 2000; Blowes *et al.*, 2014); leur évolution dans le temps peut entraîner soit une stabilisation durable par adsorption ou coprécipitation, soit une remobilisation partielle si les conditions pH et Eh deviennent moins favorables à leur stabilité (Dold, 2014; Moncur *et al.*, 2005; Moncur *et al.*, 2015).

Cette dynamique explique pourquoi certains éléments tels que Ni ou Zn peuvent encore être détectés dans certaines eaux souterraines malgré la diminution globale de l'oxydation des sulfures, phénomène fréquemment observé dans les sites restaurés par recouvrement au Québec et au Canada (Blowes *et al.*, 2014; Gunsinger *et al.*, 2006; Maqsoud, 2017).

Ainsi, l'interprétation conjointe des résultats d'investigations géochimiques réalisées sur le terrain, des analyses minéralogiques et d'essai en laboratoire démontre que ces méthodes sont complémentaires pour évaluer le comportement hydrogéochimique à long terme des parcs à résidus restaurés.

Les observations de terrain ont permis d'apprécier la complexité et l'hétérogénéité du parc à résidus, les essais en colonnes quant à eux ont testés les processus dominants dans des conditions contrôlées, et les analyses minéralogiques ont fourni des données sur les transformations géochimiques affectant les résidus.

Ensemble, les deux approches méthodologique utilisées dans le cadre de ces travaux de recherches convergent vers une interprétation du comportement post-restauration du site Lorraine : un parc à résidus globalement stabilisé par la limitation de l'oxydation des sulfures grâce à la CEBC, mais dont l'évolution hydrogéochimique demeure influencée par l'héritage minéralogique et géochimique des résidus oxydés avant la restauration.

6.3 Processus hydro(bio)géochimiques dominants

Les résultats intégrés des analyses de caractérisations réalisés sur le parc à résidus restauré de Lorraine et des essais en colonnes indiquent qu'après la restauration par la CEBC, les processus hydrogéochimiques dominants restent gouvernés par l'oxydation résiduelle des sulfures dans certains micro-environnements réactifs, sous l'influence probable de certains microorganismes, et par le rôle des phases secondaires dans le contrôle de l'acidité et de la distribution des métaux (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014; Fortin *et al.*, 1996).

En effet, la génération d'acidité demeure possible tant que des sulfures réactifs subsistent et que des oxydants sont disponibles. Même lorsque l'apport direct d'oxygène est limité par la saturation élevée du recouvrement, l'oxydation des sulfures peut se poursuivre localement dans des micro-environnements où d'autres oxydants tels que le Fe^{3+} sont présents, processus bien documenté dans les environnements générateurs de drainage minier acide (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Nordstrom,

2011). L'intensité de ces réactions dépend de plusieurs facteurs, notamment la teneur en sulfures, les conditions redox, la présence de microorganismes oxydants du fer et du soufre, ainsi que le degré de saturation des résidus, qui contrôle la diffusion de l'oxygène et la disponibilité des oxydants (e.g., Baker et Banfield, 2003; Blowes *et al.*, 2014; Mbonimpa *et al.*, 2011).

Dans les parcs à résidus restaurés par une CEBC, la forte saturation de la CRH réduit généralement les flux diffusifs d'O₂, mais n'élimine pas nécessairement toute activité d'oxydation à l'échelle microscopique. Des zones localisées peuvent conserver un pH plus faible et des teneurs encore importantes en SO₄, Fe, Zn ou autres métaux, ce qui cadre bien avec l'héritage géochimique observé à Lorraine et avec la persistance du signal DMA, particulièrement au voisinage du puits d'observations PO-6 (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Genty *et al.*, 2016).

En outre, la dynamique microbienne, couplée aux cycles biogéochimiques du Fe et du S, contribue de manière significative à réguler la distribution des métaux et l'évolution géochimique des résidus (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Fortin *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2015; Ren *et al.*, 2023).

La CEBC semble agir indirectement sur les processus biogéochimiques en contrôlant l'humidité, le degré de saturation et, par conséquent, la disponibilité de l'oxygène dans les résidus, ce qui influence directement les conditions redox du milieu et la réactivité géochimique des sulfures (e.g., Aubertin *et al.*, 2009; Bussière *et al.*, 2009; Molson *et al.*, 2012). En contexte de résidus miniers sulfureux, les gradients hydriques et redox induisent fréquemment une structuration verticale des communautés microbiennes, avec une prédominance de microorganismes oxydants du fer et du soufre dans les horizons plus aérés, alors que les zones saturées ou suboxiques favorisent davantage les microorganismes réducteurs impliqués dans les cycles du fer, du soufre et du carbone (e.g., Chen *et al.*, 2016, Johnson & Quatrini, 2020; Chen *et al.*, 2024).

Parallèlement, la neutralisation partielle de l'acidité par les carbonates résiduels et la formation de minéraux secondaires jouent un rôle central dans l'évolution géochimique du parc restauré. La dissolution des carbonates résiduels peut tamponner localement l'acidité générée par l'oxydation des sulfures et contribuer à maintenir des conditions de pH modérément acides à proche de la neutralité dans certaines zones des résidus (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014). Dans ces conditions, la précipitation de gypse constitue un mécanisme fréquent de contrôle géochimique en modulant principalement les concentrations dissoutes de Ca et de SO₄, sans toutefois éliminer le potentiel acide du système (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Jambor *et al.*, 2003).

Par ailleurs, la formation d'oxyhydroxydes de fer et de sulfates ferriques tels que la goethite et la jarosite au niveau du front d'oxydation joue un rôle important dans le contrôle de la chimie des eaux interstitielles. Ces minéraux secondaires possèdent une forte capacité d'adsorption et de coprécipitation et peuvent ainsi agir comme des puits géochimiques temporaires pour plusieurs éléments dissous, notamment certains métaux traces (e.g., Bigham et Nordstrom, 2000; Blowes *et al.*, 2014; Moncur *et al.*, 2015).

Des travaux menés au Canada, en particulier sur les résidus sulfurés riches en Ni de Sudbury, montrent que les phases secondaires du front d'oxydation, notamment la goethite, la jarosite et le gypse, contrôlent largement les concentrations dissoutes de Fe, SO₄ et Ca dans les eaux interstitielles (e.g., Johnson *et al.*, 2000; McGregor *et al.*, 1998). Ces phases contribuent également à l'atténuation des métaux par précipitation, coprécipitation et adsorption, surtout sur les oxyhydroxydes de fer; des mécanismes comparables ont aussi été documentés au Québec, pour les sulfates secondaires dans les milieux générateurs de DMA de la mine Doyon (Sracek *et al.*, 2004).

Ainsi, le piégeage du Ni et du Zn observé à Lorraine reste donc cohérent avec leur probable sorption et/ou coprécipitation sur les oxyhydroxydes ferriques. Toutefois, ce piégeage reste conditionnel à la stabilité de ces phases secondaires, dont la capacité de sorption évolue avec leur transformation minéralogique. En particulier, la transition de phases peu cristallines (e.g., ferrihydrite) vers des phases plus cristallines (e.g., goethite) tend à réduire leur réactivité et leur capacité d'adsorption (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dzombak et Morel, 1991). Par ailleurs, des variations des conditions physicochimiques, notamment du pH et du potentiel redox, peuvent entraîner la désorption ou la remobilisation partielle de métaux tels que Zn, Mn et parfois Ni, expliquant leur présence résiduelle en solution.

Le comportement post-restauration de Lorraine semble donc relever d'un équilibre dynamique entre la limitation de l'oxydation par la CEBC, neutralisation partielle par les carbonates, activité microbienne, stockage temporaire des contaminants dans les phases secondaires et remobilisation potentielle lorsque les conditions pH et Eh deviennent moins favorables à leur stabilité, ce qui explique à la fois l'amélioration globale de la qualité de l'eau et la persistance locale de certains éléments traces.

6.4 Performance hydrogéochimique de la CEBC à Lorraine

Les résultats combinés des observations de terrain et des essais en colonnes apportent des enseignements importants quant à la performance à long terme du recouvrement CEBC et à son rôle dans la gestion durable du parc à résidus restauré de Lorraine. Les données obtenues à Lorraine montrent que, vingt-cinq ans après l'installation de la couverture, la CEBC continue d'assurer sa fonction principale, soit la limitation de l'oxydation des sulfures par réduction de la diffusion d'oxygène vers les résidus réactifs. (e.g., Bussière *et al.*, 2009; Dagenais *et al.*, 2005; Proteau *et al.*, 2020). Les résultats des essais en colonnes confirment cette fonction de barrière à l'oxygène, illustrée par la forte saturation observée dans la colonne ROFC (analogue à la CEBC) et par la réduction importante des flux diffusifs d'oxygène et des charges cumulées en sulfates et métaux.

Cependant, les résultats de terrain montrent également que la stabilisation hydrogéochimique d'un site restauré ne signifie pas nécessairement la purge systématique des eaux acides stockées héritées. La présence persistante de phases secondaires ferriques et sulfatées dans les résidus indique que les produits d'oxydation formés avant la restauration continuent d'influencer la chimie des eaux interstitielles et souterraines (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014). Ces minéraux secondaires peuvent agir comme des réservoirs géochimiques capables de relarguer ou de piéger temporairement certains éléments et eaux contaminées qui sortiront un jour ou autre selon l'évolution des conditions hydrogéochimiques locales.

Plusieurs études réalisées sur des sites miniers au Québec et au Canada indiquent que la phase post-restauration peut être marquée par une période de transition au cours de laquelle les produits d'oxydation hérités continuent d'influencer la chimie des eaux. Selon les conditions hydrogéologiques et géochimiques, ces produits peuvent soit persister sous forme de phases secondaires relativement stables, soit être partiellement redistribués ou lessivés, processus pouvant s'étendre sur plusieurs décennies (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014; Lindsay *et al.*, 2015; Molson *et al.*, 2005).

Les résultats obtenus dans cette étude réalisée à Lorraine tendent à confirmer cela, où l'amélioration globale de la qualité des eaux coexiste avec des signatures géochimiques localisées héritées de la période pré-restauration (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014; Lindsay *et al.*, 2015).

Ces résultats ont également des implications importantes pour la gestion et le suivi environnemental à long terme des sites restaurés. D'une part, elles confirment que les CEBC constituent une stratégie efficace pour limiter la génération de drainage minier acide, à condition que les propriétés hydrauliques des matériaux de couverture soient maintenues et que l'intégrité de la structure multicouche soit préservée (e.g., Aubertin *et al.*, 2009; Mbonimpa *et al.*, 2011; Proteau *et al.*, 2020). D'autre part, elles soulignent la nécessité d'un suivi hydrogéochimique prolongé afin de détecter les évolutions potentielles du parc restauré, notamment dans les zones où les conditions hydrogéologiques peuvent favoriser la remobilisation locale de certains contaminants (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Ren *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2025).

Ainsi, l'approche combinant les observations de terrain, les analyses microbiologiques, géochimiques, minéralogiques et essais expérimentaux apparaît particulièrement pertinente pour évaluer la performance à long terme des systèmes de restauration. L'interprétation intégrée des résultats issus de ces approches offre une meilleure compréhension des mécanismes contrôlant la stabilité géochimique des résidus sur des sites miniers restaurés (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Blowes *et al.*, 2014; Bussière *et al.*, 2007; Dold, 2014; Ouangrawa *et al.*, 2009).

Le cas du site restauré de Lorraine confirme que les CEBC peuvent constituer une solution robuste pour la restauration des parcs à résidus oxydés, mais que leur efficacité dépend d'un ensemble de facteurs hydrogéologique, géochimique, microbiologique et minéralogique interconnectés. La performance à long terme de la restauration par CEBC repose non seulement sur la limitation des flux d'oxygène et d'eau vers les résidus réactifs, mais aussi sur l'évolution progressive des phases secondaires et sur la dynamique de lessivage des produits d'oxydation hérités.

6.5 Modèle conceptuel du comportement hydrogéochimique du parc à résidus Lorraine (transect)

Le modèle conceptuel présenté illustre les principaux processus hydrogéochimiques contrôlant l'évolution du parc à résidus de l'ancienne mine Lorraine après sa restauration par une CEBC. Ce modèle met en évidence l'interaction entre les processus hydrologiques, géochimiques, microbiologiques et minéralogiques qui régissent la migration de l'oxygène, la formation de produits d'oxydation et le devenir des métaux dans les résidus et les eaux du parc.

La CEBC installée agit surtout comme une barrière à l'oxygène par contrôle hydrique. La couche de rétention capillaire maintient un degré de saturation élevé, ce qui réduit fortement la diffusion de l'oxygène vers les résidus sulfureux sous-jacents (e.g., Aubertin *et al.*, 2009; Nicholson *et al.*, 1989). Cette limitation de l'apport d'oxygène diminue la vitesse d'oxydation des sulfures et contribue ainsi à réduire la production d'acidité et la libération de métaux dissous (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014). Toutefois, certaines zones des résidus (micro-environnements oxydants) conservent un front d'oxydation résiduel (e.g., Johnson *et al.*, 2000; Lindsay *et al.*, 2015), hérité de la période pré-restauration, où l'oxydation des sulfures peut encore se poursuivre localement, y compris de manière indirecte via Fe^{3+} (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Nordstrom, 2011). Cette oxydation indirecte, supportée par une présence des communautés microbiennes dans les résidus miniers, fortement contrôlée par les gradients redox et hydriques et influençant directement les cycles du Fe et du S, de même que la distribution des métaux (e.g., Chen *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2023). Dans cette zone oxydée, la formation de phases secondaires ferriques et sulfatées a significativement influencé l'évolution géochimique du site restauré, en contrôlant la distribution des métaux dissous issus de l'oxydation des sulfures (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Dold, 2014).

Les eaux interstitielles résultant de ces processus géochimiques peuvent ensuite migrer vers la zone saturée et les eaux souterraines, entraînant avec elles certains solutés dissous tels que les sulfates et certains métaux traces (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Moncur *et al.*, 2005; 2013; Pabst *et al.*, 2017a; Pabst *et al.*, 2017b). La chimie des eaux souterraines reflète donc l'équilibre dynamique entre la limitation de l'oxydation par le recouvrement, le contrôle géochimique exercé par les phases secondaires et les processus de transport des solutés dans les résidus et les aquifères sous-jacents.

Dans l'ensemble, le modèle conceptuel proposé montre que le comportement hydrogéochimique actuel du site Lorraine résulte d'un compromis entre la réduction des flux d'oxygène induite par la couverture, l'héritage géochimique des produits d'oxydation formés avant la restauration, les activités microbiennes ainsi que les processus de neutralisation et de piégeage des métaux se produisant dans les résidus. La position de la nappe phréatique constitue un facteur de contrôle important de la variabilité spatiale des conditions hydrogéochimiques observées dans le parc restauré.

Ce modèle conceptuel (Figure 6.1) met en évidence, en autres :

- le couplage hydrique-géochimique illustré par la diffusion limitée de O_2 sous la CEBC, le rôle de la nappe phréatique, l'écoulement souterrain et les phénomènes d'infiltration et d'évapotranspiration;
- les processus réactionnels majeurs, notamment l'oxydation (indirecte ou directe) des sulfures résiduels et la production d'acidité et des sulfates, la neutralisation carbonatée, les précipitations secondaires (gypse, jarosite, $Fe(OH)_3$) et le piégeage des métaux par adsorption et/ou co-précipitation sur les oxyhydroxydes de Fe;
- le rôle de la microbiologie à travers l'oxydation microbienne des sulfures en zone oxydée, la transition redox microbienne Fe-S dans la zone d'interface, et la réduction bactérienne du sulfate en zone saturée
- la présence des phases secondaires comme le gypse, la jarosite et les oxyhydroxydes de Fe;
- les processus de transport tels que la migration des solutés (SO_4^{2-} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), l'écoulement souterrain et les gradients verticaux.

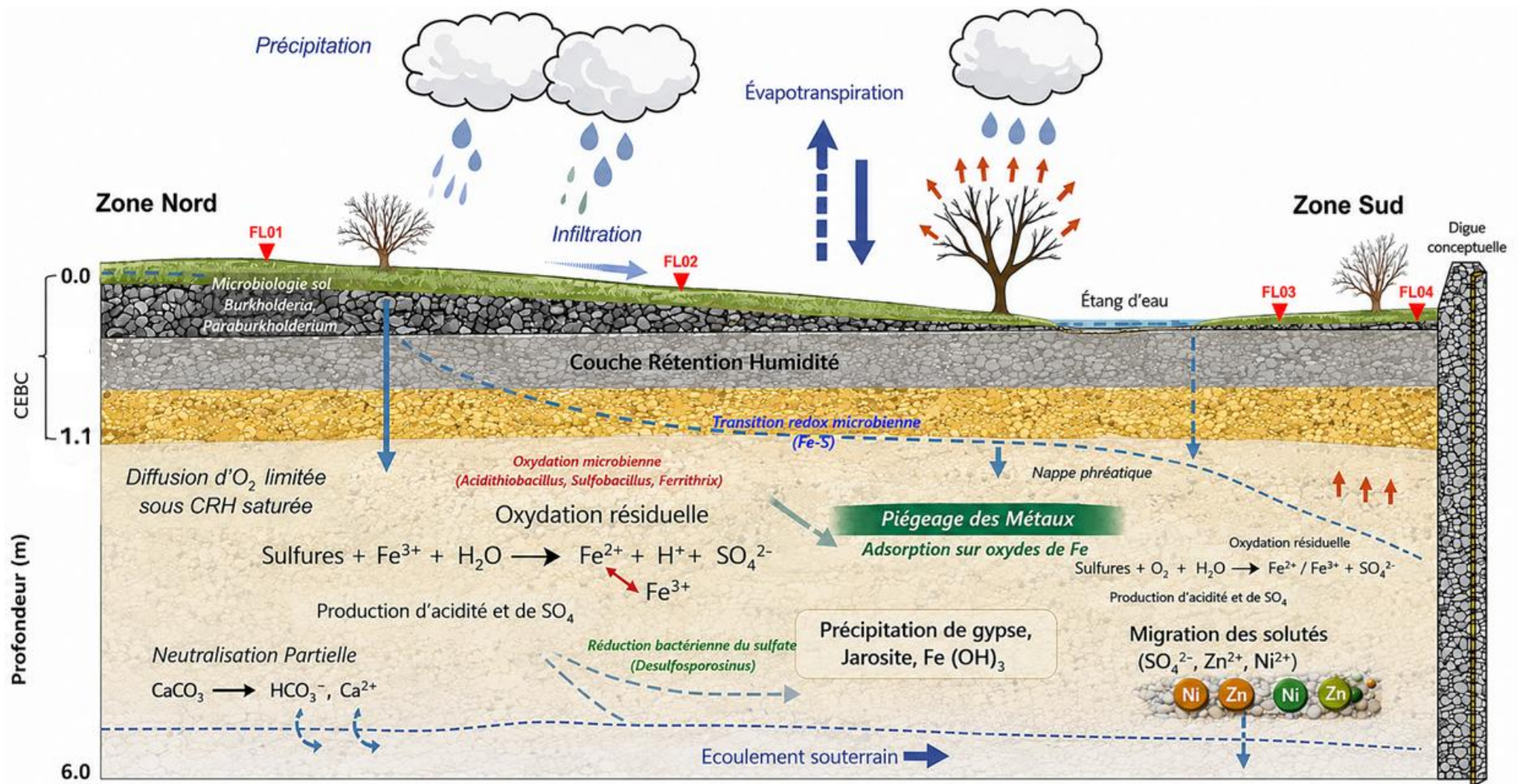


Figure 6.1 Coupe conceptuel de la dynamique hydrogéochimique du parc à résidus restauré de Lorraine (transect).

Contrôle couplé du flux d'oxygène, de la position de la nappe phréatique et des réactions géochimiques et microbiologiques, inspiré de Jackson et Parbhakar-Fox., 2016.

6.6 Limites et incertitudes

Bien que les résultats obtenus apportent une compréhension cohérente du comportement hydrogéochimique post-restauration du parc à résidus restauré de Lorraine, certaines limites méthodologiques et incertitudes doivent être considérées lors de leur interprétation. Ces limites concernent principalement les essais en colonnes réalisés en laboratoire, l'extrapolation des résultats de caractérisation de la zone étudiée (transect) à l'échelle du parc et la capacité à prédire l'évolution à long terme du parc restauré.

D'abord, les essais cinétiques en colonnes présentent des limites inhérentes aux essais expérimentaux contrôlés. Bien que ces dispositifs soient largement utilisés pour étudier la génération de drainage minier acide et tester des scénarios de restauration des sites miniers, ils tendent à simplifier les conditions de terrain (e.g., Blowes *et al.*, 2014; El-Affani *et al.*, 2025; MEND, 2009). Les essais expérimentaux tels que colonnes reproduisent généralement des conditions hydriques relativement homogènes et des flux contrôlés d'eau et d'oxygène, ce qui limite la représentation des hétérogénéités et des processus hydrogéologiques observés dans les parcs à résidus à grande échelle (e.g., Bussière *et al.*, 2007; Dimech *et al.*, 2024; Ouangrawa *et al.*, 2009). Plusieurs études ont montré que les colonnes permettent d'identifier les mécanismes dominants de génération ou d'atténuation du DMA, mais qu'elles ne reproduisent qu'imparfaitement les gradients hydriques, les processus microbiens et les hétérogénéités texturales qui influencent l'évolution géochimique des résidus sur le terrain. Par conséquent, les résultats obtenus dans les colonnes doivent être interprétés comme des représentations cinétiques des processus dominants, plutôt que comme une reproduction exacte des conditions de terrain.

Ensuite, l'extrapolation des résultats expérimentaux et des observations ponctuelles à l'échelle du site comporte des incertitudes liées à la variabilité spatiale des résidus et aux conditions hydrogéologiques locales. Les parcs à résidus sont des milieux hétérogènes caractérisés par des différences importantes de granulométrie, de teneur en sulfures, de minéralogie et de propriétés hydrauliques. Ces variations peuvent influencer localement les taux d'oxydation des sulfures, la formation de phases secondaires et la migration des contaminants. Des travaux réalisés sur plusieurs sites miniers restaurés au Québec et au Canada montrent que les conditions hydrogéologiques, le degré de saturation, la profondeur de la nappe phréatique et l'hétérogénéité des matériaux peuvent entraîner des réponses hydrogéochimiques contrastées à l'intérieur d'un

même parc à résidus, même après l'installation d'une couverture de restauration. Cette variabilité spatiale peut notamment se traduire par des différences locales dans les concentrations de sulfate, de Fe et de métaux dissous, reflétant des gradients persistants d'oxygénation, de réactivité géochimique et de lessivage des produits d'oxydation résiduels (Bussière *et al.*, 2009; Maqsoud *et al.*, 2016; Proteau, 2021; Broda *et al.*, 2021). Dans le cas de Lorraine, la signature géochimique persistante observée dans certains secteurs, notamment à proximité du puits PO-6, illustre l'influence potentielle de ces hétérogénéités et souligne la nécessité d'interpréter avec prudence l'extrapolation de résultats localisés dans un cadre spatial plus large.

Par ailleurs, l'interprétation reliant directement la présence de certains taxons microbiens à des fonctions biogéochimiques spécifiques doit être considérée avec prudence. En effet, les approches moléculaires basées sur le séquençage du gène de l'ARNr 16S renseignent principalement sur la structure taxonomique des communautés et leur potentiel métabolique présumé, sans nécessairement refléter leur activité réelle in situ. La présence de microorganismes connus pour participer à des processus tels que l'oxydation du Fe et du soufre ou la réduction des sulfates n'implique donc pas systématiquement leur implication active dans les réactions géochimiques observées. L'expression effective de ces fonctions dépend fortement des conditions environnementales locales, notamment du pH, du potentiel redox (Eh), de la disponibilité en oxygène, en carbone organique et en substrats énergétiques, ainsi que de phénomènes de dormance ou de compétition écologique (Johnson & Quatrini, 2020; Chen *et al.*, 2024; Anantharaman *et al.*, 2016).

Enfin, l'évaluation de la performance à long terme des CEBC demeure associée à des incertitudes liées à l'évolution progressive des conditions hydrogéochimiques et hydrologiques. Bien que ces couvertures soient conçues pour limiter la diffusion de l'oxygène par le maintien d'une forte saturation, leur efficacité dépend de la stabilité des propriétés géologiques des matériaux dans le temps. Des études récentes ont montré que des changements progressifs liés à la consolidation des résidus, aux variations de porosité et aux conditions climatiques peuvent modifier les profils de saturation et influencer la diffusion de l'O₂ (e.g., Hotton, 2019; Proteau *et al.*, 2021). Par ailleurs, les fluctuations de la nappe phréatique et les conditions hydrogéologiques locales peuvent affecter la performance des couvertures et entraîner des variations spatiales et temporelles du contrôle de l'oxydation (e.g., Dimech *et al.*, 2024; Molson *et al.*, 2008).

Dans l'ensemble, ces limites et incertitudes ne remettent pas en cause les conclusions principales de l'étude, mais elles soulignent l'importance d'une approche intégrée combinant observations de terrain, expérimentations contrôlées et modélisation numérique pour comprendre et prédire l'évolution hydrogéochimique des sites miniers restaurés. Cette analyse critique constitue ainsi une base essentielle pour formuler, au chapitre suivant, des recommandations visant à améliorer le suivi et la gestion à long terme du site Lorraine ainsi que des sites restaurés similaires.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

7.1 Validation des hypothèses et atteinte des objectifs

Les résultats obtenus au cours de ce projet invitent à faire un retour sur les hypothèses et objectifs de recherches formulés à la section 1.4 afin d'apprécier leur degré de validation.

Hypothèse (i) – validation intégrée (Obs1 & Obs2): *Au site Lorraine, l'évolution post-restauration de la qualité des eaux interstitielles est principalement contrôlée par des gradients hydrogéochimiques verticaux (position de la nappe phréatique et de la zone capillaire, conditions redox, pH–alcalinité), lesquels régulent la dissolution et/ou la précipitation des phases secondaires et, par conséquent, les concentrations des métaux dissous. Ainsi, il est attendu qu'une caractérisation intégrée des phases solides et des eaux mette en évidence des variations géochimiques cohérentes avec ces gradients et permette d'identifier les mécanismes dominants contrôlant la qualité des eaux.*

Cette hypothèse est validée au regard des objectifs Obs1 et Obs2. La caractérisation du profil hydrogéochimique (Obs1) met en évidence une structuration verticale nette des conditions physico-chimiques, directement contrôlée par la position de la nappe phréatique et la zone de rétention capillaire. La CEBC agit principalement en limitant la diffusion de l'oxygène atmosphérique grâce au maintien d'un degré élevé de saturation dans sa couche de rétention d'eau, réduisant ainsi l'intensité des processus d'oxydation des sulfures dans les résidus sous-jacents. Dans les secteurs où les résidus demeurent saturés ou fortement influencés par la proximité de la nappe phréatique, des conditions plus réductrices peuvent se développer, limitant davantage l'oxydation sulfureuse. À l'inverse, les horizons situés au-dessus de la nappe phréatique, davantage exposés à l'oxygène, tendent à présenter des signatures plus oxydantes, souvent associées à un enrichissement relatif en SO_4^{2-} , Fe, Ni et Zn résultant de l'altération des sulfures et du lessivage des produits d'oxydation. L'analyse temporelle des eaux souterraines (Obs2) confirme la persistance de ces contrôles dans le temps, avec une amélioration globale de la qualité des eaux post-restauration, qui semble être modulée par des variations hydrogéologiques. Le couplage des caractérisations (géochimie et minéralogie) eau-solide démontre que les concentrations dissoutes sont régies par des équilibres de dissolution et ou précipitation (notamment gypse et phases ferriques) ainsi que par les conditions

redox et le pH. Ainsi, les gradients hydrogéochemiques constituent le mécanisme structurant dominant contrôlant la qualité des eaux au site Lorraine.

Hypothèse (ii) – validation intégrée (Obs3 & Obs4) : *Des essais en colonne reproduisant les principales conditions hydrologiques et géochimiques du site Lorraine (flux d'infiltration, degré de saturation, disponibilité en oxygène) permettent de reproduire les principales trajectoires d'évolution post-restauration observées sur le terrain. Il est attendu que les variations contrôlées du flux hydrique, du degré de saturation et de la réactivité des matériaux entraînent des réponses mesurables du pH, des sulfates et des concentrations métalliques dissoutes, permettant d'identifier les facteurs dominants contrôlant la qualité des eaux.*

Cette hypothèse est globalement validée, en cohérence avec les objectifs Obs3 et Obs4. Les essais cinétiques en colonnes ont permis de quantifier de manière fiable les cinétiques de libération et d'atténuation des espèces dissoutes (Obs3), en reproduisant les effets majeurs du degré de saturation sur la diffusion de l'oxygène, le pH et les concentrations en sulfates et métaux. Les résultats confirment que le maintien d'un état proche de la saturation dans la CEBC constitue un facteur clé de réduction des flux géochimiques. Le couplage avec la modélisation géochimique (Visual MINTEQ) (Obs4) met en évidence que le contrôle des concentrations dissoutes est dominé par des processus de spéciation et d'équilibre de saturation (gypse, phases ferriques), complétés par des mécanismes d'adsorption et de coprécipitation des métaux. Toutefois, certaines limites subsistent, notamment liées aux effets d'échelle, à l'hétérogénéité des matériaux et à la difficulté de reproduire les conditions hydrologiques transitoires et les processus à long terme observés in situ. Les colonnes reproduisent fidèlement les mécanismes fondamentaux, mais de façon simplifiée.

Discussion générale intégrée – validation globale (Obs5)

Les résultats combinés confirment que le comportement post-restauration du site Lorraine est contrôlé par un couplage étroit entre processus hydriques et géochimiques, où le degré de saturation joue un rôle central en régulant la diffusion de l'oxygène et, par conséquent, l'intensité des réactions d'oxydation des sulfures.

Le modèle conceptuel proposé (Obs5) met en évidence que :

- la CEBC agit comme un régulateur hydrique, maintenant une zone fortement saturée qui limite les conditions oxydantes ;
- les gradients verticaux hydrogéochimiques structurent la distribution des espèces dissoutes;
- la géochimie des eaux est contrôlée par des équilibres minéraux (gypse, phases ferriques secondaires) et, possiblement, des processus de co-précipitation et ou d'adsorption ;
- les cinétiques observées en colonnes reproduisent les tendances principales mais doivent être intégrées avec les observations terrain pour capturer la complexité à long terme ;
- les interactions entre hydrogéologie, minéralogie, microbiologie et géochimie définissent une trajectoire évolutive vers une atténuation progressive des flux contaminant, bien que non uniforme dans l'espace et le temps.

Ainsi, l'intégration des approches terrain, expérimentale et de modélisation géochimique permet de proposer un modèle conceptuel réaliste et transférable, confirmant la validité globale des hypothèses de recherche tout en soulignant l'importance d'un suivi à long terme pour assurer la durabilité des performances de restauration.

7.2 Synthèse intégrée des résultats majeurs

La synthèse des résultats obtenus dans cette thèse met en évidence la dynamique complexe qui gouverne la qualité de l'eau interstitielle dans le parc à résidus de Lorraine. Avant la restauration, les résidus présentaient un potentiel marqué de génération de DMA, lié à l'oxydation des sulfures et à l'absence de mécanismes de neutralisation efficaces. Les analyses multidisciplinaires réalisées après la mise en place de la CEBC montrent une atténuation significative des flux acides et métalliques, confirmant l'efficacité du recouvrement à limiter l'oxydation et la migration des contaminants.

Les essais en colonnes ont permis de reproduire ces tendances en laboratoire, tandis que la caractérisation minéralogique a mis en évidence la formation de phases secondaires (sulfates et oxydes de fer) jouant un rôle dans le piégeage partiel des métaux. L'ensemble des observations suggère que la qualité de l'eau interstitielle est contrôlée par un équilibre dynamique entre les processus de génération d'acidité, les réactions de neutralisation et les précipitations secondaires.

Toutefois, certaines incertitudes subsistent quant à la possibilité de statuer sur la durabilité à long terme de la CEBC à partir de l'approche méthodologique utilisée, notamment en lien avec l'évolution minéralogique des résidus, la persistance de certains éléments traces (Ni, Zn) et les variations hydrogéologiques saisonnières. Ces limites soulignent l'importance de combiner le suivi in situ et les essais en laboratoire à de la modélisation prédictive pour affiner l'évaluation de la performance du recouvrement à long terme.

La figure 7.1 présente une synthèse des résultats sous forme de diagramme intégrateur des objectifs, hypothèses et processus hydrogéochimiques contrôlant l'évolution des résidus restaurés de Lorraine, en offrant ainsi une lecture intégrée du comportement hydrogéochimique du site restauré de Lorraine (transect).

Ces résultats suggèrent que la CEBC maintient un degré de saturation élevé ($S_r > 85 \%$) dans la couche de rétention d'eau (CRH), ce qui réduit fortement le coefficient effectif de diffusion de l'oxygène (D_e) et, par conséquent, limite le flux d' O_2 vers les résidus réactifs sous-jacents. La diminution de la disponibilité en oxygène réduit alors l'intensité des réactions d'oxydation des sulfures responsables de la génération d'acidité et de la mobilisation des métaux. Ce comportement est cohérent avec le principe de fonctionnement des CEBC, selon lequel une CRH fortement saturée agit comme barrière à la diffusion gazeuse, tel que démontré dans plusieurs travaux réalisés au Québec sur les recouvrements miniers (Aubertin *et al.*, 2009; Bussière *et al.*, 2006; Mbonimpa *et al.*, 2011). Toutefois, la présence d'une oxydation résiduelle localisée suggère que des gradients hydrogéochimiques verticaux persistent au sein du profil, validant partiellement *l'hypothèse (i)* ou H1. Par ailleurs, les essais en colonnes reproduisent de manière cohérente les trajectoires géochimiques observées in situ, notamment en termes d'évolution du pH, des sulfates et des métaux dissous, ce qui appuie la justesse de *l'hypothèse (ii) ou H2* et confirme la pertinence de ces approches expérimentales pour simuler les conditions post-restauration.

L'ensemble des observations suggère que la distribution des éléments traces tels que le Ni et le Zn est fortement contrôlée par des mécanismes de précipitation (et possiblement de adsorption) sur des phases secondaires (ex. goethite, jarosite), en accord avec les études de Blowes *et al.* (2003) et Nordstrom (2011). Le diagramme met ainsi en évidence une stabilisation géochimique progressive du parc résidus restauré, tout en soulignant l'importance de processus réactifs persistants à long terme.

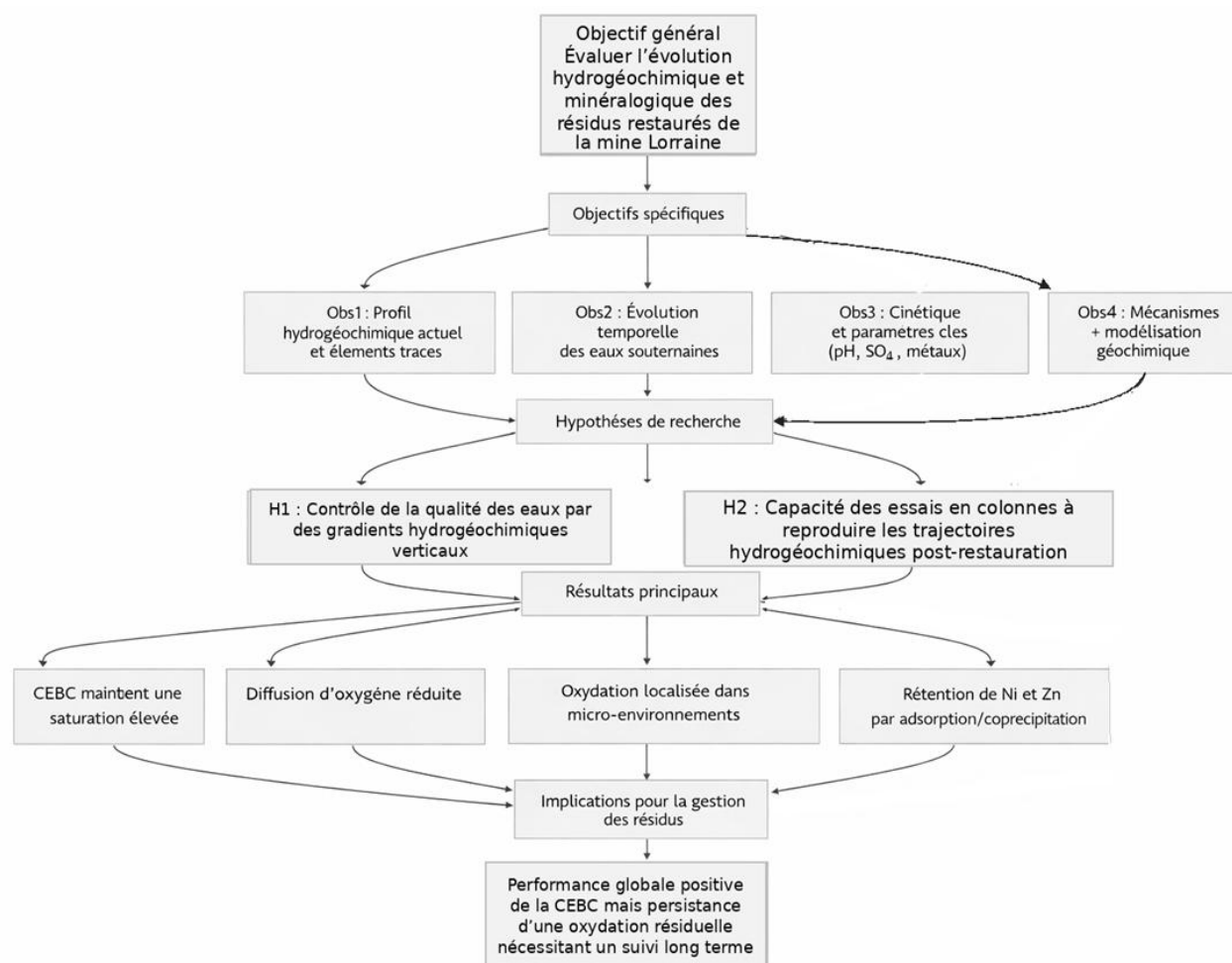


Figure 7.1 Diagramme de synthèse des objectifs spécifiques, hypothèses de recherche et principaux processus hydrogéochimiques identifiés dans les résidus restaurés du site Lorraine. Les résultats (mesurés et déduits des mesures) mettent en évidence le rôle CEBC dans le maintien d'un état de saturation élevé limitant la diffusion de l'oxygène, la persistance d'une oxydation localisée des sulfures résiduels et le contrôle de la distribution des métaux par des mécanismes de précipitation et d'adsorption. L'ensemble souligne une performance globale positive du système de restauration, tout en indiquant la nécessité d'un suivi à long terme.

7.3 Contributions scientifiques de la thèse

Cette thèse apporte une contribution significative à la compréhension du comportement hydrogéochimique à long terme des résidus miniers restaurés par CEBC, en s'appuyant sur une approche intégrée combinant caractérisations multidisciplinaires in situ, essais cinétiques en laboratoire et analyses minéralogiques.

Les contributions scientifiques majeures peuvent être résumées comme suit :

- Mise en évidence d'un profil hydrogéochimique vertical contrôlant la qualité des eaux;
- Démonstration des mécanismes dominants de contrôle géochimique;
- Quantification du rôle des conditions hydriques dans l'efficacité des CEBC;
- Validation des essais en colonnes comme outils prédictifs.

Au-delà de ces contributions, cette thèse propose un cadre conceptuel simplifié intégrant les interactions hydriques et géochimiques, fournissant ainsi des outils d'interprétation et d'aide à la décision pour l'optimisation des stratégies de restauration et la gestion durable des sites miniers, tant au Québec qu'à l'international.

7.4 Implications pratiques, recommandations et perspectives

Les résultats de cette thèse mettent en évidence des implications directes et structurantes pour la gestion à long terme des sites miniers restaurés par CEBC. Ils démontrent que le maintien de conditions hydriques favorables, caractérisées par un degré de saturation élevé dans la couche de rétention d'humidité, constitue un levier déterminant pour limiter la diffusion de l'oxygène et, par conséquent, contrôler les processus d'oxydation des sulfures. Toutefois, la persistance d'une oxydation indirecte résiduelle localisée via le Fe^{3+} et les micro-organismes, observée notamment dans les zones de transition entre milieux saturés et non saturés, souligne que l'efficacité des CEBC ne peut être considérée comme uniforme ni permanente, et doit être évaluée à la lumière des gradients hydrogéochimiques verticaux.

Dans ce contexte, les résultats obtenus appellent à une approche de gestion adaptative reposant sur un suivi géochimique à long terme, intégrant des paramètres hydriques, chimiques et redox, afin de capter l'évolution progressive du système et d'anticiper d'éventuelles dégradations de

performance. L'intégration explicite de la variabilité hydrique et des gradients verticaux dans les outils d'évaluation et de modélisation apparaît ainsi essentielle pour améliorer qualité des diagnostics et des prédictions.

Les enseignements issus de cette étude présentent une forte transférabilité à d'autres sites restaurés dans des contextes climatiques et géologiques comparables, en confirmant le caractère générique des mécanismes de contrôle identifiés, notamment le rôle central du couplage hydrique-géochimique dans la régulation de la réactivité des résidus. Ils contribuent ainsi à renforcer les bases scientifiques nécessaires à l'optimisation des stratégies de restauration et à l'évolution des cadres de gestion environnementale applicables aux sites miniers abandonnés.

Sur le plan opérationnel, plusieurs recommandations peuvent être formulées afin d'améliorer la durabilité et la performance des méthodes de recouvrement par une CEBC :

- Approfondir l'étude des mécanismes de sorption-désorption des métaux (Fe, Ni, Zn) sur les phases secondaires présentes dans les résidus restaurés afin de mieux comprendre les processus contrôlant leur mobilité résiduelle à long terme;
- Intégrer la variabilité hydrique saisonnière et les gradients hydrogéochimiques verticaux dans les approches de modélisation et d'évaluation de la performance des CEBC ;
- Déployer des approches de modélisation hydrogéochimique couplée (transport réactif), afin de simuler les flux d'oxygène, les réactions géochimiques et le transport des solutés, et ainsi soutenir la prise de décision dans une perspective de gestion adaptative ;
- Approfondir la caractérisation microbiologique des systèmes, notamment par le couplage d'analyses séquentielles (16S) à des approches fonctionnelles ciblées (p. ex. qPCR des gènes impliqués dans les cycles du soufre et du fer), afin de mieux distinguer les signaux résiduels des activités microbiennes structurantes ;
- Surveiller la disponibilité en carbone organique et les interactions avec la végétation, susceptibles d'influencer à la fois les processus biogéochimiques, les conditions hydriques du système et la disponibilité en oxygène.

Enfin, cette thèse ouvre des perspectives de recherche pour mieux comprendre l'évolution à long terme des sites restaurés. Celles-ci concernent notamment le développement de modèles couplés hydriques-géochimiques intégrant les effets des changements climatiques, l'étude du rôle du

microbiote dans le comportement géochimique des sites restaurés, ainsi que l'amélioration des approches prédictives visant à évaluer la durabilité des couvertures dans des contextes environnementaux variables.

RÉFÉRENCES

- Aachib, M. (1997). *Étude en laboratoire de la performance des barrières de recouvrement constituées de rejets miniers pour limiter le DMA*. École Polytechnique de Montréal. <https://publications.polymtl.ca/6777/>
- Aachib, M., Aubertin, M. et Chapuis, R. P. (1993). Études en laboratoire de la performance des barrières de recouvrement constituées de rejets miniers pour limiter le drainage minier acide-un état de la question.
- Aachib, M., Mbonimpa, M. et 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, 163-193.
- Abdi, H. et Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics*, 2(4), 433-459.
- Akcil, A. et Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145.
- Allison, J. D., Brown, D. S. et Novo-Gradac, K. J. (1991). *Geochemical assessment model for environmental systems: manual MINTEQA2/PRODEFA2, version 3.0 user's*. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US
- Amos, R. T., Blowes, D. W., Bailey, B. L., Sego, D. C., Smith, L. et Ritchie, A. I. M. (2015). Waste-rock hydrogeology and geochemistry. *Applied geochemistry*, 57, 140-156.
- Amos, R. T., Mayer, K. U., Blowes, D. W. et Ptacek, C. J. (2004). Reactive transport modeling of column experiments for the remediation of acid mine drainage. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3131-3138.
- Appelo, C. A. J. et Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Araujo, F. S., Taborda-Llano, I., Nunes, E. B. et Santos, R. M. (2022). Recycling and reuse of mine tailings: A review of advancements and their implications. *Geosciences*, 12(9), 319.
- Aachib, M., Aubertin, M. et Chapuis, R. P. (1993). Études en laboratoire de la performance des barrières de recouvrement constituées de rejets miniers pour limiter le drainage minier acide-un état de la question.
- Aubertin, M., Bussiere, B., Chapuis, R. P., Aachib, M., Ricard, J.-F. et Tremblay, L. (1995). Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers (publication no 0008-3674).
- Aubertin, M., Aachib, M. et Authier, K. (2000). Evaluation of diffusive gas flux through covers with a GCL. *Geotextiles and Geomembranes*, 18(2-4), 215-233.
- Aubertin, M., Bussière, B. et Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers.

- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Chapuis, R. et Benzaazoua, M. (2002). La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. *Congrès annuel de la Société canadienne de génie civil*, 5-8.
- Aubertin, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M. et Bernier, L. (1999). *Projet CDT 2427: Instrumentation et suivi du comportement de la couverture multicouche et du drain de calcaire au site minier Lorraine*.
- Aubertin, M., Bussière, B., Pabst, T., James, M. et Mbonimpa, M. (2016). Review of the reclamation techniques for acid-generating mine wastes upon closure of disposal sites. Dans *Geo-chicago 2016* (p. 343-358).
- Aubertin, M., Cifuentes, E., Apithy, S. A. A., Bussière, B., Molson, J. et Chapuis, R. P. (2009). Analyses of water diversion along inclined covers with capillary barrier effects. *Canadian geotechnical journal*, 46(10), 1146-1164.
- Aubertin, M., Mbonimpa, M., Bussière, B. et Chapuis, R. P. (2003). A model to predict the water retention curve from basic geotechnical properties. *Canadian geotechnical journal*, 40(6), 1104-1122. <https://doi.org/10.1139/T03-054>
- Aubertin, M., Pabst, T., Bussière, B., James, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M. et Maqsoud, A. (2015). Revue des meilleures pratiques de restauration des sites d'entreposage de rejets miniers générateurs de DMA. Dans. Symposium 2015 sur l'environnement et les mines.
- Awoh, A. S., Mbonimpa, M. et Bussière, B. (2013). Determination of the reaction rate coefficient of sulphide mine tailings deposited under water. *Journal of environmental management*, 128, 1023-1032.
- Baker, B. J. et Banfield, J. F. (2003). Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS microbiology ecology*, 44(2), 139-152.
- Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R.-T., Iversen, E. R. et Banks, S. B. (1997). Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 32(3), 157-174.
- Bao, Z., Bain, J., Saurette, E., Finfrock, Y. Z., Hu, Y., Ptacek, C. J. et 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.
- Barnes, S.-J., Couture, J.-F., Sawyer, E. W. et Bouchaib, C. (1993). Nickel-copper occurrences in the Belleterre-Angliers Belt of the Pontiac Subprovince and the use of Cu-Pd ratios in interpreting platinum-group element distributions. *Economic Geology*, 88(6), 1402-1418.
- Beauchemin, S., Clemente, J. S., Thibault, Y., Langley, S., Gregorich, E. G. et Tisch, B. (2018). Geochemical stability of acid-generating pyrrhotite tailings 4 to 5 years after addition of oxygen-consuming organic covers. *Science of the Total Environment*, 645, 1643-1655.

- Beckett, C., Dowdell, E., Monosky, M. et Keeling, A. (2020). Integrating socio-economic objectives for mine closure and remediation into impact assessment in Canada.
- Ben Ali, H. E., Neculita, C. M., Molson, J. W., Maqsoud, A. et Zagury, G. J. (2019). Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Minerals Engineering*, 134, 325-344.
- Benjamin, M. M. (1983). Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxide. *Environmental Science & Technology*, 17(11), 686-692.
<https://doi.org/10.1021/es00117a012>
- Benner, S., Blowes, D. W., Gould, W. D., Herbert, R. B. et Ptacek, C. J. (1999). Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environmental Science & Technology*, 33(16), 2793-2799.
- Benner, S. G., Blowes, D. W. et Ptacek, C. J. (1997). A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(4), 99-107.
- Bennett, K. (2016). Abandoned mines—environmental, social and economic challenges. Dans. Mine Closure 2016: Proceedings of the 11th International Conference on Mine Closure.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M. et Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46(8), 1086-1101.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Nicholson, R. et Bernier, L. (1998). Geochemical behavior of a multi-layered cover composed of desulfurized mine tailings. Dans. Tailings and mine waste'98.
- Bernier, L., Aubertin, M., Bienvenu, L. et Cyr, J. (2001). Limestone Drain Design Criteria in AMD Passive Treatment: Theory. *Practice and Hydrogeochemistry Monitoring at Lorraine Mine Site, Temiscamingue. Published on CIM Minespace*.
- Bigham, J. et Nordstrom, D. K. (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 40(1), 351-403.
- Bish, D. L. et Post, J. E. (1993). Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, 78(9-10), 932-940.
- Bish, D. L. et Post, J. E. (2018). Modern powder diffraction (vol. 20). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Blowes, D., Ptacek, C. et Jambor, J. (2003). *The geochemistry of acid mine drainage* (vol. 9).
- Blowes, D., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, Dogan, W.D., G. et Johnson, D. B. (2014). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Treatise on Geochemistry*, 131-190.

- Blowes, D. W. et Jambor, J. L. (1990). The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied geochemistry*, 5(3), 327-346.
- Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L. et Gould, W. D. (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. et Weisener, C. G. (2005). The geochemistry of acid mine. *Environ. Geochem*, 9, 149.
- Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L. et Cherry, J. A. (1991). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4), 965-978.
- Bossé, B., Bussière, B., Hakkou, R., Maqsoud, A. et Benzaazoua, M. (2015). Influence of extreme events and hydrogeological properties on the release capacity of store-and-release covers in a semiarid climate. *Proceedings of GéoQuébec*.
- Botula, Y.-D., Bussière, B., Guittonny, M. et Hotton, G. (2024). Modeling the influence of forest vegetation and climate change on the long-term performance of a cover with capillary barrier effects used to control acid mine drainage: the Lorraine case study. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 38(9), 722-744.
- Botula, Y., Guittonny, M., Bussière, B. et Bresson, É. (2019). Will tree colonisation increase the risks of serious performance loss of engineered covers under climate change in Québec, Canada? Dans. Mine Closure 2019: Proceedings of the 13th International Conference on Mine Closure.
- Bouchaib, C. (1992). *Distribution du Cu, Ni, Co, EGP, Au et Ag dans les sulfures de la mine Lorraine*. Université du Québec à Chicoutimi.
- Boujghad, A. (2023). *Caractérisation et évaluation des contaminants dans les solides et les eaux: cas d'un parc à résidus miniers* [Polytechnique Montréal].
- Boulanger-Martel, V., Bussière, B. et Côté, J. (2021). Insulation covers with capillary barrier effects to control sulfide oxidation in the Arctic. *Canadian geotechnical journal*, 58(4), 583-594.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Plante, B. (2014). Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et techniques*, 66, 14-31.
- Broda, S., Éthier, M.-P., Blessent, D., Aubertin, M., Maqsoud, A. et Bussière, B. (2021). Analyzing variation of the water table level with three-dimensional numerical simulations to assess reclamation techniques for an acidic tailings impoundment. *Canadian geotechnical journal*, 58(6), 823-833.

- Bruker. (2009). *DIFFRAC.TOPAS (version 4.2)* <https://www.bruker.com/fr/productsand-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suitesoftware/diffrac-topas.html>
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian geotechnical journal*, 44(9), 1019-1052.
- Bussière, B. (1999). *Étude du comportement hydrique de couvertures avec effets de barrières capillaires inclinées à l'aide de modélisations physiques et numériques* [École Polytechnique de Montréal]. <https://publications.polymtl.ca/8726/>
- Bussière, B. (2010). Acid Mine Drainage From Abandoned Mine Sites: Problematic and Reclamation. Dans. *Advances in Environmental Geotechnics: Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering in Hangzhou, China, September 8–10, 2009*.
- Bussière, B., Aubertin, M. et Chapuis, R. P. (1997). Écoulement non saturé à travers les couvertures avec effets de barrière capillaire, CEBC: modélisation physique et numérique avec application au drainage minier acide.
- Bussière, B., Aubertin, M. et Chapuis, R. P. (2003). The behavior of inclined covers used as oxygen barriers. *Canadian geotechnical journal*, 40(3), 512-535.
- Bussière, B., Aubertin, M. et Julien, M. (2001). Couvertures avec effets de barrière capillaire pour limiter le drainage minier acide: aspects théoriques et pratiques. *Vecteur environnement*, 34(3), 37-50. <https://publications.polymtl.ca/27571/>
- Bussière, B., Aubertin, M., Mbonimpa, M., Molson, J. W. et Chapuis, R. P. (2007). Field experimental cells to evaluate the hydrogeological behaviour of oxygen barriers made of silty materials. *Canadian geotechnical journal*, 44(3), 245-265.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R. et Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Dans. *Proceedings of the Symposium 2005 sur L'environnement et les Mines*.
- Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M. et Mbonimpa, M. (2004). A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental Geology*, 45(5), 609-622.
- Bussière, B. et Guittonny, M. (2021). *Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage*. CRC press.
- Bussière, B., Maqsoud, A., Aubertin, M., Martschuk, J., McMullen, J. et Julien, M. (2003). Results from the monitoring program at the LTA site: hydraulic behavior of the cover. Dans. *Proceedings of the 105th Annual General Meeting of CIM-ICM, Montréal, Que.*

- Bussière, B., Maqsoud, A., Aubertin, M., Martschuk, J., McMullen, J. et Julien, M. (2006). Performance of the oxygen limiting cover at the LTA site, Malartic, Quebec. *I*(6), 1-11.
- Bussière, B., Pabst, T., Boulanger-Martel, V., Guittonny, M., Plante, B., Neculita, C. M., Awoh, S., Mbonimpa, M., Demers, I., Maqsoud, A., Dimech, A. et Labonté-Raymond, P.-L. (2021). Monitoring the Performance of Mine Site Reclamation. Dans.
- Bussière, B., Pabst, T., Bresson, É., Guittonny, M., Demers, I. et Hotton, G. (2022). *Guide de bonnes pratiques en restauration minière dans un contexte de changements climatiques - Rapport PU-2020-11-1348*.
- Bussière, B., Plante, B., Broda, S., Aubertin, M., Chen, D. et Medina, F. (2015). Contrôle des infiltrations d'eau dans les haldes à stériles à l'aide des effets de barrière capillaire: Design, construction et instrumentation de la halde expérimentale de la mine Tio. Dans. Proceedings of the Symposium sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda, QC, Canada.
- Bussière, B., Potvin, R., Dagenais, A.-M., Aubertin, M., Maqsoud, A. et Cyr, J. (2009). Restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Québec: Résultats de 10 ans de suivi. *Environnement, Ingénierie & Développement*.
- Bussière, B., Potvin, R., Dagenais, A.-M., Aubertin, M., Maqsoud, A. et Cyr, J. (2009). Restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Québec : Résultats de 10 ans de suivi. *Déchets, sciences et techniques*, (54). <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1254>
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (2007). A Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (2012). Canadian Environmental Quality Guidelines (Water, Sediment, Tissue Residue Guidelines).
- Canadian Light Source. (2025). *BioXAS-Imaging beamline capabilities and techniques*, . <https://bioxas-imaging.lightsource.ca/>
- Canadian Nuclear Safety Commission. (2018). Characterization of radionuclides in uranium mine tailings with synchrotron-based hard X-ray microprobe techniques.
- Cánovas, C., Macías, F. et Pérez-López, R. (2016). Metal and acidity fluxes controlled by precipitation/dissolution cycles of sulfate salts in an anthropogenic mine aquifer. *Journal of contaminant hydrology*, 188, 29-43.
- Carbone, C., Marescotti, P., Lucchetti, G., Cauzid, J. et Chalmin, E. (2011). Application of synchrotron radiation-based techniques (μ -XRD, μ -XRF, and μ -XANES) to study Fe-rich hardpans within waste-rock dump. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 188(1), 21.

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2023). *Méthode d'analyse MA. 303 – Ions 3.2* (vol. 11). <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA303Ions32.pdf>
- Charlton, J. D. (2004). *Technical Report on the Lorraine Mine Property*.
- Chen, L.-x., Huang, L.-n., Méndez-García, C., Kuang, J.-l., Hua, Z.-s., Liu, J. et Shu, W.-s. (2016). Microbial communities, processes and functions in acid mine drainage ecosystems. *Current opinion in biotechnology*, 38, 150-158.
- Clément, V.-H. A. (2023). *Modifications d'une couverture à effets de barrière capillaire pour un meilleur contrôle du drainage minier acide provenant de rejets miniers fortement réactifs* [Ecole Polytechnique, Montreal (Canada)]. <https://publications.polymtl.ca/57353/>
- Clemente, J. S. et Huntsman, P. (2019). Potential climate change effects on the geochemical stability of waste and mobility of elements in receiving environments for Canadian metal mines south of 60° N. *Environmental Reviews*, 27(4), 478-518.
- Cleveland, W. S. (1979). Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots. *Journal of the American statistical association*, 74(368), 829-836.
- Cleveland, W. S. et Devlin, S. J. (1988). Locally weighted regression: an approach to regression analysis by local fitting. *Journal of the American statistical association*, 83(403), 596-610.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R. et Savard, M. M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353(3-4), 294-313.
- Compant, S., Nowak, J., Coenye, T., Clément, C. et Ait Barka, E. (2008). Diversity and occurrence of *Burkholderia* spp. in the natural environment. *FEMS microbiology reviews*, 32(4), 607-626.
- Cosset, G. et Aubertin, M. (2010). Physical and numerical modelling of a monolayer cover placed on reactive tailings. Dans. *Proceedings of the 63rd Canadian Geotechnical Conference & 1st Joint CGS/CNC-IPA Permafrost Specialty Conference*, Calgary.
- Courchesne, B., Schindler, M. et Mykytczuk, N. C. (2021). Relationships between the microbial composition and the geochemistry and mineralogy of the cobalt-bearing legacy mine tailings in Northeastern Ontario. *Frontiers in microbiology*, 12, 660190.
- Courtin-Nomade, A., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grybos, M., Forestier, L., Foucher, F. et Kunz, M. (2012). Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: insight in solid speciation and soil bacteria toxicity. *Geochemistry*, 72, 29-39.
- Cowan, W., Mackasey, W. et Robertson, J. G. (2010). The policy framework in Canada for mine closure and management of long-term liabilities: a guidance document. *National Orphaned/Abandoned Mines Initiative*.

- Dagenais, A.-M. (2005). *Techniques de contrôle du drainage minier acide basées sur les effets capillaires* [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal].
<https://publications.polymtl.ca/7758/>
- Dagenais, A.-M., Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L. et Cyr, J. (2001). Monitoring at the Lorraine mine site: a follow up on the remediation plan. Dans. 2001 National Association of Abandoned Mine Land Programs Annual Conference: Land Reborn: Tolls for the 21st Century, Athens, Ohio. Proceedings on CD-Rom.
- Dagenais, A.-M., Aubertin, M., Bussiere, B. et Martin, V. (2005). Large scale applications of covers with capillary barrier effects to control the production of acid mine drainage. *Proceedings of post-mining*, 16-17.
- Davison, A. C. et Hinkley, D. V. (1997). *Bootstrap methods and their application*. Cambridge university press. <http://stat.epfl.ch>
- De Groot, F. (2005). Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(1-2), 31-63.
- Demers, I. (2008). *Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide* [Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue]. <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/116>
- Demers, I., Bouda, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bois, D. et Gagnon, M. (2015). Valorization of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 2: Field experimentation. *Minerals Engineering*, 76, 117-125.
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M. et 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., Rousselle, M., Aubertin, M., Pabst, T. et Lacroix, R. (2013). Laboratory evaluation of reclamation scenarios for spillage areas of the abandoned Manitou mine site using Goldex tailings.
- Demers, I. et Pabst, T. (2021). Covers with capillary barrier effects. *Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage*, 167.
- Descarreaux, J. (1967). *Géologie et géostatistique de la mine Lorraine* [Université de Montréal].
- DeSisto, S. (2014). *Hydrogeochemical evaluation and impact of remediation design on arsenic mobility at historical gold mine sites* [Queen's University].
- DeSisto, S. L., Jamieson, H. E. et Parsons, M. B. (2017). Arsenic mobility in weathered gold mine tailings under a low-organic soil cover. *Environmental Earth Sciences*, 76(22), 773.

- Desjarlais, C., Allard, M., Bélanger, D., Blondlot, A., Bouffard, A., Bourque, A. et Chaumont, D. (2010). *Savoir s'adapter aux changements climatiques*. Ouranos.
<https://belsp.uqtr.ca/id/eprint/1626>
- Dimech, A., Bussière, B., Cheng, L., Chouteau, M., Fabien-Ouellet, G., Chevé, N., Isabelle, A., Wilkinson, P., Meldrum, P. et Chambers, J. (2024). Monitoring moisture dynamics in multi-layer cover systems for mine tailings reclamation using autonomous and remote time-lapse electrical resistivity tomography. *Canadian geotechnical journal*, 61(11), 2505-2522.
- Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. *Waste management*, 24, 173-198.
- Dold, B. (2014). Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. *Minerals*, 4(3), 621-641.
- Dublet-Adli, G., Pabst, T., Okkenhaug, G., Sætre, C., Vårheim, A. M., Tvedten, M. K., Gelena, S. K., Smebye, A. B., Kvennås, M. et Breedveld, G. D. (2021). Valorisation of partially oxidized tailings in a cover system to reclaim an old acid generating mine site. *Minerals*, 11(9), 987.
- Dunlop, J., Nicolson, L. et Purtill, J. (2025). Mine waste cover system trials—a comparative review of case studies: Technical Paper 2. *Brisbane: Office of the Queensland Mine Rehabilitation Commissioner, Queensland Government*.
- Dzombak, D. A. et Morel, F. M. (1991). *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons.
- Edwards, K. J. (1999). *The geomicrobiology of sulfide dissolution*. The University of Wisconsin-Madison.
- Edwards, K. J., Schrenk, M. O., Hamers, R. et Banfield, J. F. (1998). Microbial oxidation of pyrite: experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. *American Mineralogist*, 83(11), 1444-1453.
- Ehrlich, H. L., Newman, D. K. et Kappler, A. (2002). *Geomicrobiology*. M. Dekker.
- El-Affani, L., Bussière, B., Qureshi, A. et 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.
- El Amari, K., Valera, P., Hibti, M., Pretti, S., Marcello, A. et Essarraj, S. (2014). Impact of mine tailings on surrounding soils and ground water: Case of Kettara old mine, Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, 100, 437-449.
<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.07.017>

- El Hamidi, M. J., Maqsoud, A., Belem, T. et Viger, M.-E. (2025). Three-Dimensional Groundwater and Geochemical Reactive Transport Modeling to Assess Reclamation Techniques at the Quémont 2 Mine, Rouyn-Noranda, Canada. *Water*, 17(8), 1191.
- Elberling, B. et Nicholson, R. V. (1996). Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings. *Water Resources Research*, 32(6), 1773-1784.
- Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E. et Tibble, R. (1994). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian geotechnical journal*, 31(3), 375-383.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Abdelmoula, M., Dynes, J. J. et Jamieson, H. E. (2021). Role of secondary minerals in the acid generating potential of weathered mine tailings: Crystal-chemistry characterization and closed mine site management involvement. *Science of the Total Environment*, 784, 147105.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Genty, T. (2019a). Spatial mapping of acidity and geochemical properties of oxidized tailings within the former Eagle/Telbel mine site. *Minerals*, 9(3), 180.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kennedy, C., Parwani, R. et Graham, S. (2019b). The role of hardpan formation on the reactivity of sulfidic mine tailings: A case study at Joutel mine (Québec). *Science of the Total Environment*, 654, 118-128.
- Environmental Protection Agency. (2025). *Abandoned mine drainage*. <https://www.epa.gov/nps/abandoned-mine-drainage>
- Environnement Canada. (2001). *Guidance document for the sampling and analysis of metal mining effluents* (publication n° EPS 2/MM/5).
- Equeenuddin, S. M., Tripathy, S., Sahoo, P. et Panigrahi, M. (2013). Metal behavior in sediment associated with acid mine drainage stream: role of pH. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 230-237.
- España, J. S. (2007). The behavior of iron and aluminum in acid mine drainage: speciation, mineralogy, and environmental significance. *Thermodynamics, solubility and environmental issues*, 137-150.
- Ethier, M.-P. (2018). *Évaluation de la performance d'un système de recouvrement monocouche avec nappe surélevée pour la restauration d'un parc à résidus miniers abandonné* [Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Éthier, M.-P. (2011). *Évaluation du comportement géochimique en conditions normale et froides de différents stériles présents sur le site de la mine Raglan* [École Polytechnique de Montréal].
- Ethier, M.-P., Bussière, B., Aubertin, M., Maqsoud, A., Demers, I. et Broda, S. (2018a). In situ evaluation of performance of reclamation measures implemented on abandoned reactive

tailings disposal site. *Canadian Geotechnical Journal*, 55(12), 1742-1755. <https://doi.org/https://doi.org/10.1139/cgj-2016-0699@gen-ec.issue08>

- Evangelou, V. P. et Zhang, Y. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.
- Fala, O., Molson, J., Aubertin, M. et Bussière, B. (2005). Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles. *Mine Water and the Environment*, 24(4), 172-185.
- Felmy, A. (1984). *MINTEQA--A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria*. US Environmental Protection Agency.
- Figueroa Vera, M. (2012). Evaluación preliminar de riesgos medioambientales de faenas mineras abandonadas paralizadas mediante sig en la II región de Antofagasta Chile.
- Fortin, D., Davis, B. et Beveridge, T. (1996). Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS microbiology ecology*, 21(1), 11-24.
- Fortin, D., Roy, M., Rioux, J.-P. et Thibault, P.-J. (2000). Occurrence of sulfate-reducing bacteria under a wide range of physico-chemical conditions in Au and Cu–Zn mine tailings. *FEMS microbiology ecology*, 33(3), 197-208.
- Foster, A. L., Ashley, R. P. et Rytuba, J. J. (2011). Arsenic species in weathering mine tailings and biogenic solids at the Lava Cap Mine Superfund Site, Nevada City, CA. *Geochemical transactions*, 12(1), 1.
- Gabriel, K. R. (1971). The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika*, 58(3), 453-467.
- Gadd, G. M. (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156(3), 609-643.
- Galhardi, J. A. et Bonotto, D. M. (2016). Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 18911-18927.
- Genty, T. (2012). *Comportement hydro-bio-géo-chimique de systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer*. <http://depositum.uqat.ca/id/eprint/269/>
- Genty, T., Bussière, B., Paradie, M. et Neculita, C. M. (2016). Passive biochemical treatment of ferriferous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada. Dans. Proc. of the international mine water association (IMWA) conference, July.

- Germain, D., Tassé, N. et Cyr, J. (2004). The East-Sullivan mine site: merging prevention and treatment of acid mine drainage. Dans. Proc. of the 57th Canadian Geotechnical Conference and 5th joint CGS/IAH-CNC Conference, Québec, Session D.
- Ghesquière, O., Walter, J., Chesnaux, R. et Rouleau, A. (2015). Scenarios of groundwater chemical evolution in a region of the Canadian Shield based on multivariate statistical analysis. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4, 246-266.
- Ghosh, P. et Panigrahi, A. K. (2024). Assessment of water quality and source apportionment of pollution in a tropical river in eastern India: A study utilizing multivariate statistical tools and the APCS-MLR receptor model. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(9), 861.
- Gieré, R., Sidenko, N. V. et Lazareva, E. V. (2003). The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied geochemistry*, 18(9), 1347-1359.
- Gouvernement Canada. (2022). *Caractérisation de l'effluent et suivi de la qualité de l'eau*. Environnement et ressources naturelles. <https://www.canada.ca/en/environnement-climate-change/services/managing-pollution/environmental-effects-monitoring/metal-mining-technical-guidance/metal-mining-technical-guidance-environmental-effects-monitoring/chapter-5>.
- Gray, N. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30, 62-71.
- Guay, C., Minville, M. et Braun, M. (2015). A global portrait of hydrological changes at the 2050 horizon for the province of Québec. *Canadian Water Resources Journal/Revue canadienne des ressources hydriques*, 40(3), 285-302.
- Guide de bonnes pratiques en restauration minière dans un contexte de changements climatiques. (2022).
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E. et Turner, A. K. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10(4), 455-474.
- Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W. et Jambor, J. L. (2006). Evaluation of long-term sulfide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba. *Journal of contaminant hydrology*, 83(3-4), 149-170.
- Gustafsson, J. P. (2011). Visual MINTEQ 3.0 user guide. *KTH, Department of Land and Water Resources, Stockholm, Sweden*, 550.
- Gustafsson, J. P. (2016). Visual MINTEQ version 3.1 – A Chemical Equilibrium Model for Environmental Systems. Dans D. o. L. a. W. R. Engineering

- Hammarstrom, J. M., Seal II, R. R., Meier, A. L. et Kornfeld, J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4), 407-431.
- Harries, J., Levins, D., Ring, B. et Zuk, W. (1997). Management of waste from uranium mining and milling in Australia. *Nuclear engineering and design*, 176(1-2), 15-21.
- Hayes, J. R., Grosvenor, A. P., Rowson, J., Hughes, K., Frey, R. A. et Reid, J. (2014). Analysis of the Mo speciation in the JEB tailings management facility at McClean Lake, Saskatchewan. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4460-4467.
- Hayes, S. M., O'Day, P. A., Webb, S. M., Maier, R. M. et Chorover, J. (2011). Changes in zinc speciation with mine tailings acidification in a semiarid weathering environment. *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7166-7172.
- Helena, B., Pardo, R., Vega, M., Barrado, E., Fernandez, J. M. et Fernandez, L. (2000). Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water research*, 34(3), 807-816.
- Henderson, G. S., De Groot, F. M. F. et Moulton, B. J. A. (2014). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 78(1), 75-138.
- Hotton, G. (2019). *Influence des changements climatiques sur la performance de couverture à effets de barrière capillaire: étude du cas Lorraine* [Ecole Polytechnique, Montreal (Canada)]. <https://www.proquest.com/dissertations-theses/influence-des-changements-climatiques-sur-la/docview/2514727987/se-2>
- Hotton, G., Bussière, B., Pabst, T., Bresson, É. et Roy, P. (2020). Influence of climate change on the ability of a cover with capillary barrier effects to control acid generation. *Hydrogeology Journal*, 28(2), 763-779.
- Huang, L.-N., Zhou, W.-H., Hallberg, K. B., Wan, C.-Y., Li, J. et Shu, W.-S. (2011). Spatial and temporal analysis of the microbial community in the tailings of a Pb-Zn mine generating acidic drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(15), 5540-5544.
- Hutchison, I. et Ellison, R. (1992). *Mine waste management: A resource for mining industry professionals, regulators and consulting engineers*. Chelsea, MI (United States); Lewis Publishers, Inc. <https://www.osti.gov/biblio/6715101>
- International Network for Acid Prevention (INAP). (2003). *Evaluation of the Long-Term Performance of Dry Cover Systems*.
- International Network for Acid Prevention (INAP). (2009). *Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)*. <https://www.inap.com.au/gard-guide/>
- Isaaks, E. H. et Srivastava, R. M. (1989). Applied geostatistics.

- Jackson, L. et Parbhakar-Fox, A. (2016). Mineralogical and geochemical characterization of the Old Tailings Dam, Australia: Evaluating the effectiveness of a water cover for long-term AMD control. *Applied geochemistry*, 68, 64-78.
- Jambor, J. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, 59, 102.
- Jambor, J. et Blowes, D. (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. *Modern approaches to ore and environmental mineralogy*, 27, 367-401.
- Jambor, J., Blowes, D. et Ritchie, A. (2003). *Environmental aspects of mine wastes* (vol. 31). Mineralogical Association of Canada.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. et Alpers, C. (2000a). Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93859736>
- Jamieson, H. E., Parsons, M. B., Roches, S. D., Taylor, A. E., Purdy, C. J. K., Radkova, A. B., Kazamel, B., Turcotte, M. A. H., Harrison, A. L. et Leybourne, M. I. (2025). The environmental mobility of critical elements in mine waste: rare earth elements, antimony, tungsten, and cobalt. *FACETS*, 10, 1-11.
- Jamieson, H. E., Walker, S. R. et Parsons, M. B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *Applied geochemistry*, 57, 85-105.
- Jiao, Y., Zhang, C., Su, P., Tang, Y., Huang, Z. et Ma, T. (2023). A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. *Process Safety and Environmental Protection*, 170, 1240-1260.
- Jenkins, R. (1999). X-ray fluorescence spectrometry (vol. 152). Wiley Online Library.
- Joanes, A.-M. (1999). *Une analyse hydrogéochimique de l'efficacité de recouvrements multicouches pour le drainage minier acide*. École Polytechnique de Montréal. <https://publications.polymtl.ca/8902/>
- Johnson, D. B. et Hallberg, K. B. (2003). The microbiology of acidic mine waters. *Research in microbiology*, 154(7), 466-473.
- Johnson, D. B. et Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3-14.
- Johnson, R. H., Blowes, D. W., Robertson, W. D. et Jambor, J. L. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of contaminant hydrology*, 41(1-2), 49-80.
- Jönsson, J., Jönsson, J. et Lövgren, L. (2006). Precipitation of secondary Fe (III) minerals from acid mine drainage. *Applied geochemistry*, 21(3), 437-445.

- Jouini, M. (2019). *Évaluation de la mobilité des contaminants dans des mélanges réactifs des filières de traitement du DMA ferrique au laboratoire et sur le terrain*. WorldCat.org. <http://depositum.uqat.ca/id/eprint/963/>
- Jouini, M., Neculita, C. M., Genty, T. et Benzaazoua, M. (2020). Environmental behavior of metal-rich residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 712, 136541.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Genty, T. et Benzaazoua, M. (2019). Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferrous acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 35588-35601.
- Jurjovec, J., Ptacek, C. J. et 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.
- Kaasalainen, H., Lundberg, P., Aiglsperger, T. et Alakangas, L. (2019). Impact of declining oxygen conditions on metal (loid) release from partially oxidized waste rock. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(20), 20712-20730.
- Kabir, S. Z., Fazle, R., Mamta, B. C. et Delwar, A. (2015). A review of mine closure planning and practice in Canada and Australia. *World Review of Business Research*, 5(3), 140-159.
- Kalonji-Kabambi, A., Bussière, B. et Demers, I. (2020). Hydrogeochemical behavior of reclaimed highly reactive tailings, part 2: Laboratory and field results of covers made with mine waste materials. *Minerals*, 10(7), 589.
- Kim, H. et Benson, C. H. (2004). Contributions of advective and diffusive oxygen transport through multilayer composite caps over mine waste. *Journal of contaminant hydrology*, 71(1-4), 193-218.
- Kim, J. J. et Kim, S. J. (2004). Seasonal factors controlling mineral precipitation in the acid mine drainage at Donghae coal mine, Korea. *Science of the Total Environment*, 325(1-3), 181-191.
- King, A. R. et Hynes, T. (1994). *Applications of geophysical methods for monitoring acid mine drainage*. Canada Centre for Mineral and Energy Technology= Centre canadien de la
- Kish, L. (1966). *Géologie de la moitié-Est du canton de Gaboury, comté de Témiscamingue*. <https://gq.mines.gouv.qc.ca/documents/examine/RG145/RG145.pdf>
- Kleinmann, R. L. (1990). At-source control of acid mine drainage. *International journal of mine water*, 9(1), 85-96.
- Kleinmann, R. L. P. (1979). *The biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation* [Princeton University]. <https://www.proquest.com/dissertations-theses/biogeochemistry-acid-mine-drainage-method-control/docview/302949350/se->

- Kleinmann, R. L. P. (1981). *The biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation*. Princeton University.
- Kock, D. et Schippers, A. (2008). Quantitative microbial community analysis of three different sulfidic mine tailing dumps generating acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(16), 5211-5219.
- Kozich, J. J., Westcott, S. L., Baxter, N. T., Highlander, S. K. et Schloss, P. D. (2013). Development of a dual-index sequencing strategy and curation pipeline for analyzing amplicon sequence data on the MiSeq Illumina sequencing platform. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(17), 5112-5120.
- Kuang, J., Huang, L., He, Z., Chen, L., Hua, Z., Jia, P., Li, S., Liu, J., Li, J. et Zhou, J. (2016). Predicting taxonomic and functional structure of microbial communities in acid mine drainage. *The ISME journal*, 10(6), 1527-1539.
- Kulczycka, J., Góralczyk, M. et Włodarczyk, B. (2003). Cost of waste management versus competitiveness of mining: the example of non-ferrous metal industry. *Minerals & Energy-Raw Materials Report*, 18(4), 10-15.
- Lapakko, K. (2002). *Metal mine rock and waste characterization tools: an overview*.
- Larochelle, C. G., Bussière, B. et Pabst, T. (2019). Acid-generating waste rocks as capillary break layers in covers with capillary barrier effects for mine site reclamation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 1-16.
- Lavoie-Deraspe, J. (2019). *Étude du comportement hydrogéologique de couvertures avec effets de barrière capillaire sur une halde à stériles de grande dimension* [Ecole Polytechnique, Montreal (Canada)].
- Le Bourre, B. (2020). *Géochimie du manganèse: immobilisation dans les solides des eaux naturelles et du drainage minier* [Ecole Polytechnique, Montreal (Canada)].
<https://www.proquest.com/dissertations-theses/géochimie-du-manganèse-immobilisation-dans-les/docview/2626208254/se-2>
- Leiva, E., Cayazzo, M. et Torres, M. (2021). Real-Time Electrical Conductivity Monitoring and Correlation with Sulfate Release and Acid Mine Drainage Potential from a Gold/Silver Paste Tailing Storage. *Minerals*, 11(12), 1436.
- Lessard, F., Bussière, B., Côté, J., Benzaazoua, M., Boulanger-Martel, V. et Marcoux, L. (2018). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulfurized tailings as cover material. *Journal of Cleaner Production*, 186, 883-893.
- Lévesque, A., Bélanger, N., Poder, T. G., Filotas, É. et Dupras, J. (2020). From white to green gold: Digging into public expectations and preferences for ecological restoration of asbestos mines in southeastern Quebec, Canada. *The Extractive Industries and Society*, 7(4), 1411-1423.

- Li, Z., Sun, F., Jiang, W., Li, X., Jiang, J., Jin, F., Lu, J. et Yang, F. (2024). Bibliometric Analysis of Trends and Research Progress in Acid Mine Drainage Remediation from 1990 to 2023. *Water*, 16(13), 1826.
- Lindsay, M. B., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J. et Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied geochemistry*, 57, 157-177.
- Lindsay, M. B., Wakeman, K. D., Rowe, O. F., Grail, B. M., Ptacek, C. J., Blowes, D. W. et Johnson, D. B. (2011). Microbiology and geochemistry of mine tailings amended with organic carbon for passive treatment of pore water. *Geomicrobiology Journal*, 28(3), 229-241.
- Lindsay, M. B. J., Condon, P. D., Jambor, J. L., Lear, K. G., Blowes, D. W. et Ptacek, C. J. (2009). Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage. *Applied geochemistry*, 24(12), 2212-2221.
- Lopes, G., Li, W., Siebecker, M. G., Sparks, D. L. et Guilherme, L. R. G. (2021). Combining zinc desorption with EXAFS speciation analysis to understand Zn mobility in mining and smelting affected soils in Minas Gerais, Brazil. *Science of the Total Environment*, 754, 142450.
- Loredo-Portales, R., Bustamante-Arce, J., González-Villa, H. N., Moreno-Rodríguez, V., Rio-Salas, R. D., Molina-Freaner, F., González-Méndez, B. et Archundia-Peralta, D. (2020). Mobility and accessibility of Zn, Pb, and As in abandoned mine tailings of northwestern Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21), 26605-26620.
- Lottermoser, B. (2010). Tailings Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. 205-241.
- Lottermoser, B. (2015). Predicting acid mine drainage: past, present, future. *Glückauf Min. Rep*, 151, 480-489.
- Madison, A. S., Tebo, B. M., Mucci, A., Sund, b. et Luther, I. G. W. (2013). Abundant porewater Mn (III) is a major component of the sedimentary redox system. *Science*, 341(6148), 875-878.
- Manero, A., Standish, R. et Young, R. (2021). Mine completion criteria defined by best-practice: A global meta-analysis and Western Australian case studies. *Journal of environmental management*, 282, 111912.
- Maqsoud, A. (2017). Mine site reclamation Challenge through some examples in Québec (Canada). *International Journal of Environmental Science*, 2.
- Maqsoud, A., Bussière, B., Aubertin, M., Potvin, R. et Cyr, J. (2007). Evaluation of the hydraulic residence time in the limestone drains of the Lorraine site, Latulippe, Québec. Dans. Proceeding of the IV international conference on Mining and the Environment, Sudbury.

- Maqsoud, A., Bussière, B., Mbonimpa, M. et Aubertin, M. (2009). *Transient hydrogeological behaviour of a cover with capillary barrier effects*. Canadian Geotechnical Conference and 10th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater speciality Conference, , Halifax, Nova Scotia.
- Maqsoud, A., Diaby, S. et Mbonimpa, M. (2021). Evaluation of mine site reclamation performance using physical models: Case of Ity mine (Ivory coast). *Journal of African Earth Sciences*, 176, 104110.
- Maqsoud, A., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M. et Turcotte, S. (2022). Evaluation of the Performances of a Monolayer Cover with an Elevated Water Table Used for the Reclamation of the Abandoned Aldermac Mine Site (Québec, Canada). *Mining*, 2(1), 65-85.
- Maqsoud, A., Neculita, C. M., Bussière, B., Benzaazoua, M. et Dionne, J. (2016). Impact of fresh tailing deposition on the evolution of groundwater hydrogeochemistry at the abandoned Manitou mine site, Quebec, Canada. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9), 9054-9072.
- Marmier, V. (2024). *Développement d'une méthode de laboratoire pour améliorer la prédiction du drainage neutre contaminé* [Polytechnique Montréal].
- Mauk, J. L., Karl, N. A., Pierson, J. S. et Juan, S. C. A. (2025). *The abandoned mine inventory of the United States—A brief summary* (publication n° 2327-6932).
- Mayer, K. U., Frind, E. O. et Blowes, D. W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, 38(9), 13-11-13-21.
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M. et Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian geotechnical journal*, 40(5), 916-932.
- Mbonimpa, M., Aubertin, M. et Bussière, B. (2011). Oxygen consumption test to evaluate the diffusive flux into reactive tailings: interpretation and numerical assessment. *Canadian geotechnical journal*, 48(6), 878-890.
- McGregor, R., Blowes, D., Jambor, J. et Robertson, W. (1998). Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada. *Environmental Geology*, 36, 305-319.
- McKenna, G. et Dawson, R. F. (1997). Closure planning practice and landscape performance at 57 Canadian and US mines.
- Meite, M., Plante, B., Demers, I., Pabst, T. et Turcotte, S. (2024). *Evolution of Porewater Quality over the First Two Decades Following Reclamation of the Abandoned Lorraine Mine, Quebec (Canada)* [Conference paper]. ICARD 2024.

- Meldrum, J., Jamieson, H. et Dyke, L. (2001). Oxidation of mine tailings from Rankin Inlet, Nunavut, at subzero temperatures. *Canadian geotechnical journal*, 38(5), 957-966.
- Méndez-García, C., Peláez, A. I., Mesa, V., Sánchez, J., Golyshina, O. V. et Ferrer, M. (2015). Microbial diversity and metabolic networks in acid mine drainage habitats. *Frontiers in microbiology*, 6, 475.
- Merkus, H. G. (2009). *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality* (vol. 17). Springer Science & Business Media.
- Mertz, S. (2021). *Devenir de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis un dépôt minier ancien: développement d'un modèle de transport réactif* [Université d'Orléans].
- Miller, A., Wildeman, T. et Figueroa, L. (2013). Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation. *Applied geochemistry*, 37, 57-63.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (1991). *Acid rock drainage prediction manual Report 1.16.1b*. <https://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/1.16.1b.pdf>
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (1996, April). *Guide for predicting water chemistry from waste rock piles* (publication n° 2331-1258).
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (1997). *Review of Soil Cover Technologies for Acid Mine Drainage: A Peer Review of the Waite Amulet and Heath Steele Soil Covers*.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (1999). Review of Passive Systems for Treatment of Acid Mine Drainage.
- Mine environment neutral drainage (MEND). (2001a, January). *5.4.2b Manual, sampling and analysis*.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (2001b, February). *MEND Manual : Prevention and control 2dVolume4_PreventionControll*
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (2004a). *Design, construction and performance monitoring of cover systems for waste rock and tailings*.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (2004b). *Report 10.1. Review of Water Quality Issues in Neutral pH Drainage*.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (2009). *Prediction manual for drainage chemistry from Sulphidic geologic materials. MEND report 1.20. 1. 579 pp. report prepared by CANMET*.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND). (2011). *Climate Change and Acid Rock Drainage - Risks for the Canadian Mining Sector*.

- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCCC). (2020). *Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai*.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). (2025). *Directive 019*
- Ministère des Ressources naturelles et des Forêts (MRNF). (1996). *Conception d'un programme de restauration du site minier Lorraine, Rapport final P428 -Entraco*.
- Ministère des Ressources naturelles et des Forêts (MRNF). (2024). *Restauration des sites miniers sous la responsabilité réelle de l'État*. <https://mrnf.gouv.qc.ca/mines/restauration-mini%C3%A8re/restauration-des-sites-miniers-abandonn%C3%A9s/>
- Ministère des Ressources naturelles et des Forêts (MRNF). (2025). *Restauration des sites miniers abandonnés*. <https://mrnf.gouv.qc.ca/mines/restauration-mini%C3%A8re/restauration-des-sites-miniers-abandonn%C3%A9s/>
- Molson, J., Aubertin, M. et Bussière, B. (2012). Reactive transport modelling of acid mine drainage within discretely fractured porous media: Plume evolution from a surface source zone. *Environmental modelling & software*, 38, 259-270.
- Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B. et Benzaazoua, M. (2008). Geochemical transport modelling of drainage from experimental mine tailings cells covered by capillary barriers. *Applied geochemistry*, 23(1), 1-24.
- Molson, J. W., Fala, O., Aubertin, M. et Bussière, B. (2005). Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *Journal of contaminant hydrology*, 78(4), 343-371.
- Moncur, M., Ptacek, C. J., Blowes, D. et Jambor, J. (2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied geochemistry*, 20(3), 639-659.
- Moncur, M. C., Blowes, D. W. et Ptacek, C. J. (2013). Pore-water extraction from the unsaturated and saturated zones. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 50(10), 1051-1058.
- Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Hayashi, M., Blowes, D. W. et Birks, S. J. (2014). Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada. *Applied geochemistry*, 41, 176-188.
- Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Lindsay, M. B., Blowes, D. W. et Jambor, J. L. (2015). Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover. *Applied geochemistry*, 57, 178-193.
- Monico, L., Cartechini, L., Rosi, F., Nolf, Wout De , Cotte, M., Vivani, R., Maurich, C. et Miliani, C. (2020). Synchrotron radiation Ca K-edge 2D-XANES spectroscopy for studying the stratigraphic distribution of calcium-based consolidants applied in limestones. *Scientific Reports*, 10(1), 14337.

- Monosky, M. et Keeling, A. (2021). Social considerations in mine closure: Exploring policy and practice in Nunavik, Quebec. *Northern Review*, (52), 29–60-29–60.
- Moreno-González, R., Macías, F., Olías, M. et Cánovas, C. R. (2022). Temporal evolution of acid mine drainage (AMD) leachates from the abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain). *Environmental Pollution*, 295, 118697.
- Morin, K. A. et Hutt, N. M. (1994). Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. Dans. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburg, USA.
- Morin, K. A. et Hutt, N. M. (2001). *Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies, Digital Edition*. MDAG Publishing (www. mdag. com), Surrey, British Columbia.
- Morin, K. A., Hutt, N. M., McLean, R. et Bell, L. (1997, July). Comparisons of AMD predictions with historical records. Dans. Proceedings of the workshop on acid mine drainage, Darwin, Northern Territory, Australia, Australian Centre.
- Muyzer, G. et Stams, A. J. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature reviews microbiology*, 6(6), 441-454.
- Mylona, E., Xenidis, A. et Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering*, 13(10-11), 1161-1175.
- Nastev, M. et Aubertin, M. (2000). Hydrogeological modelling for the reclamation work at the Lorraine mine site Québec. Dans. Proc. 1st Joint IAH-CNC-CGS Groundwater Specialty Conference, Montréal. <https://publications.polymtl.ca/27965/>
- Neculita, C. M. et Rosa, E. (2019). A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*, 214, 491-510.
- Neculita, C. M. et 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.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J. et Bussière, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs. *Journal of environmental quality*, 36(1), 1-16.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J. et Bussière, B. (2021). 11 Passive Treatment of Acid Mine Drainage at the Reclamation Stage.
- Neuvill, D. R., De Ligny, D. et Henderson, G. S. (2014). Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 78(1), 509-541.

- Nguegang, B. et Ambushe, A. A. (2025). Sustainable acid mine drainage treatment: A comprehensive review of passive, combined, and emerging technologies. *Environmental Engineering Research*, 30(4), 156-186.
- Nicholls, L. (2025). *Multi-scale geometallurgical characterisation of legacy tailings for sustainable critical metal valorisation: A case study exploring the secondary prospectivity of cobalt*. [The University of Queensland].
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., Cherry, J. A. et Reardon, E. J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian geotechnical journal*, 26(1), 1-8.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W. et Reardon, E. J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1077-1085.
- Nicholson, R. V., Scharer, J. et Anderson, M. (1997). A rapid kinetic technique for measuring the reactivity of sulphide waste rock: The oxygen consumption method. *MEND Project*, 4.
- Nieva, N. E., Bia, G., Garcia, M. G. et Borgnino, L. (2019). Synchrotron XAS study on the As transformations during the weathering of sulfide-rich mine wastes. *Science of the Total Environment*, 669, 798-811.
- Nordstrom, D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid sulfate weathering*, 10, 37-56.
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied geochemistry*, 26(11), 1777-1791.
- Nordstrom, D. K. (2020). Geochemical modeling of iron and aluminum precipitation during mixing and neutralization of acid mine drainage. *Minerals*, 10(6), 547.
- Nordstrom, D. K. et Alpers, C. N. (1997). Geochemistry of acid mine waters.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W. et Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied geochemistry*, 57, 3-16.
- Nordstrom, D. K. et Southam, G. (1999). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals*, 35, 361-390.
- O'Kane, M. (2024). Stories from a quarter century of cover system design: Learnings to inform the future.
- Olds, W. E., Tsang, D. C. W., Weber, P. A. et Weisener, C. G. (2013). Nickel and zinc removal from acid mine drainage: roles of sludge surface area and neutralising agents. *Journal of Mining*, 2013(1), 698031.

- Ortega-Guerrero, A., Cherry, J. A. et Aravena, R. (1997). Origin of pore water and salinity in the lacustrine aquitard overlying the regional aquifer of Mexico City. *Journal of Hydrology*, 197(1-4), 47-69.
- Ortiz-Castillo, J. E., Mirazimi, M., Mohammadi, M., Dy, E. et Liu, W. (2021). The role of microorganisms in the formation, dissolution, and transformation of secondary minerals in mine rock and drainage: A review. *Minerals*, 11(12), 1349.
- Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Zagury, G. et Bussière, B. (2006). The effect of water table elevation on acid mine drainage from reactive tailings: a laboratory and numerical modeling study. Dans. Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD).
- Ouangrawa, M., Aubertin, M., Molson, J. W., Bussière, B. et Zagury, G. J. (2010). Preventing acid mine drainage with an elevated water table: Long-term column experiments and parameter analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 437-458.
- Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B. et Zagury, G. J. (2009). Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Applied geochemistry*, 24(7), 1312-1323.
- Ouranos, H. (2015). Vers l'adaptation. Synthèse des connaissances sur les changements climatiques au Québec.
- Pabst, T. (2011). *Étude expérimentale et numérique du comportement hydro-géochimique de recouvrements placés sur des résidus sulfureux partiellement oxydés* [École polytechnique de Montréal]. WorldCat.org.
- Pabst, T., Aubertin, M., Bussière, B. et Molson, J. (2017a). Experimental and numerical evaluation of single-layer covers placed on acid-generating tailings. *Geotechnical and Geological Engineering*, 35(4), 1421-1438.
- Pabst, T., Bussière, B., Aubertin, M. et Molson, J. (2018). Comparative performance of cover systems to prevent acid mine drainage from pre-oxidized tailings: A numerical hydro-geochemical assessment. *Journal of contaminant hydrology*, 214, 39-53.
- Pabst, T., Molson, J., Aubertin, M. et Bussière, B. (2017b). Reactive transport modelling of the hydro-geochemical behaviour of partially oxidized acid-generating mine tailings with a monolayer cover. *Applied geochemistry*, 78, 219-233.
- Pabst, T. (2021). Elevated water table with monolayer covers. Hard Rock Mine Reclamation. From Prediction to Management of Acid Mine Drainage; Bussière, B., Guittonny, M., Eds
- Padilla, J. T., Selim, H. M. et Gaston, L. A. (2022). *Modeling the sorption of Ni (II) and Zn (II) by Mn oxide-coated sand: Equilibrium and kinetic approaches*.

- Paktunc, A. D. (1999). Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. *Environmental impacts of mining activities: Emphasis on mitigation and remedial measures*, 19-40.
- Parbhakar-Fox, A. et Lottermoser, B. G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, 82, 107-124.
- Parkhurst, D. L. et Appelo, C. A. J. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3: A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Dans U. S. G. Survey (dir.), *Techniques and Methods*.
- Patterson, R., Frape, S., Dykes, L. et McLeod, R. (1978). A coring and squeezing technique for the detailed study of subsurface water chemistry. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 15(1), 162-169.
- Perkins, E., Nesbitt, H., Gunter, W., St-Arnaud, L. et Mycroft, J. (1995). Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acidic drainage from waste rock. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report*, 1(1).
- PerkinElmer Inc. (2000). Optima 3000 DV ICP Optical Emission Spectrometers: User Guide.
- Plante, B. (2010). *Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé* [Université du Québec à en Abitibi-Témiscamingue]. WorldCat.org.
- Plante, B., Schudel, G. et Benzaazoua, M. (2021). Prediction of Acid Mine Drainage. Dans *Hard Rock Mine Reclamation*
- Plumlee, G. S. (1997). The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A: Processes, Techniques, and Health Issues Part B: Case Studies and Research Topics. Dans *The Environmental Geology of Mineral Deposits*.
- Plummer, D., Caya, D., Frigon, A., Côté, H., Giguère, M., Paquin, D., Biner, S., Harvey, R. et De Elia, R. (2006). Climate and climate change over North America as simulated by the Canadian RCM. *Journal of climate*, 19(13), 3112-3132.
- Poretsky, R., Rodriguez-R, L. M., Luo, C., Tsementzi, D. et Konstantinidis, K. T. (2014). Strengths and limitations of 16S rRNA gene amplicon sequencing in revealing temporal microbial community dynamics. *PloS one*, 9(4), e93827.
- Potts, P. J. (2012). A handbook of silicate rock analysis. Springer Science & Business Media
- Potvin, R., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G. J., St-Arnault, M. et Cyr, J. (2009). Efficacité des drains dolomitiques installés au site de l'ancienne mine Lorraine, Témiscamingue, Québec. *Canadian Land Reclamation Association*.

- Proteau, A., Guittonny, M., Bussière, B. et Maqsoud, A. (2020). Aboveground and belowground colonization of vegetation on a 17-year-old cover with capillary barrier effect built on a boreal mine tailings storage facility. *Minerals*, 10(8), 704.
- Proteau, A., Guittonny, M., Bussière, B. et Maqsoud, A. (2020). Oxygen migration through a cover with capillary barrier effects colonized by roots. *Canadian geotechnical journal*, 57(12), 1903-1914.
- Proteau, A., Guittonny, M., Bussière, B. et Maqsoud, A. (2021). Impact of roots on hydrogeological parameters supporting the performance of a cover with capillary barrier effects. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 147(8), 04021069.
- Rahimabadi, P. S., Khodaei, M. et Koswattage, K. R. (2020). Review on applications of synchrotron-based X-ray techniques in materials characterization. *X-Ray Spectrometry*, 49(3), 348-373.
- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussière, B., Benzaazoua, M. et Zagury, G. J. (2017, Jan). Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review [Review]. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 73-91.
- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussière, B., Genty, T. et Zagury, G. r. J. (2018). Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18), 17575-17589.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. et Dutter, R. (2011). *Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R*. John Wiley & Sons.
- Ren, Y., Cao, X., Wu, P. et Li, L. (2023). Experimental insights into the formation of secondary minerals in acid mine drainage-polluted karst rivers and their effects on element migration. *Science of the Total Environment*, 858, 160076.
- Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M. et Gagnon, M. (2020). A geochemical evaluation of a monolayer cover with an elevated water table for the reclamation of the Doyon-Westwood tailings ponds, Canada. *Environmental Earth Sciences*, 79(2), 58.
- Rezaie, B. et Anderson, A. (2020). Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage. *Science of The Total Environment*, 717, 137211.
- Rimstidt, J. D. et Vaughan, D. J. (2003). Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), 873-880.
- Rojo, J., Rivero, R., Romero-Morte, J., Fernández-González, F. et Pérez-Badía, R. (2017). Modeling pollen time series using seasonal-trend decomposition procedure based on LOESS smoothing. *International journal of biometeorology*, 61(2), 335-348.

- Rollinson, H. R. (2014). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Routledge.
- Ross, B. (1990). The diversion capacity of capillary barriers. *Water Resources Research*, 26(10), 2625-2629.
- Roy, T. (2023). *Comportement hydrogéochimique de rejets miniers issus de pegmatites à spodumène* [Ecole Polytechnique, Montreal (Canada)].
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1-2), 5-23.
- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M. et Isaure, M.-P. (2008). Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied geochemistry*, 23(5), 1299-1324.
- Sánchez-España, J., Yusta, I. et Díez-Ercilla, M. (2011). Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied geochemistry*, 26(9-10), 1752-1774.
- Schoepfer, V. A. et Burton, E. D. (2021). Schwertmannite: A review of its occurrence, formation, structure, stability and interactions with oxyanions. *Earth-Science Reviews*, 221, 103811.
- Schrenk, M. O., Edwards, K. J., Goodman, R. M., Hamers, R. J. et Banfield, J. F. (1998). Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: implications for generation of acid mine drainage. *Science*, 279(5356), 1519-1522.
- Seal II, R. R. et Foley, N. K. (2002). *Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types*
- Sherlock, E. J., Lawrence, R. W. et Poulin, R. (1995). On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25(1), 43-54.
- Shrestha, S. et Kazama, F. (2007). Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environmental modelling & software*, 22(4), 464-475.
- Sibrell, P. L., Chambers, M. A., Deaguero, A. L., Wildeman, T. R. et Reisman, D. J. (2007). An innovative carbonate coprecipitation process for the removal of zinc and manganese from mining impacted waters. *Environmental Engineering Science*, 24(7), 881-896.
- Simard, M. (2018). L'industrie minière au Québec: situation, tendances et enjeux. *Études canadiennes/Canadian Studies. Revue interdisciplinaire des études canadiennes en France*, (85), 193-217.
- Simate, G. S. et Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of environmental chemical engineering*, 2(3), 1785-1803.

- Singer, D. M., Herndon, E., Cole, K., Koval, J. et Perdrial, N. (2020). Formation of secondary mineral coatings and the persistence of reduced metal-bearing phases in soils developing on historic coal mine spoil. *Applied geochemistry*, 121, 104711.
- Singer, P. C. et Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121-1123.
- Situm, A., Beam, J. C., Hughes, K. A., Rowson, J., Crawford, A. et Grosvenor, A. P. (2020). Analysis of low concentration U species within U mill tailings using X-ray microprobe. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 244, 146992.
- Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F. et McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *The Extractive Industries and Society*, 6(1), 241-249.
- Smieska, L., Guerinot, M. L., Hoal, K. O., Reid, M. et Vatamaniuk, O. (2023). Synchrotron science for sustainability: life cycle of metals in the environment. *Metallomics*, 15(8).
- Smirnova, E., Bussière, B., Tremblay, F. et Bergeron, Y. (2011). Vegetation succession and impacts of bioinvasion on covers used to limit acid mine drainage. *Journal of environmental quality*, 40(1), 133-143.
- Smith, J., Sheridan, C., Dyk, L. v. et Harding, K. G. (2022). Critical evaluation of the chemical composition of acid mine drainage for the development of statistical correlations linking electrical conductivity with acid mine drainage concentrations.
- Smith, L. J., Paktunc, D. et Blowes, D. W. (2021). Trace elements in sulfides and release to porewater from sulfide oxidation in a historical waste-rock pile, Ontario, Canada. *Applied geochemistry*, 126, 104899.
- Sracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R. et Nicholson, R. V. (2004). Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada. *Journal of contaminant hydrology*, 69(1-2), 45-71.
- Stormont, J. (1996). The effectiveness of two capillary barriers on a 10% slope. *Geotechnical & Geological Engineering*, 14, 243-267.
- Stormont, J. C. et Anderson, C. E. (1999). Capillary barrier effect from underlying coarser soil layer. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 125(8), 641-648.
- Strange, R. W. et Feiters, M. C. (2008). Biological X-ray absorption spectroscopy (BioXAS): a valuable tool for the study of trace elements in the life sciences. *Current opinion in structural biology*, 18(5), 609-616.
- Stumm, W. et Morgan, J. (1996). Water chemistry. *Encyclopedia of Environmental science*, 3, 1142-1161.

- Sullivan, A. B. et Drever, J. I. (2001). Spatiotemporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage. *Journal of Hydrology*, 252(1-4), 237-250.
- Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R. et Webb, S. M. (2004). Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32(1), 287-328.
- Teillaud, S. J. (2025). *Préconcentration du Co et de l'As par des procédés minéralurgiques et l'agromine à partir de résidus miniers âgés: impact des contraintes physico-chimiques et minéralogiques* [Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Tessier, A., Campbell, P. G. et Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tibble, P. et Nicholson, R. (1997). Oxygen consumption on sulphide tailings and tailings covers: measured rates and applications. Dans. *Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver, BC.
- Tibshirani, R. J. et Efron, B. (1993). An introduction to the bootstrap. *Monographs on statistics and applied probability*, 57(1), 1-436.
- Villeneuve, M. (2004). *Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétique* [École Polytechnique de Montréal].
- Vu, M., Blanchard, P. et Staff, B. B. (2024). *BioXAS User Operation Manual for BioXAS-MAIN Beamline*.
- Vualu Ibula Mambenga, P. (2020). *Approche de caractérisation géochimique et géo-environnementale d'un projet minier dans le contexte de fond géochimique naturellement élevé et/ou anthropisé: application aux secteurs miniers Siscoe-Sullivan-Marban, Val-d'Or, Canada* [Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Walker, S. R., Jamieson, H. E., Lanzirotti, A., Andrade, C. F. et Hall, G. E. (2005). The speciation of arsenic in iron oxides in mine wastes from the Giant gold mine, NWT: Application of synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale. *The Canadian Mineralogist*, 43(4), 1205-1224.
- Webster, R. et Oliver, M. A. (2007). *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons.
- Wilson, D., Amos, R. T., Blowes, D. W., Langman, J. B., Ptacek, C. J., Smith, L. et Sego, D. C. (2018). Diavik waste rock project: A conceptual model for temperature and sulfide-content dependent geochemical evolution of waste rock–Laboratory scale. *Applied geochemistry*, 89, 160-172.
- Wu, T., Chen, H., Yang, M. et Zhu, W. (2025). A mine drainage-polluted river case study: microbial mediated formation of secondary minerals and their selective fixation of toxic metals. *Environmental Earth Sciences*, 84(14), 416.

- Yang, Y. et Chen, M. (2025). A Review of Application of Synchrotron-Based X-Ray Techniques in Sulfide Mineral (Bio) leaching. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1-27.
- Zappala, L., Clay, M., Nicolson, L., Dunlop, J. et Purtill, J. (2025). Mine waste cover system trials—a literature review: Technical Paper *Brisbane: Office of the Queensland Mine Rehabilitation Commissioner, Queensland Government*.
- Zhan, J., Maqsoud, A., Bussière, B., Mbonimpa, M. et Aubertin, M. (2009). Transient hydrogeological behaviour of the LTA cover with capillary barrier effects.
- Zhang, A., Bain, J. G., Schmall, A., Ptacek, C. J. et Blowes, D. W. (2023). Geochemistry and mineralogy of legacy tailings under a composite cover. *Applied geochemistry*, 159, 105819.
- Zhang, A., Wilson, D., Ptacek, C. J. et Blowes, D. W. (2024). Reactive transport modelling of tailings hydrogeochemistry under a composite cover. *Journal of contaminant hydrology*, 261, 104290.

ANNEXE A PROTOCOLE DE PRÉLÈVEMENT DES SOUS-ÉCHANTILLONNAGE DES CAROTTES DE RÉSIDUS ET RÉSULTATS D'OBSERVATIONS VISUELLES

1. Objectif

L'objectif de ce protocole est de documenter et justifier la démarche utilisée pour le prélèvement des sous-échantillons dans les carottes issues des quatre forages réalisés sur le parc à résidus oxydés de Lorraine restauré par CEBC. Le sous-échantillonnage visait à identifier des zones hydro-géochimique contrastées (oxydation superficielle, zone de transition, interface nappe etc.) afin de mieux représenter et décrire les processus de transformation géochimique et microbiologique dans un contexte d'environnement minier restauré.

2. Log visuel des carottes et identification des intervalles d'intérêt

Avant toute analyse, chaque carotte a fait l'objet d'un log visuel détaillé (« core logging ») documentant les observations de couleur, texture, humidité apparente, granulométrie, cimentation ferrique, et présence de matière organique / débris végétaux. Cette démarche est couramment utilisée en environnement minier pour repérer les transitions géochimiques verticales et sélectionner des intervalles à analyser (couleur, texture, etc.) tout en réduisant les biais liés à l'hétérogénéité naturelle du matériel étudié. Cette étape s'apparente à des approches publiées où des carottes de résidus sont décrites visuellement puis subdivisées en strates ou couches pour l'analyse géochimique et minéralogique, comme dans les travaux de DeSisto *et al.*, 2017 sur les résidus aurifères historiques en Nouvelle-Écosse (profil vertical détaillé des carottes) et des études de Zhang *et al.*, 2023 sur des résidus recouverts au Canada (Zhang *et al.*, 2023).

Les segments non retenus présentaient une homogénéité visuelle et texturale uniforme, justifiant l'absence de prélèvement spécifique.

2.1 Sortie des carottes

- Sortir les sections du moins au plus profond. Le capuchon noir signifiait le haut de la section
- Préparer des pyrex : coller un petit tape sur le côté représentant le haut de la section (capuchon noir).

- Ouvrir la carotte à l'aide de la scie électrique pour extraire la section dans le tube en PVC. Minimiser au mieux les pertes.



Figure A.1 Les étapes de l'ouverture des carottes : Carotte congelée (A), résidus sortis du tube de carottage (B) et protection des échantillons de résidus par un film plastique (C)

2.2 Traitement des sections

- Prendre des photos de la section avec une étiquette et une mesure.
- Analyser la section : description des différentes lithologies visualisées.
- TEM : Mesure de la masse humide de la section ou des différentes lithologies de la section s'il y en a plusieurs. La /les mettre à l'étuve plusieurs jours (bien étiqueter).
- Garder 6 sections/ 6 parties de section définies préalablement et réparties uniformément en profondeur (sous la CEBC) pour les mesures d'eaux interstitielles et les garder étiqueter dans le congélateur sous film protecteur le plus rapidement possible pour éviter la perte d'eaux et l'interaction avec l'air et l'oxygène.

2.3 Post-extraction des sections

- Faire l'extraction des eaux pore à l'aide de la presse électromagnétique MTS 10/GL
- Faire les mesure de pH, EC et ORP et transmettre le échantillons pour analyses ICP et CI.
- Mettre le tout venant des échantillons (résidus) à l'étuve dans des sacs.
- Prendre 5g du tout venant de chaque sac et préparer des fioles ICP (écrire au crayon sur les fioles et pas mettre des étiquettes).
- Faire en parallèle les fichiers Excel et les dessins de log.

3. Préparation des segments avant sous-échantillonnage

Les intervalles ciblés visuellement ont été séchés puis homogénéisés avant sous-échantillonnage, conformément aux pratiques standards en géochimie environnementale visant à réduire l'hétérogénéité intra-échantillon et à assurer la représentativité des aliquotes analysées (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Blowes *et al.*, 2014; Bussiere, 2007). Les procédures de séchage, de désagrégation et d'homogénéisation sont ainsi couramment recommandées dans les protocoles de caractérisation géochimique et les guides MEND afin de garantir une distribution uniforme des phases réactives et de minimiser les biais analytiques liés à l'hétérogénéité des matériaux (Mine environment neutral drainage (MEND), 2001a, 2009).

FL03 0-30

Description :

Sur 19cm, on retrouve l'upper layer de la CEBC. Elle est constituée de sable moyen à grossier et de graviers (clastes de granite rose subarrondis) plurimillimétriques à pluricentimétriques voir presque décimétriques à la base.

En dessous se trouve le début de la middle layer de la CEBC, constituée de silt (granulométrie fine), de couleur grise sombre avec une légère teinte verdâtre lorsque humide.

Longueur section : 30cm



Figure A.2 Exemple de préparation des sous-échantillons de la section 0-30cm dans la carotte de forage 3 (FL03)

4. Critères de sous-échantillonnage

4.1 Couche oxydée superficielle

La documentation de cette zone est essentielle pour comprendre l'héritage du DMA ainsi que les gradients d'altération verticale. De nombreuses études sur les résidus miniers ont montré que les profils verticaux présentent une zonation géochimique bien définie dans les premiers décimètres, avec un front d'oxydation distinct séparant les matériaux oxydés des résidus frais (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Bussière *et al.*, 2005; Jambor *et al.*, 2003). Ces gradients verticaux, contrôlés par la diffusion de l'oxygène et les conditions hydriques, justifient un sous-échantillonnage ciblé des horizons superficiels afin d'améliorer l'interprétation des processus hydrogéochimiques (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Nicholson *et al.*, 1989).

4.2 Front d'oxydation et zone de transition

Le front d'oxydation constitue une interface géochimique clé marquée par des transitions rapides des conditions redox avec la profondeur, se traduisant par des variations de couleur, de minéralogie secondaire et de gradients de pH et d'éléments. Cette zonation verticale des résidus miniers est souvent documentée et utilisée pour interpréter les processus d'oxydation et de génération du DMA (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Bernd Lottermoser, 2010). L'échantillonnage de cette zone permet de cibler les horizons réactifs nécessitant une caractérisation fine, notamment dans les contextes de restauration (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; International Network for Acid Prevention (INAP), 2009; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2001b).

4.3 Frange capillaire

La frange capillaire, interface entre zones saturées et non saturées, constitue un milieu hydrique réactif où coexistent diffusion de l'O₂ et transport de solutés, favorisant des conditions redox dynamiques. Dans les résidus miniers, cette zone contrôle en partie l'oxydation des sulfures et la distribution des espèces dissoutes le long des profils verticaux (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Bussière, 2007). Son sous-échantillonnage est donc essentiel pour capter l'effet de la saturation partielle sur les signatures géochimiques et les processus de génération du DMA (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009; Molson *et al.*, 2005).

4.4 Interface de la nappe phréatique

L'interface nappe et résidus constitue une zone hydrogéochimique majeur contrôlant les flux d'eau, les conditions redox et le transport des métaux (e.g., Elberling et Nicholson, 1996; Molson *et al.*,

2005). Une analyse autour de cette zone est essentielle pour identifier mécanismes géochimique associés à la présence d'eau libre (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Bussiere, 2007; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009).

4.5 Résidus profonds supposés frais

Les résidus en profondeur constituent généralement des matériaux peu affectés par l'oxydation récente et servent de référence géochimique. Les profils verticaux montrent une diminution marquée de l'altération avec la profondeur, avec des résidus plus frais sous le front d'oxydation (e.g., Blowes *et al.*, 2014; Jambor *et al.*, 2003; Nicholson *et al.*, 1989). L'échantillonnage de ces résidus est essentiel pour évaluer retracer l'historique d'oxydation, évaluer la post-restauration et comprendre les gradients géochimiques (e.g., Aubertin, Bussière et Bernier, 2002; Bussiere, 2007; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2001b, 2009)

4.6 Positions aléatoires contrôlées (microbiologie associée)

Des approches intégrées couplant sous-échantillonnage géochimique et microbiologique (aléatoire ou systématique) sont utilisées pour explorer les interactions biogéochimiques dans les résidus miniers. La distribution microbienne y est fortement structurée par les gradients géochimiques verticaux, nécessitant une cohérence des niveaux d'échantillonnage entre chimie et biologie (e.g., Johnson et Hallberg, 2003; Kuang *et al.*, 2016; Méndez-García *et al.*, 2015)

4.7 Présence de débris végétaux

La matière organique influence la chimie des pores en modulant la complexation des métaux et les processus redox via l'activité microbienne (Gadd, 2010; Johnson et Hallberg, 2003). Dans les résidus miniers, la présence de matières organiques peut modifier la distribution des métaux, la structuration verticale des communautés microbiennes et des gradients géochimiques (e.g., Blowes *et al.*, 1998; Courchesne *et al.*, 2021; Lindsay *et al.*, 2011). Son identification justifie un sous-échantillonnage ciblé pour comprendre la variabilité géochimique locale (e.g., Bernd Lottermoser, 2010; Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2009)

5. Résultats d'observations visuelles des carottes forages

Cette section présente des schémas illustratifs des résultats d'observations visuelles des carottes forages 1,2,3 et 4.

La figure 3 montre le schéma d'une coupe nord-sud du transect des points de forage réalisés sur le site de résidus miniers de Lorraine. Après le démontage des carottes de forage et une observation visuelle détaillée des résidus, quatre zones principales ont été identifiées selon leur degré d'oxydation : zones oxydées (couleur ocre), zones partiellement oxydées (couleur ocre grise), zones non oxydées (couleur grise) et zones de résidus mélangés à de la matière organique ou de l'argile.

Le profil des carottes de résidus reste spécifique et varie selon l'emplacement du forage. Globalement, le front d'oxydation est perceptible au-delà de 2 m sur tous les forages et apparaît plus marqué en profondeur à l'approche du secteur sud, près de la digue. La figure 4 présente une description visuelle de chaque zone sous forme de carottage.

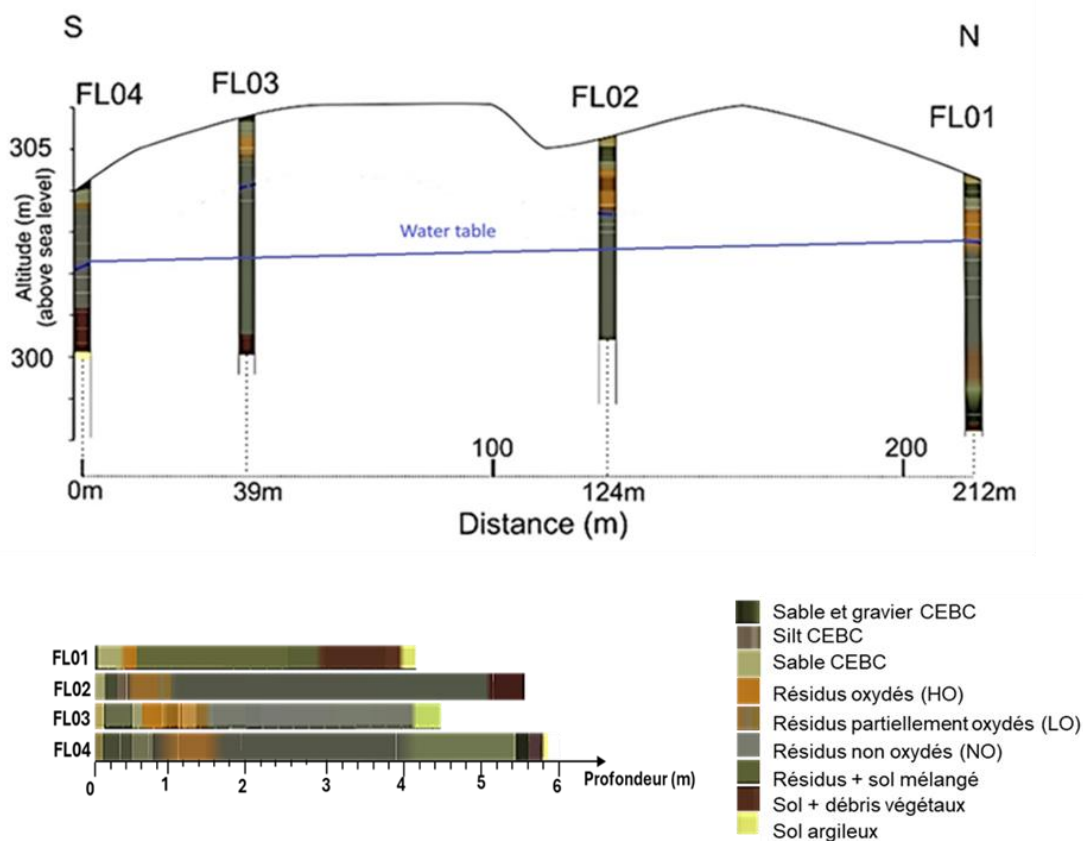
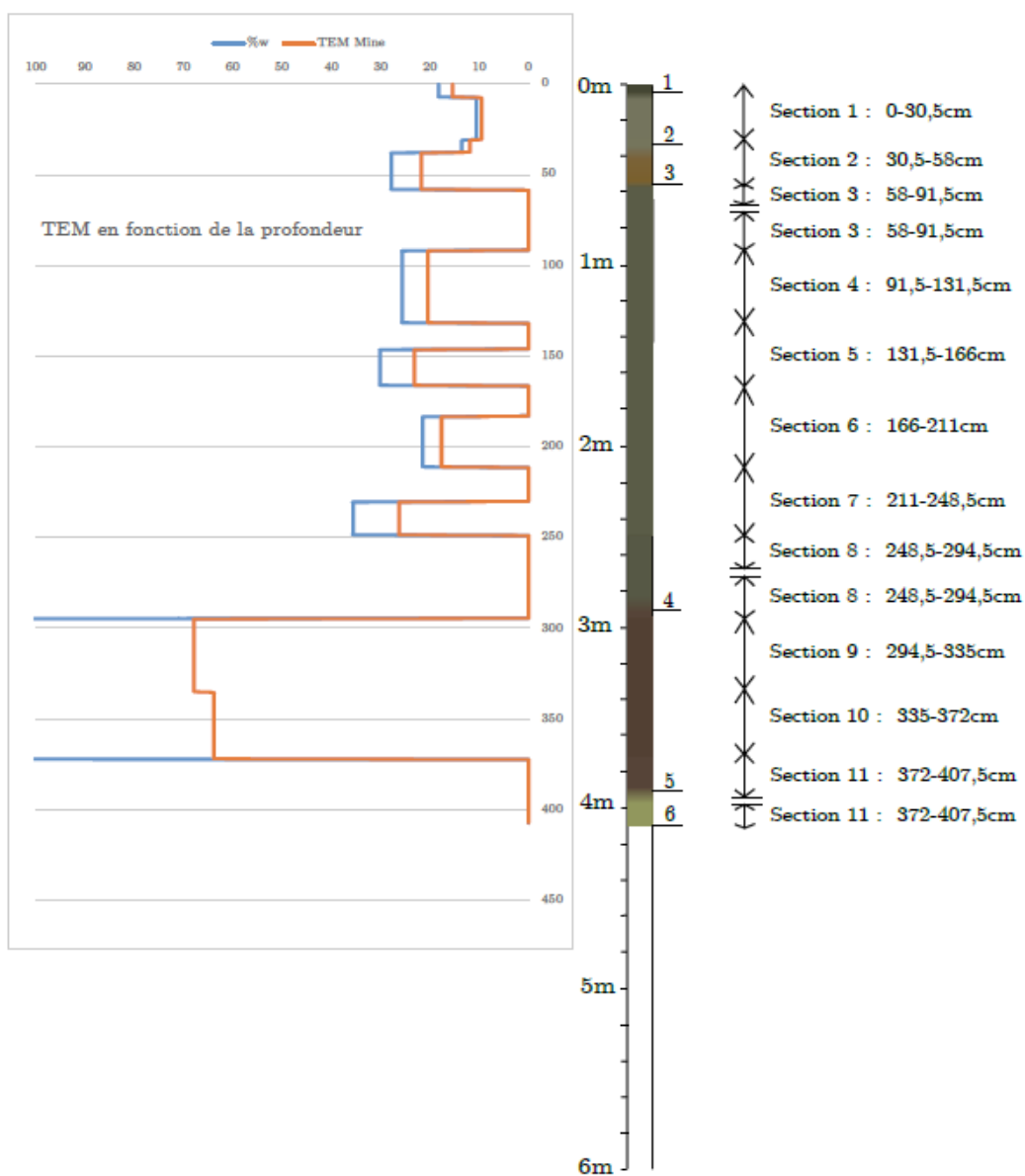


Figure A.3 Coupe transversale (SN) illustrant les observations visuelles des carottes du transect de forages

FORAGE 1



1 : Silt de la CEBC

2 : Sable de la CEBC

3 : Mélange sable, matière organique et résidus partiellement oxydés

4 : Résidus à granulométrie hétérogène

5 : Sol organique (humus, copeaux de bois),

6 : Sol minéral (argileux, avec traces d'oxydes)

— : Prélèvements bactériologiques (68-73cm ; 268,5-273,5cm ; 392-397cm)

Figure A.4 Profil vertical lithologique et distribution de la teneur en eau (TEM) en fonction de la profondeur dans les résidus miniers restaurés par CEBC du forage 1 (FL01)

FORAGE 2

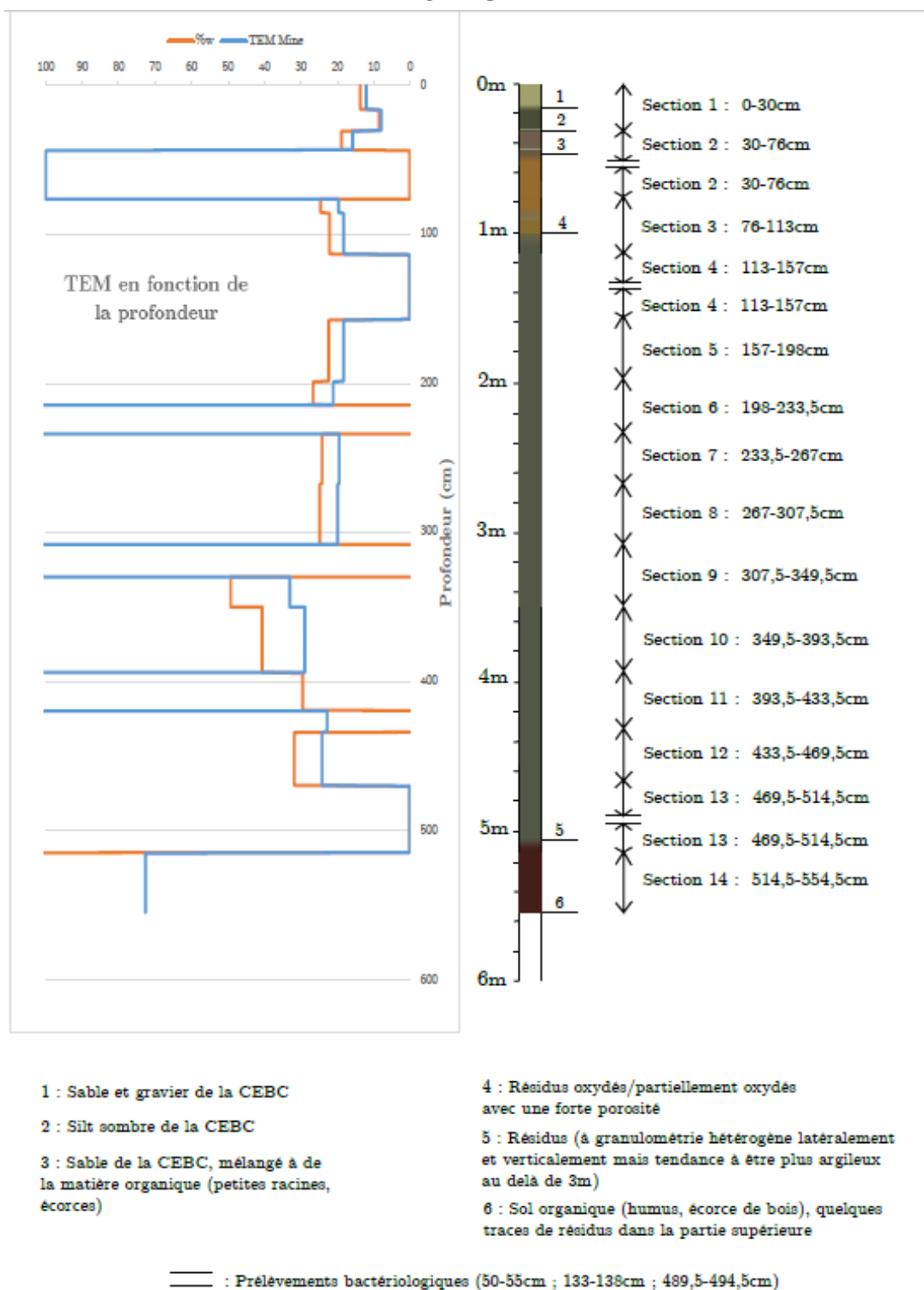


Figure A.5 Profil vertical lithologique et distribution de la teneur en eau (TEM) en fonction de la profondeur dans les résidus miniers restaurés par CEBC du forage 2 (FL02)

FORAG 3

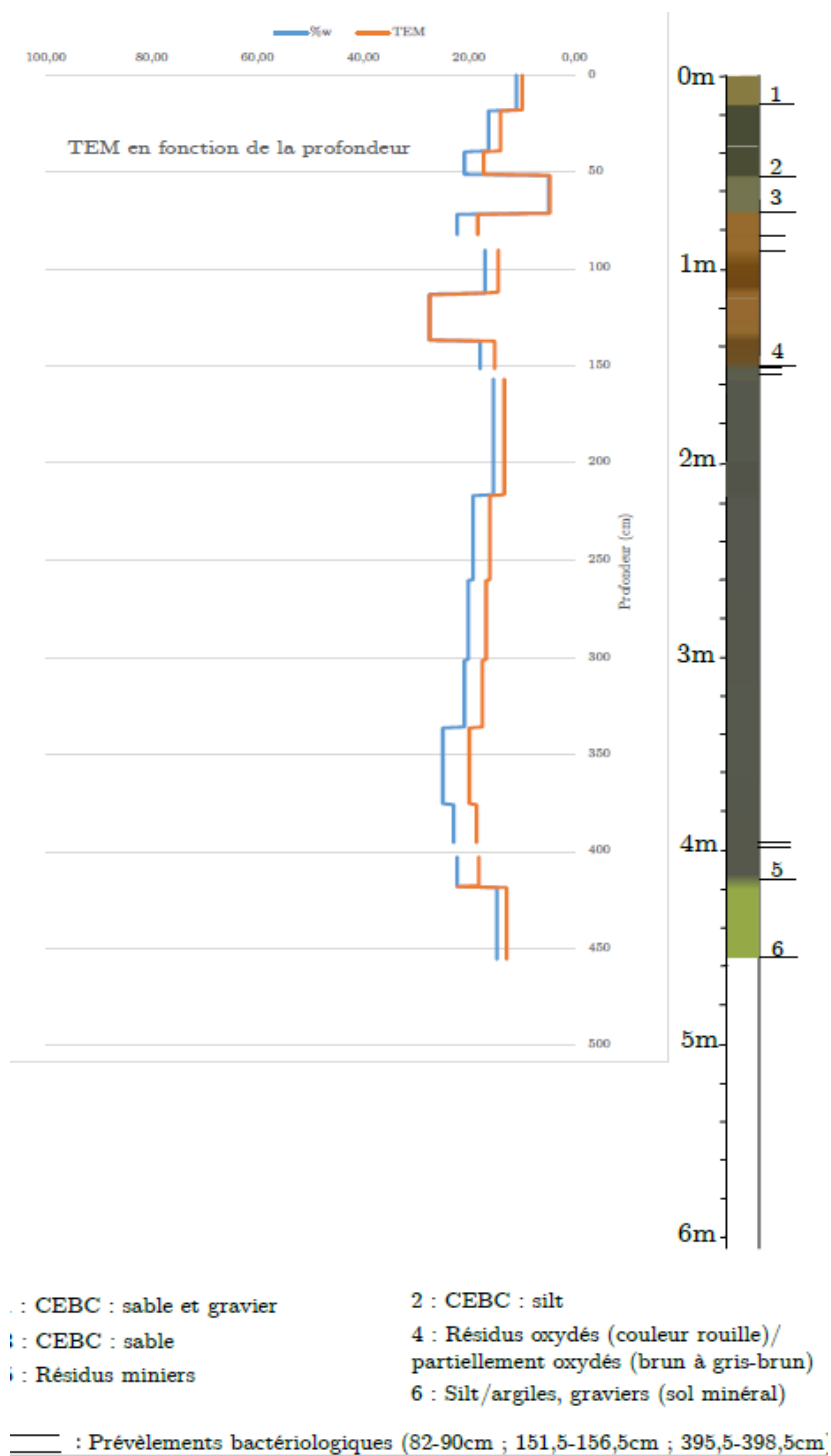


Figure A.6 Profil vertical lithologique et distribution de la teneur en eau (TEM) en fonction de la profondeur dans les résidus miniers restaurés par CEBC du forage 3 (FL03)

FORAGE 4

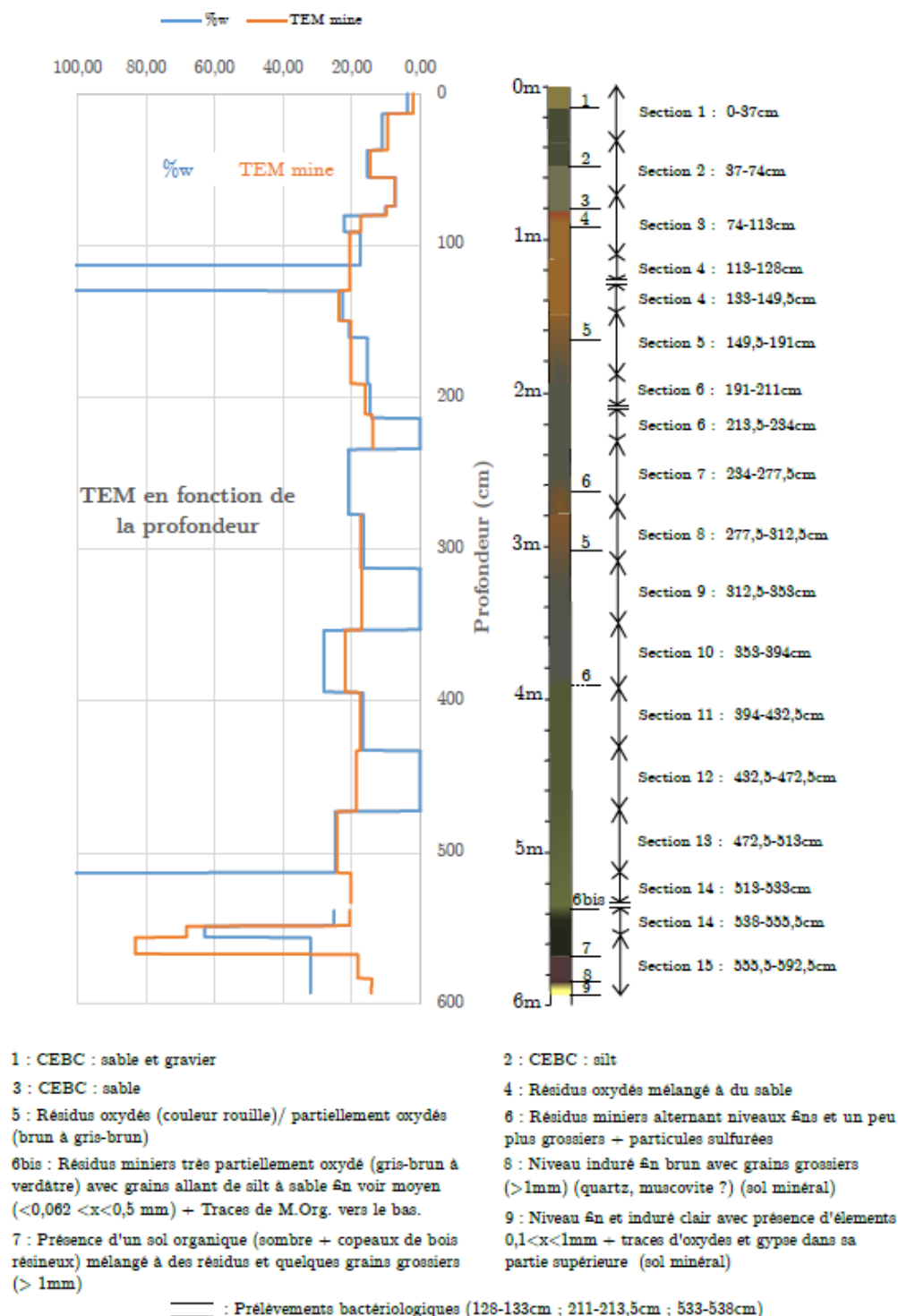


Figure A.7 Profil vertical lithologique et distribution de la teneur en eau (TEM) en fonction de la profondeur dans les résidus miniers restaurés par CEBC du forage 3 (FL03)

ANNEXE B PARAMÈTRES DE MISE EN PLACE DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX POUR CHAQUE COLONNE

Tableau B Calcul des paramètres de mise en place des différents matériaux pour chaque colonne

Résidus frais

Paramètres initiaux		Teneur en eau de mise en place	
Gs:	3.16 g/cm ³	Tare:	1 g
e:	0.67	Tare+Mh:	2 g
Diamètre:	14.00 cm	Tare+Ms:	2 g
Aire:	153.94 cm ²	Me:	0 g
Hauteur:	11 cm	Ms:	1 g
Vol tot.:	1693.32 cm ³	W%:	0.00%
Paramètres calculés			
Vs:	1016.40 cm ³	Ms:	3211.82 g
Vv:	676.92 cm ³	Mh:	3211.82 g
Ve:	0.00 cm ³	W%vol:	0.00%

Résidus partiellement oxydés

Paramètres initiaux		Teneur en eau de mise en place	
Gs:	3.09 g/cm ³	Tare:	1 g
e:	0.67	Tare+Mh:	2 g
Diamètre:	14.00 cm	Tare+Ms:	2 g
Aire:	153.94 cm ²	Me:	0 g
Hauteur:	4 cm	Ms:	1 g
Vol tot.:	615.75 cm ³	W%:	0.00%
Paramètres calculés			
Vs:	369.60 cm ³	Ms:	1142.06 g
Vv:	246.15 cm ³	Mh:	1142.06 g
Ve:	0.00 cm ³	W%vol:	0.00%

Résidus oxydés

Paramètres initiaux		Teneur en eau de mise en place	
Gs:	3.07 g/cm ³	Tare:	1 g
e:	0.67	Tare+Mh:	2 g
Diamètre:	14.00 cm	Tare+Ms:	2 g
Aire:	153.94 cm ²	Me:	0 g
Hauteur:	5 cm	Ms:	1 g
Vol tot.:	769.69 cm ³	W%:	0.00%
Paramètres calculés			
Vs:	462.00 cm ³	Ms:	1418.34 g
Vv:	307.69 cm ³	Mh:	1418.34 g
Ve:	0.00 cm ³	W%vol:	0.00%

e=n/(1-n)

Indice des vides (e) et porosité (n)

Tableau B Calcul des paramètres de mise en place des différents matériaux pour chaque colonne (suite)

Sables

Paramètres initiaux		Teneur en eau de mise en place	
Gs:	2.70 g/cm ³	Tare:	642.41 g
e:	0.64	Tare+Mh:	8740 g
Diamètre:	14.00 cm	Tare+Ms:	8229 g
Aire:	153.94 cm ²	Me:	511 g
Hauteur:	10 cm	Ms:	7586.59 g
Vol _{tot} :	1539.38 cm ³	W%:	6.74%
Paramètres calculés			
Vs:	938.65 cm ³	Ms:	2534.35 g
Vv:	600.73 cm ³	Mh:	2705.05 g
Ve:	170.70 cm ³	W%vol:	11.09%

Silt

Paramètres initiaux		Teneur en eau de mise en place	
Gs:	2.80 g/cm ³	Tare:	647.57 g
e:	0.62	Tare+Mh:	7825 g
Diamètre:	14.00 cm	Tare+Ms:	6909 g
Aire:	153.94 cm ²	Me:	916 g
Hauteur:	10 cm	Ms:	6261.43 g
Vol _{tot} :	1539.38 cm ³	W%:	14.63%
Paramètres calculés			
Vs:	950.23 cm ³	Ms:	2660.66 g
Vv:	589.15 cm ³	Mh:	3049.89 g
Ve:	389.23 cm ³	W%vol:	25.29%

ANNEXE C EVOLUTION OF POREWATER QUALITY OVER THE FIRST TWO DECADES FOLLOWING RECLAMATION OF THE ABANDONED LORRAINE MINE, QUEBEC (CANADA)

Mohamed Meite¹, Benoit Plante¹, Isabelle Demers¹, Thomas Pabst² and Sophie Turcotte³

¹ Institut de recherche mines et environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, QC, Canada, meim06@uqat.ca, planteb@uqat.ca, demersi@uqat.ca

² Norwegian Geotechnical Institute, Oslo, Norway, thomas.pabst@ngi.no

³ Direction de la restauration des sites miniers, Ministère des Ressources naturelles et des Forêts, QC, Canada, sophie.turcotte@mrnf.gouv.qc.ca

ABSTRACT

Reclamation of potentially acid-generating tailings storage facilities can be achieved by using cover systems aiming to limit oxygen ingress to the tailings and thus limiting the acid-generating reactions. Reclamation of abandoned highly oxidized acid-generating tailings represent an additional challenge. Indeed, although limiting oxygen ingress to the tailings decreases sulfide oxidation and acid-generation, it also induces geochemical conditions that are more reducing, destabilizing the accumulated oxyhydroxides and solubilizing the associated contaminants, therefore increasing dissolved metal loadings compared to the pre-reclamation water quality. Consequently, mine water treatment requirements for the contaminated post-reclamation interstitial water are difficult to predict. The highly oxidized acid-generating tailings of the abandoned Lorraine mine (Québec), which operated in the 1960s, were reclaimed in 1999-2000 using a cover system with capillary barrier effects that was proven successful in limiting oxygen ingress to the tailings. The evolution of the water quality over the last 23 years will be presented and discussed in this paper. These monitoring results provide a unique opportunity to evaluate the concomitant phenomena controlling post-reclamation water quality of highly oxidized acid-generating tailings. Results suggest that sulfide oxidation gradually decreased following reclamation, and that secondary oxyhydroxide minerals contributed to the release of iron and other dissolved metals. The results of this study will be useful for practitioners involved in the reclamation of acid-generating tailings and in the planning of water treatment needs for highly oxidized acid-generating sites.

Key Words: mine reclamation, acid mine drainage, water quality assessment, abandoned tailings ponds

INTRODUCTION

Environmental stewardship has emerged as a growing concern across industrial sectors. Rehabilitation of abandoned mining sites, particularly those affected by acid mine drainage (AMD), remains a major environmental challenge. AMD results from oxidation of sulfide minerals present in mining waste exposed to air and water. It manifests as acid drainage water characterised by low pH, and high concentrations of metals and sulfates (Aubertin, Bussière et Bernier, 2002). The evolution of surface and groundwater quality from oxidized mining sites is a major issue (Bussière *et al.*, 2009; Galhardi et Bonotto, 2016; Nordstrom, 2011). Over the past decades, some research and engineering practices have been undertaken to reclaim abandoned oxidized mines sites in Canada. Various reclamation methods have been developed with the aim of limiting oxygen ingress to the wastes, such as cover systems with capillary barrier effects (CCBE) and the elevated water table with monolayer cover. These reclamation techniques continue to demonstrate their effectiveness in mitigating oxidation of sulfide minerals (Bussière et Guittonny, 2020; Bussière *et al.*, 2009). However, for some abandoned sites where sulfide mineral oxidation legacy in mining waste is very long, often over 30 years, achieving reclamation objectives can be slow. In many cases, the significant oxidation liability observed on abandoned sites results in an extensive zone of low pH pore water containing high elemental concentrations, which continues to affect groundwater quality several years after the site has been capped (Maqsoud *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2023). Therefore, for acid-generating pre-oxidized sites, reclamation using an oxygen barrier-type cover system should necessarily incorporate a treatment system to address already contaminated pore waters exfiltrating, aiming to achieve water quality compliance with prevailing regulations (Bussière *et al.*, 2005; Neculita *et al.*, 2021). Several studies have been conducted to implement optimal passive treatment systems for sustainable reclamation of oxidized mining sites (Genty, 2012; Jouini *et al.*, 2020). For example, the multi-unit passive treatment system implemented at the reclaimed Lorraine site in Quebec has on average removed 93% of iron from the effluent. Nevertheless, interstitial waters remain contaminated (Genty *et al.*, 2016). Furthermore, after reclamation, some sites like Lorraine may present variable redox conditions across the reclaimed area. The groundwater table position and geotechnical properties of covers can either promote or limit the dissolution of accumulated secondary minerals (Genty *et al.*, 2016; Rakotonimaro *et al.*, 2018). Considering the results achieved in reclaiming oxidized mining sites and particularly the stakeholders' expectations regarding the rapid achievement of reclamation

objectives, a thorough understanding of the factors controlling the geochemistry of interstitial waters in reclaimed AMD-generating oxidized sites is necessary for designing effective reclamation plans for such sites.

Reclamation History of the Lorraine Mine Site

The site of the former Lorraine mine is located between the villages of Belleterre and Latulipe, in the Témiscamingue region of Quebec, about 130 km south of Rouyn-Noranda (Figure 1).

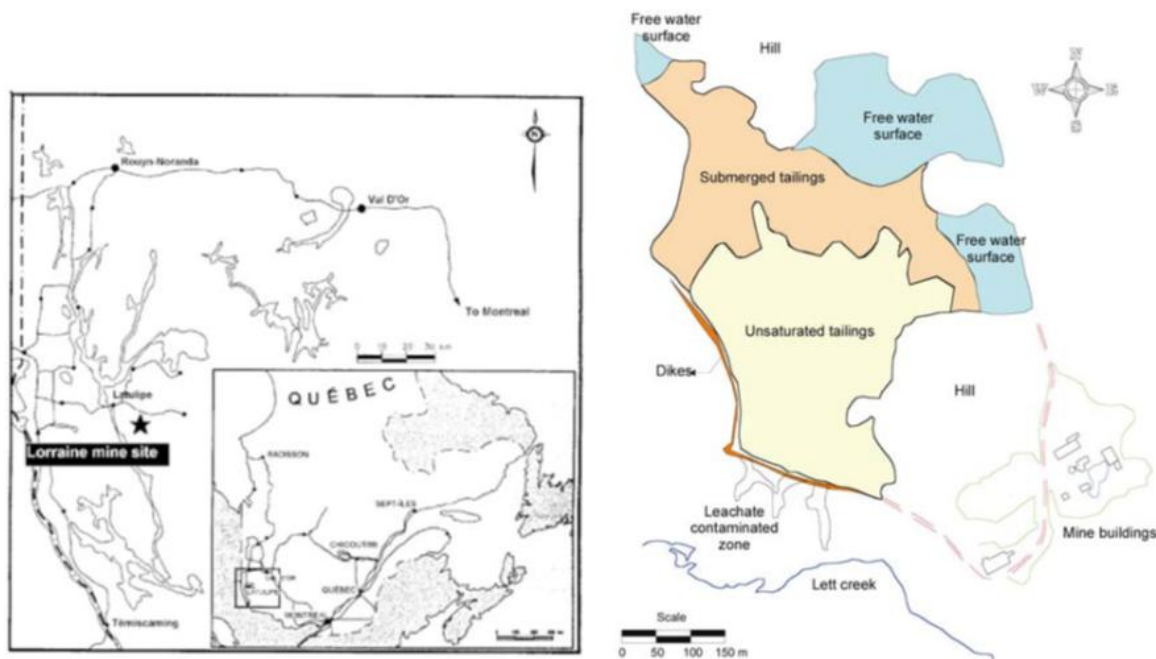


Figure C.1. Lorraine mine site localisation (Bussière *et al.*, 2009)

In this former mine, the ore contained mainly pyrrhotite with pyrite, chalcopyrite and pentlandite. The Lorraine mine operated from 1964 to 1968 and was abandoned for three decades. The tailings storage facility (TSF) generated AMD and sulfate (2700 mg/L), Fe (7000 mg/L), Ni (11 mg/L) and Zn (0.3 mg/L) contamination. The site consists of a 15.5 ha pond containing approx. 600,000 tonnes of acid-generating tailings stored under variable redox conditions on the site. The water table outcrops in the northern part of the site, while in the southern part it lies a few meters below the surface. These two zones are separated by an intermediate zone where the tailings are subject to a gradual rise in the water table from south to north (Genty *et al.*, 2016).

Research Completed as Part of Lorraine Mine Reclamation

The Lorraine site was reclaimed by the Ministry Natural Resources and Forests (MRNF) in 1999-2000. This reclamation plan, aimed at controlling generation of AMD and reducing associated contamination, was carried out in several stages:

- the installation of a CCBE, which limited oxygen flux in line with the design criterion (between 20 and 40 g O₂.m⁻².day⁻¹), and in some cases even lower (Bussière *et al.*, 2009);
- three dolomitic drains (Dol-1, 2, 3) were built south of the tailing's facility, downstream of the dike, to treat effluent contaminated by AMD collected at its bottom. The CCBE, acting as an oxygen barrier, prevents further oxidation of the tailings, but the AMD generated prior to installation must be treated.
- Piezometers have also been installed throughout the CCBE to monitor changes in water quality in the tailings, as shown identified PO-1 to PO-9 in Figure 2 (Bernier *et al.*, 2001; Robin Potvin *et al.*, 2009).

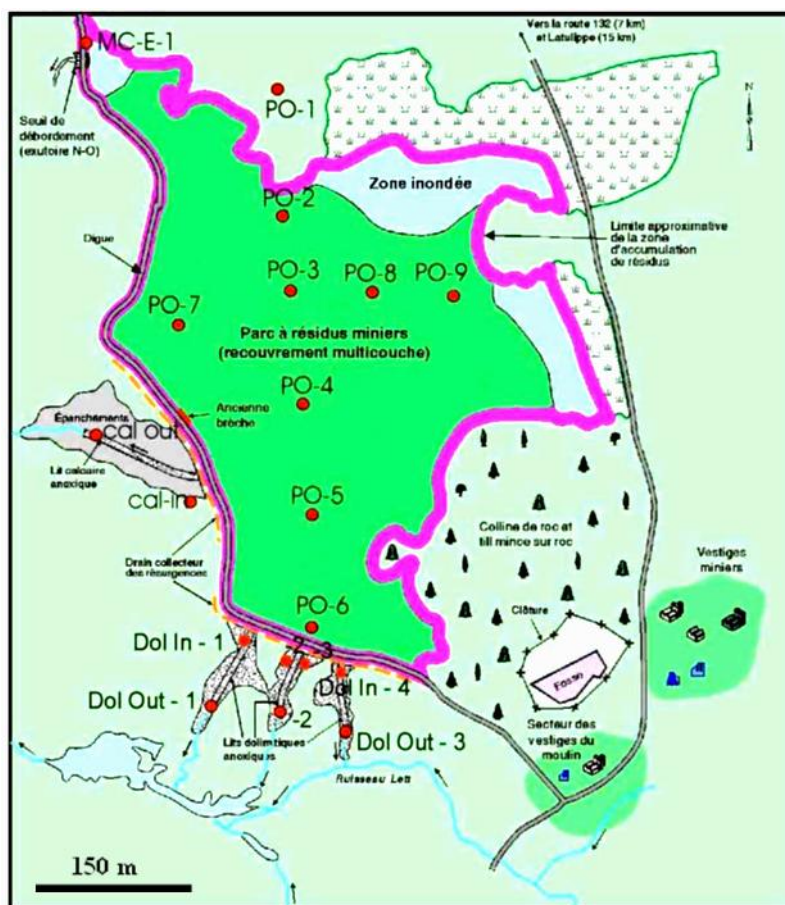


Figure C.2. Location map of drains and observation wells, Lorraine site (adapted from Bernier, 2001)

A passive sulfate-reducing biological treatment system was installed in 2012 in place of the DOL-3, consisting of two biochemical reactors filled with mixtures of limestone, poultry manure, compost, wood waste, and sand, separated by a wood ash unit (Genty *et al.* 2016). This 120 m³ passive treatment system showed relative efficiency for a design flow of 5 L/min with a hydraulic retention time of 11 days (Genty *et al.*, 2016). The pH and metal concentrations complied with the Quebec regulatory discharge standards except for iron, which remained higher than the regulated value, despite the reduction from 1800 to 390 mg/L (Genty *et al.*, 2016).

Numerical modeling (Hotton, 2019) suggests that under extreme climatic conditions, the hydrogeological behaviour of the CCBE in Lorraine is affected, but capillary barrier effects persist, and that the retention layer remains saturated ($S_r > 85\%$). Therefore, the CCBE is expected to continue to be effective in the long term.

Vegetation developed naturally on the CCBE since reclamation. Root colonisation only extends to 10 cm depth in the CCBE water retention layer installed at Lorraine, which further ensures the overall performance of the cover system (Alex Proteau *et al.*, 2020). Rhizosphere activity also generates oxygen consumption that tends to support the performance of the CCBE (Proteau *et al.*, 2021). The reasons why root colonisation only extends to within the top 10 cm of the water retention layer of the CCBE are unclear (Proteau *et al.* 2020b) and depend on many factors, among which: (1) nutrients availability and needs for the species that colonised the cover system; (2) the water retention capacity of the 30 cm thick protection layer installed over the water retention layer, which might evolve over time due to the continued development of the vegetation and climate change; (3) root tolerance to anoxic environments such as in the water-saturated layer. Studies pertaining to the impact of vegetation on the long-term performance of the CCBE are under way and out of the scope of the present study. Figure 3 summarises the main work completed as part of the Lorraine reclamation.

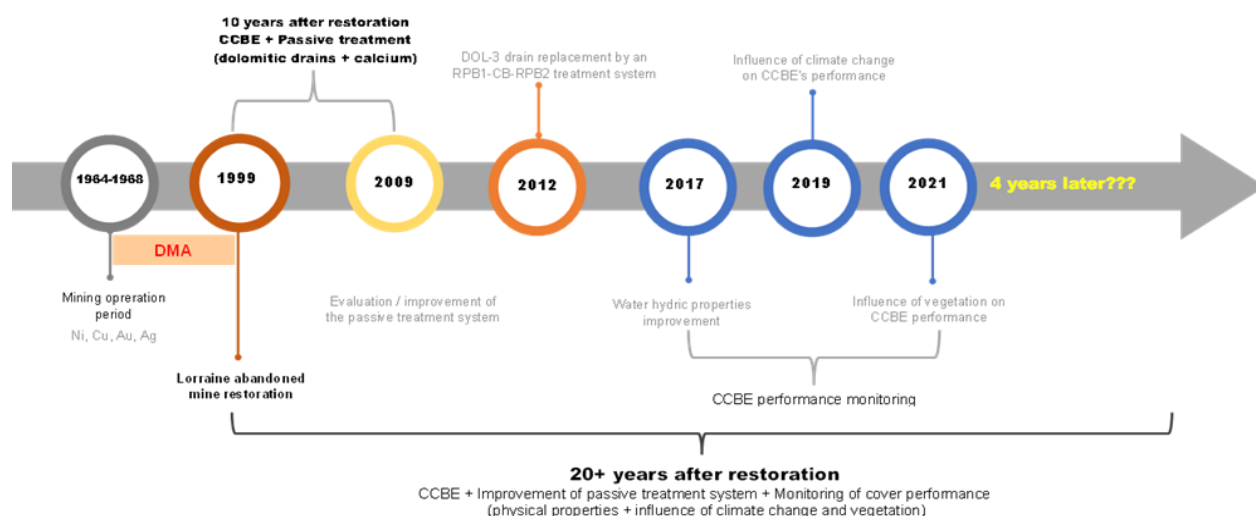


Figure C.3. Research carried out as part of Lorraine mine reclamation (adapted from Jouini, 2019)

POST-RECLAMATION WATER QUALITY

The methodology proposed in this work is based on compiling geoscientific data available in the mine reclamation reports, research, and post-reclamation monitoring results from the Lorraine site. Historical data collection and compilation on the site after reclamation was carried out using archives and databases provided by the MRNF.

The following section presents the results of water quality monitoring at the dolomitic drains outlet (Dol-1 out; Dol-2 out; Dol-3 out) and the piezometer (PO-6) after the Lorraine site was reclaimed. These specific points, although they were not the only ones available, were preferred over others because of their higher consistency in results available. The monitoring was carried out by teams from the MRNF and URSTM-UQAT and covered the period between 1999 and 2022. This work will focus on the results of analyses of certain parameters of interest such as pH and electrical conductivity, as well as iron, sulfate, nickel and zinc concentrations (Table 1). Uncertainties on values found in the database were conservatively estimated as $\pm 0,2$ units for pH and $\pm 10\%$ on all other water quality parameters.

Table C.1. Sampling points and relevant parameters

Monitoring point	Location	UTM coordinates	Types of water	Relevant parameters
P0-6	Piezometer upstream of the dolomitic drains	789428E 473590N	Groundwater	pH, electrical conductivity , Fe, SO ₄ , Ni et Zn
DOL-1 out (LO-04)	DOL-1 drain output	655263E 524705N	Surface water	
DOL-2 out (LO-03)	DOL-2 drain output	655330E 524705N	Surface water	
DOL-3 out (LO-02)	DOL-3 drain output	655396E 524702N	Surface water	

Table C.2. Water quality requirements from the *Directive 019 sur l'industrie minière* (Ministère de l'Environnement et des Parcs (MELCCFP), 2025)

Parameters	Acceptable average monthly concentration	Maximum acceptable concentration
Fe (mg/L)	3.00	6.00
Ni (mg/L)	0.50	1.00
Zn (mg/L)	0.50	1.00
pH	Min	Max
	6	9.5

Piezometer P0-6 Water Quality

Piezometer P0-6 was installed at a depth of approximately 4 metres and penetrates the mine tailings beneath the CCBE. The geochemistry of the water taken from P0-6 (Figure 3) was considered representative of the composition of the AMD entering the Dol-3 dolomitic drain built in 1999 and was monitored from 1999 to 2010. The pH of the water sampled from the well appears to vary slightly between 3 and 4.5, with some values close to 5. Electrical conductivity results are quite noisy and tendencies are difficult to appreciate, but the values seem to peak over 12,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 2006 and gradually decreased to approximately 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 2010. Iron and sulfate concentrations rose between 1999 and 2006, reaching respectively 8000 mg/L and 16,000 mg/L in 2006, before falling back to levels close to their initial concentrations or lower. Nickel

concentrations were between 6 and 12 mg/L between 1999 and 2003, before gradually falling to lower values of around 0.5 mg/L in 2010. Zinc increased between 1999 and 2004, rising from 0.3 to 1.2 mg/L, before decreasing gradually to approximately 0.1 mg/L in 2010.

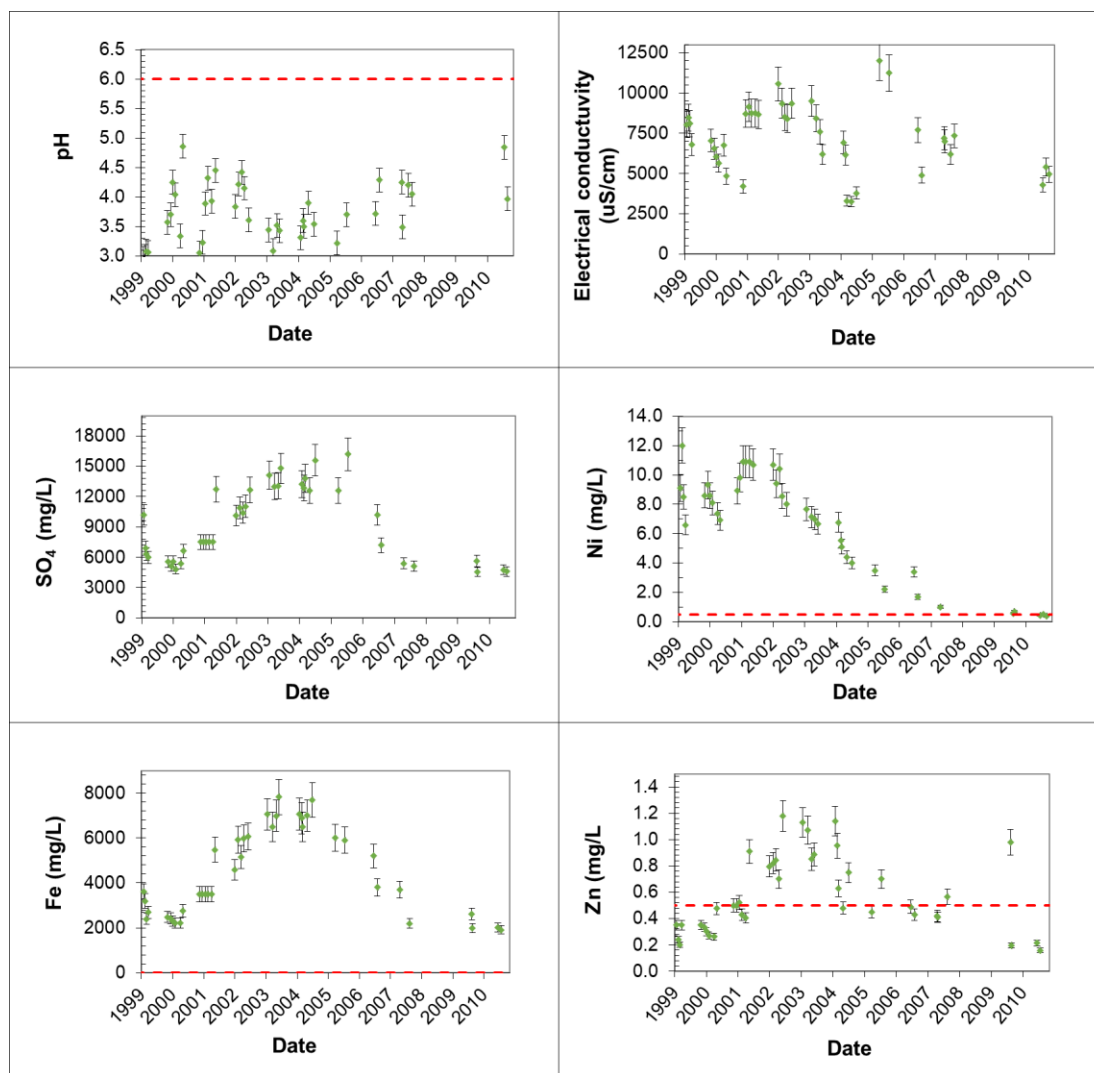


Figure C.4. Water quality from the PO-6 piezometer; horizontal dashed line illustrates a Dir019 criteria where relevant

Dol-1 Outlet Water Quality

The pH at the Dol-1 outlet remained between 6 and 6.5 pretty much all the way from 1999 to 2022. Electrical conductivity measured at the outlet of Dol-1 remained within 2000-4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 1999-2010, before decreasing and stabilising at around 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 2022. The sulfate concentrations were in the range of 2000-3000 mg/L during the 1999-2010 period, before decreasing gradually to values around 600 mg/L in 2022. The iron concentrations increased from 500 to 1000 mg/L between 1999 and 2010, before gradually decreasing down to approximately 100 mg/L in 2022.

Nickel concentrations decreased gradually from 0.3-0.2mg/L during the first years after reclamation, before decreasing down to values lower than 0.05 mg/L in 2022. Zinc concentrations increased gradually from 0.02 to 0.2 mg/L during 1999-2010, before decreasing to values lower than 0.04 mg/L in 2022.

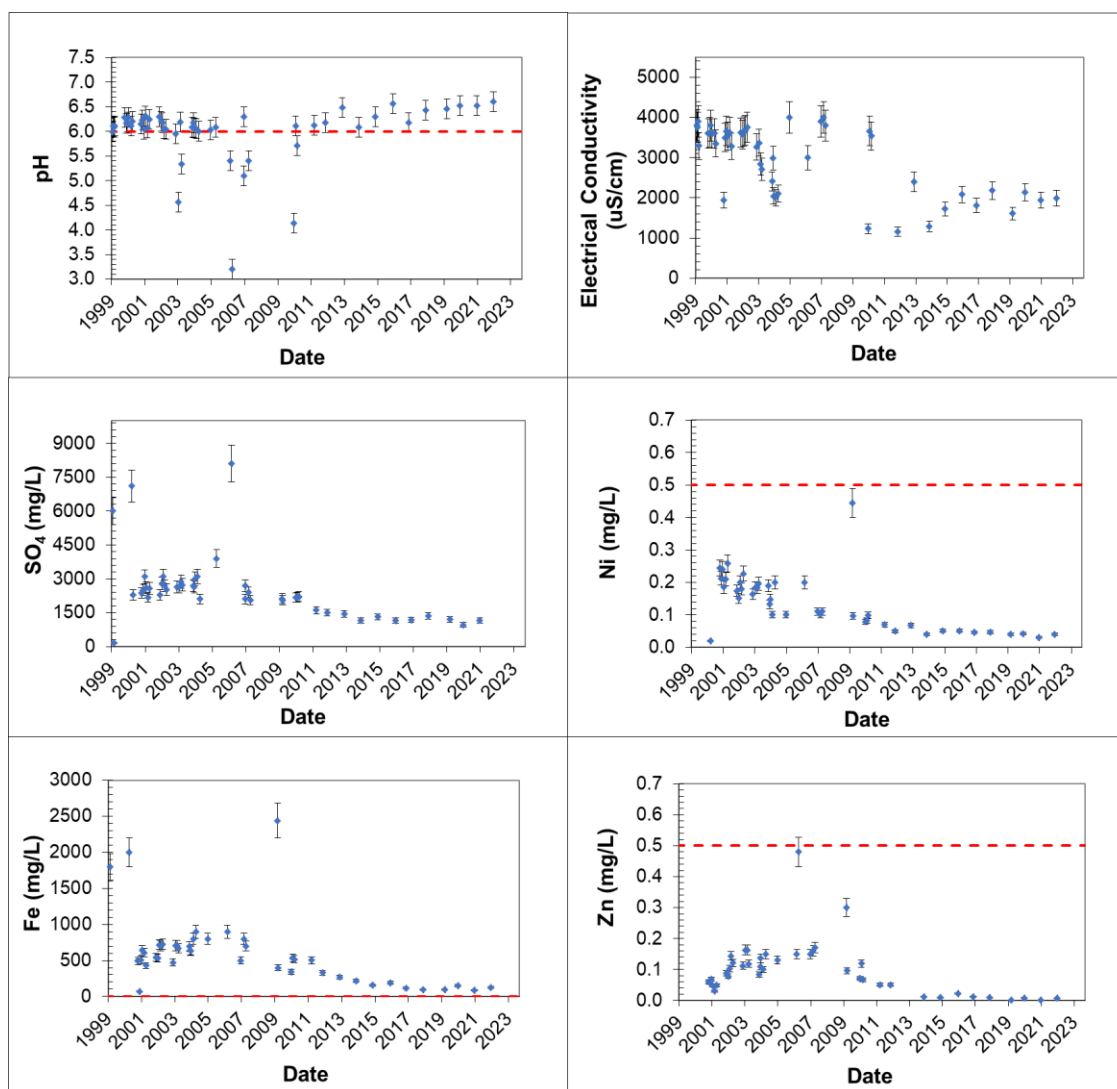


Figure C.5. Water quality from the Dol-1 out sampling point; horizontal dashed line illustrates a Dir019 criteria where relevant

Dol-2 Outlet Water Quality

For the Dol-2 drain, the pH values measured at the outlet fluctuated between 5.0 and 6.5 from 1999 to 2022. Electrical conductivity fluctuated mostly between 2500 and 7000 μ S/cm between 1999 and 2010, then fell to values between 2000 and 3000 in 2010-2022. Iron concentrations rose from 2000 mg/L in 1999 to over 5000 mg/L in 2005, while sulfate concentrations rose from 6800 mg/L

to 8500 mg/L over the same period. Afterwards, iron and sulfate concentrations decreased gradually to values reaching approximately 100 and 2000 mg/L, respectively. Nickel concentrations were up to 3.1 mg/L from 2000 to 2002, then gradually fell to values lower than 0.02 mg/L from 2011 to 2022. The same trend can be observed with zinc, which rose from 0.010 mg/L in 2000 to 0.65 mg/L in 2004, before falling back close to values lower than 0.02 mg/L.

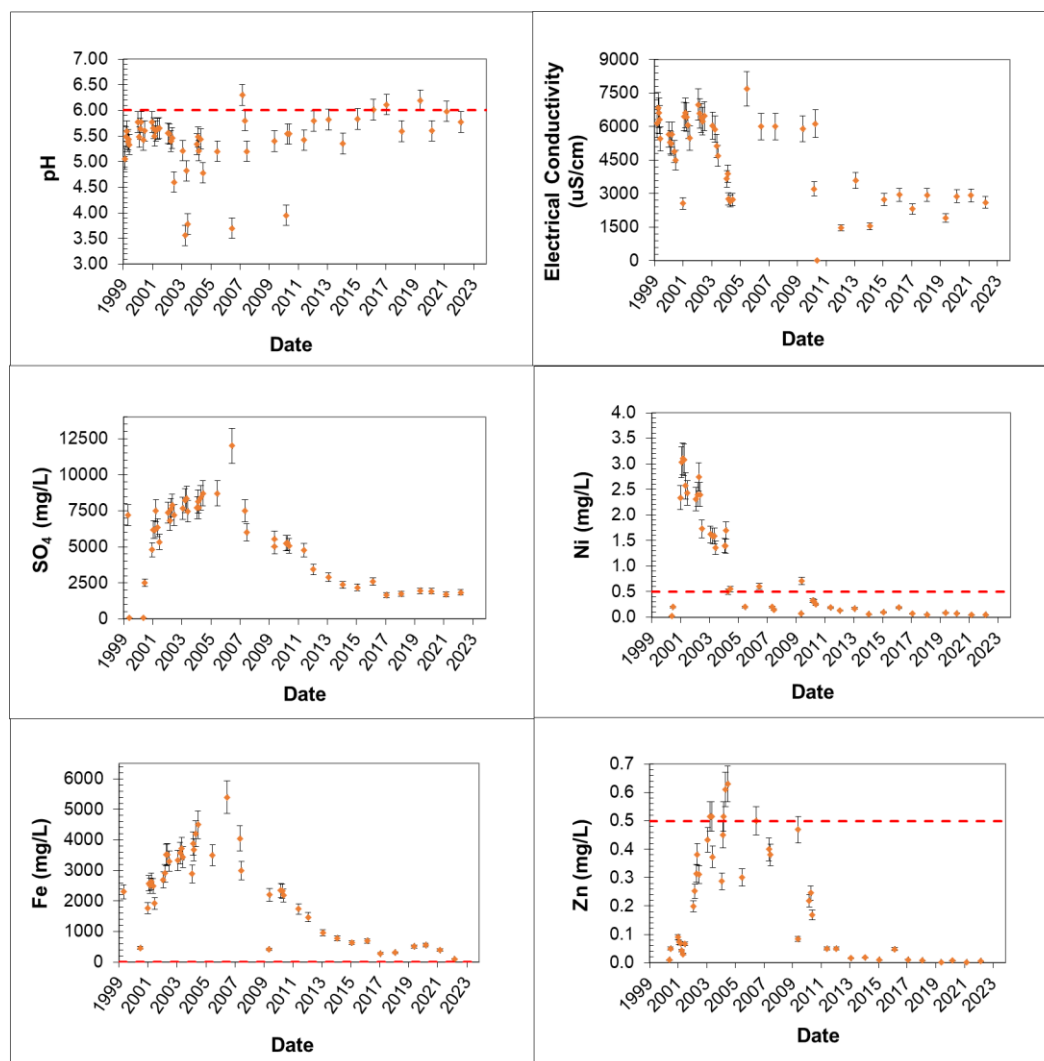


Figure C.6. Water quality from the Dol-2 out sampling point; horizontal dashed line illustrates a Dir019 criteria where relevant

Dol-3 Outlet Water Quality

The pH at the Dol-3 outlet varied between 4 and 5.5 from 1999 to 2012, dropping to approximately 4 in 2004. Upon replacement of the dolomitic drain by the passive biological treatment system in 2012, the pH rose and stabilized between 6.0 and 6.5. Electrical conductivity at the effluent of this

drain from variations between 1500-7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ during 1999-2012 but decreased and stabilized around 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for the period 2012-2022-. Sulfate concentrations varied between 3500 and 7500 mg/L during 2002-2011 but decreased between 1300 and 3000 mg/L for the period 2012-2022. Iron concentrations mostly varied between 1600 and 4200 mg/L during 1999-2011, before dropping to values between 100 and 1000 mg/L after 2012 and onward. Nickel concentrations peaked at approximately 8 mg/L in 2003, before gradually decreasing to values lower than 0.25 mg/L upon replacement of the drain in 2012. Zinc values fluctuated between 0.5 and 1.3 mg/L during 1999-2012, before falling below 0.25 mg/L from 2012 onward.

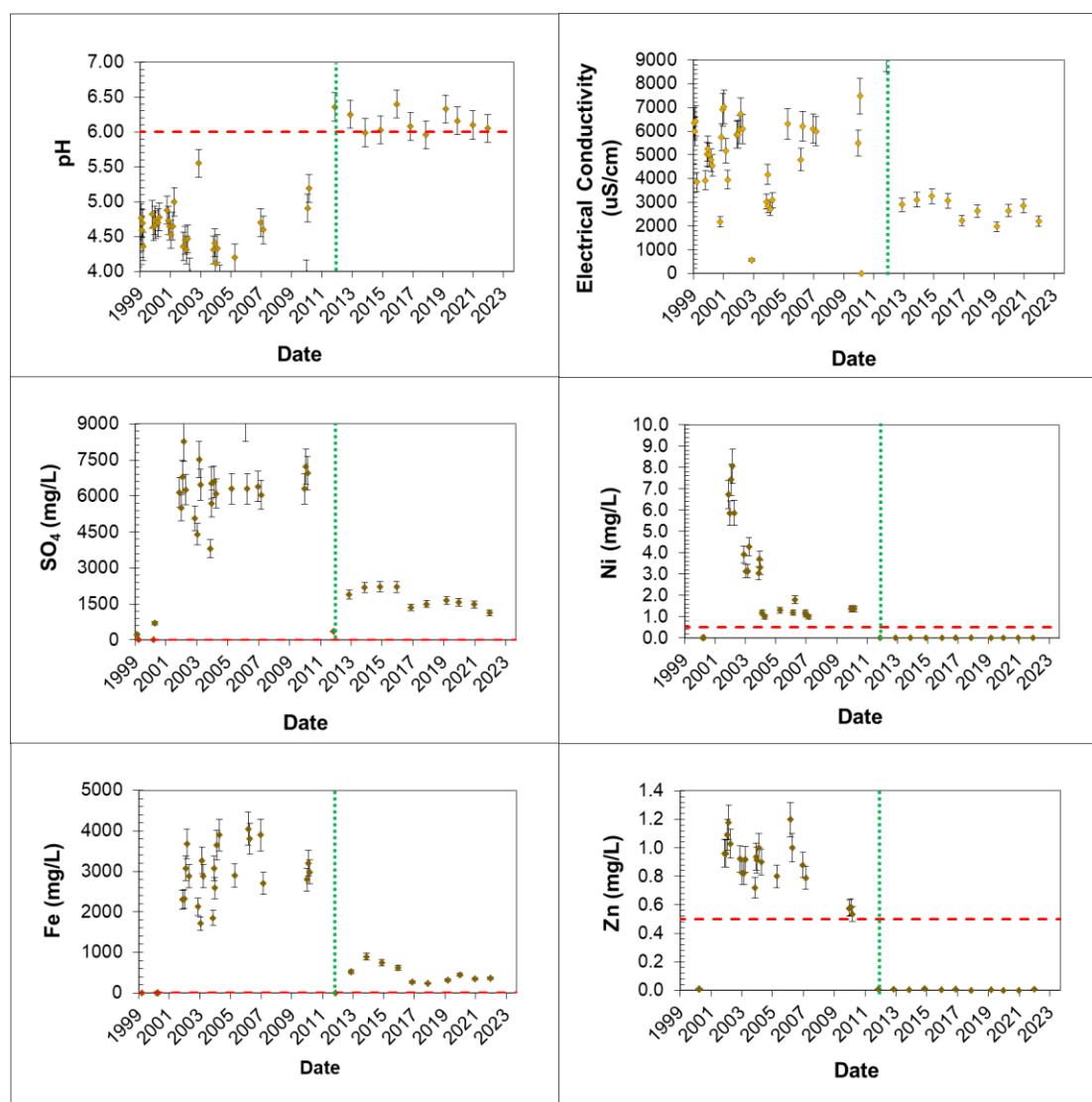


Figure C.7. Water quality from the Dol-3 out sampling point; vertical dashed line indicates replacement of dolomitic drain by sulfato-reducing biological treatment system; horizontal dashed line illustrates a Dir019 criteria where relevant

DISCUSSION

Results show that water quality of interstitial water in the Lorraine tailings (PO-6) is generally worse than those at the effluent sampling points Dol-1, Dol-2, and Dol-3. This is probably because of the dolomitic drains that were able to increase pH and reduce the metal concentrations (especially Dol-1 and Dol-2, Dol-3 being less efficient, hence justifying its replacement), at least during the first years. Indeed, the dolomitic drains did gradually lose efficiency, due to secondary precipitations that coated the dolomitic material's surfaces (Robin Potvin *et al.*, 2009). Nevertheless, concentrations of Fe, SO₄, Ni, and Zn increased during the first years following CCBE installation, before decreasing to values lower than the initial concentrations, reaching values below the Directive 019 criteria for Ni and Zn. Thus, the varying water quality at the dolomitic drains outlets is a combination of the evolution of the tailings pore water quality and that of the efficiency of the drains in improving water quality. The improvement of water quality could also be partly due to dilution of contaminated interstitial water by cleaner water migrating through the cover system; however, the hydrology of the tailings under the cover after reclamation was not studied, thus the extent of the influence of this phenomenon on the improvement of water quality is unclear.

The results of this study show that the CCBE seems to continue playing its role of slowing down oxidation of residual sulfides, as it was demonstrated to achieve before (e.g., Dagenais, 2005; Dagenais et al. 2005; Bussière et al. 2009). However, monitoring results also suggest that other factors appear to influence water quality several years after reclamation, increasing some of the metal concentrations within the first years after reclamation, before decreasing down to lower values than initially. This could be explained potentially by the reductive dissolution of some of the secondary minerals within the oxidized top layer of the Lorraine tailings upon reclamation, as well as by a change in the flow path following reclamation. One hypothesis to be verified is that the northern part of the Lorraine site, where the water table is high enough to reach the oxidized layer of the tailings, might have contributed more to the worsening of the water quality by seeing more reductive dissolution of the secondary minerals present in this area compared to the south, where the water table is lower. Recent results obtained upon reclamation of another oxidized acid-generating site (Zhang et al. 2023) suggest that when the water table is low enough under the oxidized layer, reductive dissolution of the accumulated secondary minerals does not seem to occur significantly enough to affect water quality.

To better understand the phenomena influencing water quality more than twenty years after reclamation, other geochemical investigations are currently being carried out at Lorraine. Tailings core samples were collected in 2021 from 4 boreholes positioned along a south-north transect. A direct push sampling drill was used to continuously collect samples from the surface all through the tailings, reaching the natural soil underneath, between 6 and 9 meters below surface. Chemical (sulfur speciation, chemical composition, sequential extractions) and mineralogical (XRD, automated SEM analyses) characterisations of these samples are currently being carried out on samples taken at various levels along the drilling cores, focusing on the evolution of the secondary minerals. Laboratory column tests are also underway to understand the evolution of tailings under the cover and the quality of the water. In addition, extensive statistical analysis of the water quality monitoring data will be performed to gain more insight into the geochemical controls on water quality.

CONCLUSION

Post-reclamation monitoring of oxidized mine sites remains a challenge, particularly for the case of abandoned mine sites that are under the responsibility of the government. Indeed, faced with limited human and financial resources, it can be tempting to put more efforts on other abandoned acid-generating sites to be reclaimed at the expense of the monitoring of reclaimed sites that are less problematic upon reclamation. The example of the former Lorraine mine, in the Abitibi-Témiscamingue region (Quebec), remains an edifying case study. This site contaminated by AMD and abandoned for almost three decades was reclaimed by a CCBE between 1999 and 2000. A water monitoring system has been implemented on the site using surface water sampling points and piezometers, and effluents were sampled regularly since reclamation, but monitoring of the water quality in piezometers ceased approximately 10 years after reclamation.

1. This article presents results of 23 years of site water monitoring. During these years, we observe a progressive increase of pH which started around a value of 3 in 1999 and stabilized around 6.0-6.5 in 2022. A decrease of iron, sulfate, nickel and zinc concentrations at the effluents was observed upon reclamation. However, there was a transition period, within the first 5-10 years following reclamation, where the water quality worsened, before concentrations decreased gradually to values lower than initially. It is hypothesized that this transition period of worsened water quality might be a result of partial dissolution of secondary minerals, which is currently being studied

further. Now 24 years after reclamation, most water quality parameters comply with Quebec's Directive 019 and Canada's Metal and Diamond Mining Effluent Regulations (MDMER, 2023).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologie (FRQNT) for funding this project through the Projets de recherche orientée en partenariat / Développement durable du secteur minier – II program (File #2022-OMN-301731). This research made use of archives and databases provided by the Direction de la restauration minière of the Ministère des Ressources Naturelles et des Forêts (MRNF). Thanks to the Research institute on mines and the environment (RIME) of the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), for their support.

ANNEXE D SYNTHÈSE DES TRAITEMENTS STATISTIQUES DES DONNÉES DE SUIVI DES EAUX DU Puits PO-6 (pH, CONDUCTIVITÉ, Fe, SO₄, Ni ET Zn)

Tableau D. : Traitement statistiques des données de suivi des eaux du puits PO-6 (pH, Conductivité, Fe, SO₄, Ni et Zn)

Année	pH			Conductivité électrique (uS/cm)			SO ₄ (mg/L)		
	$\bar{x}$	<i>s</i>	n	$\bar{x}$	<i>s</i>	n	$\bar{x}$	<i>s</i>	n
1999	3.17	0.46	7	8001.43	552.94	7	11146.67	5161.27	6
2000	3.96	0.55	6	6145.00	817.89	6	5415.00	402.83	6
2001	3.81	0.57	6	8045.00	1891.77	6	7355.00	355.18	6
2002	4.05	0.32	5	9240.00	868.50	5	11029.84	1017.49	5
2003	3.37	0.19	4	7932.50	1395.02	4	13203.04	631.73	4
2004	3.57	0.21	5	4686.00	1730.93	5	13452.55	877.49	5
2005	3.46	0.34	2	11625.00	530.33	2	14100.00	2121.32	2
2006	4.01	0.40	2	6300.00	1979.90	2	13200.00	4242.64	2
2007	4.00	0.35	4	6937.50	512.14	4	6300.00	1272.79	2
2009			0			0	5370.00	339.41	2
2010	3.82	1.10	3	4881.33	566.13	3	4630.00	124.90	3
2025	5.74	0.24	3	1685.00	135.53	3	1680.77	284.45	3

	Fe (mg/L)			Ni (mg/L)			Zn (mg/L)		
	$\bar{x}$	<i>s</i>	n	$\bar{x}$	<i>s</i>	n	$\bar{x}$	<i>s</i>	n
1999	3050.00	388.59	6	9.37	1.80	6	0.28	0.05	6
2000	2386.67	187.79	6	8.15	0.88	6	0.31	0.04	6
2001	3376.67	302.10	6	10.36	0.82	6	0.47	0.05	6
2002	5424.00	576.39	5	9.41	1.16	5	0.81	0.08	5
2003	6647.50	461.69	4	7.11	0.42	4	1.06	0.14	4
2004	7054.00	485.37	5	5.16	1.08	5	0.82	0.26	5
2005	6850.00	1202.08	2	2.85	0.92	2	0.60	0.21	2
2006	5550.00	494.97	2	2.55	1.20	2	0.60	0.15	2
2007	3750.00	70.71	2	1.01		1	0.42	0.01	3
2009	2405.00	289.91	2	0.63	0.08	2	0.77	0.29	2
2010	1976.67	58.59	3	0.44	0.06	3	0.19	0.03	3
2025	243.33	67.47	3	0.09	0.079	3	0.033	0.00	3

ANNEXE E TENEUR EN EAU MASSIQUE (W), TENEUR EN EAU VOLUMIQUE (θ), DEGRÉ DE SATURATION (SR) AU DÉMONTAGE DES COLONNES ROFC ET ROF

Tableau E : Tableau de valeurs : teneur en eau massique (w), teneur en eau volumique (θ), degré de saturation (Sr) au démontage des colonnes												
Formules appliquées	$w = \%W/100$; $\theta = w \times G_s \times (1-n)$; $S_r = \theta/n$											
Matériau	De (cm)	À (cm)	%W	w (fraction)	Profondeur moyenne (cm)	n	Gs	Facteur θ	θ (m³/m³)	θ (%)	Sr (-)	Sr (%)
					ROFC							
Silt (haut)	30	35	18.4	0.184	32.5	0.380	2.800	1.736	0.319	31.9	0.841	84.1
Silt (milieu)	55	60	20.3	0.203	57.5	0.380	2.800	1.736	0.352	35.2	0.927	92.7
Silt (bas)	75	80	19.2	0.192	77.5	0.380	2.800	1.736	0.333	33.3	0.877	87.7
Sable	107	110	10.6	0.106	108.5	0.360	2.700	1.728	0.183	18.3	0.509	50.9
Résidus	110	114	16.4	0.164	112.0	0.400	3.100	1.860	0.305	30.5	0.763	76.3
Résidus	114	118	15.1	0.151	116.0	0.400	3.100	1.860	0.281	28.1	0.702	70.2
Résidus	118	120	16.2	0.162	119.0	0.400	3.100	1.860	0.301	30.1	0.753	75.3
Résidus	120	124	17.1	0.171	122.0	0.400	3.100	1.860	0.318	31.8	0.795	79.5
Résidus	124	130	15.8	0.158	127.0	0.400	3.100	1.860	0.294	29.4	0.735	73.5
					ROF							
Résidus oxydés	0	2	1.6	0.016	1.0	0.400	3.100	1.860	0.030	3.0	0.074	7.4
Résidus part oxydés	2	4	3.2	0.032	3.0	0.400	3.100	1.860	0.060	6.0	0.149	14.9
Résidus	4	8	4.6	0.046	6.0	0.400	3.100	1.860	0.086	8.6	0.214	21.4
Résidus frais	8	10	4.6	0.046	9.0	0.400	3.100	1.860	0.086	8.6	0.214	21.4
Résidus frais	10	14	5.4	0.054	12.0	0.400	3.100	1.860	0.100	10.0	0.251	25.1
Résidus frais	14	20	4.5	0.045	17.0	0.400	3.100	1.860	0.084	8.4	0.209	20.9